

Argon- und Neon-Dimere und Trimere in intensiven Laserfeldern

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT BEIM
FACHBEREICH PHYSIK DER GOETHE-UNIVERSITÄT
IN FRANKFURT AM MAIN

VON
Birte Ulrich
AUS FRANKFURT AM MAIN

FRANKFURT AM MAIN, 2011
(D 30)

VOM FACHBEREICH PHYSIK DER
GOETHE-UNIVERSITÄT ALS DISSERTATION ANGENOMMEN.

Dekan: Prof. Dr. Michael Huth

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hintergrund	5
2.1	Moleküle	5
2.1.1	Bindungsarten	5
2.1.2	Korrelationsdiagramm	8
2.1.3	Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen	11
2.1.4	Nomenklatur von Elektronenzuständen	16
2.1.5	Eigenschaften von Neon- und Argon-Dimeren	18
2.2	Kleine Van-der-Waals Cluster	22
2.2.1	Hypersphärische Koordinaten	23
2.3	Atome in starken Laserfeldern	28
2.3.1	Multiphoton Ionisation	28
2.3.2	Tunnelionisation	31
2.3.3	Doppelionisation	34
2.3.4	Simple Man's Model	36
2.4	Moleküle in starken Laserfeldern	43
2.4.1	Sequentielle Doppelionisation	43
2.4.2	Nicht-sequentielle Doppelionisation	45
2.5	Vorausgegangene Experimente	47
2.5.1	Interatomic Coulombic Decay	47
3	Experiment	53
3.1	Laser	53
3.1.1	Erzeugung von Laserpulsen	53
3.1.2	Lasersystem	57
3.1.3	Laserfokus	60
3.1.4	Bestimmung der Intensität	62

3.1.5	Analyse der Pulsform	65
3.2	COLTRIMS Meßmethode	69
3.2.1	Vakuumsystem	69
3.2.2	Überschallgasjet	70
3.2.3	Spektrometer	76
3.2.4	Detektoren	78
3.2.5	Signalverarbeitung und Datenaufnahme	81
4	Datenanalyse	83
4.1	Berechnung der Flugzeiten und Orte	83
4.2	Berechnung der Impulse	86
4.2.1	Elektronenimpulse	86
4.2.2	Ionenimpulse	87
4.3	Kalibrierung	89
4.3.1	Elektronendetektor	89
4.3.2	Ionendetektor	91
4.4	Rekonstruktion des Aufbruchs	95
4.4.1	Koinzidenzspektren	95
4.4.2	Dalitz-Diagramm	99
4.4.3	Newton-Diagramm	100
4.5	Auflösung	102
5	Ergebnisse und Interpretation	105
5.1	Ionisationsprozesse	105
5.1.1	Monomere	105
5.1.2	Argon-Dimere	107
5.1.3	Neon-Dimere	122
5.2	Geometrische Struktur	125
5.2.1	Dimere	125
5.2.2	Trimere	127
5.2.3	Tetramere	134
6	Zusammenfassung und Ausblick	137
6.1	Zusammenfassung	137
6.2	Ausblick	138
A	Weitere Spektren	141

B Dreiteilchen Coulomb Explosion	143
C Einheiten und Konstanten	149
C.0.1 Nützliche Formeln	150
D Experimentelle Parameter	151
Literaturverzeichnis	153
Abbildungsverzeichnis	166
Index	181
Lebenslauf	186
Danksagung	185

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Atomphysik der vergangenen hundert Jahre belegt eindrücklich, dass die Erforschung der kleinsten Bausteine des Universums auch wesentlich zum Verständnis des Makrokosmos beigetragen hat. So waren spektroskopische Untersuchungen nicht nur der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Quantenmechanik, sondern sie ermöglichten auch, die chemische Zusammensetzung von Sternen zu bestimmen und die in ihnen stattfindende Kernfusion zu entschlüsseln. Aber auch in den interdisziplinären Wissenschaften wurden mit spektroskopischen Methoden große Fortschritte erzielt wie beispielsweise bei der Entdeckung der Molekularstruktur der DNA (Desoxyribonukleinsäure) [175].

Obwohl die Strukturen von Mikro- und Makrokosmos ganz offensichtlich miteinander verknüpft sind, unterscheiden sich ihre physikalischen Beschreibungsweisen und Untersuchungsmethoden stark. An der Grenze zu mikroskopischen Objekten wie Atomen und kleinen Molekülen gelten die Gesetze der Quantenmechanik. Sie besagen, dass Atome keine starren Körper sind, sondern dynamische Systeme, die kontinuierlich ihre Struktur verändern und über deren Zustände nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gemacht werden können. Dabei prägt das dynamische Verhalten eines Moleküls seine chemischen Eigenschaften genauso stark wie die Gleichgewichtsstruktur, die es ohne äußere Einflüsse annimmt. Für das vollständige Verständnis molekularer Prozesse und chemischer Reaktionen ist es von elementarer Bedeutung, die Struktur und das dynamische Verhalten von Molekülen zu erforschen.

Die Wechselwirkungen die dazu führen, dass sich Atome zu einem Molekül verbinden, können auf unterschiedlichen Ursachen beruhen. Im Gegensatz zu den meisten uns umgebenden Molekülen wird der Zusammenhalt in Clustern nicht durch eine chemische Bindung bewirkt, sondern beruht auf der elektrostatischen Anziehungskraft induzierter Dipolmomente, der sogenannten Van-der-Waals Bindung. Diese Bindungsform ist die schwächste Bindung zwischen Atomen die es gibt und – je nachdem aus welchen Komponenten sich das Cluster zusammensetzt – bis zu drei Größenordnungen geringer als die Bindungsenergie der meisten kovalent gebundenen Moleküle. Die Anzahl der Atome in Cluster kann stark variieren und liegt zwischen $N = 3$ bis $N = 50000$. Daher stellen Cluster einen Übergang von kleinen Komplexen zu Flüssigkeitströpfchen oder festen Mikropartikeln dar. Die Untersuchung dieser Systeme ermöglicht es zu beobachten, wie sich ihre unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. die Bindungsenergie, die Ionisationsenergie und die geometrische Konfiguration mit zunehmender Atomzahl ändern, bis sie schließlich in die makroskopischen Eigenschaften flüssiger und fester Körper übergehen. Für sehr kleine Cluster werden geometrische Strukturen angenommen, bei denen die Anzahl der Nächste-Nachbar-Bindungen maximal

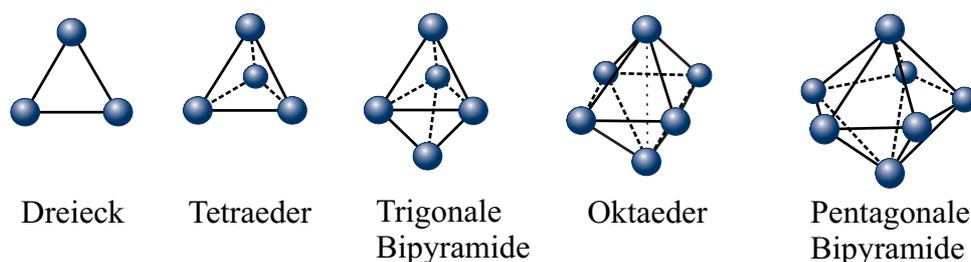


Abb. 1.1: Geometrische Struktur kleiner Edelgascluster nach [42].

wird, so wie es in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Diese Strukturen ermöglichen die höchste Stabilität und sind daher sehr intuitiv, wurden jedoch noch nie experimentell bestätigt.

Zur Untersuchung von Molekülen oder Clustern bedient sich die Spektroskopie einer äußeren Störung, die das System zu einer Reaktion anregt, aus deren Endprodukten sich Informationen über die Struktur des Moleküls, die Dynamik, die chemischen Bindungen etc. ziehen lassen. Die Ergebnisse derartiger Untersuchungen hängen sowohl von der Art der Störung, als auch von der spektroskopischen Methode selber ab.

Maßgebliche Experimente zur spektroskopischen Untersuchung der molekularen Struktur wurden von Gerhard Herzberg durchgeführt, der dafür 1971 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Er verwendete spektroskopische Methoden, bei denen die Übergangsfrequenzen von Vibrations- und Rotationszuständen gemessen werden (Raman und Infrarot Spektroskopie) [73]. Auch heute noch werden diese und ähnliche Frequenz-Spektroskopie-Methoden eingesetzt, wobei der Einsatz von Lasern seit den 1960iger Jahren eine sehr viel bessere Auflösung ermöglicht. Dabei wird beispielsweise ein Molekül mit einem Laser angeregt und die Endprodukte der Reaktion als Funktion der kontinuierlich veränderten Wellenzahl des Lasers gemessen. Entspricht die Frequenz des eingestrahlt Lichtes genau einem Vibrations- oder Rotationsübergang, so steigt das zu messende Signal stark an. Dadurch ergibt sich ein Frequenzspektrum der Vibrations- und Rotationszustände. Da sich die Zustände näherungsweise als ungekoppelt beschreiben lassen, kann aus diesen Größen für ein diatomares Molekül nach dem klassischen Modell des harmonischen Oszillators der Gleichgewichtsabstand und die Bindungsstärke bestimmen werden. Für sehr große Moleküle erweist sich diese Methode jedoch als ungeeignet, da ihre Spektren viel zu komplex werden.

Eine Lösung für dieses Problem liefert die spektroskopische Methode der Beugung, die zeitgleich zur Frequenz-Spektroskopie entwickelt wurde und durch die Max von Laue bereits 1912 die Kristallgitter Struktur bestimmen konnte [56]. Dabei wird ein Molekül oder Kristall mit Röntgenstrahlen beschossen und das Beugungsbild auf einem Schirm sichtbar gemacht. Aus dem Beugungsbild lassen sich dann Rückschlüsse auf die Struktur des Moleküls bzw. des Festkörpers ziehen. Aufgrund des Wellencharakters von Elektronen sind Beugungsexperimente auch mit Elektronenstrahlen möglich wie Clinton Davidsson und Lester Germer 1927 zeigten konnten [40]. Die Röntgenbeugung ermöglichte die Strukturen wichtiger Biomoleküle wie der DNA [175], sowie von Proteinen [90] zu entschlüsseln. Durch die Entwicklung moderner Synchrotron-Anlagen konnte eine Verbesserung der räumlichen Auflösung in den sub-Ångström-Bereich erreicht werden. Aber auch diese Technik stößt bei der Analyse sehr großer Biomoleküle an ihre Grenzen, da die Strahlungsintensität für die Beugung zu gering ist. Mit den neuartigen Freie-Elektronen-Lasern (FEL), deren Strahlung eine deutlich höhere Brillianz besitzt, steht zwar ausreichend Intensität zur Verfügung, die

jedoch aufgrund der langen Pulslänge schon vor der Messung zur kompletten Zerstörung des Moleküls führen würde.

Die jüngste Methode zur Analyse der molekularen Struktur ist das sogenannte Coulomb-Explosion-Imaging. Entwickelt wurde dieses Verfahren ursprünglich in Experimenten an Teilchenbeschleunigern [170]. Dazu wird ein Molekülion zunächst auf extrem hohe kinetische Energien beschleunigt, um dann eine dünne Folie zu passieren, an der das Molekül in sehr kurzer Zeit (~ 0.1 fs) viele seiner Elektronen verliert. Die mehrfach positiv geladenen Ionen verhalten sich dann wie Punktladungen und stoßen sich gegenseitig ab. Durch die koinzidente Messung der Impulsvektoren aller Fragmente lässt sich die Struktur des Molekülions rekonstruieren. Anstelle der dünnen Folie lassen sich die Elektronen auch durch Mehrfachionisation mit Synchrotron- oder Laserstrahlung sowie durch Ionenstoß vom Molekül entfernen. Aber auch die Coulomb-Explosion-Imaging Technik ist nur bei kleinen Molekülen anwendbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter der Verwendung eines Lasers die Coulomb Explosion Imaging Methode angewandt, um die Struktur von Argon- und Neon- Di-, Tri- und Tetrameren zu untersuchen. Unter der Verwendung eines klassischen Modells, welches den Aufbruch der Teilchen simuliert, konnte aus den gemessenen Impulsen die Konfiguration der Trimere im Ortsraum bestimmt werden. Auf diese Weise gelang es erstmals nachzuweisen, dass die Anordnung der Atome im Argon- und Neon-Trimer tatsächlich einem gleichseitigen Dreieck entspricht, wie es in Abbildung 1.1 dargestellt ist.

Da die hier untersuchten Cluster nur sehr wenige Atome besitzen, gleichen ihre Eigenschaften noch denen von kovalenten Molekülen. Die Van-der-Waals Bindung führt jedoch dazu, dass die Atome solcher Dimere oder Cluster sehr große internukleare Abstände besitzen, so dass der Überlapp ihrer elektronischen Orbitale vernachlässigbar gering ist und ihre äußeren Elektronen am Kern lokalisiert bleiben. Daher entspricht die elektronische Struktur solcher Edelgas-Cluster eher zwei getrennten, aber benachbarten Atomen. Anhand der Ionisationsmechanismen konnte gezeigt werden, dass Edelgas Dimere im Laserfeld sowohl atomare als auch molekulare Eigenschaften aufweisen.

Im Verlauf dieser Arbeit wird zunächst das zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse erforderliche Hintergrundwissen beschrieben. Dies beinhaltet die mathematische Beschreibung von Dreiteilchensystemen sowie die theoretischen Grundlagen für die Untersuchung von Atomen und Molekülen in Laserfeldern. Im Anschluß daran, werden die für das Experiment verwendeten Bestandteile, die Meßapparatur und das Lasersystem beschrieben, bevor in einem weiteren Kapitel auf die Datenanalyse eingegangen wird. Am Ende der Arbeit werden die erzielten Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Kapitel 2

Hintergrund

2.1 Moleküle

2.1.1 Bindungsarten

Da Atome in der Natur danach streben den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen, sind sie, mit Ausnahme von Edelgasen, immer in Molekülverbänden gebunden. Dabei sind die Bindungskräfte in einem Molekül abhängig von den Atomen, aus denen es sich zusammensetzt und bestimmen gleichzeitig die Konfiguration des Moleküls.

Kovalente Bindung

Die kovalente Bindung (auch homöopolare Bindung) wird verursacht durch die Austauschkräfte, die durch den Elektronenaustausch zwischen den Atomen zustande kommen. Dabei sind die Valenzelektronen von entscheidender Bedeutung, wobei diese quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Nähern sich zwei Atome aneinander an, wird aufgrund der Coulombschen Anziehungskraft der beiden Kerne die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen erhöht. Dabei können die Elektronen die Coulombsche Abstoßung der Kerne kompensieren, wenn der internukleare Abstand nicht zu klein wird. Die kovalente Bindung ist räumlich gerichtet, so dass die Struktureigenschaften von Molekülen direkt von der Richtungsverteilung der Elektronendichte abhängen. Die typische Bindungsstärke einer kovalenten Bindung liegt im Bereich einiger Elektronenvolt.

Wasserstoffbrückenbindung

Die Wasserstoffbrückenbindung beruht auf der elektrostatischen Anziehung eines positiv polarisierten Wasserstoffatoms H^+ mit einem freien Elektronenpaar eines Nachbaratoms. Ein bekanntes Beispiel ist die Bildung von Wasser Dimeren $(H_2O)_2$. Da die Struktur des kovalent gebundenen Wassermoleküles gewinkelt ist und aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der Atome sind die elektrischen Ladungen im Molekül asymmetrisch verteilt. Die anziehende Kraft zwischen dem Wasserstoffatom und einem Sauerstoff eines zweiten Moleküls führt zur Bindung, die mit einer Bindungsstärke von einigen hundert Milli-Elektronenvolt (240 meV für $(H_2O)_2$) viel schwächer ist die kovalente Bindung, aber stärker als die Van-der-Waals Kraft.

Van-der-Waals Bindung

Die Van-der-Waals Bindung tritt zwischen Edelgasatomen oder Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen auf, bei denen keine Valenzelektronen mehr für die chemische Bindung (kovalente oder ionische Bindung) zur Verfügung stehen. Verursacht wird die Bindung durch die elektrostatische Anziehung zwischen den induzierten Dipolmomenten der Atome. Dabei besitzen die Atome bzw. Moleküle zunächst kein permanentes Dipolmoment, wie es beispielsweise bei Wasser der Fall ist, sondern ihr elektrisches Dipolmoment ist im zeitlichen Mittel neutral.

Erst bei der Annäherung der Atome kann das eine Atom die Ladungsverteilung des anderen ändern. Das ist möglich, da jedes Atom aufgrund der ständigen Fluktuationen in der atomaren Ladungsverteilung, hervorgerufen durch die Elektronenbewegung, ein momentanes Dipolmoment besitzt. Im zeitlichen Mittel ist dieses Dipolmoment allerdings gleich Null und die Ladungsverteilung kann als kugelsymmetrisches Potential beschrieben werden.

Sobald sich zwei Atome annähern, verliert das Potential diese Symmetrie und erhält höhere Multipolanteile [41]. Die Van-der-Waals Bindung kann also klassisch durch die Multipolentwicklung eines elektrischen Potentials einer Ladungsverteilung erklärt werden. Dabei fallen der erste und der zweite Term der Multipolentwicklung für ein neutrales Atom weg, da in sie die Ladung und das permanente Dipolmoment eingehen. Erst der dritte Term (Quadrupolterm) liefert einen Beitrag, der eine Wechselwirkung zwischen den beiden neutralen Atomen bewirkt. Durch die dauerhafte wechselseitige Beeinflussung der Ladungsverteilung zweier neutraler Atome wird ein Dipolmoment \vec{p} induziert, das proportional zur elektrischen Feldstärke \vec{E} des in der Nähe befindlichen zweiten Atoms ist.

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

wobei α die Polarisierbarkeit des Atoms beschreibt. Das Potential $\phi(\vec{r})$ eines momentanen Dipolmoments ist gegeben durch

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \hat{r}}{r^2} \quad (2.2)$$

mit dem Einheitsvektor \hat{r} , der in Richtung der Verbindungsachse der beiden Atome zeigt und r dem internuklearen Abstand der Atome [125]. Daraus ergibt sich für das elektrische Feld

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{p} \hat{r}) \hat{r} - \vec{p}}{r^3} \right) \quad (2.3)$$

Für die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen den induzierten Dipolen ergibt sich mit der Beziehung $V = -\vec{p} \vec{E}$ und Gleichung 2.1

$$V(R) = -\frac{C}{R^6}. \quad (2.4)$$

Diese Gleichung beschreibt das Van-der-Waals Wechselwirkungspotential zwischen zwei neutralen Atomen, wobei in die Konstante C die Polarisierbarkeit der beiden Atome eingeht und $r=R$ den Abstand der beiden Atome beschreibt. Die Van-der-Waals Kraft ist bindend, aber nur sehr kurzreichweitig, da sie mit der sechsten Potenz des Abstandes abfällt.

	He ₂	Ne ₂	Ar ₂	Kr ₂	Xe ₂
ε [eV]	$9.467 \cdot 10^{-4}$	$3.121 \cdot 10^{-3}$	$1.042 \cdot 10^{-2}$	$1.404 \cdot 10^{-2}$	$1.997 \cdot 10^{-2}$
σ [a.u.]	5.004	5.177	6.426	6.898	7.522

Tabelle 2.1: Die Werte der beiden Konstanten ε und σ für verschiedene Edelgase.

Bei kleineren Kernabständen, wenn sich die Elektronenhüllen der beiden Atome überlappen, müssen höhere Terme der Multipolentwicklung mitberücksichtigt werden. Zu der anziehenden Van-der-Waals Kraft kommt nun eine repulsive Kraft hinzu, die dadurch entsteht, dass sich nach dem Pauli-Prinzip nicht mehrere Elektronen mit gleichem Spin in den niedrigsten Energiezuständen befinden können, sondern Elektronen auf höhere Energieniveaus ausweichen müssen. Das Potential lässt sich nun durch das Lennard-Jones Potential beschreiben.

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

Dabei gibt ε die Tiefe des Potentials an und σ die Position des Nulldurchgangs des Potentials ($V(R)=0$)¹.

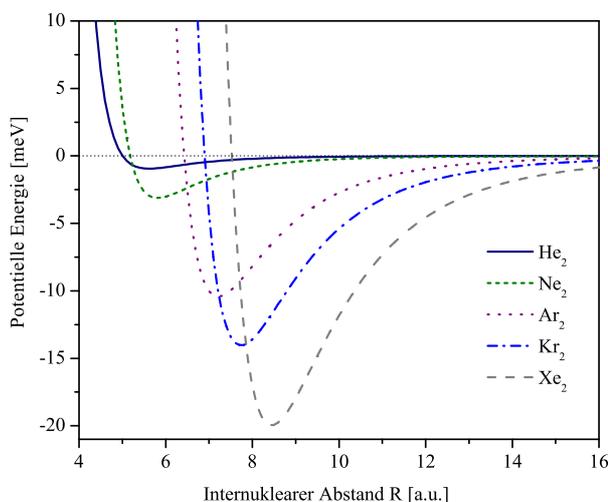


Abb. 2.1: Lennard-Jones Potentialkurven für verschiedene Edelgas Dimere.

Die Van-der-Waals Bindung stellt folglich die schwächste aller möglichen Bindungsformen von Atomen und Molekülen dar und liegt im meV Bereich (3 meV für Ne₂). Verglichen dazu ist das Wasserstoffmolekül H₂ mit 5.3 eV tausendfach stärker gebunden. Aufgrund der geringen Bindungsenergien kann das Van-der-Waals Molekül leicht durch Schwingungsanregungen in seine Bestandteile aufgebrochen werden und ist deshalb nur bei ausreichend tiefen Temperaturen und geringem Druck stabil. Eine weitere Besonderheit der Bindung ist der große internukleare Gleichgewichtsabstand der Atome, der für Ne₂ etwa 3.3 Å beträgt [79]. Für das Helium Dimer, das mit einer Bindungsenergie von

¹Die Position des Potential Minimums ergibt sich aus $R_m = 2^{1/6} \sigma$.

10^{-7} eV das am schwächsten gebundene System überhaupt darstellt, wird sogar ein mittlerer internuklearer Abstand von 52 \AA erreicht [70]. Daher kann das Helium Dimer auch nur bei Temperaturen unter einem mK existieren.

2.1.2 Korrelationsdiagramm

Die Van-der-Waals gebundenen Moleküle veranschaulichen sehr deutlich wie sehr die Elektronenkonfiguration die Bindungsart und den Abstand der Kerne im Molekül beeinflusst. Dabei ist der Bereich internuklearer Abstände innerhalb derer die beiden Atome in einen energetisch günstigeren Zustand gelangen und somit ein stabiles Molekül bilden von der anziehenden bzw. abstoßenden Kraft der Atome abhängig. Auf der Grundlage der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung, die in Abschnitt 2.1.3 genauer beschrieben wird, lässt sich jeder potentiellen Energie des Moleküls ein internuklearer Abstand der Atome zuordnen. Diese Darstellungsform wird als „Korrelationsdiagramm“ bezeichnet und kann in drei Bereiche unterteilt werden. Im dissoziierenden Zustand sind die beiden Atome so weit voneinander entfernt, dass nahezu keine Kräfte zwischen ihnen wirken und ihre potentielle Energie mit wachsendem Abstand gegen Null konvergiert. Verringert sich hingegen der internukleare Abstand der beiden Atome, wird der positive Kern des einen Atoms von der Elektronenhülle des anderen Atoms angezogen. Ihre potentielle Energie verringert sich bis sie ein Potentialminimum erreichen, an dem das Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand R_0 fest gebunden ist. Die Energie die aufgebracht werden muss, um ein Molekül aus diesem Gleichgewichtszustand in den Zustand zweier getrennter Atome zu versetzen, wird als Bindungsenergie bezeichnet. Nähern sich die beiden Atome weiter an, so beginnen sich die Atomhüllen zu durchdringen, so dass die negative Elektronenhülle die Abstoßung der beiden positiven Kerne nicht mehr kompensieren kann. Dadurch kommt es zu einem steilen Anstieg der potentiellen Energie.

Das Korrelationsdiagramm für zweiatomige Moleküle lässt sich durch Potentialkurven darstellen, wie sie in Abb. 2.7 und 2.8 für das Neon- und Argon-Dimer gezeigt sind. Für Moleküle bzw. Cluster mit mehreren Atomen muss für die Berechnung der potentiellen Energie neben dem internuklearen Abstand der Atome auch der Zwischenwinkel zwischen den Bindungspartnern berücksichtigt werden. In dem entsprechenden Korrelationsdiagramm wird dann die potentielle Energie in Abhängigkeit vom Abstand und Zwischenwinkel als Potentialfläche bzw. Potentialhyperfläche dargestellt.

Franck-Condon-Prinzip und „Reflection Approximation“

Anhand der Potentialkurven lassen sich oftmals die Ionisationsschritte bei der Fragmentation eines diatomaren Moleküls zurückverfolgen. Ändert sich beispielsweise der elektronische Zustand eines diatomaren Moleküls durch die Absorption eines Photons, so wird damit auch das auf den Kern wirkende Potential verändert. Um einen solchen Wechsel der Elektronen in einen energetisch anderen Zustand $\psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \rightarrow \psi_f(\vec{r}, \vec{R})$ zu beschreiben, wird das Franck-Condon-Prinzip ausgenutzt. Die Born-Oppenheimer-Näherung (siehe Abschnitt 2.1.3) besagt, dass sich aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen den leichten Elektronen und den schweren Kernen, die Kernkonfiguration, d. h. der Ort und der Impuls der Kerne, erst nach dem elektronischen Übergang ändert. Daher lassen sich nach dem Franck-Condon-Prinzip elektronische Zustandswechsel bei gleichbleibendem Kernabstand durch vertikale Übergänge zwischen den entsprechenden Potentialkurven darstellen. Dadurch kann es auch zu einer Änderung des Vibrationszustands (siehe nächster Ab-

schnitt) kommen. Dabei ist die größte Wahrscheinlichkeit für einen Franck-Condon-Übergang in den Bereichen gegeben, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am größten ist. Für eine genaue Bestimmung der Übergangsbereiche muss das Franck-Condon-Integral gelöst werden, das den Überlapp der entsprechenden Vibrationszustände ν und ν' beschreibt. Für den Fall eines Franck-Condon-Übergangs auf einen elektronisch beidseitig

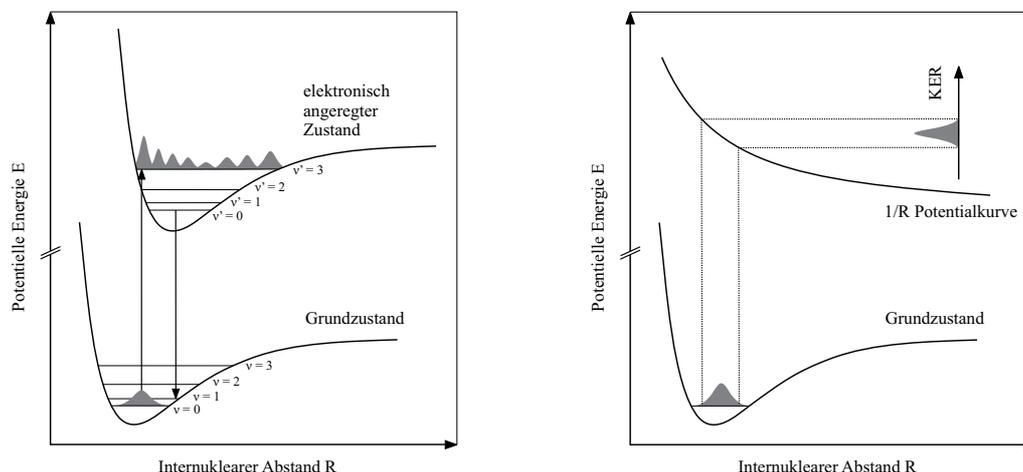


Abb. 2.2: Links: Schematische Darstellung eines Franck-Condon-Übergangs aus dem Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand nach [98]. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet der Übergang immer in den Bereichen statt, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am größten ist und lässt sich, aufgrund der gleichbleibenden Kernkonfiguration, durch eine vertikale Linie beschreiben. Rechts: Die Abstandsverteilung des Grundzustands lässt sich aus der kinetischen Energie der gemessenen Fragmente ermitteln. Nach der „Reflection Approximation“ wird das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion quasi an der Potentialkurve gespiegelt.

ionisierten Zustand wird das Molekül auf einer repulsiven Potentialkurve fragmentiert. Die beiden positiv geladenen Ionen, die sich im internuklearen Abstand R gegenüberstehen, stoßen sich unter einem Winkel von 180° ab, so dass es zur Coulomb-Explosion kommt. Die dabei freiwerdende kinetische Energie (*kinetic energy release, KER*) entspricht dabei gerade der Differenz aus der potentiellen Energie zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion $V_C(R)$ und der Energie die zwei Atome für $R \rightarrow \infty$ besitzen. Nach dem klassischen Coulomb Gesetz lässt sich der Zusammenhang zwischen dem internuklearen Abstand und dem KER der Ionen schreiben als

$$KER = V_C(R) - V_C(\infty) = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.6)$$

hierin sind q_1 und q_2 die Ladungen der beiden Ionen. Für die Fragmentation eines Moleküls in zwei einfach geladene Atome lässt sich nach dieser Gleichung, der internukleare Abstand bestimmen zu:

$$R[a.u.] = \frac{27.211}{KER[eV]}, \quad (2.7)$$

wobei die gebräuchlichen atomaren Einheiten verwendet wurden. Wenn der Franck-Condon-Übergang direkt aus dem Grundzustand auf die repulsive $1/R$ Potentialkurve führt, lässt sich aus der Messung vieler Aufbrüche eine Verteilung der internuklearen Abstände im Grundzustand ermitteln. Das Franck-Condon-Prinzip in Verbindung mit

Gleichung 2.7 ermöglicht also, aus den Coulomb Explosionsenergien eine Momentaufnahme des Grundzustands des Moleküls zu erhalten (siehe Abb.2.2). Dabei wird das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion quasi an der Coulomb-Potentialkurve auf die Energieskala reflektiert [180]. Dieses klassische Verfahren wird als „Reflection Approximation“ bezeichnet und wurde erstmals von Vager *et al.* in Experimenten mit beschleunigten Molekülionen angewandt, denen beim Hindurchfliegen durch eine dünne Folie weitere Elektronen entzogen wurden und die daraufhin fragmentierten. Aus den im Koninzenz gemessenen Impulsvektoren wurde dann der internukleare Abstand bestimmt [170]. Mittlerweile wird diese Methode in zahlreichen Coulomb Fragmentations Experimenten angewandt, um die Grundzustandswellenfunktion zu bestimmen oder sogar ihre zeitliche Entwicklung zu dokumentieren [6, 50]. Natürlich lassen sich auch Vibrations- oder dissoziative Zustände damit bestimmen, wenn die Fragmentation über diese Potentialkurven verläuft.

Da in der „Reflection Approximation“ die Wellenfunktion des Endzustands ψ_f durch eine Deltafunktion angenähert wird, die jedem internuklearen Abstand genau einen KER zuordnet und nicht eine Bandbreite erlaubter Übergänge, verletzt sie die Unschärfe Relation [32]. Das hat zur Folge, dass sich diese klassische Näherung nicht für alle Moleküle eignet und es zu Abweichungen von der quantenmechanisch bestimmten KER Verteilung kommt, die sich aus dem Überlapp der beiden Wellenfunktionen ψ_i und ψ_f errechnet. Allerdings sind die Unterschiede der klassischen und der quantenmechanischen Berechnungen zumeist gering wie Berechnungen an N_2 [62], Xe_2 [99] und Br_2 [106] zeigen. Erhebliche Abweichungen treten allerdings auf, wenn wie im Falle des He_2 Dimers die reflektierende Potentialkurve sehr flach verläuft und der Anfangszustand eine extrem große internukleare Abstandsverteilung aufweist [69, 70]. Für Moleküle bei denen das repulsive Potential mit $1/R$ angenähert werden kann, wie beispielsweise Moleküle mit wenig Elektronen oder großen internuklearen Abständen, stellt die „Reflection Approximation“ eine gute Näherung dar.

Vibrationszustände

Moleküle besitzen verglichen zum Atom zusätzliche Freiheitsgrade, da sie entlang ihrer molekularen Achse schwingen und in alle drei Raumrichtungen zur Rotation um den Molekülschwerpunkt angeregt werden können. Während die Energie zur Anregung eines Vibrationszustandes bei etwa 10 bis 100 meV liegt, bedarf es für die Anregung einer Rotation sehr viel weniger Energie, da ihre Rotationsenergien nur 0.1 bis 1 meV betragen. Näherungsweise lassen sich die Freiheitsgrade eines Moleküls als voneinander unabhängig betrachten, wodurch sich ihre Beschreibung oftmals erheblich vereinfacht.

Die Vibration im Molekül resultiert daraus, dass im Bereich des Potentialminimums jede Änderung des internuklearen Abstandes Energie erfordert, die eine rücktreibende Kraft bewirkt. Daher eignet sich für die Beschreibung der Energieeigenwerte der Vibrationszustände der harmonische Oszillator. Der Potentialverlauf im Bereich des bindenden Gleichgewichtsabstands lässt sich dabei durch ein Parabelpotential annähern

$$V(R) = \frac{k}{2}(R - R_0)^2, \quad (2.8)$$

wobei R die Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand R_0 beschreibt und k die Federkonstante ist. Allerdings zeigen experimentelle Untersuchungen bereits im Grundzustand von Wasserstoffmolekülen deutliche Abweichungen vom Betragsquadrat der Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators [180]. Das liegt daran, dass das reale Potential, anders

als ein Parabelpotential nach Gl. 2.8, einen asymmetrischen Charakter aufweist. Bei sehr kleinen Abständen der Atome steigt das Potential viel steiler an, da zusätzlich zur Coulombabstoßung der Kerne noch ein abstoßendes kurzweereichiges Potential hinzukommt, welches nach dem Pauli-Prinzip ein Durchdringen der Atome verhindert. Im Bereich großer Abstände hingegen ist die Potentialkurve viel flacher. Eine bessere Näherung stellt das sogenannte Morse Potential dar:

$$V(R) = E_{Diss} \left[1 - e^{-\alpha(R-R_0)} \right]^2 \quad \text{mit} \quad a = \sqrt{\frac{\mu_{mol}}{2E_{Diss}}} \omega. \quad (2.9)$$

Hierin ist E_{Diss} die Dissoziationsenergie und α ein molekülspezifischer Parameter mit der reduzierten Masse μ_{mol} und der Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ω .

Wird dieses Potential in den Hamiltonoperator der Schrödingergleichung gesetzt, so lässt sich diese analytisch lösen. Für die Energieeigenwerte der Vibrationszustände ergibt sich dann:

$$E_n(\nu) = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4E_{Diss}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (2.10)$$

Dabei entspricht der lineare erste Term dem des harmonischen Oszillators während der zusätzliche quadratische Term bewirkt, dass benachbarte Vibrationszustände im Morse Potential nicht mehr äquidistant sind und höhere Vibrationszustände deutlich korrigiert werden.

Durch geeignete Wahl der Parameter α , E_{Diss} und R_0 lassen sich mit dem Morse Potential auch die Vibrationswellenfunktionen und Energieeigenwerte eines Van-der-Waals gebundenen Moleküls beschreiben [70]. Es ist sogar oftmals eine bessere Näherung als das Lennard-Jones Potential, da dieses durch den $1/R^{12}$ -Term in Gleichung 2.5 im Allgemeinen etwas zu steil verläuft.

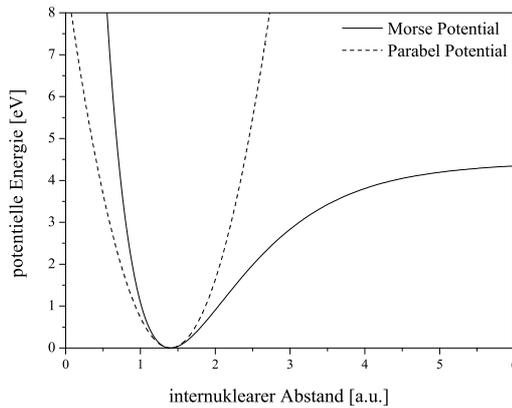


Abb. 2.3: Morse Potential für ein H_2 Molekül berechnet nach Gl. 2.3 mit den Werten $D_{Diss} = 4.43$ eV, $\omega_e = 7.83 \cdot 10^{14}$ Hz, [67] und $R_0 = 1.4$ a.u. Am Minimum lässt sich das Potential auch gut durch ein Parabel Potential beschreiben.

2.1.3 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen

Wie sehr sich die Beschreibung einzelner Teilaspekte wie beispielsweise Vibration, Rotation und elektronische Anregung vereinfachen lassen, wenn sie voneinander separiert betrachtet werden, wurde im vorherigen Abschnitt deutlich. Für eine vollständige quantenmechanische Beschreibung der molekularen Zustände ist allerdings die Lösung der zeitabhängigen

(nicht-stationäre) Schrödingergleichung erforderlich:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t). \quad (2.11)$$

Darin beschreibt $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$ den Hamiltonoperator und $\psi(\vec{r}, t)$ die komplexwertige Wellenfunktion, deren Betragsquadrat der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht. Für ein Molekül setzt sich der Hamiltonoperator zusammen aus der Summe der kinetischen Energien $\hat{T}_e(\vec{r})$ aller N Elektronen, sowie der kinetischen Energien $\hat{T}_K(\vec{R}, \theta, \phi)$ aller K Kerne und der potentiellen Energie $\hat{V}_{e,K}(\vec{r}, \vec{R})$:

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.12)$$

$$\hat{T}_K(\vec{R}, \theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{M_K} \nabla_k^2 \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{e,K}(\vec{r}, \vec{R}) &= \hat{V}_{e,e}(\vec{r}) + \hat{V}_{K,K}(\vec{R}) + \hat{V}_{e,K}(\vec{r}, \vec{R}) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i>i'} \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} + \sum_{k>k'} \sum_{k=1}^K \frac{Z_k Z_{k'}}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|} - \sum_{k=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Hierin sind r_i und R_k die Ortskoordinaten der Elektronen bzw. Kerne. Die drei Doppelsummen in Gl.2.14 beschreiben die abstoßende Elektron-Elektron Wechselwirkung, die abstoßende Kern-Kern Wechselwirkung sowie die anziehende Elektron-Kern Wechselwirkung.

Diese Gleichung ist schon für H_2^+ das einfachste aller Moleküle, das lediglich aus drei Teilchen besteht, nicht mehr analytisch lösbar. Um die Zustände eines Moleküls dennoch beschreiben zu können, werden unterschiedliche Näherungsverfahren angewandt.

Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung beruht auf der Annahme, dass aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen den leichten Elektronen und den schweren Kernen die Bewegung der Kerne viel langsamer ist als die der Elektronen. Da sich die zwischen den Kernen und Elektronen wirkende Coulomb Kraft auf alle Teilchen gleich stark auswirkt, werden die Elektronen viel mehr beschleunigt, so dass sich die Elektronenhülle der Bewegung der Kerne nahezu instantan (adiabatisch) anpassen kann.² Die Kernbewegung hat somit kaum Einfluss auf die Energie der Elektronen. Daher lässt sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ näherungsweise in einen Elektronen- und einen Kernanteil separieren

$$\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = \psi_K(\vec{R}_k) \cdot \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k), \quad (2.15)$$

wobei $\psi_K(\vec{R}_k)$ die Wellenfunktion der Kernbewegung beschreibt und $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ die elektronische Wellenfunktion für ein starres Molekül bei beliebiger Kernkonfiguration \vec{R} .³ Wird der Hamiltonoperator auf die Wellenfunktion aus Gl.2.15 angewandt, so lässt sich auch

²Daher wird die Born-Oppenheimer-Näherung manchmal auch als Adiabatische Näherung bezeichnet.

³ $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k)$ ist also nur noch parametrisch von \vec{R} abhängig.

die Schrödingergleichung in einen Elektronen- und einen Kernanteil separieren:

$$\hat{E}_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) = \hat{H}_e \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_k) \quad (2.16)$$

$$\hat{E}_K \psi_K(\vec{R}_k) = \hat{H}_K \psi_K(\vec{R}_k) \quad (2.17)$$

Der elektronische Anteil Gl. 2.16 der Schrödingergleichung lässt sich nun für einen festen Kernabstand lösen. Daraus ergibt sich die Energie $E(R)$ der Elektronen als Summe aus der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen sowie der konstanten Abstoßungsenergie der Kerne für den gewählten Abstand R . Diese Berechnung wird für alle möglichen Kernkonfigurationen wiederholt bis die Energie in Abhängigkeit der Kernabstände $E(R_1, \dots, R_K)$ bestimmt ist. Damit lässt sich dann auch die Kerndynamik aus Gl. 2.17 im Potential des elektronischen Zustands berechnen.

Die Born-Oppenheimer-Näherung setzt also voraus, das durch das Lösen der Schrödingergleichung (2.16) für einen festen Kernabstände R , der elektronische Molekülzustand bestimmt werden kann. Eine analytische Berechnung ist allerdings nur für einfache Moleküle, wie das „starre“ Molekülion H_2^+ möglich. Im Falle von Mehrelektronensystemen müssen Näherungsverfahren angewandt werden. Die zwei wichtigsten Lösungsansätze zur Beschreibung elektronischer Molekülzustände werden im Folgenden beschrieben:

Heitler-London-Näherung

Der Ansatz der Heitler-London- oder auch Valenzbindungs-Theorie lässt sich am einfachsten anhand des H_2 Moleküls erläutern. Der elektronische Hamiltonoperator zur Lösung der Gl. 2.16 ist dann:

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right), \quad (2.18)$$

wobei r den jeweils durch die Indizes angegebenen Abstand zwischen Atom (A bzw. B) und Elektron (1 bzw. 2) darstellt und R den parametrisierten Kernabstand zwischen Atom A und B bezeichnet. Als Lösungsansatz wird zunächst der Fall betrachtet, in dem sich zwei nicht gebundene Wasserstoffatome so weit voneinander entfernt befinden, dass sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Die elektronische Wellenfunktion des Systems lässt sich dann als Produkt der Wellenfunktionen der beiden Atome A und B mit den beiden Elektronen 1 und 2 schreiben

$$\psi(1, 2) = \psi_{1s,A}(1) \cdot \psi_{1s,B}(2), \quad (2.19)$$

wobei es sich dabei um die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms handelt, wie der Index $1s$ andeutet. Sind die Atome jedoch einander sehr nahe wie es im gebundenen Zustand der Fall ist, werden die Elektronenhüllen einander durchdringen. Damit werden die beiden Elektronen ununterscheidbar, so dass die Wellenfunktion, bei der sich das Elektron 1 am Atom B befindet, gleichberechtigt ist

$$\psi(1, 2) = \psi_{1s,A}(2) \cdot \psi_{1s,B}(1). \quad (2.20)$$

Da beide Zustände gleich wahrscheinlich sind, wird die Wellenfunktion des gebundenen Zustands am besten durch eine Linearkombination beschrieben:

$$\psi(1, 2) = \psi_{1s,A}(1) \cdot \psi_{1s,B}(2) \pm \psi_{1s,A}(2) \cdot \psi_{1s,B}(1). \quad (2.21)$$

Diese Linearkombination wird letztlich durch das Pauli-Prinzip⁴ erzwungen, da für eine vollständige Betrachtung die Elektronenspins mitberücksichtigt werden müssen [67]. Da die Schrödingergleichung den Spin jedoch nicht berücksichtigt, wird dieser hier ohne Einschränkung der Allgemeinheit vernachlässigt. Desweiteren schließt dieser Ansatz offensichtlich eine Lokalisation beider Elektronen am gleichen Kern aus, was mit der Elektron-Elektron Abstoßung begründet werden kann.

Mit beiden Linearkombinationen lässt sich die Schrödingergleichung lösen und die Gesamtenergie des Wasserstoffmoleküls bestimmen:

$$E_{\pm} = 2E_H + \frac{J \pm K}{1 \pm S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.22)$$

wobei die Konstanten K, J und S für komplizierte Integrale über die Wellenfunktionen stehen und $2E_H$ die Energie zweier einzelner Wasserstoffatome ist. Der letzte Term beschreibt die Coulomb Abstoßung der beiden Protonen. Bei der numerischen Auswertung dieser Integrale für die Wellenfunktionen ψ_g mit positiven Vorzeichen wird der mittlere Term der Gleichung so negativ, dass die Kern-Kern Abstoßung kompensiert wird und der Energiewert E_g kleiner als die Dissoziationsenergie $2E_H$ wird [67]. Dieser energetisch günstigere Zustand wird als *bindend* bezeichnet. Für die Wellenfunktion ψ_u hingegen resultiert ein Energie Term E_u , der größer als $2E_H$ wird. Diese Linearkombination der Wellenfunktionen, die aus der Annahme paralleler Elektronenspins resultiert, führt offensichtlich zu keiner Bindung und wird daher als *antibindend* bezeichnet.

Eine anschauliche Begründung liegt darin, dass die Wellenfunktionen bei positivem Vorzeichen konstruktiv überlagern. Dadurch wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der negativen Elektronen zwischen den Kernen erhöht und die positiven Kerne zusammengehalten. Im Falle des negativen Vorzeichens interferieren die Wellenfunktionen destruktiv, so dass die Kern-Kern Abstoßung nicht mehr durch die negative Elektronenhülle kompensiert werden kann und keine Bindung möglich ist.

Die Indizes u und g der beiden Lösungsansätze weisen auf die Parität der beiden Wellenfunktionen hin. Dabei ist die *gerade* Wellenfunktion unter Punktspiegelung am Molekülschwerpunkt symmetrisch, so dass sie bei Inversion der Vorzeichen aller Koordinaten wieder in sich selbst übergeht $\psi_g(\mathbf{r}) = \psi_g(-\mathbf{r})$. Die *ungerade* Wellenfunktion dagegen weist dieses Symmetrie nicht auf, für sie ist $\psi_u(\mathbf{r}) = -\psi_u(-\mathbf{r})$. Diese Symmetrieeigenschaft lässt sich nur für homonukleare Moleküle definieren.

LCAO-Näherung

Ein weiterer Ansatz zur Berechnung der elektronischen Struktur stellt das sogenannte LCAO-Verfahren (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) dar, das auch als Molekülorbital-Theorie bekannt ist und im Folgenden anhand des H_2^+ Molekülions erläutert wird. In dieser Näherung wird das System als eine Zusammensetzung zweier Atome beschrieben, wobei die Anwesenheit des zweiten Atoms als Störung des ersten behandelt wird [67]. Dazu wird zunächst die Annahme gemacht, dass das Elektron an Kern A lokalisiert ist, so dass sich der Hamiltonoperator aus Gl. 2.18 so vereinfacht, das nur die beiden ersten Terme erhalten bleiben. Für das ungestörte Atom entspricht die Schrödingergleichung

⁴Nach dem Pauli-Prinzip dürfen zwei Elektronen des gleichen Systems nicht in allen ihren Quantenzahlen übereinstimmen. Aus der Slater-Determinante ergibt sich, dass ihre Gesamtwellenfunktion unter Vertauschung der Elektronen in Orts- und Spinkoordinaten ungerade sein muss. Die Wellenfunktion dreht folglich ihr Vorzeichen um, wenn zwei Elektronen vertauscht werden.

folglich der analytisch lösbaren Beschreibung des Wasserstoffatoms. Dabei beschreibt das Betragsquadrat der Lösungswellenfunktion $\psi_{1s,A}$ die Elektronenverteilung im Atom A, die für die niedrigste Energie dem 1s Atomorbital entspricht. Wenn sich das Elektron jedoch am Atom B befindet, so ist seine Energie gleich und die beiden Zustände $\psi_{1s,A}(1)$ und $\psi_{1s,B}(1)$ sind entartet. Durch die Anwesenheit des zweiten Kerns wird das System gestört und die Entartung aufgehoben. Daher eignet sich auch hier eine Linearkombination der atomaren Wellenfunktionen zur Beschreibung der molekularen Wellenfunktion

$$\psi_{\pm}(1) = N(\psi_{1s,A}(1) \pm \psi_{1s,B}(1)), \quad (2.23)$$

wobei N der Normierungsfaktor ist. Mit diesem Ansatz lässt sich die Schrödingergleichung für das Molekülion bei konstantem Abstand lösen und die Bindungsenergie bestimmen:

$$E_{\pm} = \frac{C \pm D}{1 \pm S} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (2.24)$$

wobei auch hier C, D und S Integrale über die Wellenfunktionen sind, die aus der Austauschbarkeit der möglichen Elektronenzustände resultieren und der letzte Term für die Wechselwirkung der Kerne steht. Für die Wellenfunktion ψ_+ mit positivem Vorzeichen wird in den Bereichen, in denen die Orbitale überlappen, die potentielle Energie E_+ negativ, so dass sich ein *bindender* Zustand ergibt. Während die Linearkombination mit negativem Vorzeichen zu einem *antibindenden* Zustand mit $E_- > 0$ führt. Wie bereits erwähnt sind diese beiden Zustände auf die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der Wellenfunktionen zurückzuführen. Aus dem Betragsquadrat der beiden Wellenfunktionen $|\psi_+|^2$ und $|\psi_-|^2$ ergibt sich die Elektronendichteverteilung. Die so bestimmten Orbitale sind rotationssymmetrisch zur Molekülachse und werden als σ -Orbitale bezeichnet. Abbildung 2.12 zeigt die zu den beiden Zuständen gehörenden Potentialkurven. Das LCAO-Verfahren

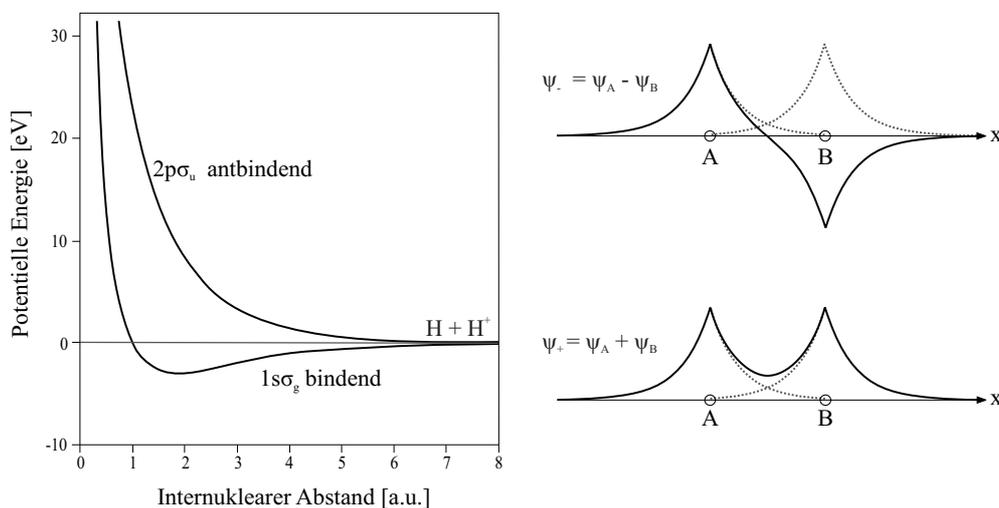


Abb. 2.4: Links: Potentialkurven des H_2^+ Molekülions für den bindenden und antibindenden Zustand. Rechts: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen für die antisymmetrische Wellenfunktion ψ_- (oben) und die symmetrische Wellenfunktion ψ_+ (unten). Für die Wellenfunktion ψ_- ist die Elektronendichte zwischen den Kernen A und B erniedrigt, so dass sich für ein antibindender Zustand ergibt. Für die Wellenfunktion ψ_+ hingegen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen erhöht, wodurch der Zustand bindend wird.

liefert zwar nicht so genaue Bindungsenergien wie die Heitler-London-Methode, hat jedoch

den Vorteil, dass es auch für komplexere Moleküle die Elektronen Orbitale gut beschreiben kann. Es ist also auch möglich Mehrelektronensysteme mit dieser Methode zu beschreiben. Dazu wird das Problem zunächst auf ein einzelnes Elektron im Feld der Atome reduziert. In den so erhaltenen Zustand lässt sich dann ein weiteres Elektron einbringen, indem ein geeigneter Produktansatz der zuvor berechneten Wellenfunktion gewählt wird. Für die Beschreibung des H_2 Moleküls eignet sich

$$\psi(1, 2) = \psi_g(1)\psi_g(2)\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)), \quad (2.25)$$

wobei α bzw. β die Spinfunktionen sind, die den Zustand des Elektrons mit „Spin nach oben“ bzw. „Spin nach unten“ beschreiben. Da der Spinfaktor antisymmetrisch ist, müssen nach dem Pauli-Prinzip die Wellenfunktionen symmetrisch sein. Der entsprechende antibindende Zustand setzt sich aus den ungeraden Wellenfunktionen zusammen.

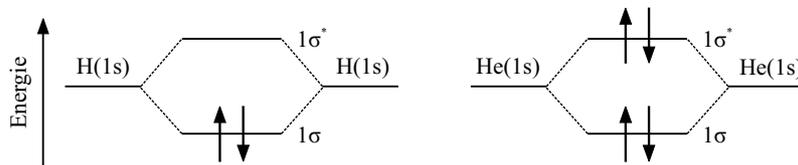


Abb. 2.5: **Links:** Energieniveauschema für das H_2 Molekül. Die beiden Elektronen des Molekül können das untere 1σ Orbital besetzen, so dass ihr Zustand bindend wird. **Rechts:** Im Energieschema eines hypothetischen He_2 Moleküls müssen sowohl der bindende 1σ als auch der antibindende Zustand $1\sigma^*$ mit je zwei Elektronen besetzt werden, so dass der Gesamtzustand antibindend wird.

Die bisherige quantenmechanische Beschreibung von Molekülen bezog sich ausschließlich auf kovalent gebundene Moleküle, bei denen die Elektronenorbitale überlappen. Warum eine solche Bindung nicht für alle Atome zu einer energetisch günstigeren Konstellation führt, zeigt sich sehr anschaulich anhand des sogenannten Energieniveau Schemas in Abb. 2.5. Diese Darstellung zeigt die Energien der Orbitale am Gleichgewichtszustand. Im Falle des Wasserstoffmoleküls können die beiden Elektronen unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips das bindende 1σ Orbital besetzen [11]. Da keine weiteren Elektronen mehr zur Verfügung stehen, bleibt das antibindende $1\sigma^*$ ⁵ Orbital leer, so dass der Grundzustand folglich eine $1\sigma^2$ Konfiguration besitzt. Für ein hypothetisches He_2 Molekül hingegen stünden vier Elektronen zur Besetzung zur Verfügung, so dass zwei davon das 1σ Orbital besetzen würden und die übrigen zwei das antibindende $1\sigma^*$. Da ein antibindendes Orbital jedoch stärker antibindend ist als das bindende Orbital bindend, wäre ein solches He Molekül nicht stabil.

2.1.4 Nomenklatur von Elektronenzuständen

Mit den beschriebenen Näherungsverfahren lassen sich nicht nur die Molekülorbitale des Grundzustands, sondern auch die der elektronisch angeregten Zustände berechnen. Zur Beschreibung dieser molekularen Orbitale werden ihre Symmetrieeigenschaften bezüglich der Molekülachse und des Molekülschwerpunkts ausgenutzt. Die vom Atom bekannte Zentralsymmetrie des Coulombfeldes ist im Molekül aufgehoben, so dass sich auch nicht mehr alle

⁵Der Antibindende Zustand wird häufig mit einem Stern gekennzeichnet.

der vier atomaren Quantenzahlen (n, l, m_l, s) für eine Charakterisierung des Systems eignen. Für die Angabe der Konfiguration eines molekularen Einelektronenzustands werden die Quantenzahlen n, l, λ verwendet. Dabei bezeichnet die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ die Energie des Zustands, die Quantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ kennzeichnet den Bahndrehimpuls des Elektrons und wird den Buchstaben s, p, d, \dots zugeordnet und λ beschreibt die Projektion des Bahndrehimpuls auf die Molekülachse $\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, \dots$. In Analogie zur Drehimpulsquantenzahl wird λ mit kleinen griechischen Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \dots$ gekennzeichnet. Obwohl die Drehimpulsquantenzahl l für ein Molekül nicht mehr wohldefiniert ist⁶, wird sie dennoch angegeben. Das liegt zum einen daran, dass sie für die inneren Schalen näherungsweise gültig ist und zum anderen, dass sie angibt, aus welchem Atomorbital das entsprechende Molekülorbital entstanden ist. Im Falle eines homonuklearen Moleküls wird zusätzlich die bereits erwähnte *gerade* bzw. *ungerade* Parität des Zustands mit den Indizes g und u angegeben. Für die Nomenklatur eines Einelektronen Zustand eines homonuklearen Moleküls ergibt sich in energetischer Reihenfolge

$$1s\sigma_{g,u}, 2s\sigma_{g,u}, 2p\sigma_{g,u}, 2p\pi_{g,u}, 3s\sigma_{g,u}, 3p\sigma_{g,u}, 3p\pi_{g,u}, 3d\sigma_{g,u}, 3d\pi_{g,u} \text{ usw.} \quad (2.26)$$

Wie die atomaren Orbitale einzelner Atome koppeln, wenn ihr Kernabstand verkleinert wird bis er dem eines Moleküls entspricht, ist in Abbildung 2.6 für ein homonukleares Molekül in einem sogenannten Korrelationsdiagramm dargestellt. Dabei geht jedes Orbital eines Atoms, das auf der rechten Seite dargestellt ist, in ein entsprechendes molekulares Orbital auf der linken Seite über. Die energetische Reihenfolge dieser molekularen Orbitale (z.B. σ und π) ändert sich dabei als Funktion des Kernabstands [67].

Für die Beschreibung des Gesamtzustands eines Mehrelektronenmoleküls ergibt sich die folgende Nomenklatur

$$X^{(2S+1)}\Lambda_{g,u}^{+,-}. \quad (2.27)$$

Wobei X für die Hauptquantenzahl steht, die entweder durch Zahlen $1, 2, 3, \dots$ oder Großbuchstaben X, A, B, \dots gekennzeichnet wird. $(2S + 1)$ beschreibt die Multiplizität des Gesamtelektronenspins $S = \sum s_i$ und wird für $(2S + 1) = 1$ als Singulett, $(2S + 1) = 2$ als Dublett, $(2S + 1) = 3$ als Triplett usw. bezeichnet. Die Projektion des Gesamtdrehimpuls $\Lambda = |\sum \lambda_i|$ auf die Molekülachse wird mit großen griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ für $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ angegeben. Die Indizes $+$ bzw. $-$ kennzeichnen die Symmetrie bzw. Antisymmetrie der molakularen Wellenfunktion bei Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline. Die Symbole g und u geben die Parität der Wellenfunktion unter Punktspiegelung am Molekülschwerpunkt an. Die Nomenklatur eines solchen Mehrelektronenzustands vernachlässigt die vollbesetzten Orbitale und bezieht sich nur auf die äußeren Orbitale. Für die Beschreibung von Dimeren behält sie ihre Gültigkeit. Allerdings wird aufgrund des atomaren Charakters des Dimers auch häufig die Nomenklatur zweier getrennter Atome verwendet: $\text{Ne}^{n+(2S+1)L_J}/\text{Ne}^{n+(2S+1)L_J}$. Dabei beschreibt $(2S + 1)$ wieder die Multiplizität des Gesamtspins, L den Gesamtbahndrehimpuls $L = \sum l_i$, wobei $L = 0, 1, 2, \dots$ gleich S, P, D, \dots entspricht, und J den Gesamtdrehimpuls $J = L + S$.

⁶Das liegt daran, dass sich aufgrund der Kugelsymmetrie eines Atoms die Schrödingergleichung so separieren lässt, dass sich die Separationskonstanten n und l ergeben. Wegen der Zylindersymmetrie eines diatomaren Moleküls ist bei diesem nur eine Separation der Bewegung um die Molekülachse möglich, woraus sich die Quantenzahl λ ergibt.

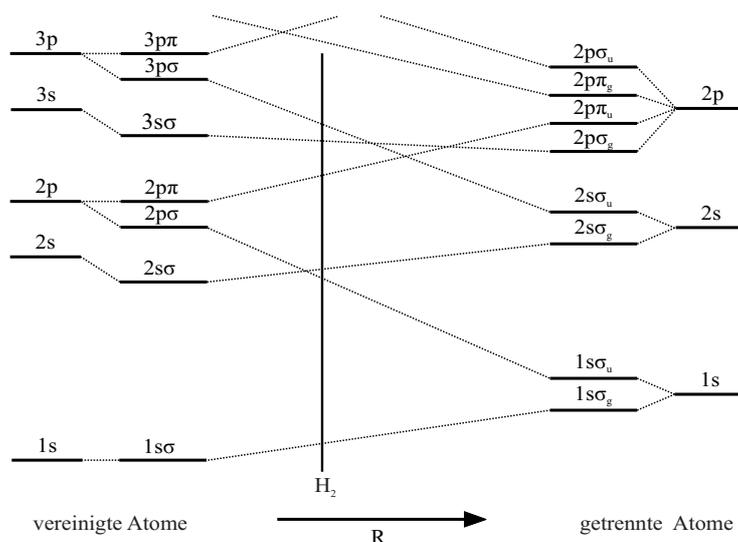


Abb. 2.6: Darstellung der Koppelung atomarer Orbitale zu einem zweiatomigen homonuklearen Molekül nach [67]. Die linke Seite des Korrelationsdiagramms beschreibt die Termbezeichnung für vereinigte Atome, während die rechte Seite die Reihenfolge bei sehr großem Kernabstand beschreibt, die denen getrennter Atome entspricht. Je nach Kernabstand kann sich die Reihenfolge der Orbitale (σ und π) ändern. Der senkrechte Strich markiert den Gleichgewichtsabstand eines H_2 Moleküls und die entsprechende Niveaufolge. Schwerere Moleküle liegen weiter rechts.

2.1.5 Eigenschaften von Neon- und Argon-Dimeren

Neon- und Argon-Dimere stellen Systeme dar, die sich insbesondere dadurch auszeichnen, dass sie atomare und molekulare Eigenschaften in sich vereinigen. Dafür gibt es mehrere Gründe, die im Folgenden näher beleuchtet werden sollen. Wie bereits erwähnt ist die Bindungsenergie des Ne_2 im Grundzustand $1^1\Sigma_g^+$ nur 3 meV, bei einem Potentialminimum von 3.12 Å [163, 188] und einem Gleichgewichtsabstand von ungefähr 3.3 Å [79]. Das Argon-Dimer Ar_2 ist im Vergleich dazu im Grundzustand $1^1\Sigma_g^+$ mit 12.3 meV etwas stärker gebunden und besitzt ein größeres Potentialminimum von 3.761(3) Å [129, 162]. Während der Grundzustand des Ne_2 nur zwei Vibrationszustände besitzt [37], weist der Ar_2 Grundzustand sechs Vibrationszustände auf [150].

Neben dem in der Natur mit einer Wahrscheinlichkeit von 90.48 % am häufigsten auftretenden ^{20}Ne , existieren noch zwei stabile Isotope ^{21}Ne und ^{22}Ne mit den relativen Häufigkeiten von 0.27 % und 9.25 %. Auch das Argon Atom besitzt neben der häufigsten Konfiguration ^{40}Ar (99.6 %) zwei weitere Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar mit den Wahrscheinlichkeiten 0.336 % und 0.063 %. In den verwendeten Gasjets sind diese Isotope entsprechend ihrer Häufigkeiten vorhanden, so dass sich auch isotopische Dimere bilden. Aufgrund des durch die Van-der-Waals Bindung bewirkten, großen internuklearen Abstands der Atome ist der Überlapp der Orbitale in beiden Dimeren vernachlässigbar klein, so dass die Elektronen am jeweiligen Kern lokalisiert sind. Die Elektronenkonfiguration eines Neon Atoms lässt sich schreiben als $1s^2, 2s^2, 2p^6 \ ^1S_0$ und die des Argon Atoms $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 \ ^1S_0$. Die elektronische Konfiguration besitzt folglich einen atomaren Charakter, der sich auch in der Ionisationsenergie der Dimere widerspiegelt.

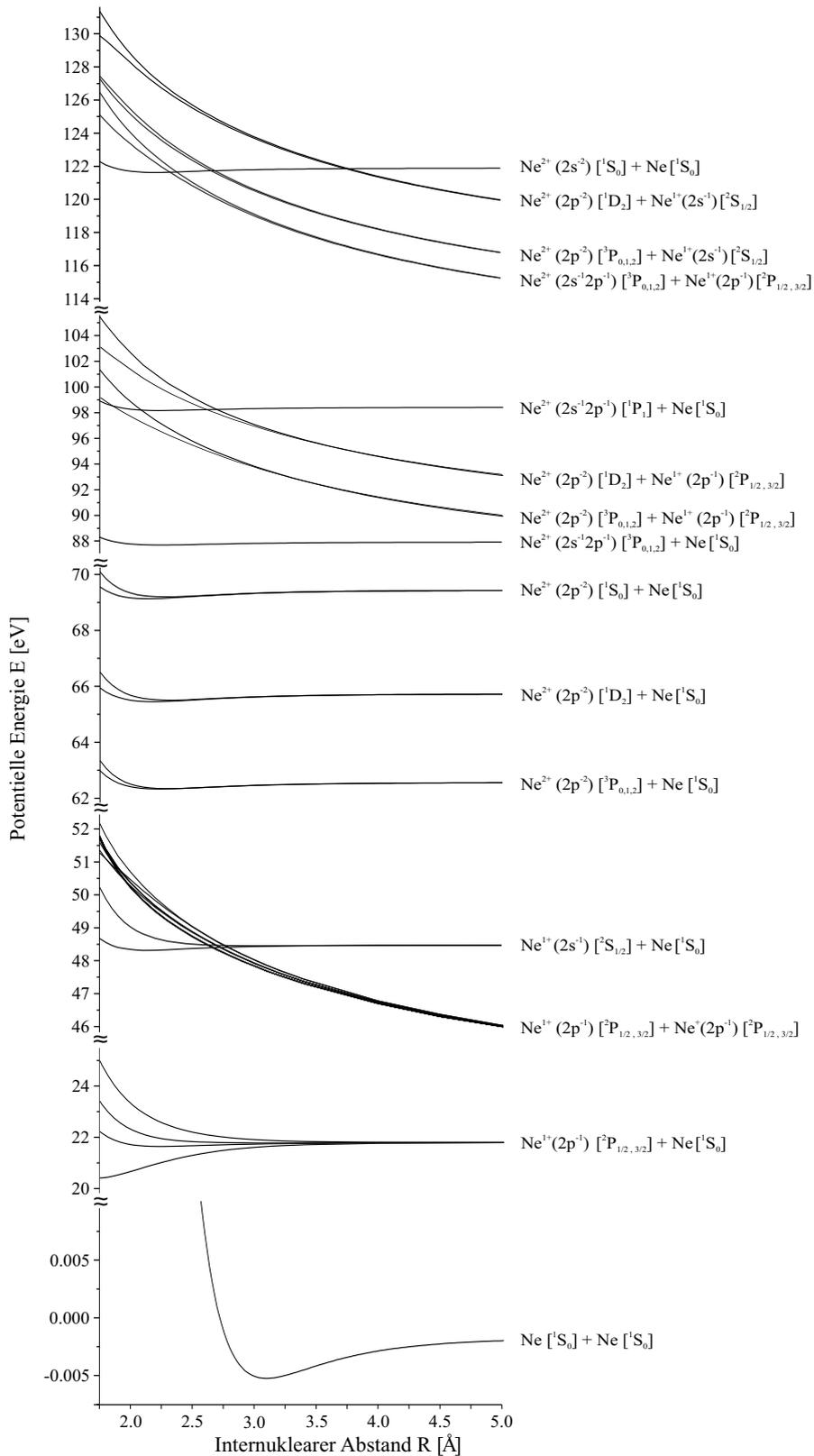


Abb. 2.7: Potentialkurven des Neon Dimers. Die Nomenklatur der elektronischen Zustände bezieht sich auf zwei separierte Atome. Potentialkurven mit gleicher Elektronenkonfiguration bilden Potentialbänder, die für große internukleare Abstände zusammenlaufen. Entnommen aus [98].

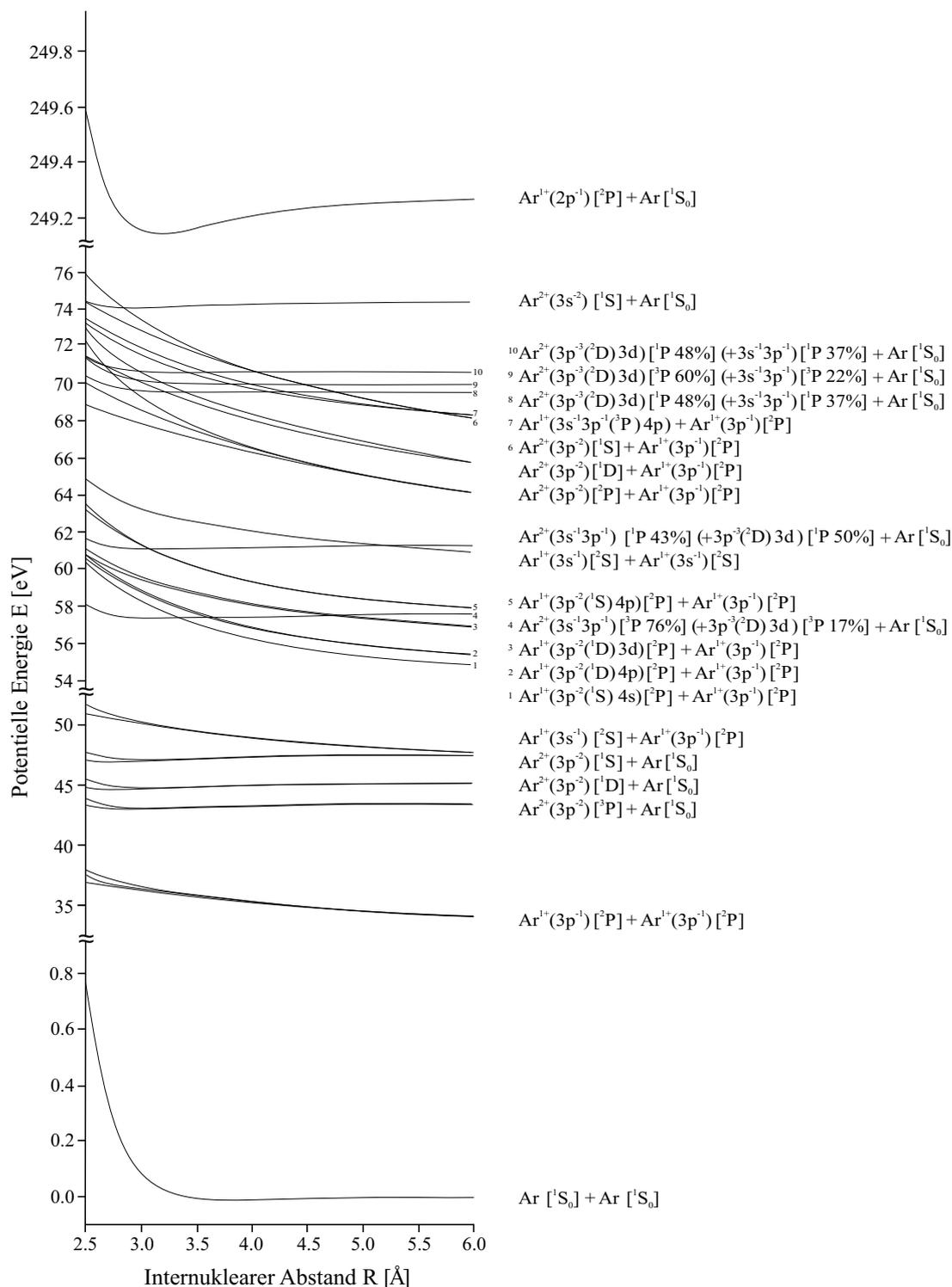


Abb. 2.8: Potentialkurven des Argon-Dimers. Die Nomenklatur der elektronischen Zustände entspricht der zweier getrennter Atome. Entnommen aus [157].

In den Abbildungen 2.7 und 2.8 ist zu erkennen, dass der Potentialverlauf im Grundzustand des Dimers sehr flach ist, so dass die potentielle Energie am Gleichgewichtszustand nur wenig geringer ist, als die zweier getrennter Atome. Daher entspricht die Ionisationsenergie der im Dimer gebundenen Atome annähernd der Ionisationsenergie isolierter Monomere [27], solange das Dimer nur auf einer Seite ionisiert wird. Die einseitig geladenen Zustände besitzen allerdings eine etwas größere Bindungsenergie als der Grundzustand, da durch das statische Dipolmoment die Van-der-Waals Bindung der Atome verstärkt wird.

Dagegen weisen die beidseitig angeregten Zustände der Dimere repulsive Potentialkurven auf, die näherungsweise proportional zu $1/R$ sind und zur Fragmentation führen. Die minimal nötige Energie zur Doppelionisation eines Dimers entspricht dabei der Einfachionisation je eines Elektrons aus der äußeren Schale beider Atome. Für das Argon-Dimer ergibt sich dann die Konfiguration $\text{Ar}^+(3p^{-1})/\text{Ar}^+(3p^{-1})$ und das Ionisationspotential lässt sich näherungsweise schreiben als

$$I_p^{2+}(\text{Ar}_2)[\text{eV}] \approx 2I_p^+(\text{Ar})[\text{eV}] + \frac{27.2}{R[\text{a.u.}]}, \quad (2.28)$$

wobei R der Gleichgewichtsabstand ist und I_p^+ das Einfachionisationspotential von Argon. Diese Gleichung lässt sich auch auf das Neon Dimer übertragen und verdeutlicht eine weitere Besonderheit der Dimere. Für die beidseitige Doppelionisation des Dimers ist annähernd das zweifache Einfachionisationspotential ($2I_p^+$) aufzuwenden, während bei kovalent gebundenen Molekülen die Ionisationsenergie bei der Doppelionisation stark ansteigt.

Für Dimere und größere Cluster gilt folglich, dass die Ionisationsenergien nahezu denen eines isolierten Atoms entsprechen, solange die Ladung an einem Atom des Dimers lokalisiert ist. Sind die Ladungen hingegen auf zwei Atome verteilt, wird ihre Ionisationsenergie um mehrere eV deutlich verringert gegenüber der eines isolierten Atoms [190]. Der Grund dafür liegt darin, dass die Coulomb Abstoßung besser abgeschirmt werden kann, wenn die positiven Ladungen auf mehrere Atome des Dimers bzw. Clusters verteilt sind. Für das Neon Dimer existieren beispielsweise zweifachgeladene Zustände $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})/\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$ die am Gleichgewichtsabstand des Dimers energetisch tiefer liegen als das einfachionierte $\text{Ne}^{1+}(2s^{-1})/\text{Ne}$. Diese Eigenart hinsichtlich der Ionisationsenergien führt zu einem Ionisationsprozess, der nur bei Dimeren und größeren Clustern auftritt, dem sogenannten Interatomic Coulombic Decay (ICD), der in Abschnitt 2.5 genauer beschrieben wird.

Das Dimer zeichnet sich also aufgrund seiner besonderen Geometrie dadurch aus, dass der Überlapp der atomaren Orbitale vernachlässigbar gering ist, so dass es sich in manchen Aspekten ähnlich wie zwei isolierte Atome verhält. Daher liegt die Vermutung nahe, dass in einem solchen System die beiden Atome unterscheidbar sind, wenn beispielsweise durch Synchrotronstrahlung ein Elektron des Dimers ionisiert wird. Ein so erzeugtes K-Schalen⁷ „Loch“ wäre dann an einem Atom lokalisiert und nicht delocalisiert über beide Atome „verteilt“. Tatsächlich konnten Kreidi *et al.* zeigen, dass die Winkelverteilung der 1s Photoelektronen bei der Ionisation des Ne_2 zu $\text{Ne}^{2+}/\text{Ne}^+$ eine Asymmetrie aufweist, die klar belegt, dass die Vakanzen tatsächlich an einem Atom lokalisiert sind [96, 98]. Trotzdem werden in den aktuellen Theorien die elektronischen Zustände durch die oben beschriebene Linearkombination atomarer Wellenfunktionen beschrieben. Dabei zeichnen sich die

⁷Da das Innerschalenorbitale (K-Schale) sehr stark an den Kern gebunden ist, eignet es sich besonders gut für die Untersuchung der Lokalisation der Vakanzen.

entsprechenden molekularen Wellenfunktionen ψ_g und ψ_u aber gerade durch eine wohldefinierte Symmetrie (*gerade* und *ungerade*) aus, die impliziert, dass die beiden Seiten des diatomaren Moleküls ununterscheidbar sind. Trotz dieses Widerspruchs kann die Theorie die experimentellen Ergebnisse gut beschreiben.

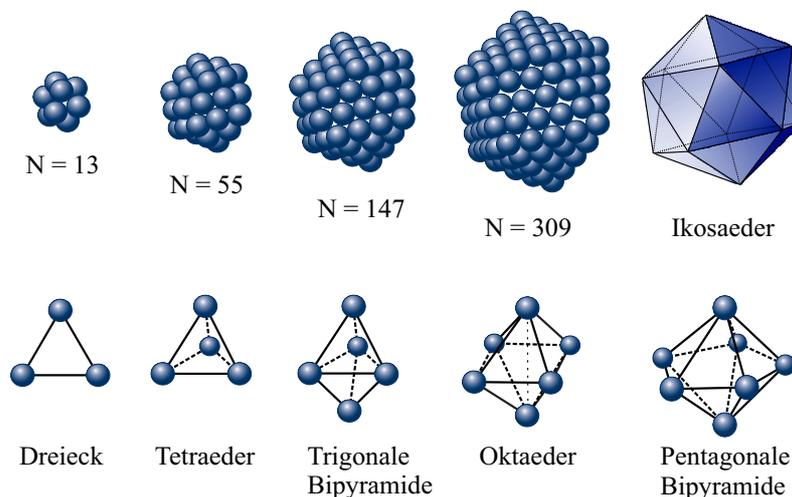


Abb. 2.9: Geometrische Struktur von kleinen Edelgasclustern als Funktion der Anzahl der Atome N. Ab $N = 13$ wird die energetisch günstige Ikosaeder Struktur bevorzugt, die zu einem kugelförmigen Aufbau der Cluster mit einer Schalenstruktur führt. Bei den sogenannten „magischen Zahlen“ $N = 13, 55, 147, 309, \dots$ besitzen die Cluster die größte Stabilität, da die jeweiligen Schalen gerade aufgefüllt sind. Nach [42].

2.2 Kleine Van-der-Waals Cluster

Van-der-Waals Cluster⁸ stellen einen Übergang von kleinen Komplexen zu Flüssigkeitströpfchen oder festen Mikropartikeln dar. Bei der Untersuchung dieser Systeme ist es daher interessant zu beobachten, wie sich ihre unterschiedlichen Eigenschaften wie z. B. die Bindungsenergie, die Ionisationsenergie und die geometrische Konfiguration mit zunehmender Atomzahl ändern bis sie schließlich in die makroskopischen Eigenschaften flüssiger und fester Körper übergehen [42]. Für die Anordnung der Atome in kleinen Clustern für $N < 1000$ gilt die Regel von Friedel [184]. Sie besagt, dass die Cluster Struktur bei der die Anzahl der Nächste-Nachbar-Bindungen am größten ist, die größte Bindungsenergie und damit die höchste Stabilität besitzt. Nach dieser Regel ergeben sich häufig Strukturen nach dem Muster der sogenannten Platonischen Körper (Tetraeder, Hexaeder, Oktaeder, Dodekaeder, Ikosaeder etc.). Ab einer Clustergröße von $N \geq 13$ kommt die Struktur des Ikosaeders besonders häufig vor. Wie in Abbildung 2.9 zu erkennen, weist diese Konfiguration eine fünfzählige Symmetrieachse auf und besitzt 12 Ecken. Im Volumen dieser annähernd kugelförmigen Symmetrie befindet sich das dreizehnte Atom. Für größere Atomzahlen werden dann sukzessive weitere Schalen in ikosaedrischer Form aufgefüllt.

In Elektronenbeugungsexperimenten an Clustern dieser Größe konnte die Ikosaeder Struktur nachgewiesen werden. Für kleine Edelgas-Cluster ist diese Konfiguration ener-

⁸Als Van-der-Waals Cluster werden Systeme aus Atomen oder Molekülen mit abgeschlossenen Elektronenschalen bezeichnet, deren Atomzahl zwischen $N = 3$ und $N = 50000$ liegt.

getisch günstiger als das von festen Edelgas-Kristallen bekannte kubisch flächenzentrierte Kristallgitter (*face centered cubic, fcc*).⁹

Die Regel von Friedel könnte zu der Annahme führen, dass beispielsweise die lineare Anordnung eines Trimers nicht stabil ist, da die Atome weniger Nächste-Nachbar-Bindungen besitzen als bei einer dreieckigen Konfiguration. Tatsächlich gibt es eine Vielzahl theoretischer Arbeiten, in denen die Geometrie verschiedener Van-der-Waals gebundener Trimere, ihre Bindungsenergien und Vibrationszuständen berechnet wurden [18, 34, 64, 87]. Der Grund für das große Interesse an diesen Systemen, ist die Suche nach dem sogenannten Efimov Zustand [47] im Helium Trimer, wie er von einigen Theoretikern für den ersten angeregten Zustand vorhergesagt wurde [51, 63, 64]. Als Efimov Zustand wird eine Dreiteilchen Bindung bezeichnet, die sich nur quantenmechanisch beschreiben lässt und zu der es kein klassisches Analogon gibt. Obwohl Argon- und Neon-Trimere keine solchen Efimov Zustände besitzen, wurden als Vergleich auch diese Systeme untersucht. Die unterschiedlichen Ergebnisse hinsichtlich der Existenz der Efimov Zustände führten zu einer Kontroverse über die theoretischen Berechnungsmethoden [64].

2.2.1 Hypersphärische Koordinaten

In den allermeisten theoretischen Untersuchungen von Trimeren werden sogenannte Hypersphärische Koordinaten verwendet wie sie von Smith und Whitten zur Beschreibung von Dreiteilchen Problemen [151, 152, 182] entwickelt wurden. Diese eignen sich besonders bei Systemen, die sehr große Vibrationsamplituden aufweisen und bei denen alle möglichen Konfigurationen von Interesse sind.¹⁰ Das liegt daran, dass diese Methode auch Permutationen der Teilchen berücksichtigt und somit auch ein mögliches Umordnen der Atome einschließt [78, 86].

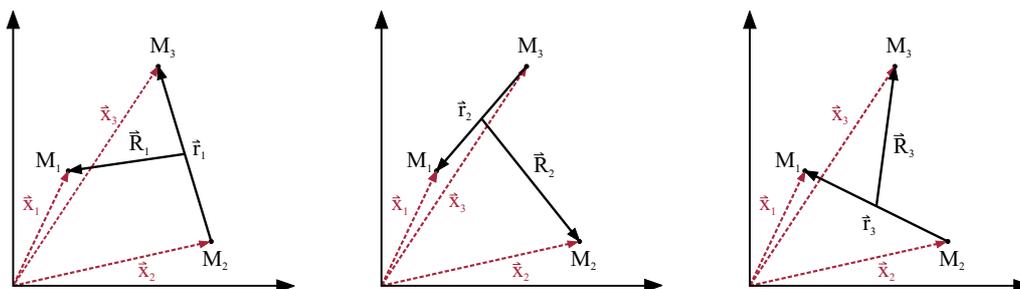


Abb. 2.10: Die drei Koordinatensysteme zur Beschreibung der Bewegung dreier Teilchen in Jacobi Koordinaten. Der Vektor \vec{R}_i ($i=1, 2, 3$) verläuft vom Schwerpunkt zweier Teilchen zum dritten Teilchen wobei hier Teilchen gleicher Massen angenommen wurden.

Hypersphärische Koordinaten werden definiert durch externe Koordinaten, die Eulerwinkel (α, β, γ) und interne Koordinaten (ρ, θ, χ) , die zunächst aus den Jacobi Koordinaten hergeleitet werden müssen. Letztere ermöglichen die Bewegung des Massenmittel-

⁹In diesem Kristallgitter, das auch als dichteste Kugelpackung bezeichnet wird, sind acht Atome würfelförmig angeordnet. Mittig auf den Würfelflächen sind sechs weitere Atome angeordnet, die bei einer Verbindung ein Oktaeder ergeben.

¹⁰Dabei wird zwischen zwei Konfigurationen unterschieden: Entweder sind zwei Teilchen sehr viel näher beieinander als das Dritte, oder alle Teilchen sind in etwa im gleichen Anstand voneinander entfernt.

punkts des Gesamtsystems von den Einzelbewegungen der Teilchen zu separieren:

$$\vec{r}_i = \vec{x}_k - \vec{x}_j, \quad (2.29)$$

$$\vec{R}_i = \vec{x}_i - \frac{M_j \vec{x}_j + M_k \vec{x}_k}{M_j + M_k}. \quad (2.30)$$

Hierin ist \vec{x}_i der Ortsvektor der Teilchen zu einem festen Laborsystem, wobei die Indizes i, j, k zyklisch vertauscht werden (1, 2, 3) und M_i sind die dazugehörigen Massen. Der Vektor \vec{r}_i beschreibt die Relativkoordinaten der drei Teilchen und \vec{R}_i ist der Vektor des Schwerpunkts der Teilchen (j, k) zu i. Daraus ergeben sich die zugehörigen massenskalierten Jacobi Koordinaten:

$$\vec{s}_i = d_i^{-1} \vec{r}_i \quad (2.31)$$

$$\vec{S}_i = d_i \vec{R}_i \quad (2.32)$$

mit dem dimensionslosen Skalierungsfaktor d_i

$$d_i^2 = \frac{M_i(M_j + M_k)}{\mu(M_i + M_j + M_k)} \quad \text{mit} \quad \mu^2 = \frac{M_i M_j M_k}{M_i + M_j + M_k}, \quad (2.33)$$

wobei μ^2 die reduzierte Masse ist. Für die Vektoren zwischen den Teilchen ergibt sich dann unter Verwendung von Gl. 2.30 und 2.32:

$$\vec{r}_1 = \vec{x}_3 - \vec{x}_2 = d_1 \vec{s}_1 \quad (2.34)$$

$$\vec{r}_2 = \vec{x}_1 - \vec{x}_3 = \frac{1}{d_1} \left(\vec{S}_1 - \frac{M_2 d_1^2}{M_2 + M_3} \vec{s}_1 \right) \quad (2.35)$$

$$\vec{r}_3 = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 = \frac{1}{d_1} \left(\vec{S}_1 - \frac{M_3 d_1^2}{M_2 + M_3} \vec{s}_1 \right). \quad (2.36)$$

Die Komponenten der beiden dreidimensionalen Vektoren \vec{s}_i und \vec{S}_i werden nun behandelt wie kartesische Koordinaten eines Punktes in einem sechsdimensionalen Raum. Die Schrödingergleichung ergibt sich dann zu

$$\left(-\frac{\hbar}{2\mu} (\nabla_{\vec{S}_i}^2 + \nabla_{\vec{s}_i}^2) + V(\vec{S}_1, \vec{s}_i) - E \right) \psi(\vec{S}_1, \vec{s}_i) = 0. \quad (2.37)$$

Dabei ist $\nabla_{\vec{S}_i}^2 + \nabla_{\vec{s}_i}^2$ der sechsdimensionale Laplace Operator. Demnach ist die Bewegung eines Dreiteilchen Systems äquivalent zur Bewegung eines einzelnen Teilchens mit reduzierter Masse μ in einem sechsdimensionalen Raum. Dies ist analog zum Zweikörperproblem, bei dem durch die Definition der Schwerpunktsbewegung das System auf ein Einteilchenproblem mit reduzierter Masse μ im dreidimensionalen Raum reduziert wird. Letzteres lässt sich zumeist durch die Einführung eines sphärischen Koordinatensystems lösen. Das Analogon für ein Dreiteilchenproblem sind die sechsdimensionalen sphärischen Koordinaten, die sogenannten hypersphärischen Koordinaten. Diese Koordinaten bestehen aus einem Hyperradius

$$\rho = |\vec{S}_1|^2 + |\vec{s}_1|^2 \quad (2.38)$$

und fünf Hyperwinkeln.¹¹ Die Eulerwinkel α, β, γ bestimmen die Orientierung der von den drei Teilchen aufgespannten Ebene im Raum. Nach Konvention ist das Koordinatensystem

¹¹Während der Hyperradius immer gleich definiert ist, gibt es für die Hyperwinkel unterschiedliche Varianten. Diese Beschreibung folgt der Definition von [151, 152, 182].

dabei so orientiert, dass die z-Achse senkrecht zur Ebene steht, die von den Teilchen aufgespannt wird. Die internen Winkel θ , χ bestimmen die Form des Dreiecks und der Abstand ρ seine Größe. Die kartesischen Komponenten der Vektoren \vec{S}_1 und \vec{s}_1 ergeben sich dann zu

$$S_{1x} = \rho \cos(\theta) \sin(\chi) \quad (2.39)$$

$$S_{1y} = \rho \sin(\theta) \cos(\chi) \quad (2.40)$$

$$s_{1x} = \rho \cos(\theta) \cos(\chi) \quad (2.41)$$

$$s_{1y} = -\rho \sin(\theta) \sin(\chi), \quad (2.42)$$

so dass sie Gl. 2.38 erfüllen. Dabei wurde der Index $i=1$ gesetzt, d.h. eines der drei möglichen Koordinatensysteme aus Abb. 2.10 gewählt und es gilt $0 \leq \theta \leq \pi/4$ und $0 \leq \chi \leq 2\pi$. Durch Einsetzen dieser Gleichungen in 2.34, 2.35 und 2.36 ergibt sich dann der Abstand zwischen den drei Teilchen

$$|\vec{r}_1|^2 = \frac{\rho^2 d_1^2}{2} (1 + \cos(2\theta) \cos(2\chi)) \quad (2.43)$$

$$|\vec{r}_2|^2 = \frac{\rho^2 d_1^2}{2} (1 + \cos(2\theta) \cos(2(\chi + \pi/3))) \quad (2.44)$$

$$|\vec{r}_3|^2 = \frac{\rho^2 d_1^2}{2} (1 + \cos(2\theta) \cos(2(\chi - \pi/3))), \quad (2.45)$$

wobei hier der Spezialfall dreier Teilchen mit gleichen Massen angenommen wurde. Da die drei möglichen Jacobi Koordinatensysteme durch eine kinematische Rotation ineinander transformiert werden können, bestimmt nur der Winkel χ die Wahl des Koordinatensystems. Das bedeutet, dass durch eine Phasenverschiebung eine neue Basis gewählt werden kann und somit in hypersphärischen Koordinaten alle drei Teilchen auf gleicher Basis behandelt werden. Um nun die Schrödingergleichung zu lösen, wird der Operator

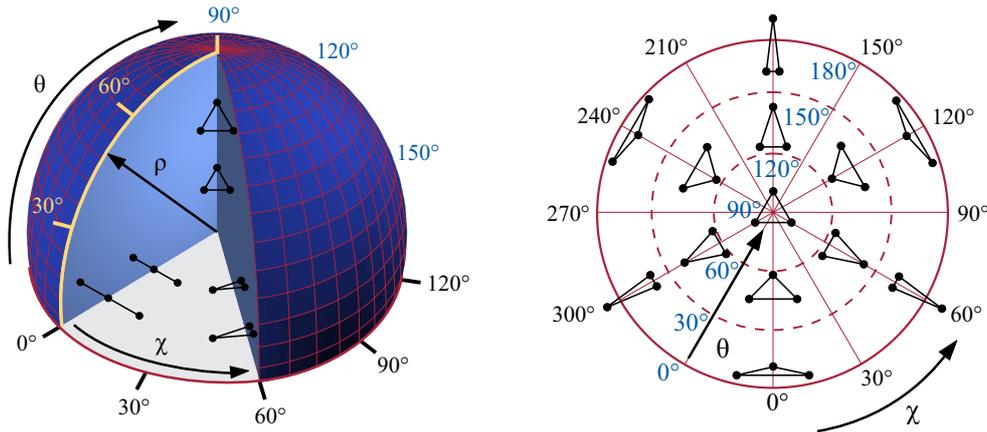


Abb. 2.11: Links: Anschauliche Erklärung der hypersphärischen Koordinaten: In Analogie zu den Kugelkoordinaten entspricht ρ dem Radius, χ dem Azimuthal- und θ dem Polarwinkel. Die Formation des Dreiteilchensystems wird ausschließlich durch die beiden Winkel bestimmt, da ρ nur die Größe der Anordnung bestimmt. Der Pol entspricht den äquivalenten Strukturen und der Äquator den linearen und spitzwinkligen Konfigurationen. **Rechts:** Die Formationen der Dreiteilchen auf der Kugeloberfläche entsprechen den Anordnungen in einem Dalitz-Diagramm (siehe Abschnitt 4.4.2). Nach [16].

der kinetischen Energie T durch den Laplace-Operator in hypersphärischen Koordinaten ausgedrückt. Wenn sich die Rechnung dabei auf den Gesamtdrehimpuls $J=0$ beschränkt, entfällt die Abhängigkeit von den Eulerwinkeln. Wenn die Wellenfunktion mit $4\psi = \rho^{5/2}\Psi$ substituiert wird, ergibt sich für den Hamilton-Operator:

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{15}{4\rho^2} \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\Lambda^2}{\rho^2} + \sum_{i<j} V(\rho_{ij}, \theta, \chi), \quad (2.46)$$

wobei Λ^2 der Drehimpuls-Operator ist. Die gesamte potentielle Energie $V(\rho_{ij}, \theta, \chi)$ des Systems wird zumeist durch das Atom-Atom Wechselwirkungspotential beschrieben. Dieses entspricht der Summe der drei Wechselwirkungen, die jeweils zwischen zwei Teilchen (i-j, j-k, k-i) herrschen. Obwohl diese Näherung Dreiteilchen Wechselwirkungen vernachlässigt, ist sie aufgrund der schwachen Bindungskräfte bei Trimeren hinreichend genau. Durch die zusätzliche Addition des langreichweitigen Axilrod-Teller Potentials [14], welches die durch das dritte Teilchen induzierte Dipolkraft zwischen den Teilchen beschreibt, lässt sich das Potential vor allem für die Beschreibung der Vibrationszustände noch weiter korrigieren. Für die entsprechenden Zweiteilchenpotentiale zwischen Teilchen i und j etc. kann je nach zu untersuchendem System das semi-empirische Aziz- [15], das Lennard-Jones- oder das Morse Potential verwendet werden [18]. Die Lösungswellenfunktion der Schrödingergleichung wird dann nach den Winkeln in einer kompletten Basis entwickelt. Multipliziert mit einer hyperradialen Wellenfunktion ergibt sich so ein System gekoppelter Differentialgleichungen für den hyperradialen Teil der Wellenfunktion.

In der theoretischen Arbeit von González-Lezana *et al.* [64] wird als Hauptursache für die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Berechnung der angeregten Trimer Zustände die Ungenauigkeit hinsichtlich der Zweiteilchen Potentiale vermutet. Aber auch die Wahl der Basis Funktionen hat ihrer Ansicht nach entscheidenden Einfluß bei der Bestimmung der Konfiguration der Trimere. Für ihren theoretischen Ansatz verwenden sie, anders als in den meisten Arbeiten, Atom-Atom-Paar Koordinaten. Diese beschreiben das System nur durch die drei Abstände R_i ($i=1, 2, 3$) zwischen den Teilchen (i-j, j-k, k-i). Die Innenwinkel des so definierten Dreiecks ergeben sich dann aus dem Kosinussatz. In diesen Koordinaten lässt sich dann der Hamilton-Operator formulieren, wobei dieser unter Austausch aller Teilchenpaare total symmetrisch ist. Für die Beschreibung der potentiellen Energie des Systems wird auch hier das Atom-Atom-Paar Potential verwendet. Für die Ar-Ar und die Ne-Ne Wechselwirkung wird das Morse Potential verwendet, während He-He durch das Aziz Potential beschrieben wird.

Für die Lösung der Schrödingergleichung wird die sogenannte „distributed gaussian function“ Methode (DGF) verwendet, die auf einem Variationsansatz basiert. Ihre Besonderheit liegt in der Wahl der Basis Funktionen, die aus einem Produkt aus drei symmetrisierten Gauß Funktionen bestehen, die drei interatomare Abstände beschreiben. Jede der Gauß Funktionen ist dabei entlang der Atom-Atom Koordinaten definiert und ihr Betragsquadrat gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Atom an einem ausgewählten Abstand an. Aufgrund der Breite der Gauß Funktionen beschreibt folglich jedes Produkt dreier Gauß Funktionen eine Vielzahl möglicher Dreieckskonfigurationen, wobei die wahrscheinlichste Konfiguration durch die drei Maxima der Gauß Funktionen bestimmt wird. Für ein System aus drei identischen Teilchen ist die Basis Funktion nicht nur ein Produkt aus drei Gauß Funktionen, sondern eine Summe aus sechs möglichen Permutationen, die sich durch den Austausch dreier Gauß Funktionen ergibt, so dass auch ein Umordnen der

Atome berücksichtigt wird. Diese Entwicklung der Basis ist besonders geeignet für die Beschreibung schwach gebundener Van-der-Waals Systeme, da die räumliche Delokalisierung der Atome durch das Produkt der Basis Funktionen berücksichtigt wird. Zudem ist diese Basis, im Unterschied zu anderen theoretischen Modellen nicht orthonormal, so dass sie auch für lineare Konfigurationen adäquat ist. Für die Konstruktion der Basis Funktion $\phi_i(R_1, R_2, R_3)$ werden zunächst drei Gauß Funktionen gewählt, deren Maxima bei den Gitter Werten R_1, R_2 und R_3 entlang der Atom-Atom Koordinaten liegen. Diese müssen die Gleichung $R_k \leq R_i + R_j$ erfüllen. Dann werden immer zwei Gitterwerte festgehalten und der dritte so lange variiert bis die Gleichung nicht mehr erfüllt ist. Durch sukzessives Wiederholen dieser Prozedur wird dann die endgültige Basis Funktion ermittelt.

	Ar ₃		Ne ₃		He ₃	
	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$	$k=0$	$k=1$
linear [%]	0.0	0.0	0.0	0.0	27.1	3.7
ungleichseitig [%]	16.2	14.6	23.4	38.8	48.3	74.3
gleichschenkelig [%] ¹²	12.7	32.9	45.0	51.7	23.6	21.7
gleichseitig [%]	71.1	52.5	31.6	9.5	1.0	0.3
$\langle R \rangle [\text{Å}]$	3.83	3.90	3.31	3.61	7.88	50.03
$\langle \cos(\theta) \rangle [\text{rad}]$	0.499	0.498	0.496	0.480	0.396	0.402

Tabelle 2.2: Prozentuale Anteile der unterschiedlichen Trimer Konfigurationen, durchschnittliche Dreieckseitenlänge und durchschnittlicher $\cos(\theta)$ für Ar₃, Ne₃ und He₃ nach [64].

Ein Teil der Ergebnisse dieser theoretischen Arbeit ist in Tabelle 2.2 für Ar₃, Ne₃ und He₃ zusammengefasst. In der oberen Hälfte der Tabelle sind die prozentualen Anteile der unterschiedlichen Dreieckskonfigurationen wiedergegeben. Danach ist für das Argon-Trimer im Grundzustand die Anordnung der Atome in Form eines gleichseitigen Dreiecks mit 71.1 % am wahrscheinlichsten. Auch für den angeregten Zustand ist diese Struktur mit 52.5 % am häufigsten. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten [75, 137]. Beim Neon-Trimer dominiert für $k=0$ die gleichschenkelige Dreieckskonfiguration und der Anteil der gleichseitigen Dreieckstruktur nimmt deutlich ab, ist jedoch, wie auch von [137] vorhergesagt noch vorhanden. Für den ersten angeregten Zustand wird diese Tendenz weiter verstärkt. Das Helium Trimer weist dagegen eine einzigartige Besonderheit auf. Neben der dominierenden ungleichseitigen Struktur (48.3 % für $k=0$ und 74.3 % für $k=1$) gibt es vor allem für den Grundzustand einen beachtlichen Anteil von Trimeren mit linearer Anordnung der Atome. Diese Ergebnisse stehen in totalem Widerspruch zu den Berechnungen von *Rick et al.*, die 60° Bindungswinkel, also eine gleichseitige Dreieckstruktur bestimmten [137]. Die zweite Hälfte der Tabelle sind die berechneten Mittelwerte des internuklearen Abstands $\langle R \rangle$, sowie der Mittelwerte des $\langle \cos(\theta) \rangle$, wobei θ den Bindungswinkel zwischen den Atomen im Ortsraum beschreibt. Besonders auffällig ist dabei der große internukleare Abstand für den ersten angeregten Zustand des Helium Trimers, der ein typisches Merkmal für den Efimov Zustand ist.

¹²Eine Dreieckskonfiguration mit zwei gleichen Seiten und zwei gleichen Winkeln.

2.3 Atome in starken Laserfeldern

Bei der Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen mit intensiven Laserfeldern spielen nicht-lineare Prozesse höherer Ordnung, bei denen ein Atom zwei und mehr Photonen gleichzeitig absorbiert, eine zunehmende Rolle.¹³

Um eine Vorstellung von den Bedingungen im Laserfokus bei einer Intensität von $I = 1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ zu erhalten, lässt sich die Anzahl der Photonen mit einer Energie von $h\nu = 1.55 \text{ eV}$ und einer Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ in einem kohärenten Volumen $V = \lambda^3$ abschätzen zu [22]

$$N = \frac{IV}{h\nu c} \simeq 7 \cdot 10^9, \quad (2.47)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und h die Planck Konstante ist. Aufgrund dieser enormen Photonendichte dominieren Multiphoton Prozesse, bei denen mehrere Photonen gleichzeitig absorbiert oder emittiert werden können. Das führt dazu, dass durch Absorption niederenergetischer Photonen Atome und Moleküle angeregt und ionisiert werden können.

Bei der Einfachionisation von Atomen in starken Laserfeldern wird zwischen zwei Mechanismen unterschieden: der Multiphoton Ionisation und der Tunnelionisation. Obwohl beide Prozesse zur nicht-linearen Ionisation gehören, werden zu ihrer Beschreibung, nach dem Prinzip des Welle-Teilchen Dualismus des Lichtes, unterschiedliche Modelle verwendet.

2.3.1 Multiphoton Ionisation

Bei der Multiphoton Ionisation (MPI) wird durch Absorption mehrerer niederenergetischer Photonen ein Elektron aus einem gebundenen Zustand ionisiert. Für geringe Intensitäten ($< 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$) kann die Störungstheorie niedrigster Ordnung (*lowest-order perturbation theory, LOPT*) die Ionisationsraten Γ_n recht gut vorhersagen

$$\Gamma_n = \sigma_n I^n. \quad (2.48)$$

Dabei ist n die zu einer Ionisation minimal benötigte Anzahl an Photonen, I die Intensität und σ_n der generalisierte Wirkungsquerschnitt, der in der störungstheoretischen Beschreibung auch Prozesse höherer Ordnung enthält.

Experimentell lassen sich diese Ionisationsraten nach Gl. 2.48 nur schwer verifizieren, da der Laserfokus eine räumliche Intensitätsverteilung aufweist. Mit dem Erreichen der Sättigungsintensität I_S verliert die Intensitätsabhängigkeit in Gleichung 2.48 ihre Gültigkeit, da bei dieser Intensität alle Atome im Fokus ionisiert werden und es somit zu einer Verarmung an Anfangszuständen kommt [134]. Hinzu kommt, dass bei Intensitäten $I > 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ eine störungstheoretische Berechnung des Wirkungsquerschnitts σ_n gar nicht mehr möglich ist, da eine Koppelung der atomaren Zustände an das starke Laserfeld eintritt.

¹³Schon 1931, lange vor der Erfindung des Lasers, gelang es Göppert-Mayer zu zeigen, dass nach dem zweiten Term der störungstheoretischen Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung auch die gleichzeitige Absorption zweier Photonen durch ein Elektron möglich ist. Damit erweiterte sie Einsteins theoretische Beschreibung des Photoeffekts von 1905 und schuf die Grundlagen für die Erklärung heutiger Laser Ionisationsmechanismen.

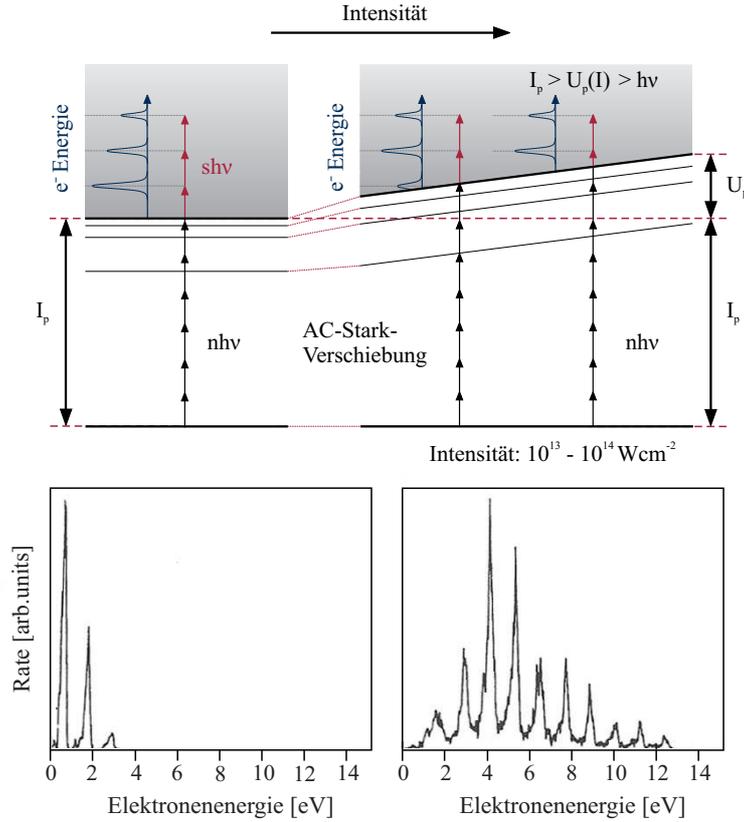


Abb. 2.12: Oben: Schematische Darstellung der Energie Level eines Atoms. Bei geringer Intensität ergeben sich die ATI Peaks, wenn zusätzlich zu den n Photonen zur Überwindung der Ionisationsschwelle I_p weitere s Photonen absorbiert werden (links). Durch die Erhöhung der Intensität werden die Energielevel im Atom verschoben, so dass die Ionisationsschwelle um die ponderomotive Energie U_p angehoben wird. Das führt dazu, dass der erste ATI Peak unterdrückt wird und bei weiterem Anstieg der Intensität die ATI Peaks zu kleineren Energien verschoben werden (links). **Unten:** Energiespektren der Elektronen mit ATI Peaks für Xenon bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für Intensitäten von $I = 2 \cdot 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ (links) und $I = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (rechts). Es ist deutlich zu erkennen wie der erste ATI Peak unterdrückt wird. Entnommen aus [22]

Above Threshold Ionisation

Eine besondere Form der MPI, ist die Above Threshold Ionisation (ATI), die gewissermaßen den Übergang von der störungstheoretischen zur klassischen Beschreibung markiert. Bei der ATI absorbiert ein Elektron mehr Photonen als die zur Ionisation minimal notwendige Anzahl n . Dieser Prozess kann nur stattfinden, wenn das Elektron noch unter dem Einfluß des Kernpotentials steht, so dass Impuls- und Drehimpulserhaltung erfüllt sind. Durch Anwendung der Störungstheorie ergibt sich für die Ionisationsrate Γ_{n+s}

$$\Gamma_{n+s} \propto I^{n+s}, \quad (2.49)$$

wobei s die Anzahl der nach Überwinden der Ionisationsschwelle zusätzlich absorbierten Photonen ist. Die Energie der Photoelektronen kann durch eine Erweiterung des Photoeffekts beschrieben werden

$$E_{kin} = (n + s)h\nu - I_p, \quad (2.50)$$

mit dem Ionisationspotential I_p . Demnach wäre ein diskretes Energiespektrum mit Maxima in Abständen der Photonenenergie $E = h\nu$ zu erwarten, wobei die Peaks höherer Ordnung nach Gleichung 2.49 stark abfallen müssten. Beobachtet wurden solche ATI-Spektren erstmals 1979 von Agostini *et al.* [10]. Es zeigte sich jedoch bald, dass mit zunehmend höheren Intensitäten die niederenergetischen ATI-Peaks immer stärker unterdrückt werden (*channel closing*) und die Maxima höherer Energien immer stärker ansteigen. Diese Effekte lassen sich durch die AC-Stark-Verschiebung (*AC-stark-shift*) erklären. Hervorgehoben durch das periodische Laserfeld werden die Energielevel im Atom verschoben, wobei die atomaren Grundzustände nicht so stark beeinflusst werden wie die schwach gebundenen Rydberg- und Kontinuumszustände. Dadurch kommt es zu einem effektiven Anstieg der Ionisationsschwelle, der sich durch das klassische Modell eines freien Elektrons im Laserfeld bestimmen lässt.

Getrieben durch das oszillierende Laserfeld führt ein freies Elektron neben einer Translationsbewegung (*drift motion*) auch eine Zitterbewegung (*quiver motion*) aus, deren zeitlich gemittelte Energie $U_p = \frac{1}{2}m_e \langle v_Q^2 \rangle$ als ponderomotive Energie bezeichnet wird für die gilt:

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} \quad \text{mit} \quad \langle v_Q^2 \rangle = \frac{e^2 E^2}{m_e^2 \omega^2} \langle \sin^2(\omega t) \rangle. \quad (2.51)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, m_e die Masse des Elektrons, E die lokale Feldstärke und ω die Frequenz des Laserfeldes. Mit der Beziehung $I = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 E^2$, wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante ist, ergibt sich

$$U_p [eV] = 9.33 \cdot I [10^{14} W cm^{-2}] \cdot \lambda^2 [\mu m^2]. \quad (2.52)$$

Die Kontinuumszustände erfahren eine Verschiebung ihres Energieniveaus, die genau U_p entspricht und auch die schwach gebundenen Rydbergzustände werden fast um die ponderomotive Energie verschoben während der stark gebundenen atomare Grundzustand unbeeinflusst bleibt. Durch diese ungleiche Verschiebung wird das Ionisationspotential um U_p erhöht und für die Energie des Elektrons ergibt sich

$$E_{kin} = (n + s)h\nu - (I_p + U_p). \quad (2.53)$$

Wenn die ponderomotive Energie größer ist als die Energie von $m = 1, 2, \dots$ Photonen $U_p(I) > mh\nu$, werden die ersten m ATI Peaks stark unterdrückt, verschwinden jedoch nicht komplett, aufgrund des großen Intensitätsbereichs innerhalb eines Laserpulses. Zusätzlich bewirkt die intensitätsabhängige Ionisationsschwelle $U_p(I)$, dass sich die Maxima im ATI Spektrum zu kleineren Energien verschieben, verglichen zu Gleichung 2.50. Allerdings gilt diese Beziehung 2.53 nur für kurze Pulse (< 10 ps) bei denen das Elektron kaum Energie im Laserfeld aufnehmen und das zusätzliche Ionisationspotential $U_p(I)$ nicht kompensieren kann.

In hochauflösenden Experimenten zeigte sich, dass die ATI Peaks auch eine Feinstruktur besitzen [59], die darauf zurückzuführen ist, dass durch die intensitätsabhängige Stark Verschiebung die Energieniveaus verschiedener Rydberg Zustände in Multiphoton Resonanzen gebracht werden. Durch diese sogenannten Freeman Resonanzen (*Freeman resonances*) wird die Ionisationswahrscheinlichkeit zeitweise erhöht.

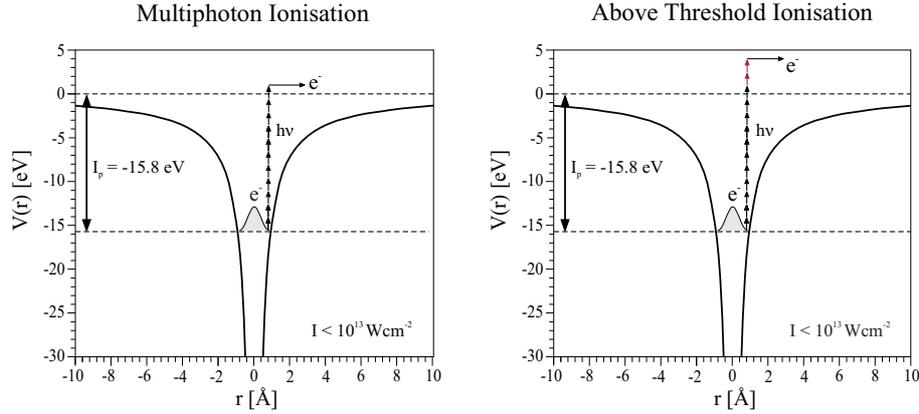


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der Multiphoton Ionisation (MPI) (**links**) und der Above Threshold Ionisation (ATI) (**rechts**) eines Argon Atoms.

2.3.2 Tunnelionisation

Für Intensitäten, bei denen sich die Feldstärke des Laserfeldes dem Coulomb Feld des gebundenen Elektrons ($I > 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$) annähert, verschwimmen die scharfen ATI-Peaks zu einem kontinuierlichen Photoelektronenspektrum. Offensichtlich ist eine störungstheoretische Beschreibung nicht mehr angemessen und nach dem Korrespondenz Prinzip [20] kann bei diesen hohen Photonendichten zu einer klassischen Beschreibung übergegangen werden. Da die Wellenlänge groß ist, verglichen zur Ausdehnung eines Atoms, kann angenommen werden, dass das Potential des Atoms von einem quasi-stationären Laserfeld überlagert wird. Dadurch wird die Potentialbarriere des Atoms herabgesenkt, so dass für ein gebundenes Elektron eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht die Barriere zu durchtunneln. Die Ionisationsraten im Intensitätsbereich der Tunnelionisation lassen sich gut mit der von Ammosov, Delone und Krainov entwickelten ADK Theorie beschreiben [8].

$$\Gamma \propto \exp\left(-\frac{(2I_p)^{3/2}}{3(I)^{1/2}}\right), \quad (2.54)$$

wobei I_p das Ionisationspotential ist. Die exponentielle Abhängigkeit der Intensität beschreibt die Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die Potentialbarriere und hat zur Konsequenz, da $I \propto E^2$ ist, dass die meisten Elektronen am Feldmaximum ionisiert werden. Die ADK Ionisationsraten sind unabhängig von der Frequenz des Lasers, wodurch der quasi-statische Charakter des Tunnelionisations Modells manifestiert wird.¹⁴ Bei höheren Intensitäten im Bereich der Over Barrier Ionisation verliert Gleichung 2.54 ihre Gültigkeit.

Eine klare Einschränkung der theoretischen Konzepte (MPI, TI etc.) auf bestimmte Intensitätsbereiche ist in der experimentellen Realität meist nicht möglich. So kann sich beispielsweise der Tunnelprozess auch auf Intensitätsbereiche erstrecken, in denen eine Ionisation durch Tunneln vollständig unterdrückt ist. Das zeigen jüngste Experimente in denen das Tunneln eines Elektrons mit anschließendem Einfang in einen hochangeregten Rydbergzustand beobachtet wurde [126]. In diesem Prozess ist, aufgrund der geringen

¹⁴Die MPI hingegen weist eine starke Abhängigkeit von der Laserfrequenz auf, wie die Freeman Resonanzen zeigen.

Intensität, der Driftimpuls des Elektrons nicht ausreichend groß, um nach dem Tunneln durch die Potentialbarriere des Kerns das Coulomb Feld des Kerns zu verlassen. Daher bleibt das Elektron im Coulomb Feld des Kerns in einem hochenergetischen Zustand „gefangen“ [112]. Die Voraussetzung für diesen Prozess ist jedoch, dass das Laserfeld bereits beträchtlich abgeschwächt ist, so dass der angeregte Zustand den Laserpuls ohne zu ionisieren überlebt. Auch der Einfang eines Elektrons ist möglich, wenn ein ionisiertes Elektron am abgeschwächten Pulsende zurück zu seinem Mutterion beschleunigt wird (siehe auch Recollision Prozess in Abschnitt 2.3.3). Die Driftenergie ist dann nicht mehr ausreichend, um dem Coulomb Potential des Kerns zu entkommen [49]. Da die kinetische Energie, die ein Elektron in zirkularer Polarisierung erhält, unabhängig von der Phase immer gleich groß und damit zu groß ist, um ein Elektron einzufangen, findet dieser Prozess, der als „Frustrated Tunnel Ionization“ bezeichnet wird, nur in linearer Polarisierung statt. Nachgewiesen werden konnte er erstmals in He und H₂ durch Messung der angeregten neutralen Atome bzw. Moleküle.

Over Barrier Ionisation

Mit zunehmender Feldstärke wird die Potentialbarriere so weit herabgesenkt, dass ihr Maximum der Grundzustandsenergie des gebundenen Elektrons entspricht und das elektronische Wellenpaket das Atom weitgehend ungehindert verlassen kann. Die kritische Intensität I_{OBI} , ab der diese sogenannte *Over Barrier Ionization* stattfindet, lässt sich klassisch aus der Superposition von Laserfeldpotential und Coulomb Potential berechnen. Für dieses gilt

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - eEr, \quad (2.55)$$

wobei Z die effektive Ladung und e die Elementarladung ist. Durch Bestimmung der zum Maximum der Potentialbarriere 2.55 zugehörigen potentiellen Energie und Gleichsetzen mit dem Ionisationspotential I_p ergibt sich

$$I_{OBI}[Wcm^{-2}] = \frac{c\pi^2\epsilon_0^3 I_p^4}{2Z^2 E^6} = 4 \cdot 10^9 \frac{(I_p[eV])^4}{Z^2} \quad (2.56)$$

Da das elektronische Wellenpaket auch an der unterdrückten Potentialbarriere noch reflektiert werden kann, ist die Ionisationswahrscheinlichkeit für OBI kleiner eins. Zudem steht die OBI aufgrund des zeitlichen Intensitätsprofils eines Laserpulses auch immer in Konkurrenz zur Tunnelionisation. Bei einem langen Laserpuls kann das bewirken, dass die Atome schon an der ansteigenden Flanke des Pulses vollständig ionisiert werden bevor die kritische Intensität I_{OBI} erreicht ist. Daher kann die OBI nur bei ausreichend kurzen Pulsen beobachtet werden [134].

Keldysh-Parameter

Die beschriebenen Modelle der Multiphoton- und der Tunnelionisation haben ihre Gültigkeit in unterschiedlichen Intensitätsbereichen. Mit dem sogenannten Keldysh Parameter γ lässt sich abschätzen, welcher Ionisationsmechanismus vorliegt [89]. Anschaulich wird durch diesen Parameter bestimmt, ob ein Elektron schnell genug aus der Potentialbarriere heraus tunneln kann, bevor das elektrische Feld des Lasers sein Vorzeichen wechselt. Die Tunnellänge l lässt sich mittels des Ionisationspotentials I_p und des elektrischen Feldes E

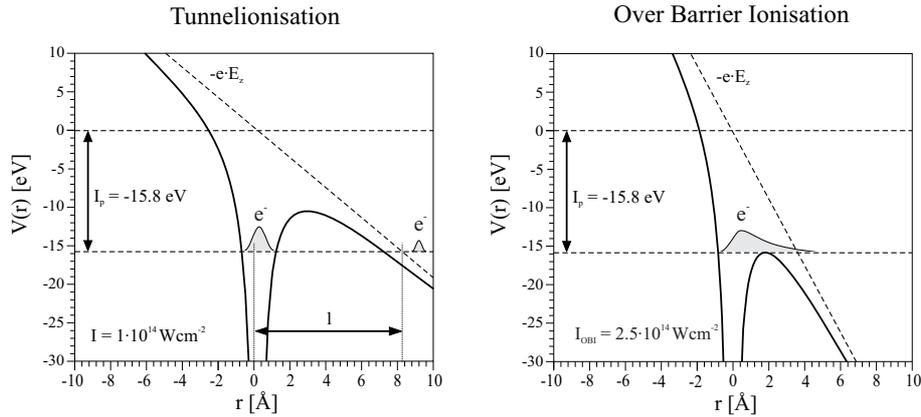


Abb. 2.14: Links: Schematische Darstellung der Tunnelionisation (TI) (**links**) und der Over Barrier Ionisation (OBI) (**rechts**) eines Argon Atoms.

abschätzen zu [72]

$$l = \frac{I_p}{eE} \quad (2.57)$$

Mit der Beziehung $E_{kin} = I_p$ ergibt sich für die Geschwindigkeit des Elektrons $v = \sqrt{2I_p/m_e}$ und folglich für die Tunnelzeit t

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\sqrt{m_e I_p}}{eE\sqrt{2}}. \quad (2.58)$$

Ein Elektron kann nur freigesetzt werden, wenn die Tunnelzeit t kleiner als ein halber Laserzyklus $T = 1/(2\omega)$ ist. Für den Keldysh-Parameter folgt somit

$$\gamma = \frac{t}{T} = \frac{\omega}{e} \sqrt{m_e \epsilon_0 c \frac{2I_p}{I}} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}, \quad (2.59)$$

wobei die Beziehung $I = \frac{1}{2}c\epsilon_0 E^2$ verwendet wurde. Aus dieser Gleichung 2.59 ergeben sich nun drei Fälle:

- $\gamma \ll 1$ Die Oszillationsperiode des Laserfeldes ist groß verglichen zur Tunnelzeit, so dass ein Elektron die Potentialbarriere durchtunneln kann. Das System lässt sich am besten durch die klassische Betrachtung der **Tunnelionisation** beschreiben.
- $\gamma \gg 1$ Die Tunnelzeit ist nun größer als die Oszillation des Lasers, so dass die störungstheoretische Beschreibung niedrigster Ordnung der **Multiphoton Ionisation** besser geeignet ist.
- $\gamma \approx 1$ Beide Beschreibungen sind adäquat, da der Übergang fließend verläuft.

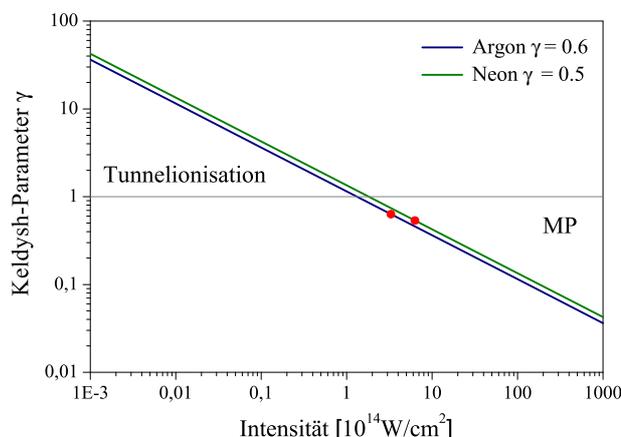


Abb. 2.15: Darstellung des Keldysh-Parameters in Abhängigkeit der Intensität I für Argon (blau) und Neon (grün) bei einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm. Die roten Punkte markieren den Keldysh-Parameter bei der gewählten Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ für Argon und $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ für Neon.

2.3.3 Doppelionisation

Wie schon bei der Einfachionisation so zeigt sich auch bei der Doppelionisation von Atomen in Laserfeldern eine Intensitätsabhängigkeit der Ionisationsmechanismen. Bemerkbar macht sich dies in der sprunghaft ansteigenden Doppelionisationsrate von Atomen bei niedrigen Intensitäten. Die Ursache dafür ist jedoch auf ein Phänomen zurückzuführen, welches bei der Einfachionisation keine Rolle spielt: die Korrelation zweier Elektronen.

Sequentielle Doppelionisation

Bei der sequentiellen Doppelionisation (SDI) gibt es keinerlei Korrelation zwischen den Elektronen, sie werden beide unabhängig voneinander ionisiert. Dabei sind die Ionisationsschritte je nach Intensität auf die oben beschriebenen Prozesse (MPI, ATI, TI, OBI) zurückzuführen und finden im Laserfeld zu unterschiedlichen Zeiten statt.¹⁵ In der Theorie wird dieser Prozess beschrieben als zwei Einfachionisationen, welche unterschiedliche Anfangsbedingungen aufweisen (unterschiedliche Bindungsenergien) und sich gegenseitig unbeeinflusst lassen [104]. Die SDI beschreibt sehr gut die Doppelionisationsraten bei sehr hohen Intensitäten weit oberhalb der Sättigungsintensität I_S [77]. Zu niedrigeren Intensitäten im Bereich der Tunnelionisation ist die Ionisationswahrscheinlichkeit jedoch um mehrere Größenordnungen höher als es für die sequentiellen Doppelionisation zu erwarten wäre.

Nicht-sequentielle Doppelionisation

Der Anstieg der Doppelionisationsrate im Bereich niedriger Intensitäten macht sich durch eine markante Änderung der Steigung, die sogenannte „Knie“ Struktur (*knee structure*) bemerkbar, wie sie in Abb. 2.16 dargestellt ist. Sie wurde durch Experimente an vielen Edelgasatomen bestätigt [54, 119, 177, 178]. Zur Erklärung dieser Struktur wurden Modelle diskutiert, denen eine korrelierte Elektronenbewegung zugrunde liegt, so dass die beiden Ionisationsschritte nicht als unabhängig betrachtet werden können und daher als

¹⁵Diese Beschreibung ist äquivalent zum TS2 (two-step-two) Prozess, der aus Ion-Atom oder Elektron-Atom Stoß Experimenten bekannt ist.

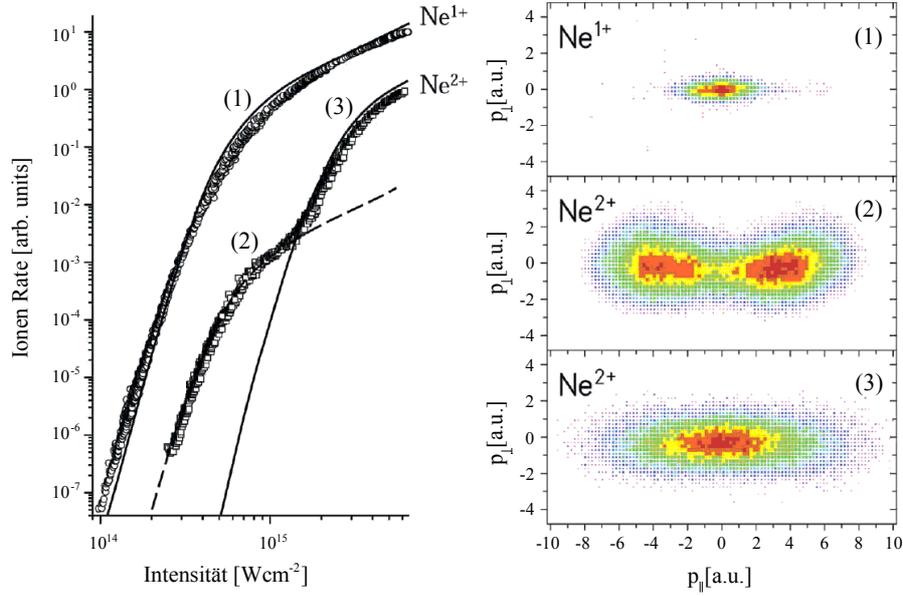


Abb. 2.16: Doppelionisation von Neon durch 800 nm, 25 fs Laserpulse. **Links:** Ionenrate der Einfach- und Doppelionisation als Funktion der Intensität aus [105]. Die durchgezogene Linie wurde mit einem Modell berechnet, das die Elektronen unabhängig voneinander betrachtet. Dieses Modell weicht an der Stelle der „Knie“ Struktur (2) um mehrere Größenordnungen von den gemessenen Werten ab. **Rechts:** Ionenimpulsverteilung zu den im linken Graph markierten Intensitäten. Auf der horizontalen Achse ist die Impulskomponente parallel zum elektrischen Feld aufgetragen und auf der vertikalen Achse die Impulskomponente senkrecht zum Feld dargestellt. Entnommen aus [119].

nicht-sequentielle Doppelionisation bezeichnet werden. Als mögliche Mechanismen wurden diskutiert [46]:

1. **Shake-Off und Shake-Up:** Wird ein Elektron sehr schnell ionisiert, so kann der Prozess im Rahmen der *sudden approximation* (*SA*) beschrieben werden. Das Gesamtpotential erfährt durch den plötzlichen Verlust der abschirmenden Ladung eine abrupte Änderung, was Auswirkungen auf die in der Schale verbliebenen Elektronen hat, die sich der ionischen Konfiguration nicht schnell genug anpassen können. Anteile ihrer Wellenfunktion bilden einen Überlapp mit Kontinuumszuständen und mit einiger Wahrscheinlichkeit wird ein Elektron vom Ion „abgeschüttelt“ (*Shake-Off*) [57, 130].

Shake-Off ist der dominierende Prozess bei der Doppelionisation durch hochenergetische Photonen im keV Bereich. Dabei wird im ersten Ionisationsschritt ein schnelles Photoelektron erzeugt, wodurch die Annahme einer schnellen Änderung des Potentials gerechtfertigt ist.¹⁶ Die Übertragung auf das niederenergetische Laserfeld ist jedoch schwierig, da das Elektron nach der Tunnelionisation vergleichsweise wenig Energie im Laserfeld aufnimmt.

Im Unterschied zum Shake-Off beschreibt Shake-Up einen Prozess, bei dem durch die Tunnelionisation eines Elektrons ein zweites Elektron in einen angeregten Zustand angehoben wird [92, 191]. Dies geschieht vor allem dann, wenn der Grundzustand

¹⁶Shake-Off spielt auch eine wichtige Rolle bei der Compton Streuung und beim Ion-Atom Stoß.

und der angeregte Zustand energetisch nahe beieinander liegen und somit der Überlapp der Wellenfunktion groß ist. Durch zusätzliche Photonenabsorption kann der angeregte Zustand auch weiter ionisiert werden.

Obwohl Shake-Off und Shake-Up um mehrere Größenordnungen unter den experimentellen Doppelsonisationsraten liegen [17], gibt es mittlerweile mehrere experimentelle Hinweise, dass zumindest Shake-Up in Laserfeldern existiert [24, 109]. Allerdings ist sein Beitrag zur Doppelsonisation sehr klein.

2. **Two-Step-One (TS1):** Wird ein Elektron durch Photonenabsorption ionisiert, so kann es beim Verlassen des Kernpotentials mit einem noch gebundenen Elektron kollidieren, welches durch den Energieübertrag des inelastischen Stoßes ebenfalls ins Kontinuum gelangt. Auch dieser Prozess stammt ursprünglich aus der Ein-Photonen Absorption, wo er dominiert wenn die Photonenenergien die Doppelsonisationsschwelle minimal überschreiten (etwa $h\nu < 100 \text{ eV} + I_p$).
3. **Recollision / Rescattering:** Das von Corkum [36] und Kulander [93] vorgeschlagene Recollision- oder auch Rescattering Modell¹⁷ erklärt die erhöhte Ionisationsrate mit einem semiklassischen Bild. Dabei läuft der Prozess in drei Schritten ab: Zunächst wird das Atom durch Tunneln eines Elektrons aus der Potentialbarriere einfachionisiert. Das freigesetzte Elektron wird dann durch das oszillierende Laserfeld vom Mutterion weg- und schließlich wieder zurückbeschleunigt. Bei der Rückkehr zum Ion kann das Elektron durch einen elastischen Stoß weiter beschleunigt werden oder durch inelastische Streuung ein weiteres Elektron anregen oder ionisieren.

Experimentelle Untersuchungen mit zirkularer Polarisation wiesen eine starke Unterdrückung der Doppelsonisation und ein Verschwinden der „Knie“ Struktur auf [44, 58]. Diese Polarisationsabhängigkeit stimmte nur mit den theoretischen Voraussagen des Recollision Prozess überein. Zahlreiche COLTRIMS Experimente lieferten schließlich ein noch viel detaillierteres und tieferes Verständnis des Recollision Modells, so dass es sich endgültig etablieren konnte [53, 54, 119, 179].

2.3.4 Simple Man's Model

Das „Simple Man's Modell“ beschreibt den Recollision Prozess mit einem einfachen semiklassischen Modell, das zahlreiche experimentelle Beobachtungen erklären kann. Zunächst wird durch die Tunnelionisation ein Elektron freigesetzt, dessen Geschwindigkeit \vec{v}_0 und Entfernung zum Ion \vec{r}_0 vernachlässigbar klein sind [36]. Die weitere Bewegung des Elektrons im Laserfeld lässt sich nun mit klassischer Mechanik berechnen. Dabei kann das Laserfeld $\vec{E}(t)$ bei den vorhandenen Feldstärken als Dipol approximiert werden. Für ein räumlich homogenes Vektorpotential $\vec{A}(t)$ gilt dann $\vec{E}(t) = -d\vec{A}(t)/dt$, so dass das magnetische Feld ($\vec{H}(t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(t)$) verschwindet und das Laserfeld beschrieben werden kann mit

$$\vec{E}(t) = E_0(t) \cdot \begin{pmatrix} \cos(\omega t + \varphi) \\ \vec{\epsilon} \cdot \sin(\omega t + \varphi) \end{pmatrix}. \quad (2.60)$$

Darin ist $E_0(t)$ die Pulseinhüllende, ω die Frequenz des Lasers, φ die absolute Phase (*carrier-envelope-offset*, *CEO*) und $\vec{\epsilon}$ die normierte Polarisation ($\vec{\epsilon} = \pm 1$ zirkulare, $\vec{\epsilon} = 0$ lineare Polarisation). Für die weitere Rechnung wird die absolute Phase $\varphi = 0$ gesetzt.

¹⁷Übersetzt bedeutet dies Rücksstoß oder auch Rückstreuung.

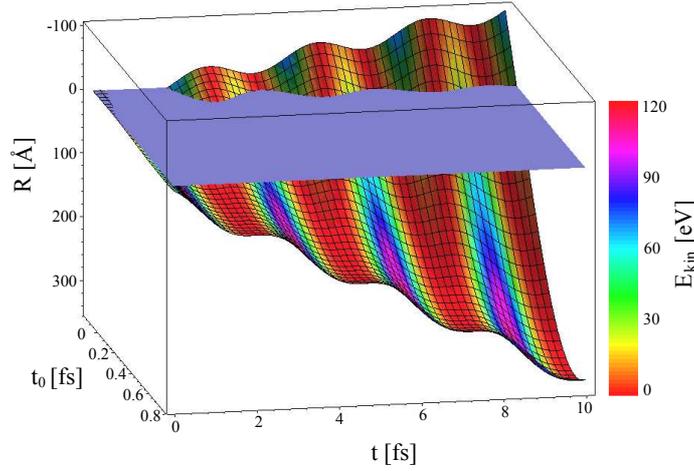


Abb. 2.17: Modell möglicher Elektronentrajektorien im Laserfeld nach Gleichung 2.64 mit den experimentellen Parametern von $2.5 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und $\lambda = 800 \text{ nm}$. Wird ein Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ ionisiert, so bestimmt die Phase des Laserfelds $\varphi = \omega t_0$ zum Zeitpunkt der Ionisation die zeitabhängige eindimensionale Entfernung vom Startpunkt $R = 0$. Während das Elektron für $t_0 = 0$ beliebig oft zum Mutterion zurückkehren kann (durch den Schnittpunkt mit der blauen Fläche verdeutlicht), bewegen sich Elektronen mit größeren Phasen vom Ion weg ohne jemals zurückzukommen. Die Farbskala beschreibt die kinetische Energie der Elektronen in eV.

Unter Vernachlässigung des Coulomb Feldes des Ions wirkt auf das Elektron eine Kraft $m_e \vec{a}(t) = -e \vec{E}(t)$, aus der sich die Geschwindigkeit des Elektrons durch Integration bestimmen lässt. Für die x-Komponente ergibt sich

$$v(t_0, t_1) = \underbrace{v_0}_0 - \underbrace{\frac{eE_0(t_1)}{m_e \omega} \cdot \sin(\omega t_1)}_{\text{quiver velocity}} + \underbrace{\frac{-eE_0(t_0)}{m_e \omega} \cdot \sin(\omega t_0)}_{\text{drift velocity}} + \frac{e}{m_e \omega} \int_{t_0}^{t_1} \underbrace{\dot{E}_0(t')}_0 \sin(\omega t') dt'. \quad (2.61)$$

Der erste Term der Gleichung ist die Anfangsgeschwindigkeit nach der Ionisation (die vernachlässigt werden kann), der zweite Term beschreibt die bereits erwähnte Zitterbewegung (*quiver velocity*) des Elektrons und der dritte Term die Drift Geschwindigkeit (*drift velocity*), die von der Phase des Elektrons zum Zeitpunkt der Ionisation $\varphi_0 = \omega t_0$ abhängt. Unter der Annahme, dass die Einhüllende des Lasers $E_0(t)$ innerhalb der Integrationsgrenzen konstant ist, lässt sich der Geschwindigkeitsvektor schreiben als

$$\vec{v}(t_0, t_1) = \frac{-eE_0}{m_e \omega} \cdot \left(\begin{array}{c} \sin(\omega t_1) - \sin(\omega t_0) \\ \vec{e} \cdot (-\cos(\omega t_1) + \cos(\omega t_0)) \end{array} \right). \quad (2.62)$$

Aus einer weiteren Integration ergibt sich der Ort des Elektrons zu

$$\vec{r}(t_1) = \vec{r}_0 + \frac{-eE_0}{m_e \omega^2} \cdot \left(\begin{array}{c} \cos(\omega t_0) - \cos(\omega t_1) + \omega \Delta t \sin(\omega t_0) \\ \vec{e} \cdot (\sin(\omega t_0) - \sin(\omega t_1) + \omega \Delta t \cos(\omega t_0)) \end{array} \right), \quad (2.63)$$

wobei $\Delta t = (t_1 - t_0)$ ist und für die Entfernung zum Ion $\vec{r}_0 = 0$ gilt. Für die Beschreibung des Recollision Prozess sind die Fälle interessant, in denen ein Elektron zu seinen Ausgangspunkt, dem Mutterion, zurückkehrt, so dass $\vec{r}(t) = 0$ wird. Da die beiden Komponenten

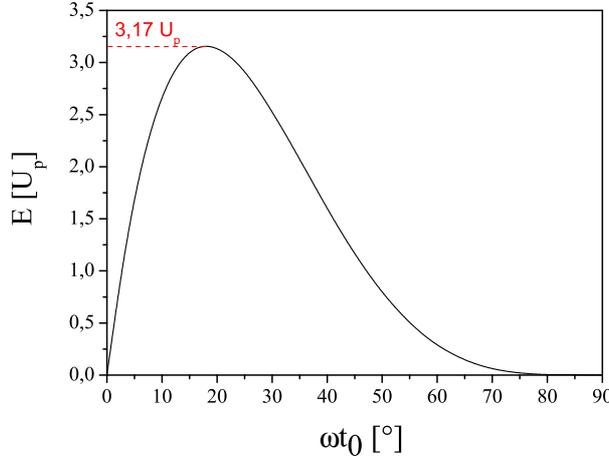


Abb. 2.18: Kinetische Energie eines Elektrons zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr zum Ion in Abhängigkeit von seiner Startphase $\varphi_0 = \omega t_0$. Die maximale Recollision Energie von $3.17 U_p$ erreicht ein Elektron bei einer Phase von etwa $\varphi_0 = 17^\circ$.

in Gleichung 2.63 linear unabhängig sind, ist dies nicht möglich, wenn das Laserfeld einen elliptischen Anteil $|\vec{\epsilon}| > 0$ besitzt. Dadurch erklärt sich die Polarisationsabhängigkeit des Recollision Prozesses und die weitere Betrachtung reduziert sich auf linear polarisiertes Licht.¹⁸ Folglich muss gelten

$$x(t_{Rec}) = \cos(\omega t_0) - \cos(\omega t_{Rec}) + (t_{Rec} - t_0) \cdot \sin(\omega t_0) \equiv 0. \quad (2.64)$$

Offensichtlich ist nach dieser Gleichung die Rückkehr des Elektrons zum Ion von der Phase $\varphi_0 = \omega t_0$ abhängig, zu der es ins Laserfeld getunnelt ist. Mit der numerischen Lösung dieser Gleichung lässt sich nun auch die kinetische Energie eines Elektrons $E_{kin} = 1/2 m_e v^2$ zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr bestimmen:

$$E_{kin} = \frac{e^2 E^2}{2 m_e \omega^2} (\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0))^2 = 2U_p (\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0))^2. \quad (2.65)$$

Dabei wurde die ponderomotive Energie U_p aus Gleichung 2.51 verwendet. In Abbildung 4.6 ist die kinetische Energie des Elektrons in Abhängigkeit von der Startphase dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass das Elektron bei einer Startphase von etwa 17° die maximale kinetische Recollisionsenergie von $3.17 U_p$ besitzt.

Im Folgenden lassen sich auf der Grundlage des „Simple Man’s Modell“ eine Vielzahl experimenteller Beobachtungen erklären.

Photoelektronen Spektrum

Im Photoelektronen Spektrum [102] ist schon bei einer Energie von $2 U_p$ ein Abfall der Rate über mehrere Größenordnungen zu beobachten. Das resultiert daraus, dass die elektronische Zitterbewegung verschwindet, wenn das Elektron das Feld verlässt und nur noch der Drift Impuls gemessen wird. Dieser ist von der Phase abhängig, zu der das Elektron ionisiert und wird nach Gleichung 2.61 maximal, wenn das Elektron am Nullpunkt des

¹⁸Aufgrund der transversalen Breite des elektronischen Wellenpackets wird Recollision allerdings auch in Experimenten mit leicht elliptischer Laserpolarisation beobachtet.

elektrischen Feldes, $t_0 = \frac{n\pi}{2\omega}$ mit $n=0, 1, 2, \dots$ freigesetzt wird. Damit ergibt sich für den maximalen Impuls und die maximale kinetische Energie

$$p_{\parallel, \max} = \frac{eE_0}{\omega} \sin(\omega t_0) = 2\sqrt{m_e U_p} \quad (2.66)$$

$$E_{kin, \max} = 2U_p. \quad (2.67)$$

Zu höheren Energien weist das Spektrum ein Plateau auf, das bei einer Energie von $10 U_p$ abbricht (*cutoff*). Diese hohen Energien erhalten Elektronen, die bei ihrer Rückkehr zum Ion elastisch zurück ins Laserfeld gestreut werden, wo sie zusätzlichen Drift Impuls aufnehmen. Dabei besteht wie in Abbildung 5.5 dargestellt nach Gleichung 2.64 zwischen der Startphase des Elektrons und seiner Rückkehr zum Ion eine feste zeitliche Beziehung. Ein Elektron, das bei einer Phase von 17° ionisiert, kehrt nahe dem Nulldurchgang des elektrischen Feldes, bei etwa 270° mit der maximalen kinetischen Energie von $3.17 U_p$ zum Mutterion zurück. Wird es dort unter 180° zurückgestreut, so kann es zusätzlichen Impuls p_{\max}^{Streu} aufnehmen. Da sich nicht die Energien, sondern die Impulse addieren, ergibt sich für die maximale Energie

$$p_{\parallel, \max}^{Streu} = (2 + 2.52) \sqrt{m_e U_p} \quad (2.68)$$

$$E_{kin, \max}^{Streu} = \left(\sqrt{2U_p} + \sqrt{3.17U_p} \right)^2 \approx 10 U_p. \quad (2.69)$$

Die Rückstreuwahrscheinlichkeit ist um viele Größenordnungen geringer als der inelastische Stoß, so dass die niederenergetischen Elektronen das Spektrum dominieren.

Recoil Impulsverteilung

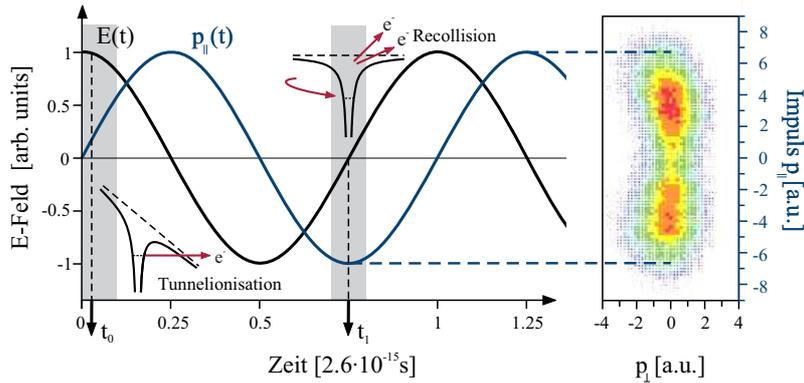


Abb. 2.19: Schematische Darstellung des Recollision Prozesses in Abhängigkeit des Laserfeldes. Wenn das erste Elektron nahe des Feldmaximums (schwarze Linie) tunnelionisiert (grauer Bereich), so kehrt es nach Gl. 2.64 nahe des Nulldurchgangs zurück (grauer Bereich). Die Impulskomponente p_{\parallel} (blaue Linie) ist zu dieser Phase maximal, so dass die Impulsverteilung der Ionen (rechts) eine deutliche Doppelpikstruktur aufweist.

Die Erklärungen des Photoelektronen Spektrums im vorangegangenen Abschnitt lassen sich nun teilweise auf die in Abbildung 2.16 dargestellten Recoil Impulsverteilungen (1–3) übertragen. Für ein einfach geladenes Ion zeigt die Impulsverteilung (1) ein scharfes

Maximum im Ursprung. Diese geringen Impulse resultieren aus der Tatsache, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit nach Gleichung 2.54 am Feldmaximum am größten ist. Elektronen, die zu diesen Phasen entstehen, nehmen laut Gleichung 2.66 kaum Impuls im Feld auf, den sie auf das Ion übertragen können.

Die Information über die Phase des Laserfeldes zum Zeitpunkt der Ionisation bleibt offensichtlich im Ionenimpuls erhalten.¹⁹ Das gilt gleichermaßen für den Impuls der doppelionisierten Ionen, für die sich in Analogie zur Einfachionisation

$$p_{\parallel}^{Ne^{2+}}(t_{\infty}) = \frac{e}{\omega} \int_{t_0}^{t_1} E_0(t) \cos(\omega t) dt + \frac{2e}{\omega} \int_{t_1}^{\infty} E_0(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.70)$$

ergibt. Der Ionenimpuls entspricht danach dem negativen Summenimpuls der beiden Elektronen, die zum Zeitpunkt t_0 und t_1 ionisiert werden. In dieser Gleichung 2.70 wird der Impulstransfer auf das Ion bei einem (e,2e) Stoßprozess vernachlässigt, so dass sie auch auf die sequentielle Doppelionisation anwendbar ist. Diese besitzt nach Abbildung 2.16 (3) eine Impulsverteilung um den Nullpunkt, da die Wahrscheinlichkeit für beide Ionisationsschritte am Feldmaximum am größten ist.

Im Intensitätsbereich der nicht-sequentielle Doppelionisation (2) weist die Impulsverteilung dagegen eine deutliche Doppelpack Struktur („*double-hump-structure*“) auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass die beiden Elektronen zu unterschiedlichen Phasen ionisiert werden, die durch die zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Ionisationen festgelegt sind. Dabei findet der Recollision Prozess nur bei Elektronen statt, die nahe des Feldmaximums ionisiert werden und bei ihrer Rückkehr zum Mutterion ausreichend Energie besitzen, um durch inelastischen Stoß ein zweites Elektron zu ionisieren. Elektronen, die dieser Bedingung genügen, kehren (nach Gl. 2.64) nahe des Nullpunkts des elektrischen Feldes zurück. Mit diesem klassische Ansatz konnte die Doppelpackstruktur von Neon gut wiedergegeben werden [53, 119].

Die Impulsverteilung für Argon [178] und Helium Ionen [177] parallel zum elektrischen Feld zeigt jedoch keine ausgeprägten Doppelpackmaxima, sondern lediglich einen breiten Peak. Das „Auffüllen“ des Minimums ließ sich mit einem zusätzlichen Prozess erklärt, bei dem das zurückkehrende Elektron das Mutterion anregt und in der Folgezeit ein zweites Elektron tunnelionisiert wird (*recollision excitation with subsequent field ionization, RESI*) [55]. Wie groß der Beitrag dieses Mechanismus ist, hängt davon ab, ob die kinetische Energie, die das Elektron in Laserfeld erhält, in einem großen Phasenbereich das Ionisationspotential des Atoms übersteigt²⁰. Zudem ist für Argon aufgrund der nicht vollständigen 3d Schale der Wirkungsquerschnitt für eine Anregung sehr groß verglichen mit Neon.

Elektronen Korrelationseffekte

Der eindeutigste Beleg für Recollision ist die Korrelation der Elektronen Impulse parallel zum elektrischen Feld, die daraus resultiert, dass die beiden Elektronen nach dem (e,2e) Stoßprozess den identischen Driftimpuls durch das Laserfeld erhalten. Dazu addiert sich ein (bisher vernachlässigter) Anfangsimpuls für beide Elektronen $\vec{p}_{\text{initial}}^{(1,2)}$, der von der

¹⁹Das Elektron überträgt diese Information nach dem Prinzip *actio = reactio* auf das Ion.

²⁰Dabei spielt natürlich auch die Intensität eine Rolle, bei der der Recollision Prozess für das entsprechende Atom dominiert.

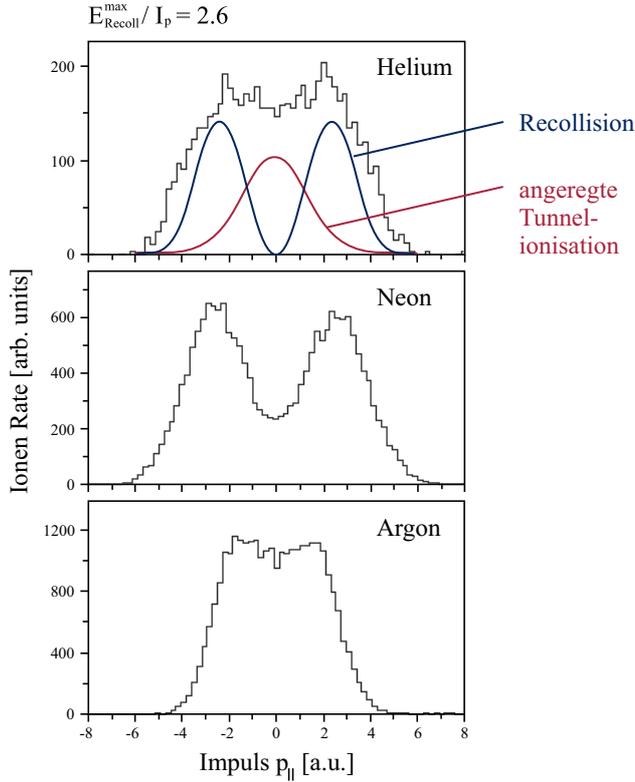


Abb. 2.20: Recoil Impulsverteilung $p_{||}$ für He^{2+} , Ne^{2+} und Ar^{2+} im Intensitätsbereich der nicht-sequentiellen Doppelionisation aus [120]. Dabei wurde die Intensität so gewählt, dass $E_{\text{Recoil}}^{\text{max}}/I_p = 2.6$ gilt. Die Impulsverteilungen der Helium und Argon Ionen zeigen keine so ausgeprägten Doppelmaxima, da das Minimum bei diesen Atomen vermehrt durch den Prozess der angeregten Tunnelionisation (RESI) „aufgefüllt“ wird.

überschüssigen Energie des zurückkehrenden Elektrons sowie den dynamischen Parametern des (e,2e) Prozess (Emissionswinkel, Energieaufteilung) abhängt.

Da das elektrische Feld ausschließlich auf die Impulskomponenten parallel zum Laserfeld $p_{||}^1$, $p_{||}^2$ wirkt, bleiben die senkrechten Impulskomponenten p_{\perp}^1 , p_{\perp}^2 vom Feld unbeeinflusst und reflektieren die (e,2e) Dynamik, wie z.B. Elektron-Elektron Abstoßung. Gleiches gilt für die Differenz der parallelen Impulskomponenten $p_{||}^- = p_{||}^1 - p_{||}^2$, in der sich die identischen Driftimpulse gegenseitig kompensieren [179]. Die Summe $p_{||}^+ = p_{||}^1 + p_{||}^2$ entspricht wiederum dem negativen Ionenimpuls entlang des Laserfeldes.

Wird nun die parallele Impulskomponente des ersten Elektrons gegen die des zweiten Elektrons dargestellt, so zeigen sich deutliche Merkmale der Elektronen Korrelation (siehe Abb. 2.21). Aufgrund der Impulserhaltung ergeben sich zu jeder gegebenen Startphase ωt_0 zwei kinematisch erlaubte Bereiche entlang der Diagonalen, auf der die Driftimpulse beider Elektronen gleich sind. Dabei ist der Radius dieser kreisförmigen Bereiche durch die überschüssige Energie beim (e,2e) Prozess bestimmt und ergibt sich zu $\sqrt{2 m_e E_{(e,2e)}}$. Durch die Superposition aller Kreise, die zu Phasen gehören, bei denen die Energie des zurückkehrenden Elektrons das Ionisationspotential des einfach geladenen Ions überschreitet, lässt sich der Bereich der (e,2e) Reaktion kinematisch einschränken [54].

Wie in Abbildung 2.21 zu erkennen ist, liegen viele Ereignisse außerhalb dieses erlaubten Bereichs, was auf das oben beschriebenen „Anregungs-Tunnel-Modell“ (RESI) zurückgeführt werden kann. Auch in diesem Prozess bestehen die beobachteten Elektronenimpulse aus Anfangs- und Driftimpuls. Allerdings starten die Elektronen nun zu unterschiedlichen Zeiten t_0 (Recollision) und t_1 (Tunnelionisation), so dass sie unterschiedliche Driftimpulse

erhalten. Das erste Elektron regt bei seiner Rückkehr das Mutterion an und nimmt dabei einen Startimpuls von $|\vec{p}_{initial}^1| = \sqrt{2m_e E_{(e,2e)}}$ auf, zu dem sich der Driftimpuls vektoriell addiert. Das zweite angeregte Elektron erhält bei der Tunnelionisation einen vernachlässigbar kleinen Startimpuls und sein Driftimpuls ist nach Gleichung 2.66 maximal $2\sqrt{m_e U_p}$ mit einem erwarteten Minimum bei Null. Damit lässt sich der kinematisch erlaubte Bereich auf eine rechteckige Fläche einschränken. Aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen sowie der unterschiedlichen Driftimpulse erscheint dieser Bereich vierfach im Spektrum.

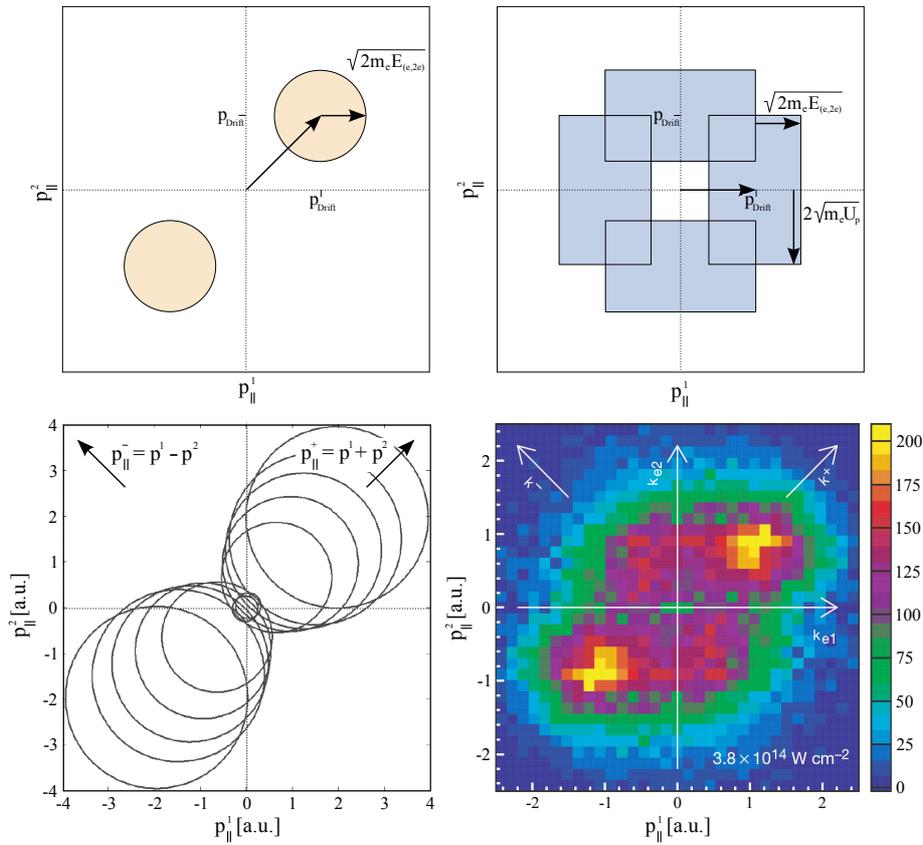


Abb. 2.21: Impuls Korrelationspektren der beiden emittierten Elektronen. Auf der x-Achse der Spektren ist die Impulskomponente des ersten Elektrons $p_{||}^1$ entlang der Laserpolarisation dargestellt. Die y-Achse zeigt dieselbe Impulskomponente für das zweite Elektron $p_{||}^2$. **Links oben:** Kinematisch erlaubte Bereiche der korrelierten Elektronenimpulse im Falle eines Recollision ($e,2e$) Prozesses nach [54]. **Rechts oben:** Kinematisch erlaubte Bereiche für eine Recollisionsanregung mit anschließender Tunnelionisation (RESI) nach [54]. **Links unten:** Die gleiche Darstellung wie links oben, wobei die klassisch erlaubten Bereiche für verschiedene Rückkehr-Energien des ersten Elektrons am Beispiel des Argons berechnet wurden aus [181]. Die Projektion der Korrelationsereignisse auf die Hauptdiagonale $p_{||}^+$ ergibt die bekannte Doppelpeakstruktur. **Rechts unten:** Experimentelle Ergebnisse für die Doppelionisation von Argon bei einer Intensität von $3.8 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ aus [179]. Die Daten zeigen eine Superposition der erlaubten Bereiche des Recollision Prozess und des „Anregungs-Tunnelmodell“ (RESI).

2.4 Moleküle in starken Laserfeldern

Da Dimere neben ihrem atomaren Charakter auch Eigenschaften von Molekülen aufweisen, wie in Abschnitt 2.1.5 bereits ausgeführt, ist es wichtig, auch die Effekte von Laserfeldern auf Moleküle zu diskutieren. Als Modell für die Beschreibung dient das Wasserstoffmolekül, da es aufgrund seiner Einfachheit theoretisch und experimentell am besten verstanden ist. Es zeigt sich, dass schon bei diesem diatomaren homonuklearen Molekül die Komplexität des Systems bedeutend zunimmt und sich eine Vielzahl neuartiger Phänomene ergeben. Nicht alle dieser Phänomene sind jedoch direkt auf das Dimer übertragbar, da ihre Beschreibung oftmals in engem Kontext zu der kovalenten Bindung der Atome verstanden werden muss.

2.4.1 Sequentielle Doppelionisation

Die Beschreibung der sequentiellen Doppelionisation lässt sich zwar direkt auf Moleküle übertragen, weist jedoch andere Merkmale auf als bei Atomen. Schon die Einschränkung des Intensitätsbereichs, in dem die SDI dominiert, ist nicht mehr über die Einfach- und Doppelionisationsraten zu bestimmen. Das liegt daran, dass zum einen die doppelionisierten Moleküle in einer Coulomb Explosion fragmentieren und zum anderen die einfachionisierten Moleküle oftmals dissoziieren bevor sie den Detektor erreichen. Dadurch werden die Ionisationsraten vermischt und Informationen über den Ionisationsmechanismus verschleiert.²¹ Um die sequentielle Doppelionisation dennoch identifizieren zu können, ist einmal mehr die Zeitabhängigkeit der Ionisationsschritte von Bedeutung. Für ein Coulomb explodiertes Molekül lässt sich diese Zeit zwischen den beiden Ionisationen aus der kinetischen Energie der beiden zusammengehörigen ionischen Fragmenten (*kinetic energy release, KER*) herauslesen. Das liegt daran, dass sich nach der ersten Ionisation der internukleare Abstand der Kerne entlang der entsprechenden Potentialkurven als Funktion der Zeit verändert. Dieser Kernabstand bestimmt maßgeblich die zum Zeitpunkt der zweiten Ionisation frei werdende kinetische Energie. Auch bei Molekülen dominiert die sequentielle Ionisation im Bereich hoher Intensitäten, wobei die zweite Ionisation mit zunehmender Intensität und abnehmender Pulslänge bei noch kleineren Kernabständen erfolgt und die Ionen damit noch höhere kinetische Energien erhalten.

Für Moleküle gibt es aber auch eine spezielle Art der sequentiellen Doppelionisation, die nur bei geringen Intensitäten und langen Pulsen auftritt. Dieser Prozess, der eng verknüpft ist mit der Kernbewegung wird auch als „dissoziative Doppelionisation“ bezeichnet.

Charge-Resonance-Enhanced Ionisation (CREI)

Bei Untersuchungen der Doppelionisation von Wasserstoffmolekülen fielen Protonen mit geringen kinetischen Energien und einer energetisch relativ breiten Verteilung (von 1–5 eV) auf, die nicht von einer Coulomb Explosion am internuklearen Gleichgewichtsabstand des H_2^+ Moleküls stammen konnten [45, 189]. Diese Beobachtungen konnten durch einen Prozess erklärt werden, bei dem das Molekül zunächst dissoziiert bis bei einem kritischen Abstand die Wahrscheinlichkeit für eine zweite Ionisation sehr groß wird und es schließlich fragmentiert. Die Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit resultiert aus zwei Effekten: Zum einen existieren mit dem Grundzustand $1\sigma_g$ und dem ersten angeregten Zustand $1\sigma_u$

²¹Komplexere Moleküle, die auch zweifach ionisiert gebunden bleiben können, zeigen die gleiche Intensitäts abhängige „Knie“-Struktur wie Atome [66]

des H_2^+ sogenannte ladungsresonante Zustände (*Charge-Resonant (CR) states*), die erstmals von Milliken diskutiert wurden [122]. Diese Zustände haben die Eigenschaft, dass sie im Falle einer Dissoziation mit zunehmenden internuklearen Abstand ihre Ladungsverteilungen angleichen und ihre Energien nahezu entarten. Quantenmechanisch bedeutet dies, dass ihr Dipolmatrixelement, welches ihre elektronische Übergangsamplitude beschreibt, im Falle zweier getrennter Atome (für $R \rightarrow \infty$) gegen $R/2$ divergiert [194, 192]. Hervorgehoben wird die Entartung durch die starke Kopplung an das elektromagnetische Feld.

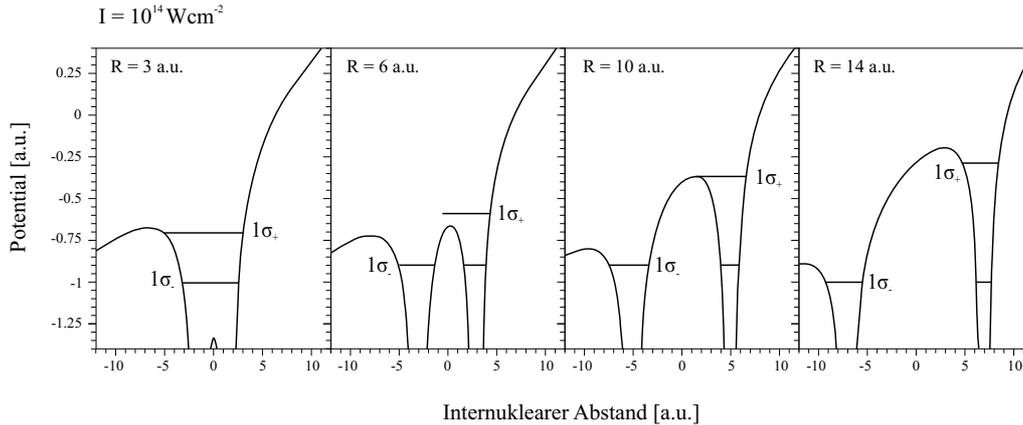


Abb. 2.22: Modell der Charge Resonance Enhanced Ionisation. Dargestellt ist das eindimensionale Potential von H_2^+ mit den beiden niederenergetischsten Levels $1\sigma_+$ und $1\sigma_-$, das von einem konstanten Feld mit Peakintensität 10^{14}Wcm^{-2} überlagert wird. Bei einem internuklearen Abstand von etwa 10 a.u. befindet sich das Elektron mit 50%iger Wahrscheinlichkeit im energetisch höheren Energielevel $1\sigma_+$, von wo es vermehrt ionisiert, da es nur die schmale innere Potentialbarriere überwinden muss. Zu niedrigeren Kernabständen bei 6 a.u. liegt die innere Potentialbarriere sogar unterhalb des Energieniveaus $1\sigma_+$, das allerdings weniger wahrscheinlich populierte wird. Zu noch kleineren internuklearen Abstände nähert sich die Ionisationswahrscheinlichkeit der des H-Atoms an.

Der zweite Aspekt lässt sich sehr anschaulich mit dem Tunnelmodell erklären, wenn das Potential aus zwei Protonen von einem konstanten elektrischen Feld überlagert wird. Abbildung 2.22 zeigt das eindimensionale Potential des Wasserstoffmoleküls H_2^+ für unterschiedliche internukleare Abstände mit den beiden energetisch niedrigsten Zuständen $1\sigma_+$ und $1\sigma_-$. Diese sind aufgrund des Stark-Effekts, verglichen zum feldfreien Molekül, verschoben. Im Falle sehr nahe beieinanderliegender Kerne kann das Elektron zwischen den beiden Atomen oszillieren. Dabei folgt es dem Laserfeld, so dass es abwechselnd an einem der beiden Kerne lokalisiert ist. Mit zunehmendem internuklearem Abstand steigt auch die Potentialbarriere zwischen den beiden Kernen, so dass eine freie Oszillation des Elektrons zwischen den beiden Atomen nicht mehr möglich ist. Da auch die Zeit des Tunnelns durch die Potentialbarriere größer ist als ein halber Laserzyklus, bleibt das Elektron an einem der Kerne lokalisiert. Die ladungsresonanten Zustände koppeln nun sehr stark (mit E_0R) mit dem Laserfeld, so dass die Energieniveaus der beiden Zustände durch die Stark Verschiebung periodisch gehoben und gesenkt werden. Dadurch kommt es zu einer nicht-adiabatischen Anregung²², so dass das obere Energielevel $1\sigma_+$ vermehrt populierte wird. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Zustände sind damit etwa gleich.

²²Nicht-adiabatische Anregung bedeutet, dass die Anregung schnell verläuft, verglichen mit der Tunnelzeit.

Befindet sich das Elektron im energetisch höheren Zustand, so kann es entweder das Molekül direkt verlassen, wenn die Potentialbarriere unterhalb der Elektronenenergie liegt (Abb. 2.22 für 6 a.u.) oder durch die Barriere tunneln. Für größere internukleare Abstände $R > 10$ a.u. steigt die Barriere zwischen den Kernen weiter an, so dass das Elektron im Potential gefangen ist. Die Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt mit zunehmender Breite der inneren Potentialbarriere und nähert sich der des Wasserstoffatoms an. Die Ionisationsraten in Abhängigkeit des Kernabstandes wurden mit unterschiedlichen Modellen bestimmt, z.B. durch Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit festen Kernen [28, 192, 193] und mit vollständiger Elektronen-Kern Dynamik [29, 30].

Für die Ionisationsraten von H_2^+ bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Intensität von 10^{14} Wcm^{-2} sagen die Berechnungen zwei Maxima bei internuklearen Abständen von 7 und 10 a.u. voraus [194]. Das Maximum bei 10 a.u. resultiert aus den oben beschriebenen Effekten. Zu kleineren Abständen ist die Besetzung des oberen Zustands jedoch zunächst geringer als die des unteren, da die Koppelungstärke von R abhängig ist. Dadurch vermindern sich zunächst auch die Ionisationsraten, obwohl das Energieniveau oberhalb der inneren Potentialbarriere liegt. Das Maximum bei 7 a.u. muss folglich einem anderen Aspekt zugeschrieben werden, der als Laser induzierte Elektronen-Lokalisierung durch Unterdrückung des Tunnelns bezeichnet wird. Dabei wird durch das oszillierende Feld die Elektronenverteilung in den beiden Potentialmulden assymmetrisch, was zu einer erhöhten Ionisationsrate bei 7 a.u. führt.

Experimentell konnte lediglich die Erhöhung der Ionisationsraten im Bereich der internuklearen Abstände gemessen werden, die beiden Maxima ließen sich allerdings aufgrund der räumlichen Intensitätsverteilung im Fokus nicht klar auflösen [7, 50, 61]. Auch bei komplexeren Molekülen wie CO_2 wurde die Charge-Resonance-Enhanced Ionisation bereits beobachtet [74]. Theoretische Berechnungen sagen den Prozess auch für kleine Edelgascluster voraus [147, 171].

Neben den beschriebenen kritischen internuklearen Abständen, weist der CREI Prozess noch ein weiteres charakteristisches Merkmal auf, das bei der theoretischen Beschreibung bereits vorausgesetzt wurde. Nur wenn das Laserfeld entlang der molekularen Achse wirkt, wird dem zweiten Elektron die Ionisation erleichtert. Wenn die internukleare Achse hingegen senkrecht zur Polarisierung steht, wie es in Abb. 2.23 rechts dargestellt ist, so wird durch das Herabsenken der inneren Potentialbarriere zwar die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an beiden Kernen ermöglicht, das Verlassen des Elektrons wird jedoch nicht erleichtert und ist für beide Potentialmulden gleich wahrscheinlich. Folglich zeigt sich auch in den Experimenten eine starke Winkelabhängigkeit des Prozesses [33, 145]. Theoretische Berechnungen sagen sogar voraus, dass CREI nur in Molekülen existiert, deren höchst besetzte Orbitale (HOMO) entlang der Molekülachse konzentriert sind [103].

2.4.2 Nicht-sequentielle Doppelionisation

Auch die Beschreibung der nicht-sequentiellen Doppelionisation durch Recollision lässt sich auf Moleküle übertragen. Allerdings erwies sich die Identifikation dieses Ionisationskanals für Moleküle aus mehreren Gründen als schwierig. Zum einen ist die Wahrscheinlichkeit des Recollision Prozesses, verglichen zur Charged-Resonance-Enhanced Ionisation im Intensitätsbereich von 10^{14} Wcm^{-2} deutlich geringer, so dass die nicht-sequentielle Doppelionisation leicht im Untergrund verschwindet. Erst Koinzidenzmessungen mit COLTRIMS ermöglichten jedoch eine klare Separation der beiden Prozesse. Zum anderen zeigte sich bei der Messung der hochenergetischen Protonen des Recollision [155], dass sie auch bei gerin-

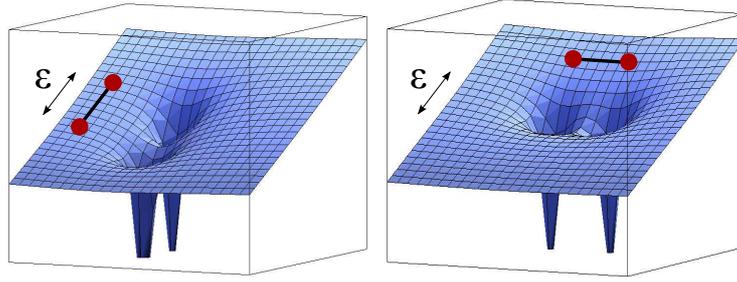


Abb. 2.23: Darstellung eines zweidimensionalen Modells zweier Coulomb Potentiale im elektrischen Feld. **Links:** Ist die Molekülachse entlang der Polarisation ausgerichtet, wird dem zweiten Elektron das Verlassen des oberen Potentials erleichtert und es kommt zur Charge-Resonance-Enhanced Ionisation. **Rechts:** Steht die internukleare Achse senkrecht zur Polarisation, so senkt das zweite Potential die innere Barriere, aber die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des gemeinsamen Potentials wird nicht erhöht.

ger Intensität existierten, selbst wenn die maximale Energie des zurückkehrenden Elektrons ($3.17 U_p$) nicht mehr für eine Ionisation durch inelastischen ($e,2e$) Stoß ausreichte. Durch spätere Experimente [2] konnte dieser Widerspruch mit dem schon von Atomen bekannten RESI-Modell erklärt werden. Dabei regt das zurückkehrende Elektron das H_2^+ Molekül an, wodurch das zweite Elektron innerhalb eines Viertel Laserzyklus tunnelionisiert.

Im KER-Spektrum des Recollision zeigte sich eine Feinstruktur mit mehreren Maxima, die den festen Rückkehrzeiten des Elektrons zum Mutterion zugordnet werden konnten (1., 3., 5. Rückkehr des Elektrons) und damit das Auseinanderlaufen der beiden Protonen vor der Doppelionisation widerspiegelt [2, 124, 165]. Diese Feinstruktur verschwindet, wenn die Elektronenenergie bei sehr niedrigen Intensitäten geringer ist als die Anregungsenergie des Molekülions am Gleichgewichtszustand wie bei Staudte *et al.* [155]. Eine Ionisation ist dann nur noch möglich, wenn die Kernwellenpakete sehr weit auseinanderlaufen, so dass die Elektronenenergie die Anregungsenergie übersteigt [4]. Ein Elektron kann dann bei seiner dritten Rückkehr zum Molekülion ein zweites Elektron durch inelastischen Stoß anregen und das Molekül ionisieren.

Gestützt wurde diese Interpretation durch theoretische Berechnungen [165] und durch die experimentelle Beobachtung, dass die Impulssumme der korrelierten Protonen entlang der Polarisationsrichtung keine Doppelpackstruktur aufweist wie es beim Recollision Prozess bei Atomen typisch ist [138]. Zu höheren Intensitäten bei etwa 10^{15} Wcm^{-2} , wenn das Elektron sehr hohe Energien im Feld aufnimmt, ist auch mit direkter Doppelionisation durch Recollision zu rechnen.

Bei der nicht-sequentiellen Ionisation wird eine isotrope Verteilung der Protonen gemessen, was daraus resultiert, dass beide Ionisationsschritte des Recollision unabhängig sind von der Ausrichtung des Moleküls im Laserfeld. Bei der Tunnelionisation des ersten Elektrons ist dies damit zu erklären, dass der Grundzustand des neutralen H_2 nahezu kugelsymmetrisch ist. Und auch die zweite Ionisation, die bereits nach wenigen hundert Attosekunden erfolgt, wenn das Elektron zum ersten Mal zum Mutterion zurückkehrt, lässt dem Molekülion keine Zeit sich im Laserfeld auszurichten. Kompliziertere Moleküle, deren höchst besetzte Orbitale (*highest occupied molecular orbital*, *HOMO*) nicht kugelsymmetrisch sind, wie beispielsweise N_2 und O_2 , weisen eine starke Winkelabhängigkeit der Tunnelionisation auf [5].

2.5 Vorausgegangene Experimente

Die Untersuchungen von Dimeren und größeren Clustern sind in den letzten Jahren stärker in den Fokus gerückt, da diese Systeme aufgrund ihrer einmaligen Eigenschaften (siehe Abschnitt 2.1.5), auch einen ganz neuartigen Ionisationsmechanismus aufweisen. Dabei handelt es sich um einen Relaxationsprozess, der zumeist im Anschluß an eine Inner-schalenanregung erfolgt. Der erste Schritt dieses Abregungsprozesses ist sehr häufig die Ionisation einer inneren Schale, wie sie beispielsweise durch hochenergetische Röntgenstrahlung erfolgen kann. Dadurch wird das Molekül in einem energetisch hoch angeregten Zustand versetzt.

Für ein kovalent gebundenes Molekül oder auch ein Atom gibt es in einem solchen Zustand zwei konkurrierende Abregungsprozesse. In beiden wird zunächst die Gesamtenergie des Systems gesenkt indem die Vakanz der inneren Schale durch ein Elektron aus einer höheren Schale „aufgefüllt“ wird. Die dabei freiwerdende Energie wird dann entweder durch elektronische Wechselwirkung auf ein Valenzelektron übertragen, welches dann das Atom/Molekül verlässt (Augerzerfall) oder durch die Emission eines Photons entsprechender Energie (Röntgenstrahlung) abgegeben (Fluoreszenz).²³ Beide Prozesse sind auch auf das Van-der-Waals gebundene Molekül übertragbar.²⁴ Oftmals ist jedoch ein Augerzerfall energetisch verboten und es kommt, anstelle des strahlenden Zerfalls, zu einem von Cederbaum *et al.* vorausgesagten neuartigen Zerfallsprozess, dem sogenannten Interatomic (oder auch Intermolecular) Coulombic Decay (ICD) [27].

2.5.1 Interatomic Coulombic Decay

Auch beim Interatomic Coulombic Decay wird zunächst die Vakanz in der inneren Schale durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird dann über ein virtuelles Photon auf das benachbarte Atom übertragen, wodurch an diesem Atom ein Valenzelektron emittiert wird. Dieser elektronische Relaxationsprozess, der ähnlich wie der Augerzerfall eine Lebensdauer von wenigen Femtosekunden aufweist [94, 143], findet ausschließlich in schwach gebundenen Systemen wie Van-der-Waals Clustern oder Molekülen mit Wasserstoffbrückenbindungen statt. Wie bereits in Abschnitt 2.1.5 erwähnt, liegt die Ursache dieses Prozesses in der Eigenart der Ionisationsenergien dieser Bindungen. Da die Ionisationsschwellen nahezu denen eines isolierten Atoms entsprechen, wenn die Ladung an einem Atom lokalisiert ist, reicht die Energie für einen Augerzerfall, d.h. für eine Doppelionisation des Atoms nicht aus, falls eine innere Valenzschale angeregt wird. Die Ionisationsenergie am benachbarten Atom ist jedoch aufgrund der vollständig abgeschirmten Kernladung um einige eV geringer, so dass hier eine Ionisation möglich ist. Die Korrelationsdiagramme in Abbildung 2.7 und 2.8 zeigen, dass durch die Verteilung der Ladungen auf zwei Atome die Gesamtenergie des Systems stärker gesenkt wird, als es durch die Doppelionisation eines Atoms beim Augerzerfall möglich wäre. Die Besonderheit des ICD liegt also darin, dass die Energie durch ein virtuelles Photon

²³Der Augerzerfall, der 1925 von Pierre Auger entdeckt wurde [12], dominiert bei leichten Atomen $Z < 30$ und besitzt eine Lebensdauer von einigen Femto- bis hin zu Attosekunden [158], während der strahlende Zerfall bei schweren Atomen $Z > 60$ mit 90%iger Wahrscheinlichkeit auftritt[41] und eine deutlich längere Lebensdauer aufweist.

²⁴Da sich die Abregungsvorgänge auf ein Atom des Dimers beschränken und die Ionisationsenergien der im Dimer gebundenen Atome sich kaum von isolierten Atomen unterscheiden, lassen sich die Annahmen für das Atom sogar ganz direkt auf das Dimer übertragen.

über eine sehr weite Distanz (3.1 Å für Neon) zwischen den beiden Atomen transferiert wird. Anders als beim Augerzerfall ist ein Überlapp der Orbitale bei diesem Prozess nicht nötig.

Experimentell konnte der ICD-Prozess erstmals an Neon-Clustern [80, 115] nachgewiesen werden. Mittlerweile belegen zahlreiche Experimente seine Existenz auch in anderen Clustern wie Helium [68], Argon [121], Xenon und Krypton [101] und sogar Wasser-Clustern [82]. Eine detaillierte theoretische Beschreibung des ICD findet sich in [142], sowie in zahlreichen weiteren Arbeiten [118, 140, 141] und Referenzen darin.

Für die folgenden Betrachtungen soll nun der IC-Zerfall an einem 2s photoionisierten Neon-Dimer untersucht werden, wie er in [80] gemessen wurde. Da der ICD-Prozess auf der Coulomb Wechselwirkung der Elektronen beruht, lässt sich nach [81, 141] die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand $\text{Ne}^{1+}(2s^{-1})/\text{Ne}$ zum Endzustand $\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})/\text{Ne}^{1+}(2p^{-1})$ durch die Differenz zweier Elektron-Elektron-Coulomb-Matrixelemente

$|\mathbf{V}_{L2s,R2p,L2s,k} - \mathbf{V}_{L2s,R2p,k,L2s}|^2$ ausdrücken.

$$V_{L2s,R2p,L2s,k} = \int \int \phi_{L2p}^*(\vec{r}_1) \phi_{L2s}(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{R2p}^*(\vec{r}_2) \phi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.71)$$

$$V_{L2s,R2p,k,L2s} = \int \int \phi_{L2p}^*(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{R2p}^*(\vec{r}_2) \phi_{L2s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.72)$$

Darin beschreibt ϕ die jeweils am Prozess beteiligten Orbitale 2s bzw. 2p und k steht für ein freies Elektron im Kontinuum mit Wellenvektor k. Die Indizes L bzw. R markieren die beiden Atome und stehen für „links“ bzw. „rechts“.

Diese beiden Matrixelemente aus Gleichung 2.71 und 2.72, werden auch als „direkter“ Term bzw. „Austauschterm“ bezeichnet und beschreiben unterschiedliche ICD-Prozesse. Der erste „direkte“ Anteil beschreibt den IC-Zerfall durch Austausch eines virtuellen Photons, wie er oben bereits erwähnt wurde, während der „Austauschterm“ einen Relaxationsprozess durch Austausch eines Elektrons repräsentiert. Wie in Abbildung 2.24 dargestellt, wird bei diesem Zerfall die Vakanz im 2s Orbital durch ein Elektron des benachbarten (neutralen) Atoms „aufgefüllt“. Die dabei freiwerdende Energie bewirkt dann die Emission eines Elektrons aus dem ursprünglich ionisierten Atom. Auch dieser IC-Zerfall wurde bereits an Argon-Dimeren [139] und Trimeren [110], sowie an Neon-Dimeren [95] gemessen.

Der Elektronentransfer kann jedoch nur stattfinden, wenn die entsprechenden Orbitale der beiden Atome überlappen. Für den Gleichgewichtsabstand des Neon-Dimers sind die 2s und 2p Orbitale sehr stark am jeweiligen Atom lokalisiert, so dass der Überlapp vernachlässigbar gering ist. Der „Austauschterm“ trägt am Gleichgewichtsabstand des Dimers also kaum zum IC-Zerfall bei. Die Wahrscheinlichkeit Γ für diesen Prozess nimmt jedoch mit kleiner werdendem internuklearen Abstand exponentiell zu, da $\Gamma \propto e^{-aR}$ gilt. Der „direkte“ Mechanismus hingegen, findet auch bei großen internuklearen Abständen statt, da hier ein Überlapp der Orbitale nicht erforderlich ist [141, 190]. Für diesen IC-Zerfall ergibt sich eine $1/R^6$ Abhängigkeit, die nach Gleichung 2.4 gerade der Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Dipole entspricht [13]. Das hat zur Folge, dass die beiden Prozesse bei unterschiedlichen Abständen stattfinden und somit nach Abschnitt 2.1.2 durch die kinetische Energie ihrer Fragmente separiert werden können [81]. Aber auch hinsichtlich der Parität des Anfangs- und Endzustands weisen die beiden Prozesse einen Unterschied auf.

Während sich beim „direkten“ Zerfall die Parität des Zustandes ändern muss, da durch das virtuelle Photon Drehimpuls ($\Delta L = 1$) übertragen wird, ist eine Paritätsänderung beim Elektronentransfer nicht erforderlich [81].

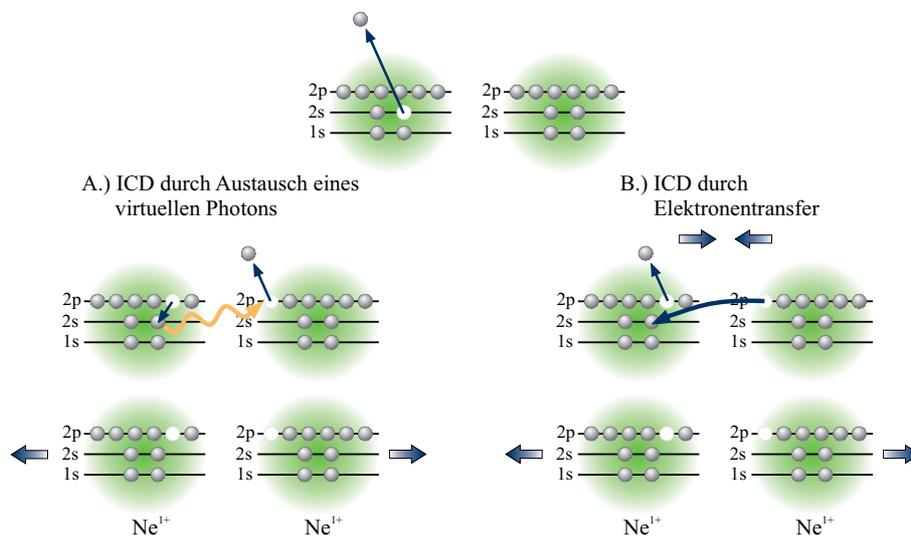
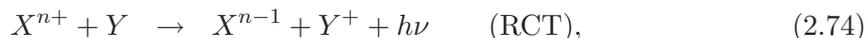
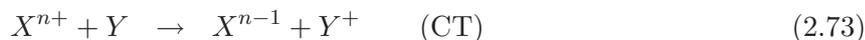


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der beiden ICD-Prozesse nach [79]. Nach der 2s Photoionisation des Neon-Dimers kann die überschüssige Energie entweder durch Austausch eines virtuellen Photons auf das Nachbaratom übertragen werden (links) oder es findet ein Elektronenaustausch zwischen den benachbarten Atomen statt (rechts). Im Falle des IC-Zerfalls durch Elektronenaustausch ist ein Überlapp der Orbitale erforderlich, so dass dieser Prozess bevorzugt bei kleineren internuklearen Abständen stattfindet.

Elektronentransfer

Der im IC-Zerfall stattfindende Elektronentransfer (*charge transfer*) lässt sich in Analogie zu dem aus Ion-Atom Stößen schon sehr lange bekanntem Ladungsaustausch beschreiben. Dabei werden zwei Fälle unterschieden: Der strahlungslose Charge Transfer (CT) und der Radiative Charge Transfer (RCT), die auch im ICD-Prozess stattfinden. Für ein Ion X und ein neutrales Atom Y gilt



wobei n den Ladungszustand beschreibt. Ein strahlungsloser Charge Transfer (Gleichung 2.73) findet statt, wenn sich die Potentialkurven $X^+ + Y$ und $X + Y^+$, die den Anfangs- und Endzustand des Quasimoleküls (für $n = 1$) beschreiben, kreuzen.²⁵ An den Punkten dieser adiabatischen bzw. vermiedenen Kreuzung kommt es aufgrund der Koppelung der Atome zum Ladungsaustausch. Der strahlende Elektronentransfer (RCT) (Gleichung 2.74) kann hingegen stattfinden, wenn sich die Potentialkurven der Quasimoleküle im Bereich energetisch möglicher internuklearer Abstände nicht kreuzen, aber die Auswahlregeln einen Übergang erlauben [85]. Da die Zerfallsdauer des strahlenden Elektronenaustausch jedoch

²⁵Bei niederenergetischen Stößen nähern sich die am Stoß beteiligten Atome so sehr an, dass ihre Orbitale überlappen und sie im Bereich kleiner internuklearer Abstände näherungsweise als Quasimoleküle beschrieben werden können [52]. Somit lassen sich für das Stoßsystem auch Potentialkurven berechnen.

deutlich größer ist als die Dauer des Stoßprozesses und ein ungebundenes Quasimolekül längst dissoziiert wäre, bevor der Prozess stattfinden kann, gibt es noch eine dritte Bedingung. Das Quasimolekül muss sich in einem gebundenen Anfangszustand $X^+ + Y$ befinden, in den es durch den Stoß mit einem dritten Teilchen (welches Energie aufnimmt) gelangt. In Ionenstoßexperimenten zeigte sich, dass der Wirkungsquerschnitt beider Prozesse, der vom Abstand und der Geschwindigkeit des Projektilions abhängig ist, bei langsameren Ionen zunimmt [31]. Sobald sich die Potentialkurven kreuzen und die Ionen langsam genug sind, ist der CT gegenüber dem RCT der deutlich dominierende Zerfallsprozess.

Ein Van-der-Waals gebundenes Dimer, welches in einem einseitig mehrfach geladenen Anfangszustand ausschließlich mit Vakanzen in der äußeren Schale vorliegt, erfüllt gerade die Voraussetzungen eines RCT. Es befindet sich in einem gebundenen Zustand, dessen internuklearer Abstand R noch kleiner ist als der Gleichgewichtsabstand des Grundzustands R_0 , so dass sich auch die Orbitale teilweise überlappen können. Zudem ist ein elektronischer Zerfall am ionisierten Atom nicht möglich, so dass der energetisch günstigere beidseitig ionisierte Zustand nur durch einen Elektronentransfer erreicht werden kann. Aufgrund des nur schwach attraktiven Potentials (ca. $100 \text{ meV}/\text{\AA}$) ist auch die Annäherung der Atome im Dimer sehr langsam, was die Wahrscheinlichkeit für den Elektronentransfer erhöht. Da sich die Potentialkurven nicht kreuzen, wie es im Falle von Argon für den Anfangszustand $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})/\text{Ar}$ und den Endzustand $\text{Ar}^+(3p^{-1})/\text{Ar}^+(3p^{-1})$ in Abbildung 2.8 zu erkennen ist, muss es sich aus Gründen der Energieerhaltung um einen strahlenden Elektronentransfer (RCT) handeln. Bei Untersuchungen von Ion-Atom Stößen zeigte sich jedoch, dass anstelle des RCT auch der schnelle strahlungslose CT stattfinden kann, wenn das Ion des Endzustands in einem elektronisch angeregten Zustand verbleibt. Voraussetzung dafür ist, dass sogenannte Satellitenzustände $X^{(n-1)+*} + Y^+$ existieren, die mit dem Anfangszustand $X^{n+} + Y$ energetisch überlappen [84].

Der RCT und der CT wurden erstmals in Argon-Dimeren nachgewiesen [139, 167]. Dazu untersuchten Saito *et al.* die Zerfallsmechanismen nach der 2p Einfachionisation ($\text{Ar}^+(2p^{-1})/\text{Ar}$) in den symmetrischen Ladungsaufbruch $\text{Ar}^+(3p^{-1})/\text{Ar}^+(3p^{-1})$. Auf die Einfachionisation folgt zunächst immer ein atomarer Augerzerfall, der zwei unterschiedliche Zustände populiert. In den meisten Fällen führt dieser zu der einseitig doppelionisierten $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})/\text{Ar}$ Konfiguration, die nur über den RCT in den beidseitig geladenen Endzustand zerfallen kann, da kein Zustand den für den RCT relevanten Ausgangszustand kreuzt. Alternativ wird durch den Augerzerfall aber auch der $\text{Ar}^{2+}(3s^{-1}3p^{-1})/\text{Ar}$ Zustand besetzt, der mit repulsiven Satellitenzustände $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2} \text{ nl})/\text{Ar}^+(3p^{-1})$ diabatisch kreuzt [157]. Aufgrund dieser Koppelung der Potentialkurven kommt es bei diesem Zerfallskanal zum strahlungslosen CT. Für diesen Zerfallskanal ist der CT der dominierende Prozess, allerdings ist sein Beitrag im Vergleich zum ersten Aufbruch vernachlässigbar gering.

Eine genaue Analyse der Zerfallsmechanismen wurde in dieser experimentellen Arbeit durch den in Koinzidenz mit den Augerelektronen gemessenem KER beider Ionen möglich [139]. Da dieser KER (nach Abschnitt 2.1.2) den internuklearen Abstand des einseitig geladenen Zustands zum Zeitpunkt der Ionisation widerspiegelt, konnte mit Hilfe der von Stoychev *et al.* berechneten Potentialkurven [157] der RCT als der dominierende Prozess identifiziert werden.

Auch bei den Untersuchungen von Neon-Dimeren nach 1s Einfachionisation zeigte sich, dass für den symmetrischen Aufbruchskanal $\text{Ne}^+(2p^{-1})/\text{Ne}^+(2p^{-1})$ der RCT die anderen Prozesse deutlich überwiegt [95].

Bei den bisherigen Untersuchungen des ICD wurden ausschließlich hochenergetische

Synchrotronstrahlung zur Ionisation der Dimere und Cluster verwendet. Das liegt vor allem daran, dass durch geeignete Wahl der Photonenenergien die inneren Schalen der Atome sehr effektiv ionisiert werden können und sich das System auf diese Weise so präparieren lässt, dass die Voraussetzungen für einen ICD Prozess gegeben sind. Da die Photonenenergie im Laserfeld mit 1.55 eV um mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als in den meisten beschriebenen Synchrotron Experimenten, könnte das zu der Annahme führen, dass der für einen ICD benötigte elektronische Anfangszustand im Laserfeld nicht erzeugt werden kann. Denn aufgrund der geringen Photonenenergien ist die Wahrscheinlichkeit für eine Multiphotonionisation der Valenzschale, die eine deutlich geringere Ionisationsenergie besitzt, beachtlich größer als die Ionisation einer inneren Schale. Allerdings zeigt die Vielzahl der experimentellen Untersuchungen, dass der IC-Zerfall ein sehr genereller Prozess ist, der nicht immer explizit die Ionisation einer inneren Schale erfordert. In Neon-Dimeren konnte beispielsweise gezeigt werden, dass der IC-Zerfall auch bei Ionisation einer Valenzschale mit gleichzeitiger Anregung durch einen Shake-up Prozess stattfinden kann [81]. Aber auch die Experimente an Helium Dimeren zeigen, dass bei einem Atom mit nur einer Schale die Ionisation eines Elektrons mit gleichzeitiger Anregung zu ICD führen kann [68]. Solche Anregungsprozesse können auch in Laserfeldern stattfinden, beispielsweise durch Recollision Elektronen, die vom Laserfeld zum Mutterion zurückgetrieben werden und dort mit einem noch gebundenen Elektron inelastisch stoßen. Aber auch die Ionisation einer inneren Schale durch elastischen Stoß mit einem Recollision Elektron ist denkbar, wenn das Elektron ausreichend Energie im Laserfeld aufnehmen kann.

Kapitel 3

Experiment

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau zur Untersuchung von Argon- und Neon-Dimeren lässt sich im Wesentlichen in zwei voneinander unabhängige Systeme unterteilen: das Lasersystem und die COLTRIMS (*COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy*) Messapparatur. In diesem Kapitel sollen die einzelnen Komponenten, die zur Erzeugung, Ionisation und Messung der Dimere und kleinen Cluster verwendet wurden, detailliert beschrieben werden.

3.1 Laser

Die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse ist ein sehr komplexes und weitreichendes Themengebiet, das bis heute sehr stark im Fokus der Forschung steht. Erst durch das Pulsen eines Lasers lassen sich extrem hohe Intensitäten erzeugen, so dass durch geeignete Fokussierung so hohe elektrische Feldstärken erzielt werden können wie sie auch in Atomen vorherrschen. Zum anderen ermöglichen gepulste Laser, zeitaufgelöste Experimente durchzuführen, deren Auflösung im Wesentlichen von der Länge des Pulses abhängig ist. Dabei ist die Wahl des Lasermediums von ganz entscheidender Bedeutung für die kleinstmöglich erreichbare Pulsdauer.

Im Folgenden soll ein Überblick über die allgemeinen Konzepte und ihre Realisierung durch das verwendete Lasersystem gegeben werden.

3.1.1 Erzeugung von Laserpulsen

Blitzlampe

Die einfachste Methode einen Laser zu pulsen, ist die gezielte Modulation des Pumpvorganges. Dabei wird durch eine Blitzlampenentladung im Medium des Lasers eine Besetzungsinversion erzeugt, die sich nach Erreichen der Laserschwelle durch stimulierte Emission von Licht wieder vollständig abbaut. Die Dauer eines solchen Pulses liegt im Bereich der Blitzlampenentladungsdauer von μs und der so erzeugte Puls erreicht, aufgrund der um Größenordnungen höheren Pumpintensität der Blitzlampe, bereits höhere Intensitäten als kontinuierlich gepumpte Laser (*continuous wave laser*).

Q-Switch

Noch höhere Intensitäten lassen sich erzielen, wenn die stimulierte Emission erst am Maximum der Inversion herbeigeführt wird. Dazu wird ein Schalter im Laseresonator eingebracht, der als Q-switch oder auch Güteschalter bezeichnet wird. Er bewirkt zunächst eine effiziente Reduzierung der Resonatorgüte¹, indem die Verluste in der Kavität gezielt hoch gehalten werden, so dass die Laserschwelle nicht erreicht werden kann. Wenn die Zerfallszeit des angeregten Niveaus lang ist gegen die Akkumulationszeit kann die Besetzungsinversion stetig ansteigen und das Lasermedium wirkt als Energiespeicher. Sobald der Güteschalter dann auf geringe Resonatorverluste umschaltet, wird die Schwelle überschritten und die Energie aufgrund der höheren Verstärkung viel schneller abgebaut. Abhängig von der Schaltzeit lassen sich auf diese Weise Pulsdauern im Bereich von 10 ns erzeugen. Als Schalter können elektro-optische (Pockels Zelle), akusto-optische (Bragg Zelle) oder mechanische (rotierendes Prisma) Systeme verwendet werden.

Modenkoppelung

Ein anderes Verfahren zur Erzeugung noch kürzerer und intensiverer Laserpulse bietet die sogenannte Modenkopplung. Ziel dieser Methode ist, nicht die Pumpintensität weiter zu verstärken, sondern einen möglichst kurzen Puls im Resonator zu erzeugen, der sich mit jedem Umlauf intensiviert. Die Dauer eines solchen Pulses $\Delta\tau$ ist nach der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq \frac{1}{2} \quad (3.1)$$

von der spektralen Bandbreite $\Delta\nu$ des Lasermediums abhängig. Dabei erweist sich der Titan Saphir Kristall ($\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$) als besonders geeignet, da er ein sehr breites Emissionsspektrum von 670–1070 nm besitzt und aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit eine Fokussierung hoher Intensitäten auf kleinste Bereiche des Kristalls ermöglicht ohne dabei zerstört zu werden [88, 183].

Das Lasermedium wird nun mit einer kontinuierlichen Pumpquelle gepumpt. In der Laserkavität bilden sich stehende Wellen, sogenannte Moden, da nur Resonanzfrequenzen ausreichend verstärkt werden. Das hat zur Folge, dass das Laserspektrum nicht kontinuierlich ist, sondern Frequenzen selektiert werden, die der Bedingung

$$\nu = \frac{cN}{2L} \quad (3.2)$$

genügen. Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit, L die Länge des Resonators und N die Anzahl der Knoten der stehenden Welle. Für eine typische Resonatorlänge von 1 m und eine Wellenlänge in der Größenordnung eines Mikrometers ergeben sich nach Gleichung 3.2 Moden von 10^6 Knoten. Dabei entspricht der Frequenzabstand zweier benachbarter Moden genau dem Kehrwert der Umlaufzeit im Resonator $\Delta\nu = 1/T_R$, was einer Pulsrepetitionrate von 150 MHz entspricht.

Da alle Moden willkürlich schwingen, gleichen sich konstruktive und destruktive Interferenzen aus, so dass die Laserleistung um den Mittelwert schwankt. Erst durch geeignete phasenstarre Überlagerung vieler dieser Resonatormoden kann ein zeitlich stark konzentrierter Laserpuls erzeugt werden. Hierzu eignen sich zwei unterschiedliche Methoden.

¹Die Güte eines Resonators bezeichnet das Verhältnis zwischen hin- und herreflektierter Strahlung zu austretender Strahlung.

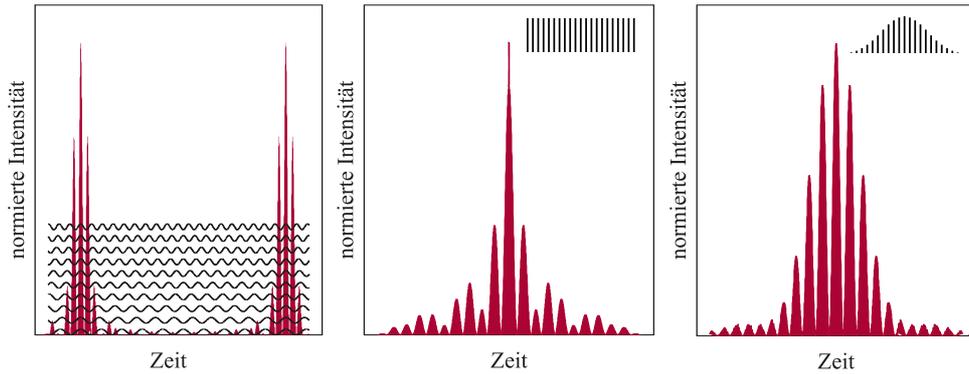


Abb. 3.1: Illustration der Modenkopplung. **Links:** Durch die Überlagerung von $N = 11$ phasengekoppelten Resonatormoden entsteht ein kurzer im Resonator umlaufender Puls. **Mitte:** Durch das Koppeln mehrere Moden ($N = 41$) wird der Puls noch schmaler. Da aber alle Teilwellen gleiche Amplituden haben, wie die Balkensätze andeuten, besitzt der Puls viele Nebenmaxima. **Rechts:** Werden die Amplituden der Moden um die Trägerfrequenz gaußförmig moduliert, konzentriert sich die Laserleistung in den Maxima, wobei die Intensität etwas geringer wird (aufgrund der Normierung nicht erkennbar). Dies beschreibt sehr gut die realen Verhältnissen eines Laserresonators. Nach [88, 116].

Bei der aktiven Modenkopplung (*activ mode locking*) wird dies durch Einbringen eines extern gesteuerten Modulators erreicht. Dabei werden entweder mittels eines akustooptischen Schalters die Resonatorverluste, d.h. die Amplituden aller longitudinalen Moden moduliert (*amplitude modulation*), wobei die Frequenz der Modulation der Resonatorumlauffrequenz $1/T_R$ eines Pulses entspricht. Oder es werden mittels eines elektrooptischen Schalters die Phasen, d.h. die Frequenzen der Moden durch Variation des Brechungsindex moduliert (*frequency modulation*). Begrenzt durch die Schaltzeiten der Modulatoren liegt die Dauer der so erzeugten Pulse im Pikosekundenbereich.

Für die zweite Methode wird keine aktive Steuerung mehr benötigt, da die Amplitude des Pulses sich im Resonator selbst moduliert, weshalb von passiver Modenkopplung (*passiv mode locking*) gesprochen wird. Dabei werden die Resonatorverluste durch ein geeignetes nicht lineares Element, beispielsweise einen langsamen sättigbaren Absorber (zumeist eine Farbstofflösung), erzielt. Die am häufigsten angewandte Form der passiven Modenkopplung beruht auf dem Prinzip der Kerr-Linsen-Modenkopplung (*Kerr lens mode-locking, KLM*).² Dabei verändert ein Medium durch Anlegen eines elektrischen Feldes seine optischen Eigenschaften, da sich die Ladungsträger im Material nichtlinear umordnen. Das hat zur Folge, das sich nach dem Kerr-Effekt bei einem Titan Saphir Kristall der Brechungsindex proportional zum Quadrat der Feldstärke ändert³. Während dieser Effekt bei kontinuierlicher Strahlung zu vernachlässigen ist, treten bei Laserpulsen sehr hohe Spitzenintensitäten und damit große elektrische Felder ($I \propto E^2$) auf, so dass der Brechungsindex abhängig von der vorherrschenden Intensität wird:

$$n(\lambda, I(\vec{r}, t)) = n_0(\lambda) + n_2(\lambda)I(\vec{r}, t). \quad (3.3)$$

Dabei liefert der nicht-lineare Anteil bei einem Titan Saphir Kristall mit $n_2 \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2/\text{W}$ nur einen kleinen Beitrag zum gesamten Brechungsindex [133].

²Sie wurde 1991 von Wissenschaftlern um W. Sibbett entdeckt, als ihr continuous wave Titan Saphir Laser im Pulsbetrieb arbeitete, wenn sie am Lasertisch wackelten.

³Der lineare Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Feldstärke beschreibt den Pockels Effekt.

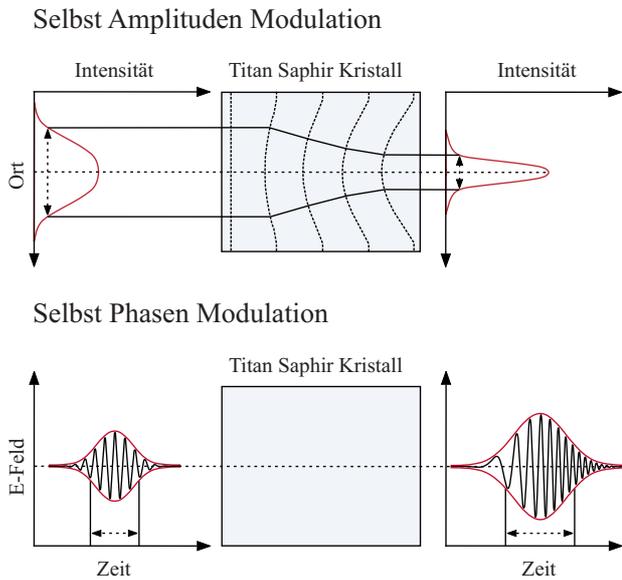


Abb. 3.2: Oben: Schematische Darstellung der Selbst Amplituden Modulation nach [88]. Durchläuft ein Laserpuls ein nicht-lineares optisches Medium, so erfährt er eine Selbst Fokussierung, die daraus resultiert, dass Bereiche höherer Intensität stärker gebrochen werden, als Randbereiche. Dieser Effekt führt dazu, dass sich die Amplituden der Moden im Resonator selbständig modulieren. **Unten:** Durch den Kerr-Effekt wird auch die zeitliche Struktur des Laserpulses verändert. Dabei führt die Selbst Phasen Modulation dazu, dass an der Vorder- bzw. Rückflanke des Pulses tiefere bzw. höhere Frequenzen neu erzeugt werden. Die Einhüllende des Pulses wird durch die GVD verbreitert.

Durchläuft nun ein Puls mit gaußförmigem Intensitätsprofil transversal zur Propagationsrichtung den Kristall, hat das zur Folge, dass die zentralen Bereiche höherer Intensität eine stärkere Brechung erfahren als die Randbereiche. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, wirkt der Titan-Saphir Kristall wie eine Linse, die den Puls fokussiert, was in der Literatur auch als Selbstfokussierung (*self focusing*) bezeichnet wird. Das hat zur Folge, dass sich die Amplituden der Moden im Resonator selbstständig modulieren und koppeln, weshalb auch von Selbst Amplituden Modulation (*self amplitude modulation, SAM*) gesprochen wird. Durch zusätzliches Einbringen einer Blende in die Kavität lassen sich die Anteile der kontinuierlichen Strahlung weiter filtern und Verluste minimieren.

Gleichzeitig bewirkt der Kerr-Effekt auch eine Änderung der zeitlichen Struktur des Laserpulses, da durch den intensitätsabhängigen Brechungsindex, die Moden unterschiedliche Wege im Medium zurücklegen und somit ihre Phasen nicht-linear zueinander verschoben werden. Das bedeutet, dass die Phasengeschwindigkeit der intensiven Mitte des Pulses langsamer wird verglichen zu den intensitätsschwachen Ausläufern des Pulses. Das führt dazu, dass die Momentanfrequenz des Pulses über seinen zeitlichen Verlauf variiert, während die Einhüllende des Pulses unverändert bleibt. Dieser Aspekt der als Selbst Phasen Modulation (*self phase modulation, SPM*) bezeichnet wird, ist sehr wichtig, weil er eine spektrale Verbreiterung bewirkt, die nach Gleichung 3.1 Grundvoraussetzung für die Erzeugung von Pulsen im Femtosekunden Bereich ist. Verstärkt wird dieser Effekt durch den linearen Teil von Gleichung 3.3, die sogenannte Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*group velocity dispersion, GVD*), die darauf zurückzuführen ist, dass der Brechungsindex immer wellenlängenabhängig ist. Dadurch eilen die langwelligen Frequenzanteile dem zeitlichen Pulsprofil voraus, während die kurzwelligen verzögert werden, was als positive Dispersion (*positiv chirp*) bezeichnet wird. Anders als bei der SPM wird durch diese positive Dispersion die Bandbreite des Pulses nicht verändert, sondern ein effektives Auseinanderlaufen des Pulses bewirkt. Das Auseinanderlaufen der Pulse wird durch das Einbringen eines negativ

dispersiv wirkenden Prismenpaars kompensiert, so dass die drei Prozesse ein Gleichgewicht bilden. Um die Modenkopplung der Kavität zu starten, reicht eine kleine Störung des Systems durch Antippen eines Spiegels oder durch Bewegen des Prismas.

3.1.2 Lasersystem

Das verwendete Lasersystem ist ein kommerziell erhältlicher Dragon Ti:Saphir Laser der Firma Kapteyn-Murnane Laboratories. Hinzu kommt ein CW Laser (Verdi V5) der Firma Coherent, der den Oszillator pumpt, sowie ein Nd:YAG⁴ Laser der Firma Lee Laser zum Pumpen des Verstärkers. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten und Spezifikationen kurz erläutert werden:

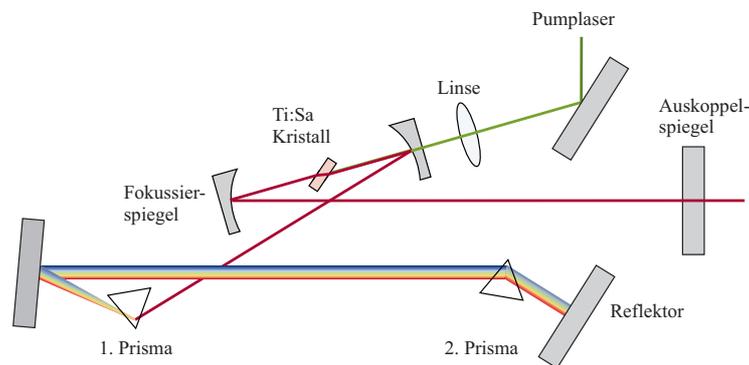


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau des verwendeten Oszillators. Der in der Kavität befindliche Titan Saphir Kristall wird von einem Nd:YVO₄-Dauerstrichlaser gepumpt. Das Prismenpaar kompensiert die positive Dispersion der optischen Komponenten.

Oszillator

In Abbildung 3.3 ist der Aufbau des Oszillators schematisch dargestellt. Gepumpt wird der 3 mm dicke Titan Saphir Kristall des Oszillators mittels eines VerdiTM V5, einem Dioden gepumpten CW Festkörperlaser (Nd:YVO₄) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 4.5 W (maximaler Leistung von 5 W). Um die Verluste des Pumpstrahls zu minimieren, ist der Kristall so angeordnet, dass der Pumpstrahl beidseitig im Brewsterwinkel eintreten kann. Umgeben wird er von zwei Hohlspiegeln, von denen der erste für die Frequenz des Pumplasers durchlässig ist, so dass der Strahl den Kristall passiert und vom zweiten Hohlspiegel auf ihn zurückreflektiert wird. Zur Kompensation der positiven Dispersion befindet sich ein Prismenpaar im Oszillator. Das erste Prisma bricht das Licht wellenlängenabhängig, so dass es zunächst räumlich in seine spektralen Bestandteile zerlegt wird. Durch geeignete Anordnung eines zweiten Prismas und eines Reflektors kann erreicht werden, dass die kurzwelligen spektralen Komponenten kürzere Wegstrecken zurücklegen als die langwelligen Bestandteile. Nach der anschließenden Überlagerung der Teilstrahlen, ist die spektrale Phase des Pulses wieder linear, und er kann durch einen teildurchlässigen Spiegel ausgekoppelt werden.

Im Moden gekoppelten Zustand liefert der Oszillator eine spektrale Halbwertsbreite von 50–70 nm, bei einer mittleren Wellenlänge von 770–800 nm, was einen 10–15 fs kurzen

⁴Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat Laser (Y₃Al₅O₁₂).

Puls entspricht. Mit einer Frequenz von 90 MHz und einer Ausgangsleistung von bis zu 500 mW, liefert er Energien von 55 nJ.

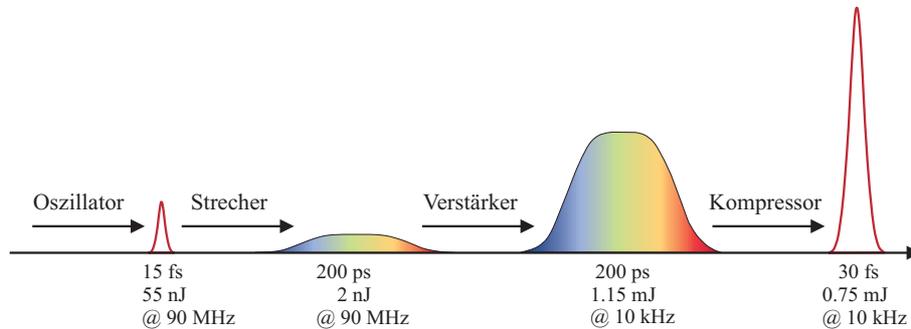


Abb. 3.4: Prinzip der Verstärkung gechirpter Pulse mit der Angabe der erreichbaren Parameter des verwendeten Lasersystems.

Strecher

Die Energien der aus dem Oszillator ausgekoppelten Pulse sind noch zu schwach, um so hohe Feldstärken zu erreichen, dass Atome ionisiert werden können. Allerdings ist eine direkte Verstärkung der Pulse nicht möglich, da die oben beschriebene Selbstfokussierung zur Beschädigung der optischen Komponenten führen würde [21]. Daher wird das Prinzip der Verstärkung gechirpter Pulse (*Chirped Pulse Amplification, CPA*) angewandt, das wie in Abbildung 3.4 dargestellt, in drei Schritten erfolgt und den Puls um drei Größenordnungen verstärkt.

Zunächst wird der Puls durch den sogenannten *Strecher* auf etwa 200 ps Halbwertsbreite aufgeweitet, wodurch die Spitzenleistung gesenkt wird. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, besteht der *Strecher* aus einem optischen Gitter, einem Hohlspiegel, einem Faltspiegel und einem Reflektor. Das Licht wird durch die Beugung am Gitter räumlich in seine spektralen Bestandteile zerlegt und durch geschickte Anordnung der optischen Elemente legen unterschiedliche Wellenlängen verschiedene Wegstrecken zurück, so dass der Puls positiv dispersiv (*positive chirp*) wird. Mittels eines aus zwei Linsen bestehenden Teleskopes wird dann der Strahldurchmesser auf etwa 2–2.5 mm verringert, so dass der Durchmesser des Strahls den Anforderungen des nun folgenden Verstärkers entspricht.

Verstärker

Bevor der Laserpuls im zweiten Schritt mittels eines weiteren Titan Saphir Lasers verstärkt werden kann, muss die Repetitionsrate der Pulse herabgesetzt werden. Dazu durchläuft der gechirpte Puls zunächst eine Kombination aus Polarisatoren und einer Pockels-Zelle (*pockels cell, PC*), auch Puls Picker (*Pulse picker*) genannt. Der erste Polarisator lässt nur die Pulse des Strechers mit horizontaler (P)-Polarisation passieren, so dass zum späteren Zeitpunkt keine Pulse aus dem Verstärker zurücklaufen können. Danach gelangt der Puls in die Pockels-Zelle, einem elektro-optischen Schalter, der aus einem doppeltbrechenden BBO⁵ Kristall besteht. Durch Anlegen einer Spannung von 6 kV über den Kristall, wird dieser doppelbrechend und dreht die Polarisationsachse des Pulses von horizontal auf vertikal. Wird für die elektrische Ansteuerung eine Frequenz von 10 kHz gewählt und die

⁵ β -Barium Borat (β -BaB₂O₄).

Spannung nur für ein Zeitfenster von ~ 12 ns aufrechterhalten, was genau dem Abstand zweier aufeinanderfolgender Pulse bei 90 MHz entspricht, so wird die Polarisationsachse jedes 10000sten Pulses gedreht. Ein zweiter Polarisator selektiert schließlich nur die Pulse mit vertikaler (S)-Orientierung, die anschließend in den im Vakuum befindlichen und mit einer Kryopumpe auf -153°C gekühlten Kristall fokussiert werden. Überlappt wird der Puls mit einem fokussierten Dioden gepumpten ND:YAG Pumplaser (Modell LDP-200MQG bei 532 nm Wellenlänge, 30 W Leistung), dessen Q-switch vom externen Triggersignal der Pockels-Zelle gesteuert wird, so dass die Frequenzen beider Laserpulse synchronisiert sind. Der Puls durchläuft unter verschiedenen Winkel ringförmig 12 mal den Kristall, so dass sich die Strahlen genau in einem Punkt des Kristalls treffen (*multi pass amplifier*). Mittels einer Linse und eines Spiegels wird der Überlapp der Strahlen auf dem Kristall auf einer CCD Kamera abgebildet und kontrolliert. Der auf etwa 1.15 mJ verstärkte Puls wird dann über einen Spiegel ausgekoppelt und eine darauffolgende $\lambda/2$ -Platte dreht die Polarisationsachse des Pulses wieder zurück auf horizontale Orientierung. Zudem wird für die bevorstehende Kompression des Pulses der Strahldurchmesser mit einem Teleskop um einen Faktor von 3–4 aufgeweitet, so dass die hohe Leistung im Kompressor keine Schäden verursacht.

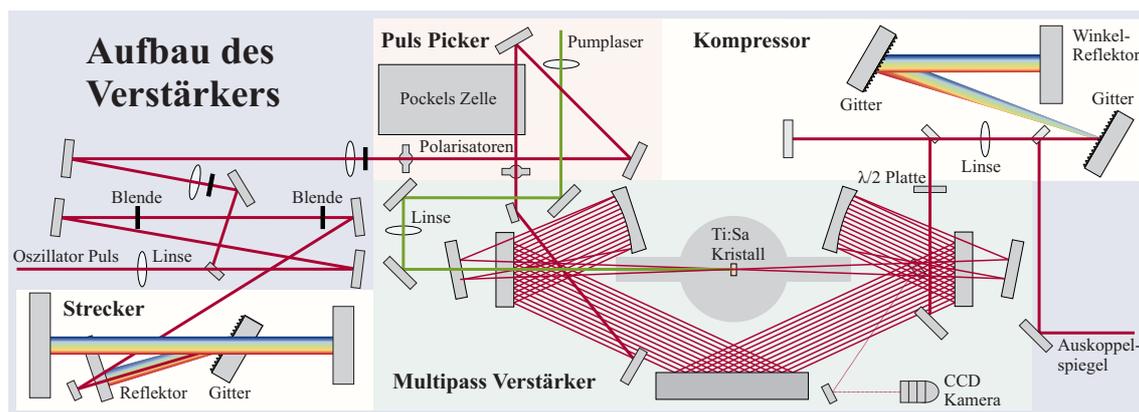


Abb. 3.5: Aufbau des verwendeten Lasersystems zur Verstärkung gepulster der Pulse. Die optischen Komponenten des Streckers, Multipass-Verstärkers und Kompressors sind farbig unterlegt.

Kompressor

Im Kompressor wird der Puls schließlich in einem letzten Schritt wieder zeitlich komprimiert. Dazu werden zwei parallel angeordnete Gitter verwendet, die den Strahl wieder in seine spektralen Bestandteile zerlegen. Die Anordnung der optischen Komponenten ist dabei so gewählt, dass die kurzwelligen Anteile des Pulses eine kürzere Wegstrecke zurücklegen und der Puls somit negativ dispersiv wird. Auf diese Weise lässt sich die positive Dispersion des Streckers und der anderen optischen Komponenten kompensieren. Je nach Gitterabstand wird so die Pulsdauer bis zu einer minimalen Länge von etwa 30 fs komprimiert. Da das Spektrum des Pulses bei der Verstärkung etwas verschmälert wurde, ist der so komprimierte Puls stets etwas länger als der Puls aus dem Oszillator.

Um auch die positiv dispersiv wirkenden Komponenten zu kompensieren, die der Puls auf seinem Weg zur Vakuumkammer noch passieren muss, wie z. B. Spiegel, $\lambda/2$ -Platte, Eintrittsfenster und die Luft, wird der Puls im Strecker mit negativer Dispersion über-

kompensiert⁶. Nach der Kompression wird der Puls dann ein letztes Mal teleskopiert, um seinen Strahldurchmesser auf etwa 1 cm zu minimieren.

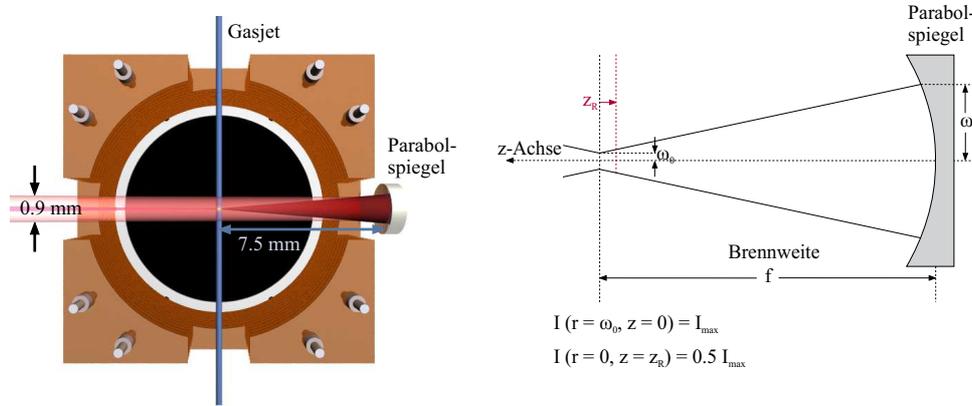


Abb. 3.6: Links: Anordnung des Gas- und Laserstrahls im Spektrometer. Nach dem Durchqueren der Kammer wird der Laserstrahl von einem Parabolspiegel auf den Gasjet zurückfokussiert. Die Größe des Fokus wird nach Gl. 3.7 von der Brennweite f und dem Radius des unfokussierten Laserstrahls bestimmt. Rechts: Schematische Darstellung der Fokussierung eines gaußförmigen Strahls mit den die Fokuseigenschaften bestimmenden Parametern.

3.1.3 Laserfokus

Der Laserstrahl wird nach einmaligem Durchqueren der Vakuumkammer in ihrem Inneren mittels eines Parabolspiegels von 7,5 cm Brennweite so zurückfokussiert, dass er mit dem Gasjet überlappt. Mit einem Durchmesser von 1 mm ist der Gasstrahl deutlich größer als der Fokus des Lasers, dessen räumliche Intensitätsverteilung schon in einem Bereich von einigen $100 \mu\text{m}$ um eine Größenordnung abfällt. Das führt dazu, dass in den verschiedenen Fokusvolumina, abhängig von der Intensität, unterschiedliche Prozesse stattfinden können. Um diese Effekte zu minimieren, ist eine genau Kenntnis des Laserfokus und der ihn bestimmenden Parameter erforderlich.

Für einen unfokussierten Strahl der Grundmode TEM_{00} ist die Intensitätsabhängigkeit gaußförmig

$$I(r, z) = I_{max} \cdot e^{-\frac{2r^2}{\omega(z)^2}}. \quad (3.4)$$

Hierin ist r der Abstand senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z des Strahls⁷ und $\omega(z)$ der Strahlradius bei einem Abstand z zum Fokus an dem die Intensität auf $1/e^2$ gefallen ist (siehe Abbildung 3.6). Die maximale Intensität I_{max} lässt sich bestimmen zu

$$I_{max} = \frac{2P}{\pi \omega_0^2} = \frac{2E}{\pi \omega_0^2 \tau}, \quad (3.5)$$

wobei P die maximale Leistung, $A = \pi \omega_0^2$ die Fläche, E die Pulsenergie und τ die Pulsdauer ist. Die Fläche, auf die sich die maximale Intensität bezieht, ist gegeben durch den kleinstmöglichen Radius des Strahls ω_0 (*waist radius*), der an der Taille bei $z = 0$ vorliegt.

⁶Eine geeignete Einstellung der Dispersion lässt sich erreichen, wenn die Zählrate am Experiment minimiert wird.

⁷Aus Konvention wird hier die z -Achse mit der Strahlenachse zusammengelegt, für die experimentellen Betrachtungen propagiert der Laserstrahl entlang der x -Achse.

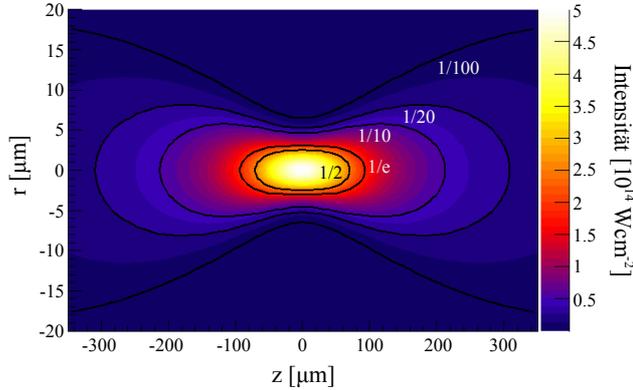


Abb. 3.7: Die nach Gleichung 3.9 berechnete Intensitätsverteilung im Laserfokus mit den experimentellen Parametern: Pulsdauer $\tau = 35$ fs, Pulsenergie $E_0 = 10 \mu\text{J}$, mittlere Wellenlänge $\lambda = 800$ nm, Brennweite $f = 75$ mm, Strahlradius $\omega = 4.5$ mm und Rayleigh Länge $z_R = 71 \mu\text{m}$. Die Linien beschreiben die Iso-Intensitäten mit dem entsprechend angegebenen Bruchteil der Maximalintensität $I_{max} = 5 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$.

Für einen fokussierten Laserpuls gilt folgender Zusammenhang zwischen ω_0 und dem Radius des unfokussierten Strahls ω :

$$\omega_0 = \left(\frac{\lambda f}{\pi \omega} \right), \quad (3.6)$$

mit der Brennweite f des Spiegels bzw. der Linse und der Wellenlänge λ des Lichts. Ein weiterer wichtiger Parameter zur Beschreibung des Fokus ist die sogenannte Rayleigh Länge z_R (*rayleigh range*), die angibt bei welcher Distanz entlang der optischen Achse sich die vom Strahl beleuchtete Querschnittsfläche verdoppelt bzw. nach Gleichung 3.5 die maximale Intensität halbiert hat

$$z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} = \frac{\lambda f^2}{\pi \omega^2}. \quad (3.7)$$

Mit diesen Parametern lässt sich der Strahlradius $\omega(z)$ in Abhängigkeit des Abstands z der Strahlachse ausdrücken als

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2}. \quad (3.8)$$

Für die räumliche Intensitätsverteilung eines fokussierten Gauß Strahls ergibt sich somit nach Gleichung 3.4:

$$I(r, z) = \frac{I_{max}}{\left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)} \cdot \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right)}\right). \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.7 ist die Intensitätsverteilung im Fokus für die experimentellen Parameter dargestellt, die sich nach Auflösen von Gleichung 3.9 nach $r(z, I)$ ergibt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Volumina der äußeren schwächeren Intensitäten deutlich größer sind, als das eingeschlossene innere Volumen mit höchster Intensität. Das führt dazu, dass diese Bereiche bei ausreichenden Intensitäten auch große Beiträge zur Ionisation liefern, da der Gasstrahl mit einem Durchmesser von 1 mm deutlich größer ist als der Fokus. Durch Verwendung eines Spiegels mit sehr großer Brennweite (beispielsweise 30 cm) ließen sich die

Iso-Intensitäten aus Abbildung 3.7 sehr stark in die Länge ziehen, so dass der Durchmesser des Gasstrahls mit Schlitzen so stark kollimiert werden könnte, dass er den Fokus nur im Bereich der Rayleigh Länge schneidet [133]. Auf diese Weise ließen sich die Beiträge der niedrigen Intensitäten zwar stark minimieren, allerdings würde eine vierfach größere Brennweite die maximale Intensität nach Gleichung 3.6 um das 16fache vermindern. Zudem würde ein so großer Fokus die Ionisation von Restgasatomen verstärken. Bei Experimenten, die sehr große Intensitäten erfordern, wie es beispielsweise für die Ionisation von Neon der Fall ist, sollte das Fokusvolumen folglich möglichst klein sein. Nach Gleichung 3.7 lässt sich das auf einfache Weise erreichen, indem der Durchmesser des unfokussierten Strahls ω mit einem Teleskop leicht vergrößert wird. Um die Fokussierung zu optimieren, d.h. sphärische Aberration zu vermeiden, wurde für die Messungen ein Parabolspiegel verwendet. Zudem wurde der Durchmesser des Gasjets so stark kollimiert, dass möglichst nur Bereiche höchster Intensität Ionisationsbeiträge liefern.

Wird die maximale Intensität nach Gleichung 3.5 aus den experimentellen Parametern ermittelt, so ergibt sich bei einer Pulslänge $\tau = 35$ fs, einer Energie $E = 10 \mu\text{J}$ pro Puls, einer Brennweite $f = 75$ mm und einem Radius des Laserstrahls $\omega = 45$ mm ein Wert von $I_{max} = 9.5 \text{ Wcm}^{-2}$. Dieses Ergebnis ist sehr viel größer als die aus den Daten ermittelte Maximalintensität (siehe nächster Abschnitt 3.1.4), da zum einen die meisten experimentellen Parameter nur abgeschätzt werden können und zum anderen die Gleichung nur für einen gaußförmigen Puls gilt⁸. Die tatsächliche Pulsform kann jedoch davon abweichen und auch die Fokussierung des Lasers beeinträchtigt die zu erreichende Intensität.

3.1.4 Bestimmung der Intensität

Die Bestimmung der Maximalintensität im Laserfokus unter der Annahme eines gaußförmigen Strahls nach Gleichung 3.5, erweist sich folglich in der Praxis als sehr schwierig. Viel genauer lässt sich die Peakintensität aus den experimentellen Daten selbst ermitteln, da die Prozesse im Laserfeld stark von der Intensität abhängen. In den durchgeführten Experimenten wurden die Intensitäten mittels dreier unterschiedlicher Methoden ermittelt, um so möglichst zuverlässige Angaben machen zu können.

Verhältnis von $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$

Um die Intensität für das Experiment so einzustellen, dass die nicht-sequentielle Doppelionisation der dominierende Ionisationsprozess der Argon-Monomere ist, wurde das Verhältnis von Ar^{2+} zu Ar^+ gemessen. Durch Scannen der Doppelionisationsrate Ar^{2+} in Abhängigkeit der Intensität (durch Einstellen verschiedener Laserleistungen), kann die in Kapitel 2.3.3 beschriebene „Knie“-Struktur gefunden werden, die den Übergangsbereich von nicht-sequentieller Ionisation zu sequentieller Ionisation markiert. Die auf diese Weise grob gewählte Intensität lässt sich nun genauer bestimmen indem der Quotient $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ gebildet und mit den experimentell ermittelten Daten von Weber *et al* [178] verglichen wird, wie es in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Auch für andere Gase, gibt es theoretisch und experimentell ermittelte Doppel- und Einfachionisationskurven, die sich zur Kalibration der Intensität eignen (für He [173], für Ne, Ar und Xe [105] und für H_2 [174]).

⁸Die Berechnung der Peakleistung $P = E/\tau$ wird für einen gaußförmigen Puls noch mit einem Korrekturfaktor von 0.94 multipliziert.

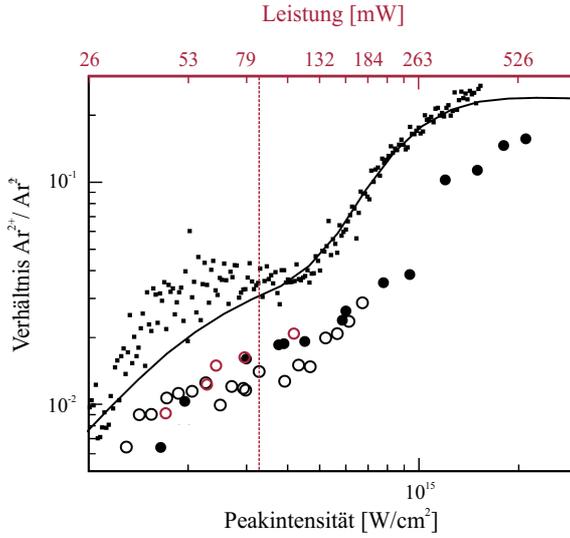


Abb. 3.8: Verhältnis der $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^{+}$ Ionenraten als Funktion der Intensität entnommen aus [178]. Die schwarze Linie zeigt das berechnete Verhältnis, die schwarzen Punkte zeigen die experimentell ermittelten Werte für unterschiedliche Pulslängen. Die roten Kreise sind die bei diesem Experiment gemessenen Ionenraten mit Angabe der entsprechenden Leistung in mW. Die durchgezogene Linie markiert den Bereich, in dem gemessen wurde und liegt bei etwa $3.3 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$.

Impulsverteilung in zirkularer Polarisation

Die zweite Methode wurde erstmals von Litvinyuk *et al.* [108] vorgeschlagen. Während bei linearer Polarisation die Phase des Feldes zum Zeitpunkt der Ionisation für die Bestimmung der Peakintensität berücksichtigt werden muss, ermöglicht der Impuls des ionisierten Elektrons in zirkular polarisiertem Licht eine direkte Messung des elektrischen Feldes vollkommen unabhängig von der Phase. Elektronen erhalten im zirkularen Feld nach Gleichung 2.62 einen Drift Impuls entlang der Polarisationssebene, wodurch sie eine Donut förmige Impulsverteilung in der Polarisationssebene erhalten.⁹ Für den Betrag der Geschwindigkeit v_{∞} des Elektrons gilt

$$p = mv_{\infty} = \frac{eE}{m\omega} \quad (3.10)$$

wobei m die Masse des Elektrons, e die Ladung, ω die Frequenz und E die elektrische Feldstärke ist. Mit der Beziehung $I = c\epsilon_0 E^2$ ergibt sich für die Intensität

$$I = c\epsilon_0 \omega^2 p^2 \quad (3.11)$$

Durch Einsetzen der Parameter des verwendeten Lasers und Zurückrechnen in die für die Angaben der Intensität gebräuchliche Einheit von W/cm^2 ergibt sich

$$I_{max}[\text{W/cm}^2] = 2.276 \cdot 10^{14} \cdot p^2[\text{a.u.}] \quad (3.12)$$

Die Impulsverteilung der Elektronen bzw. Ionen kann im Experiment direkt gemessen werden. Wie in Abbildung 3.9 dargestellt, wird dann für den in Gleichung 3.12 einzusetzenden Impuls p der Wert gewählt, an dem sich die Ertragsrate der Elektronen maximiert. Diese Bestimmungsmethode ist hinreichend genau, da die Ionisationsrate exponentiell mit der Laserintensität ansteigt und die Ionisation vornehmlich bei der Maximalintensität stattfindet. Berechnungen zeigen jedoch, dass sich die Rate bereits kurz vor dem Erreichen der Peakintensität maximiert, da neben der Ionisationswahrscheinlichkeit auch die Volumina

⁹Die Impulskomponenten senkrecht zur Polarisationssebene resultieren aus thermischen Effekten

im Fokus die Ausbeute an Elektronen/Ionen beeinflussen [3]. Dieser Effekt nimmt mit steigender Intensität zu. Im Bereich der Sättigungsintensität wird die Methode zur Kalibration der Intensität dann schließlich unbrauchbar, da bereits alle Einfachionisationen auf der ansteigenden Flanke des Laserpulses vor dem Erreichen der Peakintensität stattfinden und sich das Maxima der Impulsverteilung daher zusammenschieben. Unterhalb der Sättigungsintensität, die vom Ionisationspotential des verwendeten Gases abhängig ist, lässt sich die Intensität auf $\pm 10\%$ Genauigkeit bestimmen [108].

Bei den durchgeführten Experimenten wurde jedoch oberhalb der Sättigungsintensität gemessen, die bei einer Wellenlänge von 800 nm, einer Pulsdauer von 35 fs und einem Ionisationspotential von $I_p = 15.76$ eV nach Abbildung 3.9 einer Sättigungsintensität von etwa $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ entspricht. Um dennoch eine zuverlässige Aussage über die Intensität in zirkularer Polarisation machen zu können, wurde die mit dem Powermeter gemessene Leistung beim Einstellen von linearer zu zirkularer Polarisation gerade verdoppelt, so dass sich auch die Intensität verdoppelt, während die Feldstärke gleich bleibt.

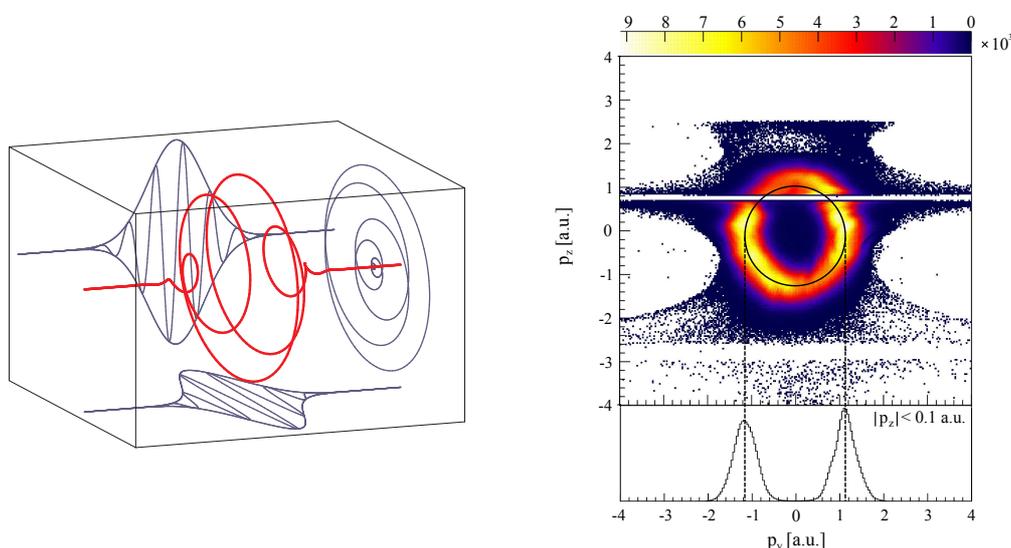


Abb. 3.9: **Links:** Elektrisches Feld eines zirkular polarisierten Laserpulses (rot) mit seinen entsprechenden Projektionen (blau). **Rechts:** In zirkular polarisiertem Licht erhalten Elektronen einen Drift Impuls in der Ebene der Polarisation, der unabhängig von der Phase ist. Aus diesem Impuls lässt sich die Peakintensität des Feldes bestimmen. Der Radius von etwa $p=1.2$ a.u. ergibt eine Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm. Da bei dieser Messung die Sättigungsintensität jedoch bereits erreicht war liegt die Maximalintensität höher.

Bestimmung der Intensität mittels der H_2^+ Zerfallskanäle

Um die Intensität auch in linearer Polarisation bestimmen zu können, eignet sich das Flugzeitspektrum des H_2^+ Restgases. Da die Dissoziations- und Ionisationskanäle wie Bondsoftening (BS), Above Threshold Dissociation (ATD) und CREI sehr stark von der Maximalintensität des Fokus abhängen, lässt sich aus ihren relativen Verhältnissen die Peakintensität präzise skalieren. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass Wasserstoff in allen Messungen als Restgas vorhanden ist und die Intensität somit aus dem Flugzeitspektrum ohne viel Analyse direkt bestimmt werden kann. Abbildung 3.10 zeigt die Referenzspek-

tren von [3], in denen die Intensität I aus der linearen Beziehung $I = kP$ bestimmt wurde. Dabei ist P die gemessene Leistung und k der Kalibrationsfaktor, der nach obiger Methode in zirkularem Licht bestimmt wurde. Diese Möglichkeit zur Intensitätsbestimmung ist nur bei gleichbleibender Pulsform und im Bereich von $0.5\text{--}6 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ gültig.

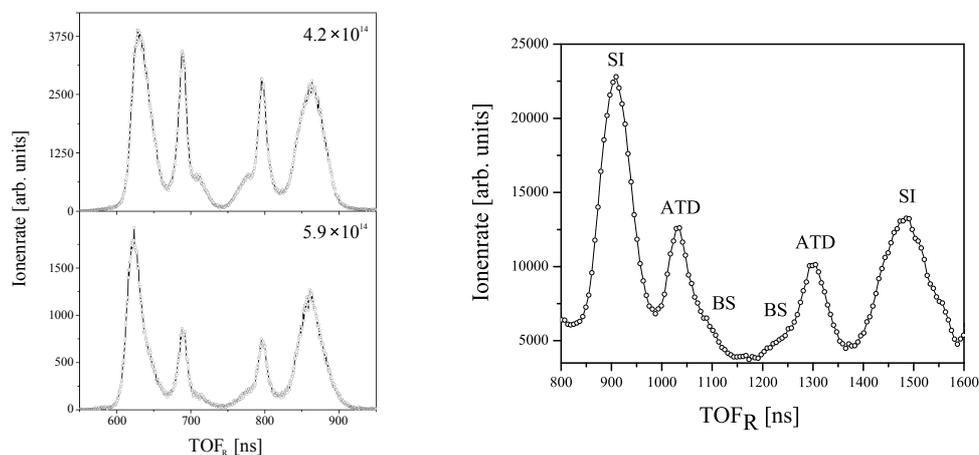


Abb. 3.10: Links: Ionenflugzeit für H^+ für zwei verschiedene Intensitäten entnommen aus [3]. Aus dem relativen Verhältnis der Dissoziations- und Ionisationsereignisse lässt sich die Intensität bestimmen. Rechts: Flugzeit des H^+ Restgases bei dem durchgeführten Experiment. Demnach liegt die Intensität zwischen $4.2 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und $5.9 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$, was etwas höher ist als die in Abb. 3.8 ermittelte.

Die beiden Methoden die zur Bestimmung der Intensität verwendet wurden, weisen beide gewisse Unsicherheiten auf. Für die Bestimmung der Intensität aus dem Verhältnis der $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ Ionen wird über die entsprechenden Flugzeitpeaks der Ionen integriert und dann der Quotient gebildet. Dabei erweist es sich für den Ar^{2+} Peak als schwierig die genaue Anzahl der Ionen zu ermitteln, da sich die im Restgas enthaltenen H_2O^+ Ionen aufgrund ihres ähnlichen Masse-Ladungs-Verhältnisses im Flugzeitspektrum als Untergrund zum Ar^{2+} Ionenpeak addieren. Um diesen Fehler zu korrigieren, wurde versucht den Untergrund der H_2O^+ Ionen abzuschätzen und von den Ar^{2+} Ionen zu subtrahieren.

Die Bestimmung der Intensität anhand des Flugzeitspektrums der H_2 Zerfallskanäle ist – bei den für diese Methode schon relativ hohen Intensitäten – schwer zu vergleichen, da sich die einzelnen Peaks nicht mehr so stark ändern. Die abgeschätzte Intensität scheint etwas zu hoch, da sie nach Abbildung 3.8 schon fast in einem Bereich oberhalb der „Knie“ Struktur liegt, in dem die nicht-sequentielle Ionisation verschwindet. Die Daten belegen jedoch, dass noch ein großer Anteil der Argon Ionen durch die nicht-sequentielle Ionisation entsteht, wie Tabelle 5.1 zeigt. Folglich ist anzunehmen, dass die Bestimmung der Intensität aus dem Verhältnis der $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ Ionen trotz des Untergrunds letztlich genauer ist.

3.1.5 Analyse der Pulsform

Für die Beschreibung und das Verständnis der Prozesse im Laserfeld sind neben der Kenntnis der Intensität auch das Wissen über die Pulslänge und Form von entscheidender Bedeutung. Die Charakterisierung eines Laserpulses in der zeitlichen Domäne blieb lange Zeit

eine besonders schwierige Herausforderung, da Ansprechzeiten optoelektronischer Messmethoden, wie beispielsweise der Photodiode, zu lange sind (> 200 fs), um die Pulslänge zu messen. Da kein kürzeres Ereignis als der Puls selber zu seiner Messung zur Verfügung steht, werden optische Korrelationsmessungen zur Bestimmung der Pulslänge verwendet.

In den durchgeführten Experimenten, in denen ausschließlich „lange“ Pulse im Bereich von > 30 fs verwendet wurden, kamen zwei Techniken zur Bestimmung der Pulslänge zum Einsatz. Für eine erste Abschätzung der Pulslänge wurde ein interferometrischer Autokorrelator verwendet, während für die genaue Bestimmung der Pulsform und Länge ein GRENOUILLE (*G*Rating-*E*liminated *N*o-nonsense *O*bservation of *U*ltrafast *I*ncident *L*aser *L*ight *E*-fields) der Firma MesaPhotonics zum Einsatz kam.

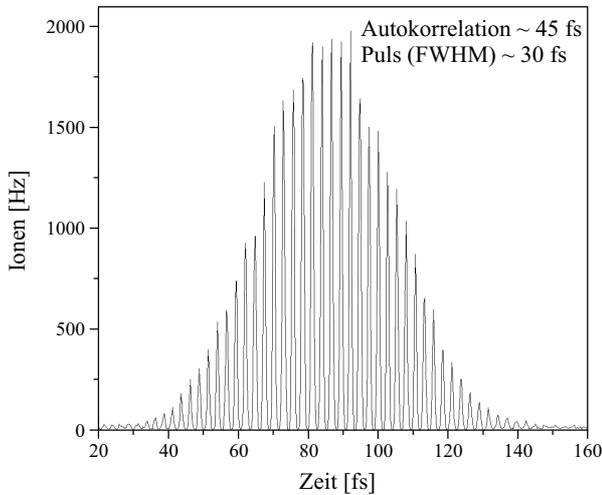


Abb. 3.11: Autokorrelationspektrum eines etwa 30 fs langen Pulses aufgenommen durch die Messung der Ionisationsraten von einfachionisiertem Argon mit einer COLTRIMS Apparatur. Unter der Annahme, dass die Einhüllende des Laserpulses gaußförmig ist, lässt sich die Pulslänge aus der FWHM zu 30 fs bestimmen.

Autokorrelation

Das einfachste Verfahren, das es ermöglicht, die zeitliche Intensität eines Pulses zu bestimmen, ist die Feld-Autokorrelation, bei der der Puls mit sich selbst abgetastet wird. Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem Michelson Interferometer, in dem der Puls zunächst durch einen Strahlteiler in zwei identische Pulse geteilt wird, die entlang zweier unterschiedlicher Interferometerarme laufen. Die Länge eines Interferometerarms lässt sich mittels einer Verstelleinheit (*delay stage*) variieren, so dass die relative zeitliche Verzögerung τ der Pulse zueinander kontinuierlich verändert werden kann. Die Intensität der überlagerten Pulse wird dann mittels eines Detektors, beispielsweise eines Photomultipliers, in Abhängigkeit der Verzögerung gemessen [88]. Das Detektorsignal ist dabei proportional zur Intensität des einfallenden Lichtes:

$$G(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} |E(t) + E(t - \tau)|^2 dt \quad (3.13)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^2 + |E(t - \tau)|^2 + |E(t)E^*(t - \tau)| + |E^*(t)E(t - \tau)| dt, \quad (3.14)$$

wobei $E(t)$ das elektrische Feld des ersten Pulses zum Zeitpunkt t ist und $E(t-\tau)$ das elektrische Feld des um τ verzögerten Pulses¹⁰. Durch Auftragen des Autokorrelationssignals gegen die Verzögerungszeit τ ergibt sich ein Spektrum, das aufgrund der Überlagerung der elektrischen Felder der beiden Pulse stark oszilliert. Dabei entspricht der Abstand der Oszillation der zeitlichen Periode der elektrischen Feldstärke und das Maximum des Signals entsteht am Nullpunkt der Verzögerung $\tau=0$, wenn beide Pulse zeitgleich eintreffen und perfekt konstruktiv interferieren.

Da Dispersion die Pulsflanken des Autokorrelationssignals verwäscht, ist diese in den Spektren leicht zu erkennen. Eine genaue Bestimmung der Pulsform ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich und auch die Pulslänge lässt sich nur unter der Annahme verschiedenener Puls Einhüllenden (Gauß, sech²) grob abschätzen.

In Abbildung 3.11 ist eine solche Autokorrelationsmessung dargestellt, wobei hier als Detektorsignal die Einfachionisation von Argon in Abhängigkeit der Zeitverzögerung mit der COLTRIMS Apparatur gemessen wurde. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit proportional zur elektrischen Feldstärke ist, ergibt sich das entsprechende Autokorrelationssignal.

Genauere Informationen über den Puls lassen sich gewinnen, wenn zusätzlich ein nicht-linearer Kristall verwendet wird, in dem die einfallenden Pulse die Zweite Harmonische (*Second Harmonic Generation, SHG*) erzeugen. Das Ausgangssignal ist dann proportional zum Quadrat der Lichtintensität. Der tatsächliche Intensitäts- und Phasenverlauf lässt sich allerdings auch damit nicht rekonstruieren [88].

GRENOUILLE

Für eine genauere Analyse des Pulses wurde ein GRENOUILLE¹¹ System verwendet, das auf der Technik des *Frequency-Resolved Optical Gating*, FROG beruht, aber anwendungsfreundlicher gestaltet ist. Beide Messmethoden wurden in der Gruppe um Trebino entwickelt [166].

Wesentlicher Bestandteil eines FROG Systems ist ein Autokorrelator der in Verbindung mit einer speziellen Software (VideoFROG) das Autokorrelationssignal spektral auflösen kann (*frequency resolved*). Wie in Abbildung 3.13 dargestellt, werden die zeitlich verschobenen Teilstrahlen des Autokorrelators parallel zueinander versetzt, um dann unter einem Winkel (nicht-kollinear) räumlich im Kristall überlagert zu werden. Im nicht-linearen Medium wird der Puls durch Überlappen mit seiner identischen Kopie abschnittsweise abgetastet (*optical gating*) und seine Zweite Harmonische erzeugt, deren Intensität proportional zum Produkt der Intensitäten der beiden einfallenden Pulse ist. Für das Intensitätsspektrum gilt

$$I^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.15)$$

wobei $e^{-i\omega t}$ die spektrale Information ist. Wird für jede Verzögerung τ das Spektrogramm aufgenommen, so ergibt sich die FROG-Spur, bei der Wellenlänge, Zeit τ und Intensität I aufgetragen werden, wie es in Abbildung 3.12 dargestellt ist.

Ein iterativer Algorithmus rekonstruiert zu einem angenommenen $E(t)$ durch Fourier Transformation solange FROG-Spektrogramme bis eine hohe Übereinstimmung zu dem

¹⁰Darin beschreiben die letzten beiden Terme die Feldautokorrelationsfunktion, die gerade die Fouriertransformierte des Intensitätsspektrums ist.

¹¹grenouille ist das französische Wort für frog, was übersetzt Frosch bedeutet.

gemessenen Spektrum vorliegt. Auf diese Weise ermittelt die Software die Intensität und Phase des Pulses in Abhängigkeit der Zeit. Die Richtigkeit der Resultate ist vor allem dadurch gegeben, dass die Intensität und die Phase des Pulses überbestimmt sind. Aus einer $N \times N$ Matrix der FROG-Spur werden $2N$ Intensitäts- und Phasenpunkte bestimmt. Dadurch ist sichergestellt, dass ein gemessener Puls frei von systematischen Fehlern ist, wenn er eine hohe virtuelle Übereinstimmung mit einem rekonstruierten Puls besitzt [166].

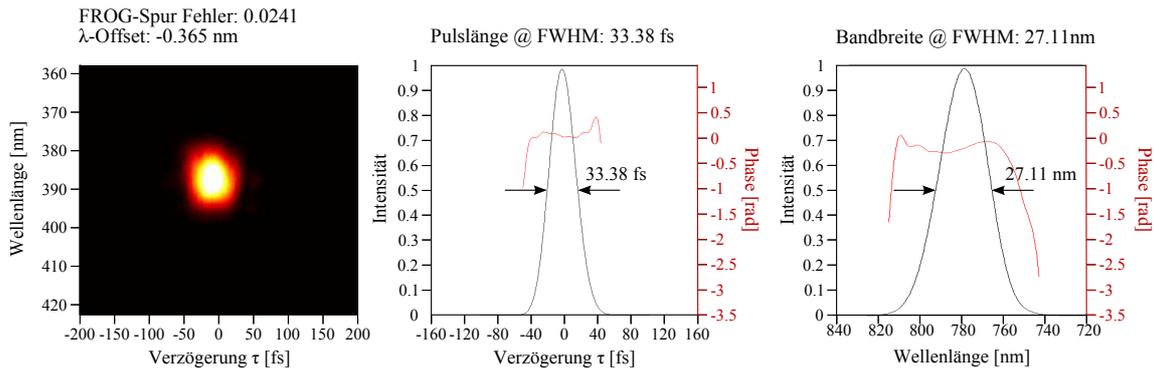


Abb. 3.12: Links: Die mit dem GRENOUILLE-System gemessene FROG-Spur. Die isotrope Form lässt erkennen, dass der Puls keinen linearen Chirp aufweist. Mitte: Die aus der FROG-Spur ermittelte normierte Intensität (schwarze Kurve) und die Phase (rote Kurve) des Pulses. Die Pulslänge ergibt sich aus der FWHM zu etwa 33 fs. Rechts: Die Wellenlängen des Pulses, der eine Bandbreite von etwa 27 nm besitzt.

In der technischen Realisierung des GRENOUILLE wurden einige optische Komponenten ausgetauscht, um die Handhabung zu vereinfachen. So wurden sämtliche Komponenten eines Autokorrelators wie Strahlteiler, Verstelleinheit (*delay stage*) und Spiegel durch ein Fresnel Biprisma mit einem Öffnungswinkel nahe 180° ersetzt, welches den einfallenden Strahl in zwei Teile aufteilt und diese unter einem Winkel so kreuzt, dass die beiden Strahlen in einen SHG Kristall fokussiert werden. Folglich werden die beiden Pulse durch die Brechung am Fresnel Biprisma räumlich überlappt und erfahren aufgrund der örtlich unterschiedlichen Glasdicke des Prismas auch eine zeitliche Verzögerung zueinander, entlang der horizontalen Achse des Prismas. Die Autokorrelation findet schon bei nur einem Laserschuss statt. Durch Verwendung eines besonders dicken nicht-linearen Kristalls kann die Verwendung eines Spektrometers entfallen. Während dünne Kristalle die Zweite Harmonische aller Farben nach vorne emittieren, werden bei einem sehr dicken Kristall aufgrund der kleinen Phasenanpassung Bandbreite die phasenangepassten Wellenlängen unter verschiedenen Winkeln emittiert, so dass sie in ihre Frequenzen aufgespalten werden. Mittels einer Kamera kann nun ein Spektrum aufgenommen werden, in dem die Verzögerung der Pulse gegen die Wellenlänge dargestellt ist. Der FROG-Algorithmus ermöglicht dann die Rekonstruktion des Pulses.

Als nachteilig bei einem SHG FROG bzw. einem GRENOUILLE stellt sich die Symmetrie des Spektrogramms bezüglich der $\tau = 0$ Achse heraus, so dass die Zeitrichtung unbestimmt bleibt. Daraus resultiert eine Zweideutigkeit der Dispersion, die sowohl negativ als auch positiv sein kann.

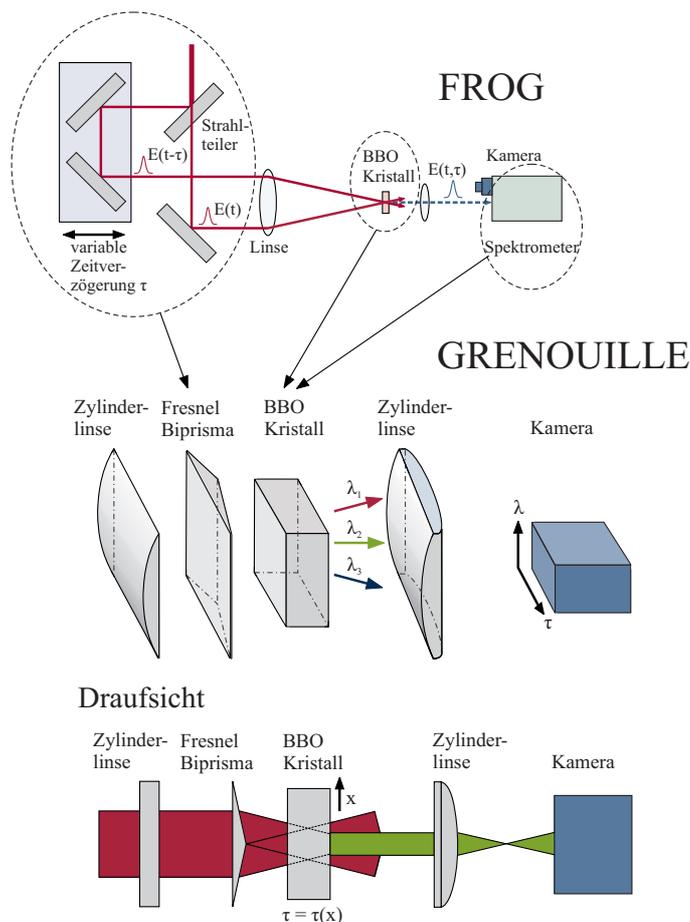


Abb. 3.13: **Oben:** Schematische Darstellung des SHG FROG nach [166]. **Unten:** Aufbau des GRENOUILLE, bei dem einige optische Komponenten des FROG durch einfacher bedienbare Bestandteile ersetzt wurden. Das Fresnel Biprisma ersetzt Strahlteiler, Verstellereinheit und Spiegel. Anstelle des dünnen, wird ein dicker BBO Kristall verwendet, der das Spektrometer ersetzt [166].

3.2 COLTRIMS Meßmethode

Die COLTRIMS Technik ermöglicht es, die Impulse aller bei einer Fragmentation entstandenen geladenen Teilchen in Koinzidenz zu messen, so dass auch atomphysikalische Mehrteilchen Prozesse beobachtbar werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass bei geeigneter Konstruktion des Spektrometers alle geladenen Teilchen mit einem Raumwinkel von 4π gemessen werden können. Ein COLTRIMS Experiment besteht im Wesentlichen aus vier Komponenten: der Vakuumkammer, dem Gasjet, dem Spektrometer und den Detektoren. Im Folgenden sollen diese Bestandteile mit ihren an die experimentellen Anforderungen angepassten Spezifikationen näher erläutert werden.

3.2.1 Vakuumsystem

Die Vakuumkammer stellt den unverzichtbaren Teil eines jeden COLTRIMS Experimentes dar, weil ihre Komponenten, wie beispielsweise die Detektoren und der Überschallgasjet, nur im Vakuum funktionieren. Die Laserspektroskopie stellt jedoch besonders hohe Anforderungen an das Vakuum, da bei den hohen Intensitäten, wie sie üblicherweise im Laserfokus vorkommen, praktisch jedes Atom bzw. Molekül ionisiert wird. Das kann dazu führen, dass bei einem schlechten Vakuum ($> 10^{-9}$ mbar) aufgrund der hohen Zahl der Restgasteilchen die Nachweiseffizienz für die zu messende Reduktion reduziert wird und

es zu Raumladungseffekten im Fokus kommt.

Die Kammer besteht im Wesentlichen aus einem zweistufigen Jetsystem zur Erzeugung des Überschallgasjets, der Hauptkammer (Taget Kammer), in der sich das Spektrometer befindet und dem Jetdump, in dem der Gasstrahl abgepumpt wird. Über ein Vorvakuum-system – bestehend aus zwei Scrollpumpen – wird die gesamte Kammer auf einen Druck von 10^{-2} mbar vorgepumpt, so dass sie von den Turbomolekularpumpen, die sich an den fünf Stufen der Kammer befinden, auf Ultrahochvakuum gepumpt werden kann. Die Hauptkammer ist zusätzlich mit einer Kryopumpe versehen, die eine Saugleistung von 1500 l/s besitzt und vor allem H_2O bindet. Zudem ist zur Überwachung des Vakuums an jedem Teil der Kammer eine Vakuummesszelle angebracht.

Die Expansionskammer, in der sich die Düse befindet, wird aufgrund des hohen Druckanstiegs mit einer Saugleistung von etwa 800 l/s gepumpt. Zur Erzeugung des Überschallgasjets wird ein Druck von bis zu 8 bar auf die Düse gegeben, so dass der Druck in dieser Stufe auf bis zu 10^{-4} mbar ansteigt. Die Verwendung eines zweistufigen Jetsystems, welches nur über Blenden verbunden ist, ermöglicht jedoch eine schrittweise Verbesserung des Vakuums von der ersten (10^{-7} mbar) zur zweiten Stufe (10^{-9} mbar), so dass der Druck in der Hauptkammer konstant bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar liegt. Da in dieser Kammer die zu untersuchende Reaktion stattfindet, befindet sich hier das Spektrometer mit den zwei Detektoren zum Nachweis der Elektronen und Ionen. Über ein 3 mm dickes Quarzglasfenster, auf dessen gegenüberliegender Seite ein Spiegel angebracht ist, kann der Laser im Inneren der Kammer auf den Gasstrahl fokussiert werden. Mittels einer Verschiebeeinheit kann der Spiegel von außen in alle drei Raumrichtungen justiert werden.

Den letzten Teil der Kammer bildet der Jetdump, bestehend aus einer Röhre, die auf Höhe des Gasjets mit einem kleinen Loch versehen ist, so dass alle Teilchen des Strahls, die die Kammer ohne Wechselwirkung durchquert haben, in ihm aufgefangen und abgepumpt werden können. Neben all diesen Maßnahmen zum Erhalt des Vakuums wurde schon zum Erreichen eines Vakuums im 10^{-10} mbar Bereich einiger Aufwand betrieben. Dazu zählt das Dichten der Kammer mit Kupfer, die Vermeidung ausgasender Materialien sowie das Versehen jeglicher Hohlräume mit Entlüftungslöchern, um virtuelle Lecks zu vermeiden. Außerdem musste die Kammer nach jedem Öffnen für mehrere Tage bei Temperaturen von 150°C ausgeheizt werden, um das an den Innenwänden festsitzende Wasser zu abpumpen zu können.

3.2.2 Überschallgasjet

Wie wichtig die Verwendung eines hinreichend kalten Gasstrahls ist, macht schon der Name der Impulsspektroskopie Methode deutlich.¹² Der Grund dafür ist, dass die thermische Energie der Teilchen in einem warmen Gasstrahl die Impulsaufösung der Messung sehr stark verschlechtert. Dabei lässt sich der thermische Impuls eines Teilchens in Abhängigkeit der Temperatur T mittels der Maxwell Boltzmann Verteilung für ideale Gase abschätzen. Die mittlere kinetische Energie eines Gasatoms ist $E_{kin} = \frac{3}{2}k_B T_0$, wobei $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5}$ eV/K die Boltzmann Konstante ist. Für einen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($T_0 = 77\text{K}$) gekühlten atomaren Gasjet entspricht dies einer kinetischen Energie von 9.95 meV und einem thermischen Impuls der Argon Atome von 7.3 a.u., was bei einem gemessenen Impuls von etwa 150 a.u. einer relativen Auflösung von 5 % entspricht. Das ist zwar im Vergleich zu einem nicht gekühlten Gasjet bei Zimmertemperatur

¹²Allerdings wird COLTRIMS mittlerweile auch erfolgreich ohne Gasjet an Festkörpern angewandt.

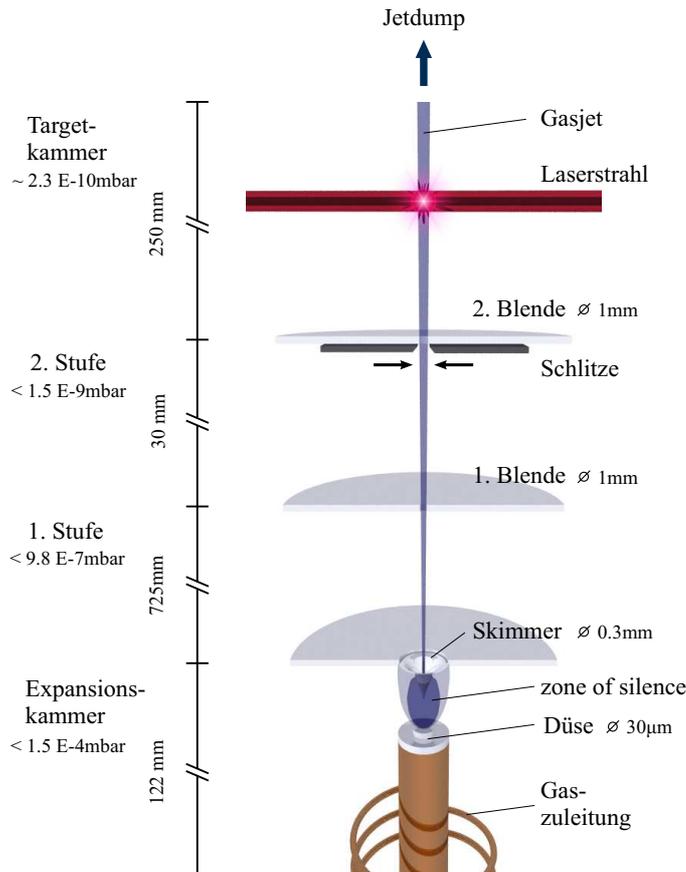


Abb. 3.14: Skizze des zwei-stufigen Jetsystems mit Angaben der Drücke. In der Expansionskammer befindet sich die Düse durch die das Gas in Vakuum expandiert, wo es durch den Skimmer in die 1. Jetstufe geleitet wird. Der so erzeugte Gasjet durchquert noch eine weitere Stufe, bevor er in die Hauptkammer gelangt. Durch bewegliche Schlitze kann der Durchmesser des Gasjets weiter minimiert werden.

($T_0 = 300 \text{ K}$) um die Hälfte besser, lässt sich aber durch eine Überschallgasexpansion noch verbessern.

Dazu wird das Gas mit einem Druck p_0 von einigen bar durch eine Düse mit $30 \mu\text{m}$ Durchmesser in Vakuum expandiert. Aufgrund des geringen Drucks ($p_1 \sim 10^{-4} \text{ mbar}$) muss bei der Expansion des Gases keine Energie aufgebracht werden. Es kommt zu einer adiabatischen Überschallexpansion, d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung ($\partial Q = 0$) [117]. Dabei wird die gesamte Enthalpie, bestehend aus der thermischen Energie ($3/2 k_B T_0$ für Atome) und der Volumenarbeit ($k_B T_0$), in eine gerichtete Bewegung umgewandelt. Für die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen gilt dann [23]:

$$\frac{1}{2} m v_{jet}^2 = \frac{5}{2} k_B T_0 \quad \Rightarrow \quad v_{jet} = \sqrt{\frac{5 k_B T_0}{m}}, \quad (3.16)$$

wobei T_0 die Temperatur des Gases vor der Expansion und m die Masse der Teilchen ist. In dieser Gleichung, die nur für ein atomares ideales Gas gilt, steckt die Annahme, dass die Expansion in einem „perfekten“ Vakuum ($p_1 = 0$) stattfindet. Das führt dazu, dass sich keine Geschwindigkeitsverteilung ergibt, sondern alle Teilchen sich mit gleicher Geschwindigkeit (556 m/s für eine Argon Jet bei Zimmertemperatur) bewegen und ihre mittlere freie Weglänge unendlich wird. Das wiederum bedeutet, dass die thermische Energie der Teilchen vollständig in eine gerichtete Bewegungsenergie umgewandelt wird und das Gas auf eine Temperatur von $T_{jet} = 0 \text{ K}$ abkühlt.

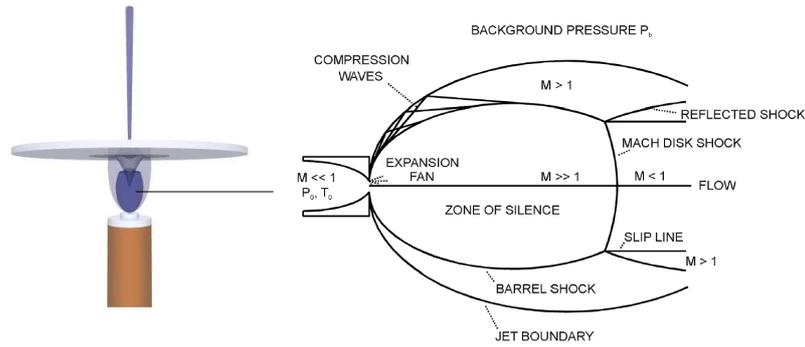


Abb. 3.15: Links: Anordnung von Düse, Skimmer und Expansionszone. Rechts: Schematische Darstellung der Expansionszone, die sich bildet wenn Gas mit einigen bar in Vakuum expandiert. Innerhalb der Zone of Silence beträgt die Temperatur des Gases nur wenige Kelvin. Entnommen aus [117].

In der Realität wechselwirkt das Gas jedoch mit den Restgasteilchen der Expansionskammer, so dass sich verschiedenen Zonen von Schock- und Kompressionswellen ausbilden, wie sie in Abb. 3.15 dargestellt sind. Das Kernstück der Expansion bildet die sogenannte Zone of Silence, in der sich die Teilchen nahezu ohne Stöße bewegen, so dass hier eine Temperatur von nur wenige Kelvin herrscht [117]. Die Länge der Zone of Silence l_z ist abhängig vom Düsendurchmesser d , dem Druck des Gases in der Düse p_0 und dem Druck in der Expansionskammer p_1 :

$$l_z = \frac{2}{3}d \sqrt{\frac{p_0}{p_1}}. \quad (3.17)$$

Mittels eines sogenannten Skimmers, einem speziell geformten Hohlkegel, der eine Öffnung von 0.3 mm Durchmesser an seiner Spitze besitzt, wird ein Teil des Gases aus der Zone of Silence herausgeleitet, so dass ein stark gerichteter kalter Gasjet entsteht.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung eines solchen Überschallgasstrahls unter realen Bedingungen ist das sogenannte Speedratio S , das das Verhältnis von Durchschnittsgeschwindigkeit zur Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen beschreibt. Ausgehend von einer Maxwell-Boltzmann Verteilung lässt sich das Speedratio angeben als

$$S = \frac{v_{jet}}{\sqrt{\frac{2k_B T_{jet}}{m}}} = \sqrt{\frac{5}{2} \left(\frac{T_0}{T_{jet}} - 1 \right)} \simeq \sqrt{2.5 \frac{T_0}{T_{jet}}}, \quad (3.18)$$

wobei hier zur Beschreibung eines realen Gases die Jettemperatur T_{jet} nach der Expansion eingefügt wurde.¹³ Nach Gl. 3.18 lässt sich bei bekanntem Speedratio S die tatsächliche Temperatur T_{jet} des Gasjets ermitteln. Das Speedratio kann entweder durch eine empirische Funktion $S(T_0, p_0, d)$ errechnet werden [117] oder experimentell aus der Halbwertsbreite ($FWHM$) der Geschwindigkeitsverteilung Δv , um die Durchschnittsgeschwindigkeit v der Teilchen bestimmen werden [23]

$$S = \frac{2\sqrt{\ln(2)}v}{\Delta v} \simeq 1.66 \frac{v}{\Delta v}. \quad (3.19)$$

¹³Für Gl. 3.16 gilt dann $v_{jet} = \sqrt{\frac{5k_B(T_0 - T_{jet})}{m}}$.

Um die thermische Geschwindigkeitsverteilung der Atome in Ausbreitungsrichtung des Gasjets zu bestimmen, wird das in der Kammer vorhandene Restgas als Referenz genutzt. Da es sich dadurch auszeichnet, dass es entlang aller drei Raumrichtungen eine Durchschnittsgeschwindigkeit von Null aufweist, legt es gewissermaßen den Nullpunkt des Laborsystems fest.

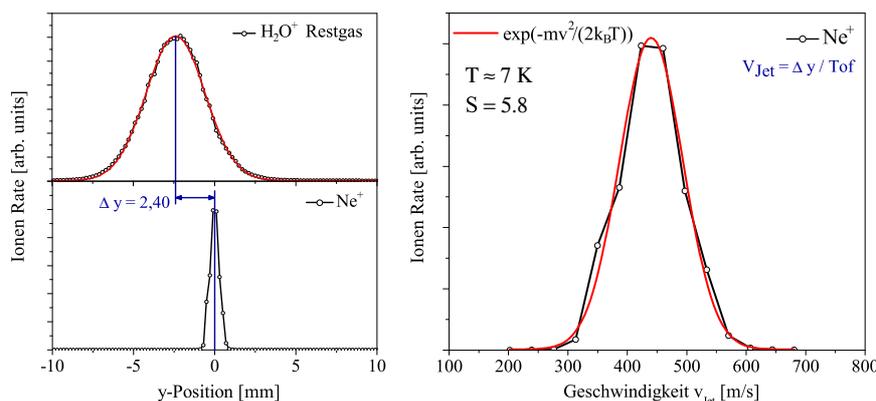


Abb. 3.16: Bestimmung der Temperatur des Gasjets entlang der Ausbreitungsrichtung für einen Neon Jet bei einem Vordruck von $p_0 = 8.2$ bar, einem Düsendurchmesser $d = 30 \mu\text{m}$ und einer Temperatur der Düse von $T_0 = 163$ K. **Links:** Projektion des Detektorbildes auf die y -Achse für H_2O^+ (oben) und Ne^+ (unten). **Rechts:** Die Geschwindigkeitsverteilung des Ne^+ Monomers, die sich aus dem Abstand der Ortsverteilungen Δy und der Flugzeit des Ne^+ ergibt. Ein Gauß Fit ermöglicht es die Temperatur T zu ermitteln.

Ein einfach ionisiertes Neon Atom aus dem Gasjet besitzt hingegen, eine mittlere thermische Geschwindigkeit größer Null entlang der Ausbreitungsrichtung y des Strahls¹⁴. Diese Geschwindigkeit resultiert fast ausschließlich aus dem Jet, da der Impuls, den ein Neon Monomer bei seiner Ionisation erhält, vernachlässigbar klein ist. Höher energetische Neon Ionen, die aus einer Coulomb Explosion eines Dimers stammen, werden nicht berücksichtigt. Im Detektorbild, das die xy -Impulse widerspiegelt, führt dies zu einer Verschiebung der Ionenverteilungen. Wenn das Maximum der Verteilung des Restgases bei x_0, y_0 liegt, so gilt für das einfachionisierte Neon Atom aus dem Jet

$$x = x_0 \quad (3.20)$$

$$y = y_0 + |v_{jet}| t, \quad (3.21)$$

wobei t die Flugzeit des Ne^+ Ions ist und v_{jet} die mittlere Jetgeschwindigkeit. In Abbildung 3.16 sind die Projektionen der Detektorbilder der Ne^+ Monomer Verteilung sowie der H_2O^+ Restgasionen auf die Propagationsrichtung des Gasjets gezeigt. Für eine Verschiebung von $\Delta y = y - y_0 = 2.4$ mm und einer Flugzeit von $t = 5435$ ns ergibt sich eine mittlere Jetgeschwindigkeit von $v_{jet} = 440$ m/s, was einem mittleren Impuls von 7.4 a.u. entspricht. Um nun die Ortsverteilung in eine Geschwindigkeitsverteilung umzuwandeln, wird für jeden y -Wert die entsprechende Jetgeschwindigkeit bestimmt. Abbildung 3.16 zeigt die erhaltene Geschwindigkeitsverteilung. Aus der mittleren Jetgeschwindigkeit und

¹⁴Die beiden übrigen Raumrichtungen sind verglichen dazu mit etwa 0.01 K hinreichend kalt.

der Halbwertsbreite kann dann das Speedratio nach Gl.3.19 zu $S = 5.8$ bestimmt werden, woraus sich die Temperatur zu etwa $T_{jet} = 7$ K ergibt. Unter der Annahme einer Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung kann die Temperatur auch direkt aus Abbildung 3.16 bestimmt werden:

$$f(\vec{v}) = \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T_{jet}}\right). \quad (3.22)$$

Dazu wird die Verteilung mit einer Gauß Funktion gefittet und durch Vergleich der Koeffizienten die Temperatur bestimmt. Da diese Lösung mathematisch identisch ist, ergibt sich auch die gleiche Temperatur. Diese bewirkt eine Impulsunschärfe in Jetrichtung von 2.1 a.u. (FWHM)¹⁵. Nach der gleichen Methode wurde auch für den Argon Gasjet eine Temperatur von etwa 7 K ermittelt, die zu einer Impulsverteilung von 3 a.u. (FWHM) entlang der Jetrichtung führt, was einem Energie Transfer von 2 meV in einem Zweiteilchen Stoßprozess entspricht.

Die Jet Temperaturen des Argon- und Neon Gases sind folglich nahezu gleich, obwohl bei der Neon Messung für die Erzeugung der Dimere die Düse mit flüssigem Stickstoff auf etwa 163 K gekühlt wurde. Dazu wurde die Düse über einen dicken Kupferdraht mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigen N_2 befüllt wurde. Zur Messung der Temperatur wurde ein sogenannter PT100-Sensor verwendet, der für eine verbesserte Wärmeleitung in Indium Folie gepackt und an der Düse befestigt wurde. Dieser Temperaturfühler besteht aus einem Platinplättchen, das seinen Widerstand temperaturabhängig verändert, wobei dieser bei 0° gerade 100Ω entspricht. Durch eine regelbare Gegenheizung bestehend aus zwei 47Ω Widerständen, ließ sich die Temperatur auf einen festen Wert einstellen. Die maximale Kühlung, die mit diesem System erreicht werden konnte lag bei lediglich 152 K, wobei die reale Temperatur aufgrund des nicht perfekten Kontakts zwischen Düse und PT100 möglicherweise etwas geringer ist.

Erzeugung der Cluster

Die Erzeugung der Dimere, Trimere und Tetramere findet in der oben beschriebenen Überschallexpansion statt. Hier herrschen bei geeigneter Wahl des Düsendurchmessers d , des Vordrucks p_0 und der Temperatur T_0 ideale Bedingungen für die Erzeugung von Edelgas Clustern. Die Rekombination zweier Atome zu einem Dimer lässt sich mit einem Dreiteilchen Stoßprozess erklären, bei dem die kinetische Energie der beteiligten Atome kleiner ist als die Bindungsenergie, die sie als Cluster besitzen. Dabei kommen sich zwei der Atome so nahe, dass sie durch ihre attraktive Van-der-Waals Kraft gebunden bleiben, wobei ihre kinetische Energie vom dritten Teilchen aufgenommen wird [26]



Die Anzahl der Stöße bei der Expansion des Gases skaliert dabei mit $p_0 d / T_0$ [23]. Weitere Stöße des Dimers mit anderen Atomen können jedoch dazu führen, dass das Dimer wieder in seine atomaren Bestandteile zerfällt, wenn die durch den Stoß übertragene kinetische Energie die Bindungsenergie überschreitet. Demzufolge bestimmt auch das Vakuum in der

¹⁵Durch Gleichsetzen der Gauß Funktion mit der Maxwell-Boltzmann Verteilung und der festen Beziehung zwischen der Halbwertszeit und der Standardabweichung σ ($FWHM = 2\sigma\sqrt{\ln(4)}$) lässt sich auch eine Formel herleiten, aus der sich die Temperatur direkt aus der Halbwertsbreite der Impulsverteilung Δp berechnen lässt $T = (\Delta p)^2 / (4 \ln(4) m k_B)$. Siehe auch [19].

Expansionskammer die Ertragsrate an Dimeren und auch der Düsendurchmesser und der Druck sind entscheidend, wobei sich zeigt, dass ein kleinerer Düsendurchmesser durch einen höheren Druck ausgeglichen werden kann. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [26, 79, 91].

Größere Cluster, wie Trimere und Tetramere entstehen, entweder durch die Verbindung kleiner Atomverbände oder durch die Fragmentation großer Cluster bei einem Stoß. Dabei sind die Einstellungen für die Überschallexpansion (p_0 , T_0) immer nur für die Erzeugung einer Clustergröße N optimal, so dass sich immer nur der Ertrag eines Clusters maximieren lässt. Die mittlere Clustergröße \bar{N} kann auch mittels des von [25] eingeführten Parameters Γ^* berechnet werden.

$$\Gamma^* = \frac{p_0 d^\epsilon K}{T_0^{2.29}}. \quad (3.25)$$

wobei K eine gasspezifische Konstante ist, p_0 der Vordruck in mbar, T_0 die Temperatur des Gases in K, d der Düsendurchmesser in μm und $\epsilon = 0.8$ für Edelgase bzw. $\epsilon = 0.6$ für molekulare Gase ist. Der Wert Γ^* lässt sich dann über empirische ermittelte Formeln in die mittlere Clustergröße \bar{N} umrechnen, wie es ausführlich in [25, 79] erläutert ist.

Die experimentelle Bestimmung der exakten Clustergröße in Abhängigkeit der Jet Parameter aus Gl. 3.25 erweist sich als ziemlich kompliziert. So kann bei der Analyse mit einem Massenspektrometer durch Elektronenbeschuss oder durch die Photoionisation die Clustergröße falsch bestimmt werden, wenn es bei der Ionisation des neutralen Clusters zur Fragmentation kommt oder ein Cluster mehrfach ionisiert wird. Es besteht jedoch die Möglichkeit diese Effekte zu korrigieren. Eine bessere und neuartige Methode, bei der die Cluster nicht zerstört werden, ist die Beugung der Cluster an einem Nanogitter wie sie zur Messung von Helium Dimeren verwendet wurde [149].

Bei den durchgeführten Experimenten sollte die Anzahl der Dimere maximiert werden. Für eine geeignete Wahl der Parameter wurden auf die Untersuchungen von [98] zurückgegriffen. In dieser Arbeit sind für verschiedene Vordrücke p_0 und Temperaturen T_0 die Verhältnisse von Ne_2/Ne , von Ne_3/Ne sowie von Ar_2/Ar , und von Ar_3/Ar mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers bestimmt worden. Da auch hier eine $30\ \mu\text{m}$ Düse verwendet wurde und der Druck in der Expansionskammer ähnlich gut war, sind die zu erwartenden Monomer-, Dimer- und Trimer-Verhältnisse für das vorliegende Experiment vergleichbar. Dabei zeigt sich für Neon, dass mit sinkender Temperatur der Düse T_0 schon bei geringerem Druck eine höhere Dimer Ausbeute erreicht werden kann. So lässt sich ein Verhältnis Ne_2/Ne von $\approx 0.5\%$ entweder bei moderater Temperatur der Düse und hohem Druck erzielen ($T_0 = 210\ \text{K}$, $p_0 = 15\ \text{bar}$) oder bei niedriger Temperatur und geringerem Druck ($T_0 = 180\ \text{K}$, $p_0 = 8\ \text{bar}$). Dabei liegt wie theoretisch vorhergesagt der zu erreichende maximale Ertrag von Neon-Dimeren $< 2\%$ [43].

Der Vergleich der Raten für Ar_2/Ar aus den Untersuchungen von [98] zeigt, dass auch ohne eine Kühlung der Düse bei vergleichsweise geringem Druck von 2–3 bar bereits eine Rate Ar_2/Ar von $> 0.5\%$ erreicht wird. Wie bereits erwähnt, ist der tatsächliche Anteil an Dimeren höher, da das Massenspektrometer auch einige Dimere fragmentiert und diese dann als Monomere nachgewiesen werden. Dies bestätigt sich auch, wenn die gemessenen Coulomb Explosionen der Dimere und Trimere in geeigneten Koinzidenzspektren dargestellt werden, wie sie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben werden. Aber auch daraus können keine Absolutwerte für die Zusammensetzung der Clustergrößen im Gasjet abgeleitet werden, da auch hier größere Cluster vor der Ionisation in kleinere Cluster dissoziiert sein können.

Aufgrund der geringeren Saugleistung in der Expansionskammer von etwa 800 l/s verglichen mit der in [98] (1000 l/s) konnten keine Vordrücke über 10 bar zur Erzeugung der Cluster verwendet werden, so dass für die Neon Messung ein Druck von $p_0 = 8$ bar bei einer Temperatur von $T_0 = 163$ K gewählt wurde. Die Argon Messung wurde bei einem Druck von $p_0 = 2$ bar und ohne Kühlung der Düse durchgeführt.

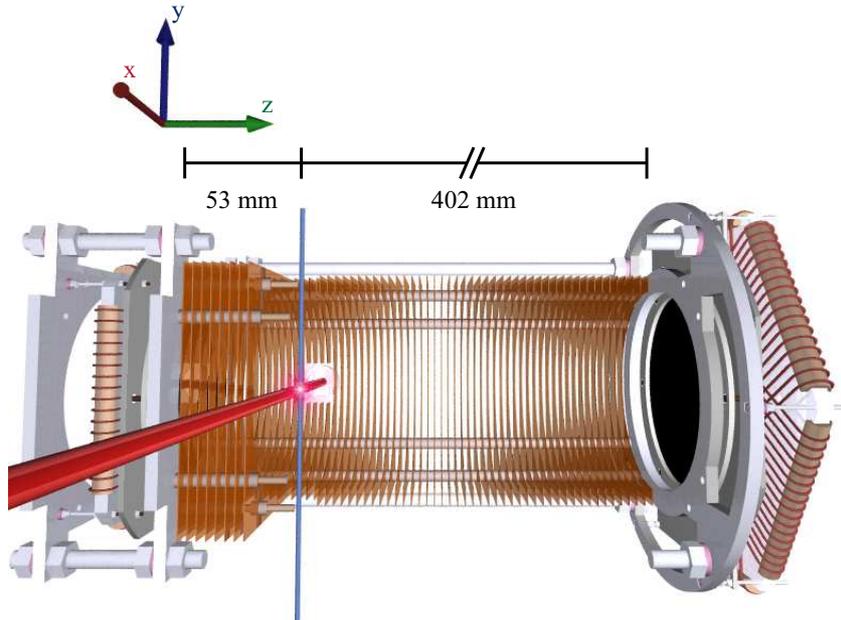


Abb. 3.17: Aufbau des Spektrometers mit dem verwendeten Koordinatensystem. Auf der Ionenseite, die nur 53 mm von der Wechselwirkungszone entfernt ist, befindet sich ein quadratischer Detektor, während auf der 402 mm entfernten Elektronenseite eine Hexanode verwendet wurde. Die Elektronenseite ist verkürzt dargestellt.

3.2.3 Spektrometer

Das Spektrometer dient dazu, die bei der Ionisation entstandenen Fragmente durch ein homogenes elektromagnetisches Feld auf die ortsauffösenden Detektoren zu leiten. Im Wesentlichen besteht es aus einer Vielzahl von Kupferplatten, die an ihren Ecken an Keramikstäben mit 5 mm Abstandshaltern hintereinander isoliert aufgereiht sind. In der Mitte der 0.5 mm dicken quadratischen ($150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) Kupferplatten befindet sich ein Loch mit 128 mm Durchmesser wie es in Abbildung 3.17 dargestellt ist. Alle Platten sind über Ohmsche Widerstände ($100 \text{ k}\Omega$) miteinander verbunden. Durch Anlegen einer Spannung zwischen der ersten und letzten Platte kann über die Widerstandskette ein homogenes Feld entlang des Spektrometers erzeugt werden. Da die Platten sehr eng nebeneinander stehen (5 mm) und der Abstand vom äußeren Rand der Platten zum Innenbereich des Spektrometers mit 11 mm vergleichsweise groß ist, können Feldeingriffe ins Spektrometer vermieden werden.

Um die starken Felder des Ionendetektors, der mit einer sehr hohen Potentialdifferenz von -2200 V über die beiden Microchannel Plates (siehe Abschnitt 3.2.4) betrieben wird, vom Innenbereich des Spektrometers abzuschirmen, wurde ein feinmaschiges Metallgitter ($250 \mu\text{m}$) mit einer Transmission von 80 % vor dem Detektor angebracht. Ein Nachteil die-

ses Gitters ist jedoch, dass die einzelnen Maschen auf die Ionen als elektrostatische Linsen wirken und dadurch die Ortsauflösung verschlechtern. Auf der Elektronenseite konnte auf ein Gitter verzichtet werden, da die Detektorspannungen so gewählt werden konnten, dass kein Potentialsprung im Innenbereich des Spektrometers entsteht.

In dem Bereich, in dem sich im Spektrometer der Laserstrahl und senkrecht dazu der Gasstrahl das Spektrometer kreuzen, sind vier der Platten zerschnitten und nur über Drähte miteinander verbunden. Der Parabolspiegel, der einen Durchmesser von $1'' = 2.54$ cm hat und eine Brennweite von 7.5 cm, befindet sich direkt hinter dem Spektrometer, so dass auch hier eventuelle Feldeingriffe verhindert werden können.

Welche Feldgeometrie sich bei den experimentellen Anforderungen am besten eignet, wurde in Vorbereitung auf das Experiment mit dem Simulationsprogramm SimIon [148] simuliert, wie in Abbildung 3.18 gezeigt. Dieses Programm ermöglicht für unterschiedliche Spektrometergeometrien sowie elektrische und magnetische Felder die Trajektorien der geladenen Teilchen zu bestimmen, wobei für die Konzeption auch eine Abschätzung der zu erwartenden Ionen- und Elektronenenergien erforderlich ist.

Hierfür ist entscheidend, ob die ionischen Fragmente eines Molekülaufbruchs gemessen werden, die aufgrund der hohen Coulomb Explosionsenergien große Anfangsimpulse besitzen oder ob die Ionisation von Atomen mit sehr viel geringeren Energien detektiert werden soll. Dieser Aspekt hat vor allem Einfluss auf die Länge des Spektrometers und die Stärke des elektrischen Feldes, da Ionen mit einem hohen Startimpuls nur durch ein hohes elektrisches Feld von einigen V/cm detektiert werden können. Durch das hohe elektrische Feld wird jedoch auch die Impulsauflösung verschlechtert, so dass die Länge der Beschleunigungsstrecke möglichst kurz gewählt werden sollte. Mit der geeigneten Kombination lässt sich die Detektionseffizienz für Fragmente, die bei der Coulomb Explosion Energien von bis zu 10 eV erhalten, stark erhöhen, wobei in den durchgeführten Experimenten für die Ionenseite eine Strecke von 53 mm bei einem elektrischen Feld von etwa 8 V/cm gewählt wurde. Die Elektronenseite wurde so konzipiert, dass beim gleichen elektrischen Feld und einem magnetischen Feld von 6.4 Gauß, Elektronen mit kinetischen Energien von bis zu 65 eV mit einem Raumwinkel von 4π detektiert werden konnten. Dabei ist die Beschleunigungsstrecke der Elektronenseite mit 402 mm bedeutend länger, als die der Ionen.

Ein weiteres Kriterium zur Konstruktion des Spektrometers ist die Größe der Reaktionszone. Bei Synchrotron- und Ionenstoßexperimenten ist der Überlapp von Gasjet und Lichtstrahl meist sehr groß (etwa $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ [70]), woraus eine Messungenauigkeit des Startpunkts der Fragmente innerhalb dieses Volumens resultiert. Durch die Verwendung spezieller elektrostatischer Felder wie der Orts-¹⁶ und Flugzeit-¹⁷ fokussierenden Feldgeometrie lassen sich diese Effekte korrigieren. Da der Laserfokus, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, jedoch deutlich kleiner ist als die Detektorauflösung, ist hier eine solche Korrektur nicht erforderlich gewesen.

Das überlagerte Magnetfeld wurde durch die Verwendung von zwei Spulenpaaren erzeugt. Bei der verwendeten Anordnung befinden sich zwei große Spulen ($\varnothing = 1.5$ m) in der Mitte und sind oben und unten von zwei kleineren Spulen ($\varnothing = 0.9$ m) umgeben, wobei die

¹⁶Durch einen Feldsprung zweier benachbarter Spektrometerplatten entsteht eine elektrostatische Linse, die ähnlich wirkt wie eine optische Linse und die Ungenauigkeit entlang der beiden Ortsrichtungen kompensiert.

¹⁷Dabei werden durch die Kombination einer Beschleunigungsstrecke mit einer feldfreier Driftstrecke im Längenverhältnis von 1:2 (MacLaren Geometrie) Teilchen, die weiter vom Detektor entfernt starten auf der Driftstrecke so abgebremst, dass sie zeitgleich mit den Teilchen ankommen, die näher am Detektor entstanden sind.

Größenverhältnisse so gewählt sind, dass die Anordnung näherungsweise eine Kugeloberfläche beschreibt. Dieser Aufbau hat gegenüber den herkömmlich verwendeten Helmholtz Spulen den Vorteil, dass der Bereich in dem ein weitgehend homogenes Magnetfeld erzeugt wird, verdoppelt werden kann, ohne dass der Spulendurchmesser vergrößert werden muss. Eine Simulation des so erzeugten Magnetfelds findet sich in [154]. Zur Kompensations des Erdmagnetfelds konnten die Spulen leicht verkippt werden.

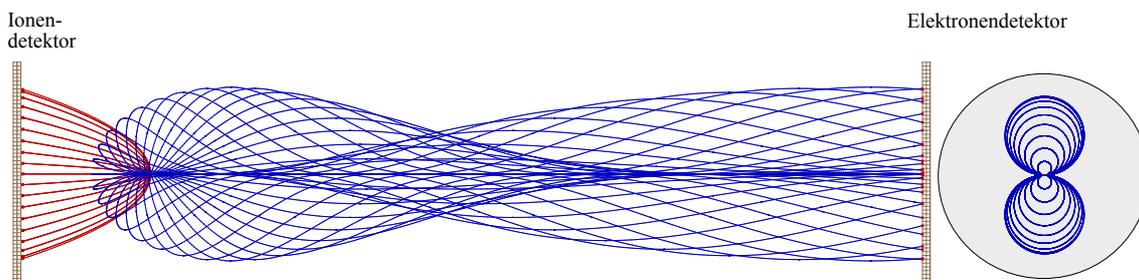


Abb. 3.18: Simulation der Flugbahnen der geladenen Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld mit dem Programm SimIon. Aufgrund ihrer großen Masse hat das Magnetfeld keinen Einfluß auf die Flugbahn der Ionen (rote Linien), während die Elektronen (blaue Line) auf Gyrationbahnen gezwungen werden. Die einzelnen Trajektorien entsprechen unterschiedlichen Aufbruchswinkeln. Das rechte Bild zeigt die Auftreffpunkte auf dem Elektronendetektor. Die Simulation verdeutlicht, dass bei den im Experiment beobachteten Ionen- und Elektronenenergien noch alle Teilchen nachgewiesen werden können.

3.2.4 Detektoren

Zur Messung der Ionen und Elektronen ist das Spektrometer an seinen Enden mit zwei zeit- und ortsaufösenden Detektoren ausgestattet, die von der Firma RoentDek kommerziell vertrieben werden. Im Wesentlichen bestehen diese Detektoren aus zwei Bestandteilen, den Microchannel Plates (MCP) (auch als Multichannel Plates bezeichnet) und der Delay-Line Anode.

Microchannel Plate

Das Microchannel Plate bildet den vordersten Teil des Detektors, der als Elektronenvervielfacher dient und mittels dessen die Flugzeit bestimmt werden kann. Das verwendete MCP ist eine 1 mm dicke Scheibe aus Glas mit einem Durchmesser von 120 mm, die von Mikroskopischen Kanälen durchsetzt ist, die je nach Hersteller einen Durchmesser von 2–25 μm haben [132]. Die Kanäle sind um einen kleinen Winkel zur Oberflächennormalen geneigt und liegen so dicht beieinander, dass ihre Kanalöffnungen etwa 50–70 % der Gesamtoberfläche des Plates ausmachen. Im Inneren sind die Kanäle mit einem hochohmigen Material bedampft, das eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen besitzt. Die Oberfläche ist mit einer Nickel-Chrom Schicht beschichtet, so dass zwischen den beiden Seiten eines MCP eine Spannung von 1 kV angelegt werden kann. Trifft nun ein geladenes Teilchen auf die Kanalwand, löst es Sekundärelektronen aus, welche aufgrund der angelegten Spannung beschleunigt werden und durch weitere Stöße noch mehr Elektronen auslösen, so dass sich eine Verstärkung von 10^3 – 10^4 erreichen lässt. Bei der üblichen Verwendung zweier hintereinandergeschalteter MCPs, bei der zwei Plates so aufeinander gelegt werden, dass ihre Kanäle nicht parallel, sondern im Zickzack verlaufen (Chevron-Anordnung [187]),

wie in Abbildung gezeigt, kann die Verstärkung auf bis zu 10^7 bis 10^8 vergrößert werden. Durch die am anderen Ende des MCPs austretende Elektronenlawine wird ein kurzzeitiger Spannungseinbruch hervorgerufen, der über einen Ohmschen Widerstand abfällt und somit die Spannung zwischen den Platten wiederherstellt. Der Spannungseinbruch kann über einen, zum Widerstand parallel geschalteten, Kondensator auskoppelt und kann dann weiter verstärkt werden, wodurch ein Zeitsignal der Elektronenlawine erhalten wird.

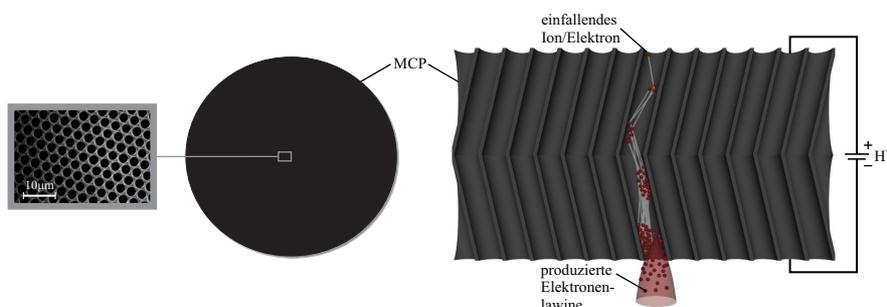


Abb. 3.19: Darstellung eines Microchannel Plates (MCP) teilweise entnommen aus [132]. **Links:** Vergrößerung der Mikroskopischen Kanäle. **Rechts:** Durch das Übereinanderlegen zweier Platten in der Chevron Anordnung werden die Elektronen besonders effektiv verstärkt.

Die zeitliche Auflösung eines MCPs ist abhängig von der Länge und dem Durchmesser ihrer Kanäle. Die Detektionseffizienz, d.h. die Nachweiswahrscheinlichkeit der im Laserfokus entstandenen Fragmente, hängt zum einen vom Anteil der Kanalöffnungen an der Gesamtoberfläche ab, da Teilchen, die zwischen den Kanälen landen, nicht detektiert werden. Zum anderen ist sie von der kinetischen Energie der Fragmente abhängig, da sie die Effizienz der Auslösung der Sekundärelektronen bestimmt.

Delay-Line Anode

In einem Abstand von ungefähr 1 cm zu den MCPs befindet sich die Delay-Line Anode, die den ortsauflösenden Teil des Detektors bildet. Sie besteht im Wesentlichen aus einer metallischen Halterplatte auf der, durch Keramik isoliert, jeweils zwei parallel verlaufende Kupferdrähte entlang der x- und y-Richtung aufgewickelt sind, so dass die Anordnung einem feinmaschigem Gitter gleicht. Wobei sich die 90° zueinander gedrehten Drahtebenen in ihrer Höhe um wenige Millimeter unterscheiden, so dass alle vier Drähte voneinander isoliert sind, wie es in Abbildung 3.20 dargestellt ist.

Die Elektronenlawine des MCPs wird nun mit einer Spannung von etwa 300 V auf die Drähte der Anode beschleunigt, wodurch in den Wicklungsdrähten ein kurzes hochfrequentes Signal induziert wird, das sich entlang der vier Drähte ausbreitet und an deren Enden detektiert wird. Der Auftreffort des Fragments lässt sich nun anhand der gemessenen Laufzeiten der Signale ermitteln. Da sich die aus dem MCP austretende Elektronenwolke auf ihrem Weg zu den Delay-Lines stark verbreitert hat, erstreckt sich das induzierte Signal über mehrere Drähte, die einen Durchmesser von 0.5 mm und einem Abstand von 1 oder 2 mm¹⁸ haben. Durch Bestimmung des Schwerpunkts des Pulses, kann eine Ortsauflösung

¹⁸Auf der Elektronenseite wurde eine Hexanode mit 2 mm Abstand zwischen den Drähten verwendet. Das hat den Vorteil, dass das Signal aufgrund des kürzeren Laufwegs weniger Dispersion erfährt. Allerdings

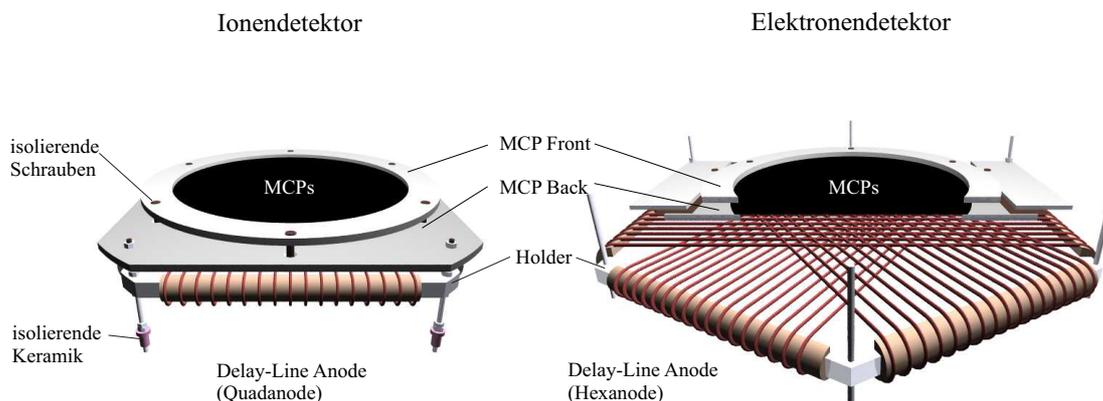


Abb. 3.20: Verwendete Delay-Line Detektoren. **Links:** Der Ionendetektor bestehend aus einer Quadranode mit $\varnothing = 120$ mm großen MCPs. **Rechts:** Für eine verbesserte Nachweiseffizienz bei Multi-Hit Experimenten wurde für die Elektronenseite eine dreilagige Hexanode mit $\varnothing = 120$ mm großen MCPs verwendet.

von 0.3 mm erzielt werden, die deutlich kleiner ist, als der Abstand zweier Drähte.¹⁹

Für eine verbesserte Signalleitfähigkeit der Anode wird jeweils ein Drähtepaar für jede Ebene verwendet, wodurch die Impedanz konstant gehalten wird und wie bei einer Lecherleitung Dispersion minimiert wird. Zusätzlich dazu wird einer der Drähte, der sogenannte Signaldraht auf ein etwa 50 V positiveres Potential gelegt als der Referenzdraht, so dass die Elektronenlawine bevorzugt auf diesem ein Signal induziert, während Störsignale auf beiden Drähten gleichermaßen induziert werden. Durch Differenzbildung beider Ausgangssignale lässt sich das elektronische Rauschen vom Signalpuls befreien.

Die Totzeit des Detektors, während der die Aufnahmeelektronik mit der Verarbeitung des Signals beschäftigt ist und kein weiteres Signal mehr verarbeiten kann, entspricht der Breite des Signalpulses von 10 bis 15 ns. Treffen zwei Fragmente innerhalb dieses Zeitfensters auf den Detektor, lassen sich ihre MCP Signale nicht mehr separieren. Treffen sie jedoch an sehr unterschiedlichen Orten auf den Detektor, so ist es möglich, dass ihre jeweiligen vier Delay-Line Anoden Signale einander nicht überlappen, da die Laufzeitunterschiede ihrer Signale groß sind. Nach Gleichung 4.4 lässt sich dann das MCP Signal des zweiten Ereignisses rekonstruieren und damit Ort und Flugzeit bestimmen. Für einen quadratischen Detektor (Quadranode) gibt es einen kreuzförmigen Totzeitbereich innerhalb dessen keine Rekonstruktion der Fragmente möglich ist. Das liegt daran, dass die Teilchen nur unter der Bedingung rekonstruiert werden können, wenn die Messgrößen ihrer x- und y-Orte mindestens um die Totzeit der Aufnahmeelektronik voneinander separiert sind. Eine ausführliche Beschreibung ist in [79] zu finden.

Um die Nachweiseffizienz bei Multi-Hit Experimenten zu verbessern, eignet sich die hexagonale Anode (Hexanode), die drei Drahtebenen besitzt, die jeweils um 60° zueinander gedreht sind. Durch die zusätzliche Information der dritten Drahtebene wird der Totzeitbereich auf einen kleinen Punkt reduziert. Nur wenn zwei Teilchen zum gleichen Zeitpunkt am gleichen Ort auftreffen, können sie nicht rekonstruiert werden.

kann es bei zu geringem Abstand zwischen MCP und Anode auch zu einer Diskretisierung im Ortsspektrum führen.

¹⁹Allerdings ist diese Ortsauflösung aufgrund der Nicht-Linearität an den Rändern der Anode etwas schlechter.

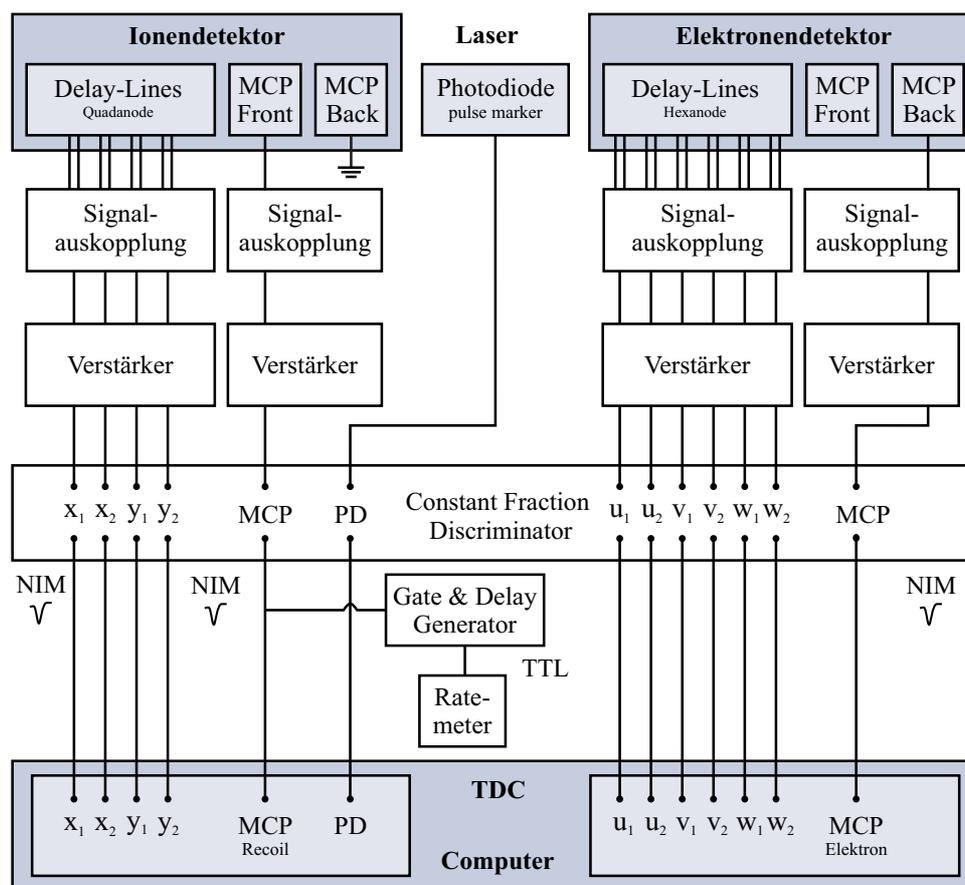


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung.

3.2.5 Signalverarbeitung und Datenaufnahme

Die analogen Signale des Detektors müssen elektronisch so weiter verarbeitet werden, dass sie vom Datenaufnahme Programm COBOLD ausgelesen werden können. Dazu werden die Signale von MCP und den Delay-Line Anodendrahtenden über kurze Kabel aus dem Vakuum herausgeführt und kapazitiv ausgekoppelt. Um elektronische Reflexionen, die an den elektischen Verbindungen entstehen, so gering wie möglich zu halten, ist es besonders wichtig eine gute Impedanzanpassung zu erzielen. Durch regelbare Widerstände lässt sich am Übergang von der Kammer zum $50\ \Omega$ -Koaxialkabel die Impedanz verbessern.

Nach dem Auskoppeln der Anodendrähte wird, zur Unterdrückung des Rauschens, mittels eines Pulstransformators die Differenz zwischen Signal- und Referenzdraht gebildet. Danach werden alle fünf Pulse der Quadranode und alle sieben Pulse der Hexanode sowie die die beiden MCP Signale mit einem schnellen Verstärker (*fast amplifier*) verstärkt und anschließend mittels eines Constant Fraction Discriminators (CFD) in NIM (*nuclear instrument methods*) Pulse umgewandelt. Ein CFD ermöglicht, dass die Zeitinformation unabhängig von der Pulshöhe erhalten bleibt indem er den NIM Puls immer am gleichen Bruchteil der Pulsflanke erzeugt. Dazu wird das Signal in zwei Signale mit unterschiedlichen Pulshöhen aufgespalten. Das schwächere Signal wird invertiert und das stärkere verzögert. Durch Überlagerung der beiden Pulse ergibt sich ein bipolarer Puls, an dessen Nulldurchgang das digitale Signal ausgelöst wird [136]. Danach werden die Anodenpulse

in einen TDC (*time to digital converter*) geschickt, der die Ereignisse digital speichert. Das MCP Signal der Ionen wird dem TDC als Trigger Signal übergeben, um nur solche Ereignisse zu speichern, bei denen mindestens ein Ion registriert wurde. Dieses sogenannte externe Triggersignal öffnet ein $3\ \mu\text{s}$ langes Zeitfenster innerhalb dessen die zu erwartenden Ereignisse liegen und nur diese werden auf dem Computer gespeichert.

Für die Berechnung der Flugzeiten der Teilchen wird zudem das Signal der Photodiode aufgezeichnet. Jeder Laserpuls löst vor seinem Eintritt in die Vakuumkammer auf der Photodiode ein Signal aus, das bei der späteren Analyse für die Bestimmung des Startzeitpunkts genutzt wird. Auch dieses Signal wird zunächst mit einem CFD in ein NIM Puls umgewandelt und dann dem TCD übergeben.

Das Auslesen der Daten erfolgt mit dem Aufnahmeprogramm COBOLD²⁰ mit dessen Hilfe die Daten im sogenannten „Listmode“-Format auf dem Computer gespeichert werden.

²⁰Steht für COmputer Based Oneline-offline Listmode Data analyser und ist eine von RoentDek vertriebene Software. <http://roentdek.com>

Kapitel 4

Datenanalyse

Eine erste sehr grobe Datenanalyse erfolgt bereits während des Experiments durch das Datenaufnahmeprogramm COBOLD. Dabei ist zunächst alles darauf ausgerichtet, die Elektronik des Experiments richtig einzustellen sowie die Intensität des Lasers und viele anderen Parameter zu kontrollieren. Aber auch die ersten physikalischen Ergebnisse lassen sich anhand einfacher Spektren bereits erkennen. Die genaue Analyse der Daten erfolgt dann nach dem Experiment mit einem in C++ geschriebenen Auswerteprogramm unter Verwendung von ROOT¹. Dazu werden alle Rohdaten während des Experimentes im sogenannten „Listmode“-Format gespeichert. Für ein gemessenes Ereignis beinhaltet dies ein MCP Signal, vier bzw. sechs Anodensignale (für Ionen- bzw. Elektronendetektor) und ein Photodiodensignal. Im Gegensatz zu einer selektiven Speicherung einzelner Messgrößen ermöglicht diese Art der Datenspeicherung, das Experiment jederzeit am Computer erneut durchlaufen zu lassen.

In einem ersten Schritt wird nun zunächst aus den gemessenen Zeiten die Flugzeit und der Ort der Teilchen rekonstruiert. Bevor dann aus diesen Größen über einfache Bewegungsgleichungen die Impulse der Ionen und Elektronen berechnet werden, müssen der Detektor und das Spektrometer zunächst kalibriert werden. Erst dann kann die eigentliche Auswertung der Daten beginnen.

In den folgenden Abschnitten wird für die Beschreibung der physikalischen Größen ein kartesisches Koordinatensystem verwendet wie es in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Dabei zeigt die x-Achse immer entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, während die y-Achse entlang des Gasjets verläuft. Die z-Achse zeigt entlang des Spektrometers zum Elektronendetektor. Der Ursprung des Koordinatensystems befindet sich dabei im Zentrum des Laserfokus.

4.1 Berechnung der Flugzeiten und Orte

Für die Berechnung der Flugzeit (*time-of-flight*, *TOF*) ist es erforderlich, den Zeitpunkt der Ionisation bestimmen zu können. Dazu wird die Photodiode verwendet, die kurz vor dem Eintritt des Laserpulses in die Vakuumkammer ein Signal erzeugt. Da die Intensität so gewählt ist, dass jeder Laserpuls mindestens zu einer Ionisation führt, lässt sich die Flugzeit dann schreiben als

$$t_{TOF} = t_{MCP} - t_{Laser} - t_0. \quad (4.1)$$

¹ROOT ist eine am Cern entwickelte, freie Software zur Datenanalyse. <http://root.cern.ch/drupal/>

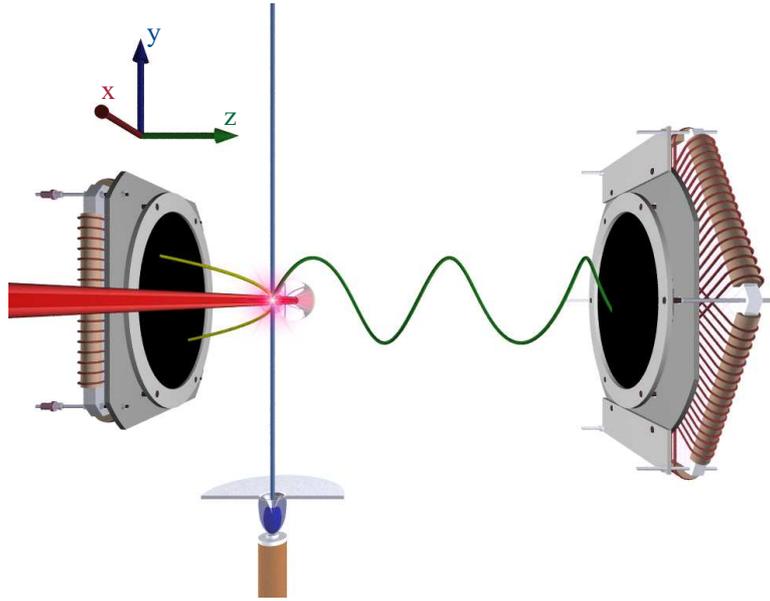


Abb. 4.1: Das zur Datenanalyse verwendete Spektrometer: Die x-Achse zeigt entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, die y-Achse entlang des Gasjets und die z-Achse entlang der Flugzeit.

Dabei ist t_0 ein Zeitoffset, das durch die Laufzeit des Signals in den Kabeln entsteht. Zur Bestimmung des absoluten Flugzeitnullpunkts muss diese Korrekturkonstante wie in Abschnitt 4.3 erläutert, kalibriert werden.

Der Auftreffort eines Teilchen auf einer quadratischen Delay-Line Anode lässt sich durch Subtraktion der jeweiligen Signallaufzeiten an den beiden Drahtenden t_{x1} , t_{x2} bzw. t_{y1} , t_{y2} bestimmen

$$x = x_{scale} \cdot (t_{x1} - t_{x2}) - x_0 \quad (4.2)$$

$$y = y_{scale} \cdot (t_{y1} - t_{y2}) - y_0, \quad (4.3)$$

wobei x_{scale} und y_{scale} die sogenannten Skalenfaktoren sind, mit denen die Signallaufzeiten von ns in den Detektorort in mm umrechnet werden. Da die Drähte der beiden Layer aufgrund der Konstruktion des Detektors unterschiedlich lang sind, ergeben sich für diese Umrechnungsfaktoren verschiedene Werte. Zu ihrer Bestimmung wird eine Messung mit einer Lochmaske durchgeführt, die vor den Detektor montiert und mit einer Alphaquelle bestrahlt wird [176]. Eine präzise Berechnung der Skalenfaktoren bei Kenntnis der Geometrie des Detektors ist nicht möglich, da sich das Signal im Bereich der Keramik nicht mehr mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, sondern eine unbekannte Geschwindigkeit aufweist und auch der Abstand der Wicklungen kann um wenige Prozent variieren. Mit den Konstanten x_0 und y_0 lässt sich der Ortsnullpunkt des Detektors kalibrieren, der aufgrund der Jetgeschwindigkeit der Fragmente gegenüber dem Reaktionsort verschoben wird.

Wenn innerhalb kürzester Zeit mehrere Teilchen auf den Detektor treffen, so dass sich ihre Laufzeitsignale vermischen, ist eine Zuordnung der Signale an den Drahtenden zu dem jeweiligen Detektorereignis nicht mehr so einfach möglich. Mittels der sogenannten Zeitsummen lässt sich der Auftreffort der Teilchen aber dennoch rekonstruieren, wenn ihre Laufzeitunterschiede hinreichend groß sind, d.h. wenn sie nicht innerhalb eines bestimmten Totzeitbereichs auftreffen. Dabei wird ausgenutzt, dass die Länge des Anodendrahtes und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Signale über die Länge der gesamten Drahtes Konstanten sind, so dass sich bei der Addition der Laufzeiten entlang der beiden Ausbrei-

tungsrichtungen des Drahtes ein konstanter Wert ergibt. Die genaue Laufzeit ergibt sich aus der Subtraktion von MCP- und Anodensignal. Um nun aus vermischten Signalen die jeweiligen Ereignisse rekonstruieren zu können, wird aus allen möglichen Signal Kombinationen die Summe der Laufzeiten berechnet und mit der für den Detektor zu erwartenden Zeitsumme verglichen. Wenn dieser Wert innerhalb einer Genauigkeit von 2 ns mit der Zeitsumme übereinstimmt, wurde das Ereignis korrekt rekonstruiert

$$t_{xsum} = (t_{MCP} - t_{x1}) + (t_{MCP} - t_{x2}) \quad (4.4)$$

$$t_{ysum} = (t_{MCP} - t_{y1}) + (t_{MCP} - t_{y2}). \quad (4.5)$$

Für eine erhöhte Nachweiseffizienz bei Multi-Hit Ereignissen, wurde für den Elektronendetektor eine Hexanode verwendet. Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, ermöglicht die zusätzliche dritte Drahtebene eine Reduzierung des Totzeitbereichs auf dem Detektor. Die Berechnung der Auftrefforte wird auch hier durch die Subtraktion der Signallaufzeiten bestimmt

$$u = u_{scale} \cdot (t_{u1} - t_{u2}) \quad (4.6)$$

$$v = v_{scale} \cdot (t_{v1} - t_{v2}) \quad (4.7)$$

$$w = w_{scale} \cdot (t_{w1} - t_{w2}) + O_w. \quad (4.8)$$

Hierin sind u_{scale} , v_{scale} und w_{scale} wieder die Skalenfaktoren zur Umrechnung von ns in mm. Auch hier sind die Werte der Umrechnungsfaktoren aufgrund der unterschiedlichen Drahtlängen verschieden. Der Offset O_w aus Gleichung 4.8 korrigiert den Nullpunkt des w Layers. Das ist nötig, da der Ortsnullpunkt des Detektors nur durch den Mittelpunkt zweier Drahtebenen definiert ist. Der dritte Draht ist hingegen meist etwas versetzt, so dass sich die Drähte bei der Draufsicht auf die Anode nicht in einem Punkt schneiden. Nach diesen Gleichungen lassen sich die Auftrefforte für die drei im 60° Winkel zueinander gedrehten Drahtebenen berechnen. Für eine Transformation in das rechtwinklige laborfeste Koordinatensystem gilt dann

$$X_{uv} = u - x_0 \quad (4.9)$$

$$Y_{uv} = \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) - y_0 \quad (4.10)$$

$$X_{uw} = u - x_0 \quad (4.11)$$

$$Y_{uw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) - y_0 \quad (4.12)$$

$$X_{vw} = (v + w) - x_0 \quad (4.13)$$

$$Y_{vw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) - y_0, \quad (4.14)$$

wobei x_0 und y_0 wieder die Konstanten sind mit denen der durch die Jetgeschwindigkeit verschobene Ortsnullpunkt kalibriert wird. Die Gleichungen 4.9 bis 4.14 zeigen, dass für die Bestimmung des Auftrefforts immer nur zwei der drei hexagonalen Koordinaten (u , v , w) benötigt werden. Wenn nun im Experiment Pulse durch die Elektronik verloren gehen, so lässt sich der Ort und die Flugzeit aufgrund dieser Redundanz zumeist dennoch rekonstruieren, falls noch ausreichend viele Signale detektiert wurden. Ein eigens dafür geschriebener Algorithmus [38], dem alle gemessenen Zeiten übergeben werden, nutzt diese Redundanz und rekonstruiert, wenn immer möglich, die fehlenden Signale, so dass Ort und Flugzeit bestimmt werden können.

4.2 Berechnung der Impulse

Nachdem die Flugzeiten t und die Orte der Teilchen (x,y) auf dem Recoil- und Elektrodendetektor bestimmt wurden, lassen sich bei Kenntnis der Spektrometergeometrie und der angelegten elektrischen Felder mittels einfacher Bewegungsgleichungen die Impulse der Fragmente berechnen.

4.2.1 Elektronenimpulse

Auf der Elektronenseite besteht das Spektrometer aus einer elektrischen Beschleunigungsstrecke s_e , die von einem homogenen magnetischen Feld überlagert wird. Für die Kraft, die auf ein Elektron wirkt, gilt dann unter der Voraussetzung, dass sowohl das elektrische Feld E als auch das magnetische Feld B nur entlang der Flugzeitrichtung z wirken

$$m_e \dot{v}_x = eE_x + e(\vec{v} \times \vec{B})_x = ev_y B \quad (4.15)$$

$$m_e \dot{v}_y = eE_y + e(\vec{v} \times \vec{B})_y = -ev_x B \quad (4.16)$$

$$m_e \dot{v}_z = eE_z + e(\vec{v} \times \vec{B})_z = eE, \quad (4.17)$$

wobei m_e die Masse des Elektrons ist und e die Elementarladung. Für das richtige Vorzeichen der Lorentzkraft ist es wichtig, die Richtung des Magnetfeldes zu berücksichtigen. Durch Ableiten der Gleichungen 4.15 und 4.16 nach der Zeit ergibt sich

$$m_e \ddot{v}_x = e\dot{v}_y B \quad (4.18)$$

$$m_e \ddot{v}_y = -e\dot{v}_x B, \quad (4.19)$$

wobei sich nun durch Einsetzen von 4.15 und 4.16 in diese Gleichungen zwei Differentialgleichungen zweiter Ordnung ergeben

$$\ddot{v}_x - v_x \left(\frac{eB}{m_e} \right)^2 = 0 \quad (4.20)$$

$$\ddot{v}_y + v_y \left(\frac{eB}{m_e} \right)^2 = 0. \quad (4.21)$$

Lösungsfunktionen dieser Gleichungen sind $v_x = v \cos(\alpha + \omega t)$ und $v_y = v \sin(\alpha + \omega t)$, wobei $\omega = eB/m_e$ die Zyklotronfrequenz ist. Durch Integration und geschickte Umformungen lässt sich der Impuls dann in Abhängigkeit des Ortes ausdrücken, so dass gilt

$$p_{0x} = \frac{m_e \omega}{2} \left(x \cot \left(\frac{\omega t_e}{2} \right) \pm y \right) \quad (4.22)$$

$$p_{0y} = \frac{m_e \omega}{2} \left(y \cot \left(\frac{\omega t_e}{2} \right) \mp x \right) \quad (4.23)$$

$$p_{0z} = \frac{m_e s_e}{t_e} - \frac{eE}{2} t_e. \quad (4.24)$$

Dabei beschreibt das obere Vorzeichen von Gleichung 4.22 und 4.23 eine linksdrehende Elektronenrotation (bei positivem ω) und das untere eine rechtdrehende Rotation der Elektronen (bei negativem ω) [128]. Die Herleitung des z-Impuls der Elektronen erfolgt in Analogie zum Ionenimpuls und wird im nächsten Abschnitt beschrieben. t_e in Gleichung 4.24 beschreibt die Flugzeit des Elektrons.

4.2.2 Ionenimpulse

Auch auf der Recoilseite besteht das Spektrometer nur aus einer Beschleunigungsstrecke s_r . Allerdings kann hier aufgrund der großen Masse der Ionen das magnetische Feld vernachlässigt werden. Auf die Ionen wirkt dann nur entlang der Flugzeitrichtung eine Kraft

$$m\dot{v}_z = qE, \quad (4.25)$$

wobei m die Masse und q die Ladung des Ions ist. Die anderen beiden Raumrichtungen (x , y) bleiben vom elektrischen Feld unbeeinflusst, so dass ihre Komponenten als gleichförmige Bewegung beschrieben werden können. Damit ergibt sich für die Orte x und y auf dem Detektor und die Spektrometerlänge s_r

$$x = \frac{p_{0x}}{m} t_r \quad (4.26)$$

$$y = \frac{p_{0y}}{m} t_r \quad (4.27)$$

$$s_r = \frac{p_{0z}}{m} t_r + \frac{qE}{2} t_r^2. \quad (4.28)$$

Daraus lassen sich nun auch die Komponenten des Impulsvektors p_0 bestimmen zu

$$p_{0x} = \frac{mx}{t_r} \quad (4.29)$$

$$p_{0y} = \frac{my}{t_r} \quad (4.30)$$

$$p_{0z} = \frac{ms_r}{t_r} - \frac{qE}{2} t_r. \quad (4.31)$$

Relativimpulse des Zweiteilchenaufbruchs

In vielen Experimenten, bei denen der Aufbruch eines Moleküls durch Coulomb Explosion untersucht wird, lässt sich die Messgenauigkeit verbessern, wenn anstelle der laborfesten Impulse die Relativimpulse bezüglich des Molekülschwerpunkts berechnet werden. Aus diesem Relativimpuls kann dann die Stellung der Molekülachse im Raum und die Aufbruchenergie bestimmt werden. Dabei kann aufgrund der viel größeren Masse der Ionen verglichen mit den Elektronen der Rückstoßimpuls der Elektronen in guter Näherung vernachlässigt werden, so dass gilt

$$\vec{p}_1 = -\vec{p}_2. \quad (4.32)$$

Für einen Zweiteilchenaufbruch ist im Schwerpunktssystem der Zusammenhang zwischen laborfesten Impulsen und Relativimpuls gegeben durch

$$\vec{p}_{rel} = c_1 \vec{p}_1 - c_2 \vec{p}_2, \quad (4.33)$$

wobei die Konstanten c_1 und c_2 so gewählt werden können, dass der Relativimpuls entweder unabhängig von Reaktionsort (x_0, y_0) ² oder unabhängig von der Geschwindigkeit des Schwerpunkts V_{CM} ³ wird (eine genaue Herleitung befindet sich in [79, 128]). Für eine Beschreibung unabhängig vom Reaktionsort wird davon ausgegangen, dass der Schwerpunktimpuls der Ionen vernachlässigbar klein ist und Gleichung 4.32 gültig ist. Damit diese Annahme gerechtfertigt ist, wird die Jetgeschwindigkeit v_{Jet} , die die Teilchen aufgrund

²Dabei wird $c_1 = \frac{m_2 t_1}{m_1 t_2 + m_2 t_1}$ und $c_2 = \frac{m_1 t_2}{m_1 t_2 + m_2 t_1}$ gewählt.

³Dabei wird $c_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ und $c_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$ gewählt.

der gerichteten Bewegung des Gasstrahls erhalten von der y-Komponente subtrahiert. Die Komponenten des Relativimpulses lassen sich dann schreiben als

$$p_{rel,x} = m_1 m_2 \frac{x_1 - x_2}{t_{r2} m_1 + t_{r1} m_2} \quad (4.34)$$

$$p_{rel,y} = m_1 m_2 \frac{(y_1 - y_2) + v_{Jet}(t_{r2} - t_{r1})}{t_{r2} m_1 + t_{r1} m_2} \quad (4.35)$$

$$p_{rel,z} = \frac{E}{2} \frac{t_{r2}^2 q_2 m_1 - t_{r1}^2 q_1 m_2}{t_{r1} m_2 + t_{r2} m_1}, \quad (4.36)$$

wobei $v_{Jet} = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{kT}{m}}$ ist. Wird die Impulsberechnung dagegen so durchgeführt, dass sie unabhängig vom Schwerpunktsimpuls ist, so muss der Startort der Fragmente x_0 und y_0 hinreichend genau bekannt sein:

$$p_{rel,x} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{x_1 - x_0}{t_{r1}} - \frac{x_2 - x_0}{t_{r2}} \quad (4.37)$$

$$p_{rel,y} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{y_1 - y_0}{t_{r1}} - \frac{y_2 - y_0}{t_{r2}} \quad (4.38)$$

$$p_{rel,z} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{s_r}{t_{r1}} - \frac{s_r}{t_{r2}} - \frac{E}{2} \left[\frac{t_{r1} q_1}{m_1} - \frac{t_{r2} q_2}{m_2} \right] \right). \quad (4.39)$$

Zur Herleitung wurde auch hier wieder die Beziehung 4.32 ausgenutzt [128]. Bei der Wahl der geeigneten Relativimpulse muss also abgewogen werden, welche Ungenauigkeit im vorliegenden Falle schwerer ins Gewicht fällt. Oftmals resultiert eine große Unsicherheit in der Kenntnis des genauen Reaktionsorts (x_0 , y_0) aufgrund eines sehr großen Interaktionsvolumens, das durch Gasjet und Lichtstrahl gebildet wird. In diesem Experiment hingegen wird der Reaktionsort nur durch die Größe des Laserfokus bestimmt, der nach Abbildung 3.7 nur wenige hundert Mikrometer groß ist und somit eine vergleichsweise geringe Messunsicherheit darstellt. Der Messfehler, der sich durch den vor der Reaktion vorhandenen Schwerpunktsimpuls V_{CM} , d.h. durch die gerichtete Bewegung der Teilchen aufgrund des Gasstrahls, sowie durch den Rückstoßimpuls der Elektronen ergibt, sollte vergleichsweise größer sein.

Relativimpulse des Dreiteilchenaufbruchs

Auch zur Untersuchung des Dreiteilchenaufbruchs der Trimere wurden die Impulse bezüglich des molekularen Schwerpunkts berechnet, da die Schwerpunktsimpulse $\vec{p}_{CM,i}$ unabhängig von Impulsübertrag der Elektronen und der thermischen Bewegung der Teilchen sind. Dabei ist die Transformation zwischen laborfesten Impulsen und Schwerpunktsimpulsen gegeben durch

$$\vec{p}_{CM,i} = \vec{p}_i - m_i \vec{V}_{CM} \quad \text{mit} \quad \vec{V}_{CM} = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad \text{für} \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.40)$$

wobei von den laborfesten Impulsen \vec{p}_i der jeweilige Schwerpunktsimpuls $m_i \vec{V}_{CM}$ subtrahiert wird.

4.3 Kalibrierung

Wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, ist es erforderlich, für eine möglichst exakte Rekonstruktion der Impulse alle in die Berechnung eingehenden Größen so genau wie möglich zu bestimmen. Dazu müssen Skalenfaktoren, Orts- und Zeitnullpunkte, elektrisches und magnetisches Feld sowie Spektrometerstrecken genau kalibriert werden. Da manche dieser Parameter nur über zusammengesetzte Größen kalibriert werden können, ist es wichtig, bei der Kalibration die richtige Reihenfolge zu wählen. Im Folgenden sollen die einzelnen Schritte zur Kalibration in einer sinnvollen Abfolge für die beiden Detektoren beschrieben werden.

4.3.1 Elektronendetektor

1. **Offset der dritten Drahtebene O_w :** Bei einer Hexanode, wie sie auf der Elektronenseite verwendet wurde, ist der Ort eines auftreffenden Fragments redundant. Das führt dazu, dass der Mittelpunkt des Detektors, der durch zwei Drahtebenen definiert ist, zumeist nicht mit der Mitte der dritten Drahtebene übereinstimmt. Um auch den Mittelpunkt der dritten Drahtlage auf den gemeinsamen Nullpunkt zu schieben, wird nach Gleichung 4.8 ein Offset O_w addiert. Der genaue Wert dieses Offsets O_w ergibt sich durch Subtraktion der Zeit eines auf den beiden Lagen u und w mittig aufgetroffenen Ereignisses von der Zeit der dritten Drahtebene.
2. **Skalenfaktoren u_{scale} , v_{scale} , w_{scale} :** Um die Größe der Skalenfaktoren für die Umrechnung von ns in mm zu bestimmen, wird für eine Hexanode folgendes Verfahren verwendet: Zunächst wird einer der Faktoren u_{scale} auf einen beliebigen Wert gesetzt. In einem von A. Czasch geschriebenen Algorithmus [38] werden dann die beiden anderen Skalenfaktoren v_{scale} und w_{scale} um diesen Wert variiert und die Orte jeweils mit den Drahtebenen u und v (Y_{uv} nach Gl. 4.10) sowie den Drahtebenen u und w (Y_{uw} nach Gl. 4.12) bestimmt. Dann wird die Differenz der auf diese Weise berechneten Orte in ein zweidimensionales Histogramm gefüllt, in dem die x - und y -Achsen den Werten der Skalenfaktoren u_{scale} und w_{scale} entsprechen. Das Minimum der Ortsdifferenzen gibt dann das richtige Verhältnis der Skalenfaktoren an. Durch den Vergleich der realen Größe des MCPs mit dem in Millimeter umgerechneten zweidimensionalen Ortsbild des Detektors lässt sich der Absolutwert des Skalenfaktors bestimmen. Aber auch Erfahrungswerte oder sogar die Messung mit einer Lochmaske sind für die Bestimmung hilfreich⁴.
3. **Zeitsummen t_{usum} , t_{vsum} , t_{wsum} :** Die Angabe der richtigen Zeitsummen der drei Drahtebenen ermöglicht dem Rekonstruktionsalgorithmus RESORT64 [38], wie bereits erwähnt, verlorene Signale eines Ereignisses zu rekonstruieren sowie die vermishten Signale mehrerer Teilchen richtig zuzuordnen.
4. **Magnetfeld B_0 :** Das homogene Magnetfeld entlang der Flugzeitrichtung zwingt die Elektronen aufgrund der Lorentzkraft nach Gl. 4.15 und 4.16 auf Spiralbahnen um die Spektrometerachse herum, wobei ihr Gyrationradius abhängig vom Anfangsimpuls der Elektronen ist. Nach jeweils einer Gyrationperiode T_{gyr} kehren alle Elektronen, die zum Zeitpunkt $t = 0$ im Laserfokus entstanden sind zum Startort in der

⁴Für eine Hexanode mit einem MCP von 120 mm Durchmesser ist $u_{scale} \approx 0.6$ mm/ns.

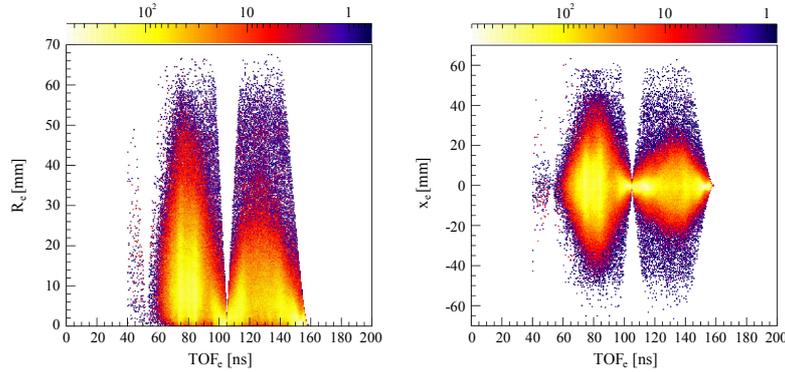


Abb. 4.2: Links: Im sogenannten „Wiggle“-Spektrum wird die Flugzeit der Elektronen gegen den Auftreffradius auf dem Detektor aufgetragen. **Rechts:** Alternativ kann die Flugzeit auch gegen nur eine Ortskomponente aufgetragen werden, wie hier im sogenannten „x-Fish“-Spektrum. Aus den Knotenpunkten der Spektren lässt sich das Magnetfeld, sowie der Flugzeitnullpunkt bestimmen.

Detektorebene (xy -Ebene) zurück. Aus dieser Gyrationperiode lässt sich die Stärke des Magnetfelds bestimmen zu

$$B_0 = \frac{2\pi m_e}{e T_{gyr}} \quad \implies \quad B_0[G] = \frac{357.23}{T_{gyr}[ns]}. \quad (4.41)$$

In einem sogenannten „Wiggle“-Spektrum, in dem die Flugzeit der Elektronen gegen die radiale Auslenkung auf dem Detektor dargestellt ist, wird der Abstand zwischen diesen Knoten und somit die Gyrationperiode T_{gyr} sichtbar (siehe Abb. 4.2). Um möglichst viele Knotenpunkte zu erhalten und damit eine genaue Bestimmung von T_{gyr} zu ermöglichen, muss zumeist eine zusätzliche Kalibrationsmessung durchgeführt werden. Dabei wird das elektrische Feld solange variiert bis die Flugzeitverteilung so breit ist, dass mehrere Knotenpunkte zu erkennen sind.⁵

Für die Berechnung der Elektronenimpulse nach Gleichung 4.22 ist es zudem notwendig die Richtung, d.h. das Vorzeichen des Magnetfelds B_0 richtig zu wählen, das sich aus der Polung der Spule ergibt. Dabei ist bei konventioneller Stromrichtung (von + nach -) ein positives Vorzeichen einzusetzen. Nur bei richtig gewähltem Magnetfeld zeigen die zu einem ionischen Aufbruch gehörenden elektronischen Fragmente ihre typische Verteilungen im Impulsraum (Donut bei zirkularer Polarisation, zigarrenförmige Verteilung bei linearer Polarisation).

5. **absoluter Flugzeitnullpunkt t_0 :** Auch der absolute Flugzeitnullpunkt aus Gl. 4.44 kann mittels des „Wiggle“-Spektrums bestimmt werden. Dabei beschreibt t_0 gerade den Ionisationszeitpunkt und entspricht somit genau der Flugzeit, an der sich der „nullte“ Knoten der Verteilung befände. Durch Extrapolarisation der Knotenpunkte, d.h. durch Subtraktion der Gyrationperiode von der Flugzeit des ersten Knotens im Spektrum ergibt sich t_0 .
6. **Ortsnullpunkte x_0, y_0 :** Die Ortsnullpunkte lassen sich am einfachsten aus den sogenannten x- und y-„Fish“-Spektren bestimmen. Bei diesen wird die Flugzeit der

⁵In der eigentlichen Messung hingegen muss das elektrische Feld gerade so eingestellt werden, dass die Flugzeitverteilung der Elektronen zwischen zwei Knoten liegt, da hier die größte Ortsauflösung erzielt wird.

Elektronen gegen jeweils eine der beiden Ortskomponenten dargestellt. Durch Verschieben der Knoten auf die Null ergeben sich die korrekten Ortsnullpunkte (siehe Abb. 4.2). Im Falle eines schiefen Magnetfeldes kann es erforderlich sein, den Ort durch Addition einer zeitabhängigen Konstante auch zeitlich zu korrigieren.

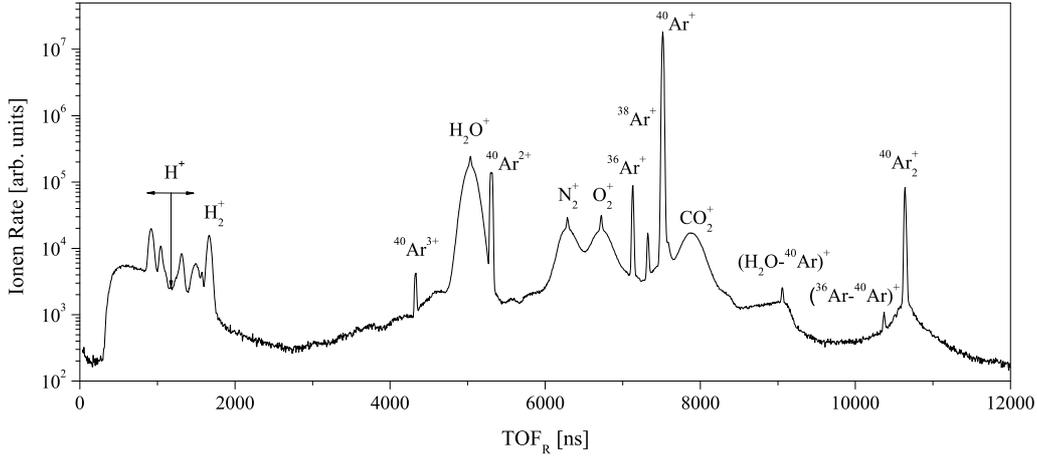


Abb. 4.3: Flugzeitspektrum für Argon in linear polarisiertem Licht bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ und einer Pulsdauer von 30 fs. Neben dem dominierenden Argon Monomer Peak ist auch ein deutliches Maximum einfachionisierter Dimere zu erkennen. Die breiten Verteilungen stammen vom Restgas in der Kammer.

4.3.2 Ionendetektor

1. **Skalenfaktoren x_{scale} , y_{scale} :** Die Skalenfaktoren der Quadranode lassen sich durch die Messung mit einer Lochmaske ermitteln oder durch den Vergleich der realen Größe des MCPs mit dem in mm umgerechneten zweidimensionalen Ortsbild des Detektors.
2. **Zeitsummen t_{xsum} , t_{ysum} :** Auch für den Ionendetektor müssen die Zeitsummen der beiden Drahtebenen bestimmt werden, um eine Rekonstruktion der Signale zu gewährleisten.
3. **absoluter Flugzeitnullpunkt t_0 :** Zur Kalibrierung des absoluten Flugzeitnullpunkts werden die Flugzeiten der aus dem Restgas stammenden Ionen genutzt. Für ein einfach- oder doppelt geladenes Atom oder Molekül, das nicht aus einer Coulomb Explosion stammt und somit fast keinen Anfangsimpuls aufweist $p_{0z} = 0$, gilt nach Gl. 4.36 für die Flugzeit

$$t = \sqrt{\frac{2s_r m}{qE}}. \quad (4.42)$$

Wenn das elektrische Feld E und die Beschleunigungsstrecke s_r als feste Parameter betrachtet werden, so ist die Flugzeit der Ionen nur durch ihr Masse-Ladungs-Verhältnis bestimmt, wobei die Breite der Flugzeitpeaks die Impulsverteilung der

Ionen wiedergibt. Wird nun die Flugzeit der Ionen am Verteilungsmaximum gegen die Wurzel des Masse-Ladungs-Verhältnisses aufgetragen, so kann durch lineare Regression der Flugzeitnullpunkt ermittelt werden.

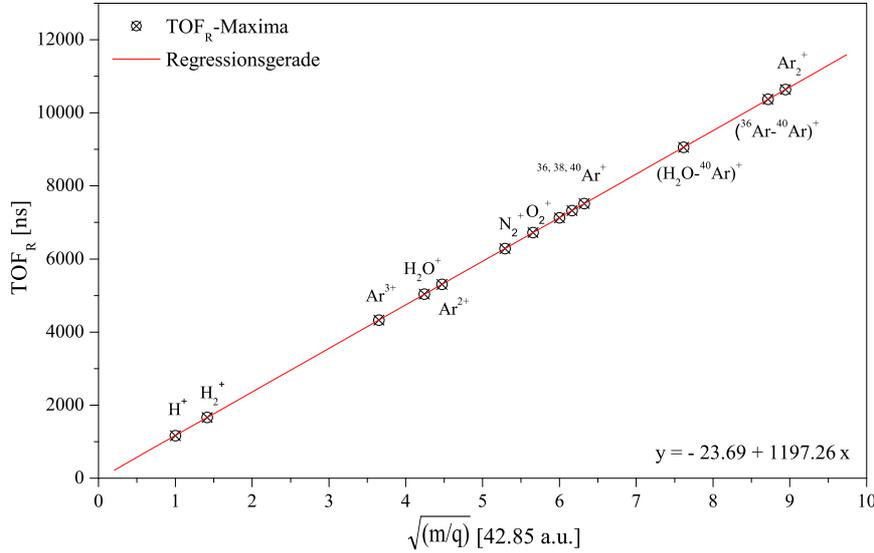


Abb. 4.4: Regressionsgerade zur Bestimmung des Flugzeitnullpunkts. Wird die Flugzeit der Ionen gegen die Wurzel ihres Masse-Ladungsverhältnisses dargestellt, so kann der Nullpunkt t_0 aus der Extrapolation bestimmt werden. Dabei entspricht der Wert, um den t_0 korrigiert werden muss, genau dem y-Achsenabschnitt.

4. **elektrisches Feld E und Beschleunigungsstrecke s_r :** Sowohl das elektrische Feld als auch die Länge des Spektrometers sind zwei Parameter, die sich in guter Näherung schon vor der Datenauswertung bestimmen lassen. Die Spektrometerlänge wird so genau wie möglich vermessen und das elektrische Feld wird am Netzteil abgelesen. Eine noch präzisere Bestimmung dieser beiden Größen, muss dann mittels der Flugzeitverteilungen der Fragmente erfolgen. Dazu wird ein zweidimensionales Flugzeitspektrum, das sogenannte PIPICO (*Photo-Ion-Photo-Ion-Coincidence*)-Spektrum verwendet. In diesem wird die Flugzeit des ersten gegen die Flugzeit des zweiten detektierten Teilchens aufgetragen. Für ein Ionenpaar mit den Massen $m_{1,2}$ und den Ladungen $q_{1,2}$, das bei einer Coulomb Explosion entstanden ist, gilt aufgrund der Impulserhaltung ($m_1 v_1 = -m_2 v_2$) der folgende Zusammenhang zwischen ihren Zeiten $t_{1,2}$

$$t_2(t_1) = \frac{2s_r m_1 - q_1 t_1^2 E}{2q_2 t_1 E} + \sqrt{\left(\frac{2s_r m_1 - q_1 t_1^2 E}{2q_2 t_1 E}\right)^2 + \frac{2s_r m_2}{q_2 E}}. \quad (4.43)$$

Für eine genaue Herleitung siehe [168]. Die sich aus Gl. 4.43 ergebenden theoretischen Kurven werden nun mit den experimentellen Daten überlagert wie es in Abbildung 4.43 gezeigt ist. Dann wird das elektrische Feld E und die Beschleunigungsstrecke s_r so lange variiert bis eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten und der Theorie herrscht. Dabei wird der Abstand zwischen den Kurven durch die Spektrometerlänge

bestimmt, während das E-Feld die Krümmung der Kurven verändert. Wenn eine gute Übereinstimmung gefunden ist, sind das im Experiment vorherrschende elektrische Feld und die Länge des Spektrometers hinreichend bestimmt.

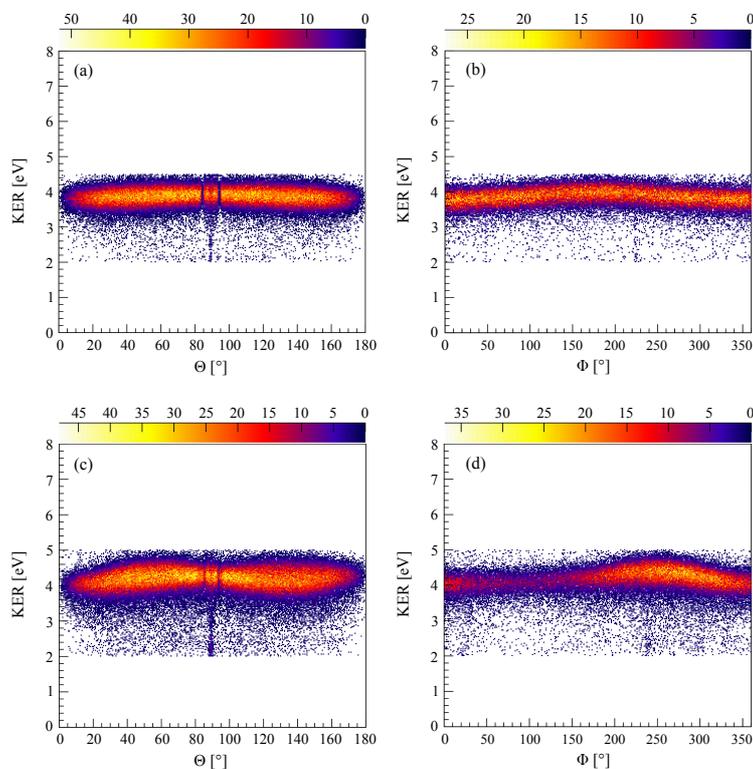


Abb. 4.5: Darstellung der KER-Verteilung der Ionen gegen die Emissionswinkel Θ und ϕ im Laborsystem. Wenn der Reaktionsort durch die Bestimmung der Nullpunkte x_0 und y_0 richtig auf den Mittelpunkt des Detektors geschoben wurde, ist die kinetische Energie unabhängig vom Emissionswinkel immer gleich, wie (a) und (b) zeigen. Ein falscher Nullpunkt x_0 und y_0 führt wie in (c) und (d) dargestellt, zu einer Wellenstruktur, da nun der KER abhängig vom Emissionswinkel wird.

5. **Ortsnullpunkte x_0 , y_0 :** Aufgrund der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Gasjets von einigen 1000 ms^{-1} werden die Atome bzw. Moleküle versetzt vom eigentlichen Reaktionsort, der Mitte des Spektrometers, detektiert. Da sie einen beträchtlichen Impuls entlang der Jet Propagationsrichtung aufweisen, hängt es auch von ihrer Flugzeit 4.44 ab, wie weit sie vom Mittelpunkt des Detektors entfernt landen. Die Bestimmung der Ortsnullpunkte muss also folglich je nach Ladungszustand und Masse für jedes Ion aus dem Jet separat erfolgen. Dazu wird mittels der Flugzeit ihre zugehörige Ortsverteilung ermittelt und durch geeignete Wahl der Ortsnullpunkte auf den Detektormittelpunkt geschoben.

Um den Reaktionsort noch genauer zu kalibrieren ist es hilfreich, die ionischen Zerfallsprodukte einer Coulomb Fragmentation im Impulsraum zu betrachten. Alle Ereignisse, die beim Aufbruch die gleiche Gesamtenergie erhalten, formen innerhalb des Impulsraums eine Kugelschale. Wenn die Ortsnullpunkte genau im Detektormittelpunkt liegen, sollte diese Impulschale genau um den Nullpunkt herum verteilt sein. Ein falscher Nullpunkt x_0 , y_0 würde zu einer Verschiebung der Kugelschale im Impulsraum führen, während ein falscher Skalenfaktor x_{scale} , y_{scale} eine Deformation der Kugel bewirken würde. In einer noch geeigneteren Darstellungsform, die in Abbildung 4.5 gezeigt wird, ist die gesamte kinetische Energie beider ionischen Fragmente (KER) in Abhängigkeit von den Emissionswinkeln zu betrachten. Dabei

gilt für den Polar- (θ) und den Azimuthalwinkel (ϕ) der Teilchen:

$$\theta = \arccos\left(\frac{p_z}{p}\right) \cdot \frac{180}{\pi} \quad \text{und} \quad \phi = \arctan\left(\frac{p_x}{p_y}\right) \cdot \frac{180}{\pi}. \quad (4.44)$$

Bei einer guten Kalibrierung von x_0 , y_0 und x_{scale} , y_{scale} erscheint die kinetische Energie in diesem Spektrum als horizontale Linie. Ein Offset im Ort führt zu einer Wellenstruktur, da die Energie je nach Emissionswinkel erhöht bzw. vermindert wird.

Auch bei der Kalibrierung des Elektronendetektors können mit diesen beiden Spektren, die dann für die Elektronenimpulse dargestellt werden, die kalibrierten Parameter gut überprüft und gegebenenfalls korrigiert werden.

6. **Absolutwert des KER:** Nachdem alle Größen zur Berechnung der Impulse kalibriert wurden sollten die Impulse bzw. der KER eigentlich hinreichend gut bestimmt sein. Da der systematische Fehler bei der Bestimmung des elektrischen Feldes jedoch bei etwa 5% liegt ist es für eine weitere Verbesserung der Genauigkeit notwendig, den Absolutwert der Ionenenergie nochmals mit einem Referenzspektrum zu überprüfen. Dazu wird der Aufbruchskanal des N_2 Moleküls verwendet, das im Restgas ausreichend vorhanden ist und bei hoher Intensität fragmentiert. Das KER Spektrum des Stickstoffmoleküls zeichnet sich dadurch aus, dass es vor seiner Fragmentation zahlreiche elektronische Anregungszustände populiert, die dann im Spektrum als charakteristische Peakstruktur wiederzufinden sind. In einem hochauflösenden Elektronenstoßexperiment von Lundqvist *et al.* [111] konnten alle diese Zustände bestimmt werden, so dass sich dieses nun als Referenzspektrum eignet.

Durch das Übereinanderlegen der beiden Spektren, wie es in Abbildung 4.6 gezeigt ist, lassen sich die drei Hauptpeaks zuordnen, obwohl bei Laserexperimenten die Vibrationszustände nicht aufgelöst werden können [172]. Die ansteigende Flanke des zweiten Maximums bei einem $KER = 7.584 \text{ eV}$ wird in [111] dem Zustand $D^3 \Pi_g$ ($N^+(^3p) - N^+(^3p)$) zugeordnet, der auch im Laserfeld populiert wird [172]. Der gemessene Impuls wurde daher durch Multiplikation mit einem geringen Faktor von 1.032 auf diese Flanke im KER verschoben.

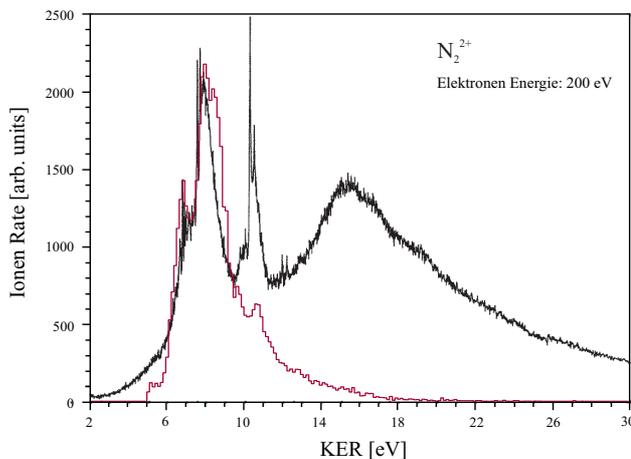


Abb. 4.6: Zur Bestimmung des absoluten KER wurde der im Restgas vorhandene Stickstoff verwendet. Durch den Vergleich der KER Verteilung der fragmentierten N_2 Moleküle (rote Kurve) mit den Daten eines hochauflösenden Elektronenstoßexperiments von Lundqvist *et al.* [111] (schwarze Kurve) konnte ein entsprechender Kalibrationsfaktor ermittelt werden.

4.4 Rekonstruktion des Aufbruchs

Um aus der koinzidenten Messung aller Fragmente sinnvolle Informationen über den Aufbruch eines Moleküls zu erhalten, ist es zunächst notwendig, die „echten“ von den „falschen“ Koinzidenzen zu separieren. Das bedeutet, dass in einem ersten Schritt herausgefunden werden muss, welche der gemessenen Fragmente von ein und demselben Molekül stammen. Im Falle des untersuchten Dimer Aufbruchs, bei dem vier geladene Teilchen entstehen, müssen die beiden in Koinzidenz gemessenen Ionen einander zugeordnet werden sowie die „echte“ Koinzidenz mit einem Elektron des Elektronendetektors bestimmt werden. Das zweite Elektron wird dann mittels der Impulserhaltung rekonstruiert. Für die Ion-Ion Koinzidenz lässt sich der Untergrund leicht von den „echten“ Koinzidenzen trennen, da die kinetische Energie der Fragmente sehr viel größer ist, als ihre Schwerpunktsbewegung. Unter Ausnutzung der Impulserhaltung eignen sich vor allem die folgenden zwei Spektren zur Separation.

4.4.1 Koinzidenzspektren

Impulserhaltungs Spektrum

Die vielleicht naheliegendste Darstellung eines Zweiteilchenaufbruchs⁶ ist das in Abb.4.7 gezeigte Histogramm. In diesem ist der Betrag der Summenimpulse $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ der zwei Fragmente gegen ihre gesamte kinetische Energie $KER = E_1 + E_2$ aufgetragen. Für zwei Ionen, die vom selben Dimer stammen, wird der Summenimpuls nahe Null liegen. Die Breite der Impulsverteilung spiegelt sowohl den Schwerpunktsimpuls des Dimers durch die interne Jettemperatur als auch den Impuls der beiden entstandenen Elektronen wider. Für die Gesamtenergie zweier aus der Coulomb Explosion hervorgegangener Ionen ist ein Wert $KER > 1 \text{ eV}$ anzunehmen. Die Ereignisse nahe Null eV resultieren aus „falschen“ Koinzidenzen zweier Monomere, die kaum kinetische Energie besitzen.

Dieses Spektrum ermöglicht es sehr effektiv, die „echten“ Koinzidenzen von den „falschen“ zu trennen. Da jedoch die Berechnung der vektoriellen Summenimpulse und des KERs einigen Aufwand erfordert, ist es sinnvoll zuvor zu überprüfen, ob der Aufbruchskanal tatsächlich existiert.

PIPICO Spektrum

Einen guten Überblick über die vorhandenen Zerfallskanäle liefert das bereits erwähnte PIPICO Spektrum. In ihm wird die Flugzeit des ersten Ions gegen die des zweiten Ions aufgetragen. In dieser Darstellung ergeben sich aufgrund der Impulserhaltung der fragmentierten Moleküle nach Gleichung 4.43 schmale, gebogene Kurven, die den verschiedenen Zerfallskanälen zugeordnet werden können. Alle übrigen Ereignisse, die sich außerhalb dieser Kurven befinden, stammen aus falschen Koinzidenzen, die sich aus ionisierten Atomen aus dem Restgas in der Kammer und dem Jet (zu erkennen an der sehr scharfen vertikalen und horizontalen Linie im Spektrum) oder von Aufbrüchen mit mehr als zwei ionischen Fragmenten zusammensetzen. Um nun den zu untersuchenden Ionisationskanal vom Untergrund und von anderen möglichen Zerfällen zu trennen, werden nur solche Ereignisse selektiert, deren Flugzeiten t_1 und t_2 bei entsprechendem Masse- und Ladungs- Verhältnis

⁶Wenn im Folgenden von Zwei- bzw. Dreiteilchenaufbruch die Rede ist, sind nur die ionischen Fragmente gemeint, da die Elektronenimpulse vergleichsweise klein sind und somit kaum zur Impulserhaltung beitragen.

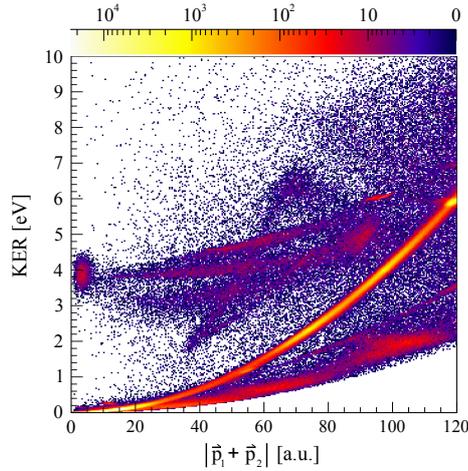


Abb. 4.7: Darstellung des Betrags der Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Teilchen gegen ihre Gesamtenergie $\text{KER} = E_1 + E_2$ für den Aufbruch eines H_2O -Ar Dimers. Koinzidente Ar^+ und H_2O^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls nahe Null, wobei die Breite der Verteilung des Schwerpunktsimpuls des Dimers aufgrund der internen Temperatur widerspiegelt.

der Bedingung von Gleichung 4.43 mit ± 100 ns genügen, was gleichbedeutend damit ist, dass ihre Impulse für alle drei Raumrichtungen einen möglichst kleinen Summenimpuls $\sum p_{x,y,z}$ aufweisen. Wie in Abbildung 4.8 für das PIPICO der Argon Messung zu erkennen ist, kann durch diese Bedingung eine Vielzahl von Kurven separiert werden, die durch Gl. 4.43 beschrieben werden. Danach ist der Zerfall des Argon-Dimers in zwei einfach geladene Ionen am wahrscheinlichsten, aber auch der asymmetrische Zerfall $\text{Ar}_2 \rightarrow \text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$ sowie die Trimer Fragmentation $\text{Ar}_3 \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^+$ sind zu beobachten. Da die Zuleitung von der Gasflasche zur Düse nicht ganz dicht war, wurden auch einige Wassercluster gemessen.

Bei der Betrachtung des Spektrums in 4.8 fällt aber noch eine weitere Besonderheit auf. Um den Zerfallskanal des $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ befinden sich gut sichtbarere Halbkreise. Diese Merkmale resultieren ganz offensichtlich aus Aufbrüchen größerer Cluster wie Trimeren und Tetrameren. Da jeweils nur zwei der drei bzw. vier beim Zerfall entstandenen Ionen im PIPICO dargestellt werden, fehlt immer der entsprechende Impuls zur Vervollständigung der Impulsbilanz, was zu einer halbkreisförmigen Struktur im PIPICO führt. Auch in dem beschriebenen Impulserhaltungsspektrum sind diese Aufbrüche zu erkennen, wenn der Darstellungsbereich der x-Achse entsprechend groß gewählt wird.

Das zur Argon Messung dazugehörige Impulserhaltungsspektrum ist in Abbildung 4.8 unten gezeigt. In diesem befinden sich die Zerfallskanäle des Dimer Aufbruchs (d) und ein aus „falschen“ Koinzidenzen resultierender Peak (e) innerhalb eines kleinen Streifens nahe Null. Zudem sind die Dissoziation größerer Cluster (a) sowie die Coulomb Fragmentation des Trimers (b) und Tetramers (c) als kreisförmige Bereiche deutlich zu erkennen. Da nur zwei ihrer drei bzw. vier Ionen dargestellt sind, ist ihre Impulssumme größer als Null und auch die Energie der beiden dargestellten Ionen ist, im Falle einer Coulomb Explosion, bereits größer als die des Dimers. Wenn eine Bedingung auf diese drei Bereiche gesetzt wird, lassen sich die Strukturen im PIPICO erklären.

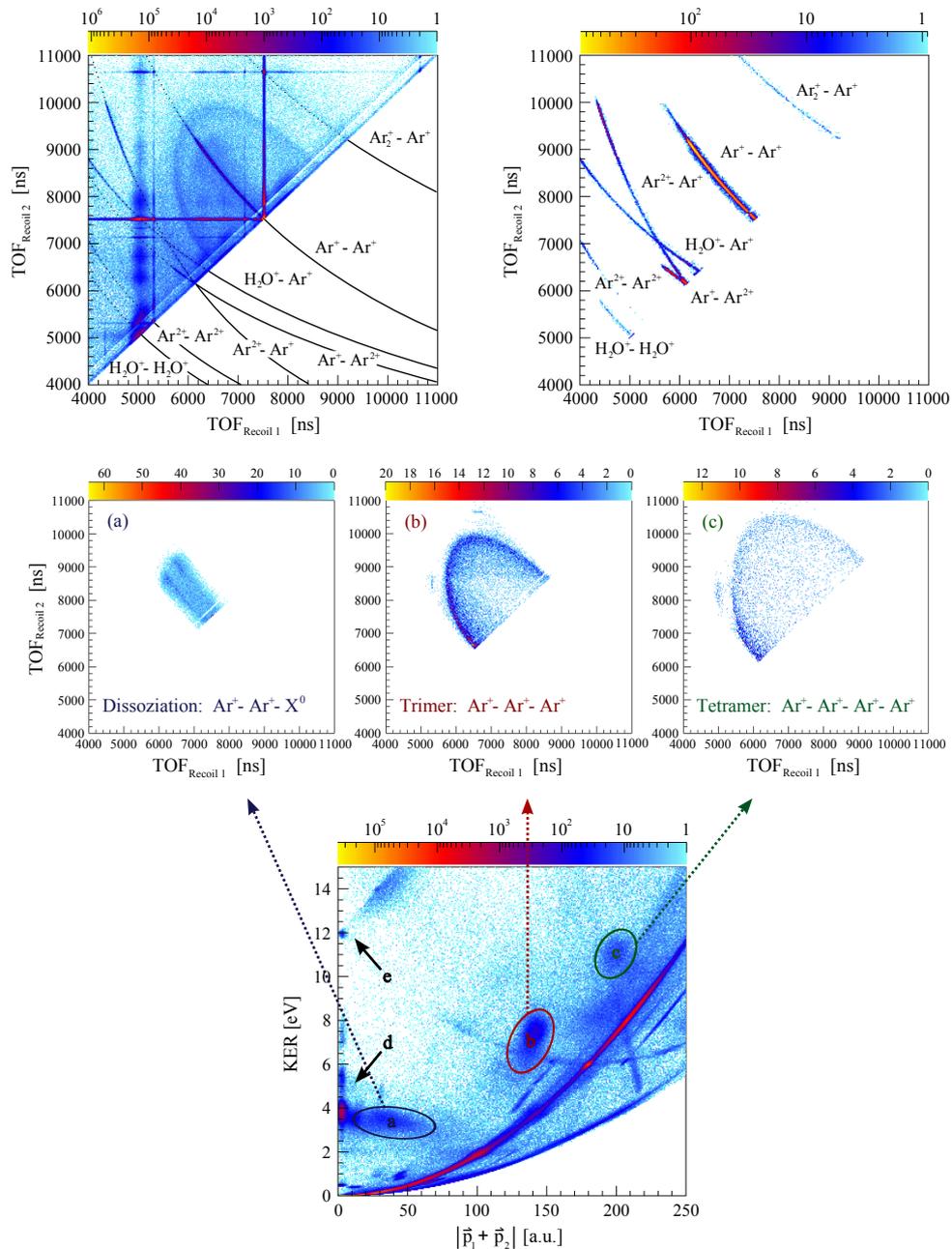


Abb. 4.8: Links oben: PIPICO Spektrum für den Zweiteilchen Aufbruch der Argon Messung bei einer Intensität von etwa $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Aufgetragen ist die Flugzeit des ersten Ions gegen die des zweiten Ions. Es sind deutlich die Linien der Dimeraufbrüche $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ und $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$, sowie des Trimeraufbruchs $\text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^+$ zu erkennen. Da die Zuleitung von der Gasflasche zur Düse nicht vollkommen dicht war, konnten sich auch einige Wasserdimere $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar}^+$ und $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^+$ bilden. Rechts oben: Wird eine Bedingung auf den vektoriellen Summenimpuls der Zerfälle gesetzt, so können die „falschen“ Koinzidenzen aussortiert werden. Mitte: Die auffälligen halbkreisförmigen Strukturen resultieren aus der Dissoziation größerer Cluster (a) sowie der Trimer (b) und Tetramer (c) Ionisation. Unten: Das Spektrum der Impulserhaltung zweier Ionen ermöglicht es diese Strukturen im PIPICO zu separieren. Hier sind neben den Merkmalen des Argon-Dimer Aufbruchs (d) auch die Trimer und Tetramer Strukturen (a, b, c) sichtbar. Der Bereich bei (e) erweist sich als „falsche“ Koinzidenz.

Um die Zerfallskanäle von Dreiteilchen Aufbrüchen zu identifizieren, eignet sich das Dreiteilchen PIPICO, in dem die Summe der Flugzeiten des ersten und zweiten Teilchens gegen die Flugzeit des dritten detektierten Ereignisses aufgetragen wird. Unter Ausnutzung der Impulserhaltung lässt sich die Flugzeit des dritten Teilchens t_3 in Abhängigkeit der Summe ($q_1 t_1 + q_2 t_2$) ermitteln:

$$t_3(t_1, t_2) = \left(\frac{s_r m_1}{q_3 t_1 E} + \frac{s_r m_2}{q_3 t_2 E} - \frac{q_1 t_1}{2q_3} - \frac{q_2 t_2}{2q_3} \right) + \sqrt{\left(\frac{s_r m_1}{q_3 t_1 E} + \frac{s_r m_2}{q_3 t_2 E} - \frac{q_1 t_1}{2q_3} - \frac{q_2 t_2}{2q_3} \right)^2 + \frac{2s_r m_3}{q_3 E}}. \quad (4.45)$$

Abbildung 4.9 zeigt dieses PIPICO für alle Laserschüsse, bei denen mindestens drei Ionen gemessen wurden, wobei deutlich vier Linien zu erkennen sind. Diese Zerfallskanäle lassen sich jedoch erst nach eingehender Analyse identifizieren, da sie sowohl aus der Dreiteilchen- als auch aus der Zweiteilchen Fragmentation resultieren können. Ursache dafür ist, dass bei der Darstellung eines solchen Koinzidenzspektrums ein Zweiteilchen Zerfall sehr häufig zusammen mit der „falschen“ Koinzidenz eines Monomers mit sehr wenig Impuls gemessen wird, was ebenfalls zu einer Aufbruchlinie führt. Dieses Phänomen tritt in allen Koinzidenzspektren auf, auch im Impulserhaltungsspektrum für drei Teilchen, in dem der Summenimpuls $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3|$ gegen die Gesamtenergie $KER = E_1 + E_2 + E_3$ aufgetragen wird. Da die ionischen Fragmente eines Dreiteilchenaufbruchs jedoch eine höhere Gesamtenergie besitzen als die Fragmente eines Zweiteilchenaufbruchs, lassen sich die Zerfälle in diesen Spektren unterscheiden. Um ganz sicher zu gehen, empfiehlt es sich, eine Bedingung auf den Dreiteilchen Summenimpuls zu setzen und das Zweiteilchen PIPICO zu plotten⁷. Ergibt sich in diesem eine Linie, dann handelt es sich um einen Zweiteilchen Zerfall.

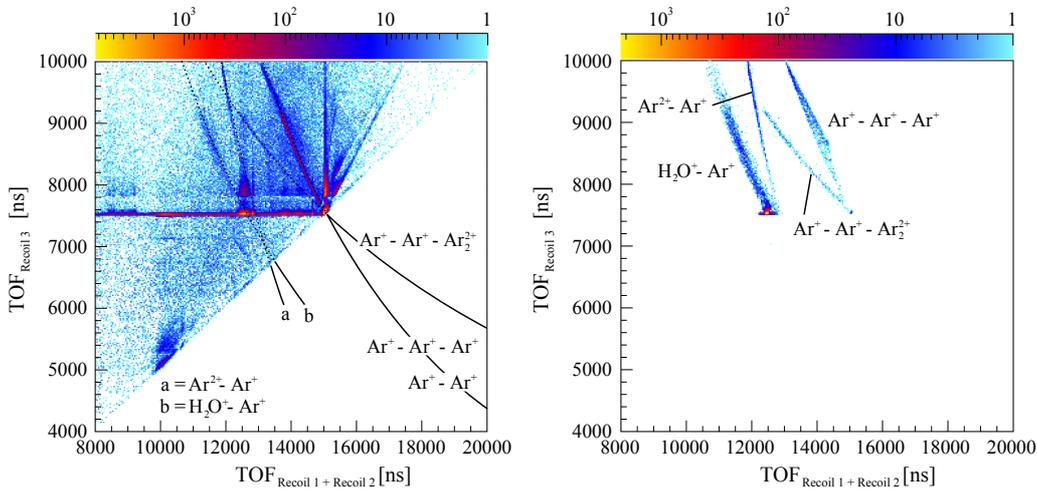


Abb. 4.9: Links: PIPICO Spektrum für den Dreiteilchen Aufbruchs. Aufgetragen ist die Summe der Flugzeiten des ersten und zweiten Ions gegen die des dritten Ions. Die zu erkennenden Linien (a) und (b) stammen von Dimer Aufbrüchen. Die dominierende Linie setzt sich zusammen aus der Dimer Fragmentation $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ und dem Trimer Aufbruch $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$. Auch der Tetramer Zerfall $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^{2+}$ ist zu erkennen. **Rechts:** Das gleiche Spektrum mit der Forderung der Impulserhaltung auf die Zerfallskanäle.

⁷Wobei hier alle Kombinationen t_1 vs. t_2 , t_1 vs. t_3 und t_1 vs. t_2 dargestellt werden müssen.

Im linken Spektrum von Abbildung 4.9 sind die Aufbrüche separiert dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die sehr steil verlaufenden Linien von Zweiteilchenaufbrüchen resultieren, während die beiden anderen Linien die Trimer Zerfallskanäle $\text{Ar}_3 \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$, sowie die Tetramer Fragmentation $\text{Ar}_4 \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^{2+}$ zeigen. Die Breite der Linien im PIPICO gibt an, wie groß der Schwerpunktsimpuls des Dimers bzw. Trimers vor der Fragmentation war.

4.4.2 Dalitz-Diagramm

Zur Untersuchung der vollständigen Kinematik eines Dreiteilchenaufbruchs wird das sogenannte Dalitz-Diagramm verwendet. Diese Darstellung geht auf R. H. Dalitz zurück, der sie erstmals 1953 zur Beschreibung des K-Mesonen-Zerfalls einsetzte [39]. Um diese Methode auf einen Dreiteilchen Ionisationsprozess zu übertragen, müssen die Energien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 aller Teilchen im Schwerpunktsystem bestimmt werden, so dass für ihre Gesamtenergie E gilt

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3. \quad (4.46)$$

Aus der Aufteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Teilchen lassen sich Rückschlüsse über die Konfiguration zum Zeitpunkt der Ionisation ziehen, wenn eine geeignete Form der Darstellung gewählt wird. Im Dalitz-Diagramm wird dazu ein gleichseitiges Dreieck ABC verwendet mit der Seitenlänge $2E/\sqrt{3}$. In diesem gilt nach dem Satz von Viviani, dass die Summe $\overline{PD} + \overline{PE} + \overline{PF}$ der – auf den Dreieckseiten senkrecht stehenden – Abstände zu jedem beliebigen Punkt P (innerhalb des Dreiecks) genau gleich der Höhe h des Dreiecks ist:

$$\overline{PD} + \overline{PE} + \overline{PF} = h, \quad (4.47)$$

wobei sich im Dalitz-Diagramm für $h = E$ ergibt. Wird nun die Energie eines jeden Teilchens als Senkrechte über je einer der Dreieckseiten aufgetragen, so dass die einzelnen Energien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 gerade den in Abbildung 4.10 gezeigten Strecken \overline{PD} , \overline{PE} , \overline{PF} entsprechen, so kann jedem beliebigen Punkt P innerhalb des Dreiecks eine Konfiguration des Aufbruchs zugeordnet werden. Durch Austausch zweier Energien wird der Punkt P , an der entsprechenden Höhe des Dreiecks in eines der drei Unterdreiecke (\overline{ABG} , \overline{BCG} , \overline{ACG}) gespiegelt. Ein Vertauschen von ϵ_2 mit ϵ_3 führt beispielsweise zu einer Spiegelung an h in das Dreieck \overline{ACG} . Da bei Teilchen mit gleichen Massen eine vollkommene Ununterscheidbarkeit vorliegt, sind alle Energien austauschbar, so dass jede Konfiguration in allen sechs Unterdreiecken vorhanden ist. Daher weist der Dalitz-Plot eine 120° Rotationssymmetrie auf.

Aufgrund der Energieerhaltung, die nach dem Satz von Viviani an jedem Punkt innerhalb des Dreiecks erfüllt ist, befinden sich keine Konfigurationen außerhalb des Dreiecks \overline{ABC} . Die zusätzlich geltende Impulserhaltung, die aufgrund der verwendeten Schwerpunktskoordinaten gegeben ist, führt dazu, dass alle Ereignisse auf den eingezeichneten Kreis beschränkt bleiben. Die Häufigkeit der kinematisch unterschiedlichen Konfigurationen wird dann durch die innerhalb des Kreises vorhandene Punktdichte beschrieben.

Die kartesischen Koordinaten eines Dalitz-Diagramms ergeben sich zu:

$$X_{Dalitz} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\sqrt{3}E} \quad (4.48)$$

$$Y_{Dalitz} = \frac{\epsilon_1}{E} - \frac{1}{3}, \quad (4.49)$$

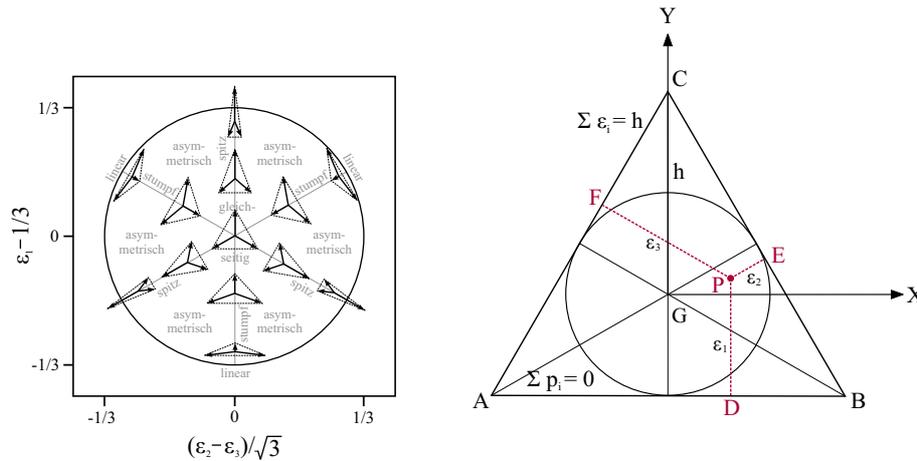


Abb. 4.10: **Links:** Darstellung der in einem Dalitz-Diagramm beschriebenen Zerfallskonfigurationen nach [60]. Für den Fall ununterscheidbarer Teilchen weist der Dalitz-Plot eine sechsfache Symmetrie auf. **Rechts:** Schematische Darstellung eines Dalitz-Diagramms nach [39]: In einem gleichseitigen Dreieck ABC mit Seitenlänge $2E/\sqrt{3}$ werden die kinetischen Energien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 der Fragmente als Höhe über den Seiten aufgetragen. Auf diese Weise lässt sich jedem Punkt P innerhalb des Dreiecks eine Teilchenkonfiguration zuordnen. Die Energieerhaltung beschränkt die Ereignisse auf das Dreieck und die zusätzliche Impulserhaltung limitiert den Dalitz-Plot auf eine Kreisfläche mit Radius $1/3$.

wobei die Energien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 auf ihre Schwerpunktsenergie E normiert wurden. Mittels der kartesischen Koordinaten lässt sich das Dalitz-Diagramm nun auf sehr einfache Weise darstellen und die Vektorkorrelationen der drei Teilchen zum Zeitpunkt der Ionisation lassen sich rekonstruieren. In Abbildung 4.10 ist das Schema eines solchen Dalitz-Plots mit seinen entsprechenden Vektorkonfigurationen gezeigt. Durch den Vergleich dieses Diagramms mit den experimentellen Daten lässt sich dann die Geometrie des Moleküls bzw. Trimers im Moment der Fragmentation bestimmen.

4.4.3 Newton-Diagramm

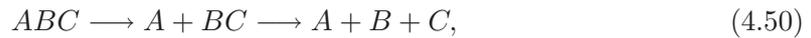
Das Dalitz-Diagramm veranschaulicht auf einfache Weise die Aufteilung der Energien auf die zum Zeitpunkt der Fragmentation entstehenden Teilchen. Da diese Energieaufteilung nach dem klassischen Coulomb Gesetz nur vom Abstand der Teilchen abhängig ist, kann eine näherungsweise Aussage über die Struktur des Moleküls/Trimers gemacht werden⁸. Dieses Argument ist jedoch nur dann gültig, wenn alle Bindungen zeitgleich aufbrechen. Kommt es erst nach einem Zwischenschritt, wie beispielsweise einer Dissoziation, zur vollständigen Ionisation, so kann die Vektorkorrelation im Dalitz-Diagramm eventuell erst durch den Ionisationsprozess entstanden sein.

Um auch etwas über die Zerfallsdynamik zu erfahren, eignet sich das sogenannte Newton-Diagramm, in dem die Richtungen der Relativimpulse aller drei Teilchen aufgetragen werden. Dabei wird ausgenutzt, dass sich der Aufbruch der Fragmente aufgrund der Impulserhaltung im Schwerpunktssystem in einer Ebene beschreiben lässt. In dieser Ebene wird der Newton-Plot definiert. Die zweidimensionalen Impulsvektoren werden dann mit einer Drehmatrix so gedreht, dass jeweils ein Vektor \vec{v}_1 des Aufbruchs entlang

⁸In der Realität ist das Potential mit dem sich die drei geladenener Ionen abstoßen kein reines Coulomb Potential, da auch Elektronen-Kern Anziehungskräfte herrschen.

der x-Achse ($|\vec{v}_1|, 0, 0$) zeigt, wobei alle drei Vektoren auf die Länge dieses Vektors normiert sind. Der Impulsvektor des zweiten Fragments liegt nach der Drehung in der oberen Halbebene, während der Relativimpuls des dritten Teilchens in der unteren Hälfte des Newton-Plots dargestellt wird. Findet die Ionisation des Moleküls ABC so statt, dass alle Fragmente simultan entstehen, so ergeben sich im Newton-Diagramm je nach Konfiguration des Moleküls mindestens zwei Bereiche innerhalb der oberen und unteren Halbebene, die den Impulsvektoren des zweiten und dritten Teilchens entsprechen⁹. Daraus ergibt sich näherungsweise die Struktur des Moleküls zum Zeitpunkt der Ionisation.

Bei einem zweistufigen Prozess der Form



ergibt sich eine völlig andere Struktur im Newton-Diagramm. Hier teilen sich die kinetischen Energien der Fragmente auf zwei Zerfallsprozesse auf. Bei der ersten Ionisation wird eine kinetische Energie E_1 frei und die beiden Fragmente A und BC erhalten einen entgegengesetzt gleich großen Impuls $\vec{p}_{BC} = -\vec{p}_A$. Der Massenschwerpunkt des Fragments BC entfernt sich dann mit einer Geschwindigkeit $(m_A/m_{BC}) \cdot v_A$ von Teilchen C. Wenn das Molekül BC nun in einer so großen Entfernung von Teilchen A fragmentiert, dass die Wirkung der Coulomb Kraft vernachlässigbar gering ist, so werden sich die relativen Geschwindigkeiten der Teilchen B und C im Newton-Diagramm als Halbkreise widerspiegeln. Dabei entsprechen die Radien dieser Kreise gerade p_2/m_B und p_2/m_C , wobei $p_2 = \sqrt{2\mu E_2}$ ist und μ die reduzierte Masse der Teilchen B und C beschreibt. Das Newton-Diagramm ermöglicht folglich die Dynamik eines Zerfallsprozesses sehr gut zu veranschaulichen. Als Beispiel sei hier auf die Arbeiten von [76, 123] verwiesen.

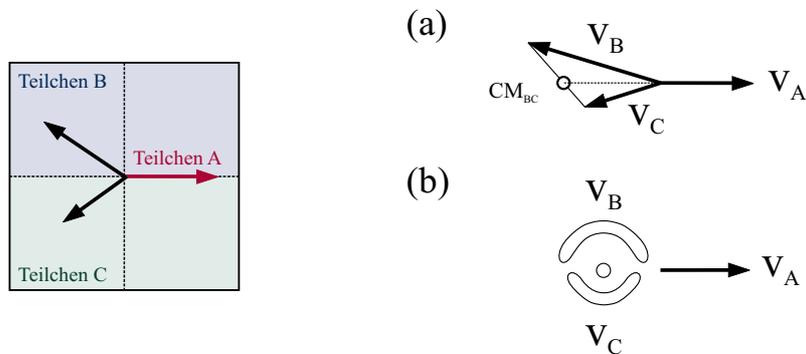


Abb. 4.11: Links: Darstellungsform eines Newton-Diagramms. Die Impulsvektoren werden so gedreht, dass Teilchen A immer entlang der positiven x-Achse zeigt. Der Impulsvektor von Teilchen B liegt dann in der oberen Halbebene, während Teilchen C in der unteren Hälfte dargestellt ist. **Rechts:** Aufbruchsdynamik im Newton-Diagramm für einen zwei-stufigen Prozess nach [76]. Zunächst zerbricht das Molekül/Trimers ABC in die zwei Fragmente A und BC. Die Teilchen entfernen sich nun mit einer Geschwindigkeit v_A und v_{BC} soweit voneinander, dass ihre Coulomb Kraft vernachlässigbar gering wird. Bricht nun Fragment BC um den Schwerpunkt CM_{BC} auseinander, so lassen sich ihre Geschwindigkeitsvektoren im Schwerpunktsystem des Moleküls ABC wie in (a) darstellen. Für mehrere Ereignisse im dreidimensionalen Raum ergibt sich dann im Newton-Plot eine isotrope Verteilung um den Schwerpunkt CM_{BC} (b).

Das Newton-Diagramm lässt sich auch zur Beschreibung eines Viertelchen Aufbruchs verwenden. Dazu wird der normierte Vektor aus der Ebene hinaus in Richtung des Betracht-

⁹Im Newton-Diagramm entspricht jedes Ereignis der „Pfeilspitz“ eines Impulsvektors.

ters gedreht. Die übrigen drei Impulsvektoren sind dann aufgrund der Drehung nahezu in der Ebene des Newton-Plots definiert, so dass der vektorieller Gesamtimpuls aller Teilchen Null ergibt. Dabei liegt das zweite Teilchen in der oberen Halbebene und das dritte und vierte Teilchen liegen auf der linken und rechten Hälfte der unteren Halbebene des Newton-Diagramms wie in Abbildung 4.12 gezeigt. Da es sich bei dem zu untersuchenden Vierteilchensystem um Teilchen mit identischen Massen handelt, wird jedes Teilchen eines Aufbruchs einmal aus der Ebene herausgedreht, so dass alle Permutationen in der Darstellung enthalten sind. Alle Teilchen in der oberen Hälfte des Vierteilchen Newton-Diagramms haben aufgrund des Kreuzproduktes der Drehung eine x-Komponente von Null.

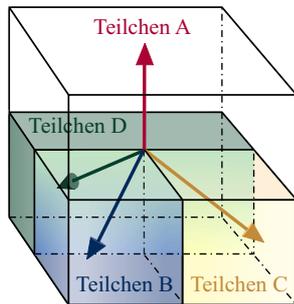


Abb. 4.12: Darstellungsform eines Vierteilchen Aufbruchs mit einem Newton-Diagramm.

4.5 Auflösung

Die Impulsauflösung ist eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung der Qualität der Messmethode. Sie bestimmt die Fähigkeit zwei nahe beieinanderliegende Teilchenimpulse noch getrennt voneinander registrieren zu können. Dabei wird die Auflösung durch die Messgenauigkeiten der Orte und Flugzeiten bestimmt sowie durch die konstanten Fehler bei der Bestimmung der Flugstrecke s_r und des elektrischen Feldes E . Für die Flugzeitauflösung der MCPs lässt sich ein Wert von $\Delta t = 0.5 \text{ ns}$ annehmen, die Ortsunschärfe der Anode ist typischerweise $\Delta_{x,y} = 0.3 \text{ mm}$. Da sich vor dem Ionendetektor ein Metallgitter befindet, wird die Ortsauflösung hier zudem noch durch die Maschenweite des Gitters von $250 \mu\text{m}$ bestimmt. Eine weitere Fehler bei der Bestimmung der Impulse entsteht durch die Ausdehnung der Reaktionszone. Da die effektive Fokusgröße mit maximal $140 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ (siehe Abschnitt 3.1.3) angenommen werden kann, ist dieser Beitrag jedoch relativ klein.

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt dann für den Gesamtfehler der einzelnen Impulskomponenten

$$\Delta p_x = \sqrt{\left(\frac{m}{t_r} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{m x}{t_r^2} \Delta t_r\right)^2} \quad (4.51)$$

$$\Delta p_y = \sqrt{\left(\frac{m}{t_r} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{m y}{t_r^2} \Delta t_r\right)^2} \quad (4.52)$$

$$\Delta p_z = \left(\frac{m s_r}{t_r^2} + \frac{q E}{2}\right) \Delta t_r, \quad (4.53)$$

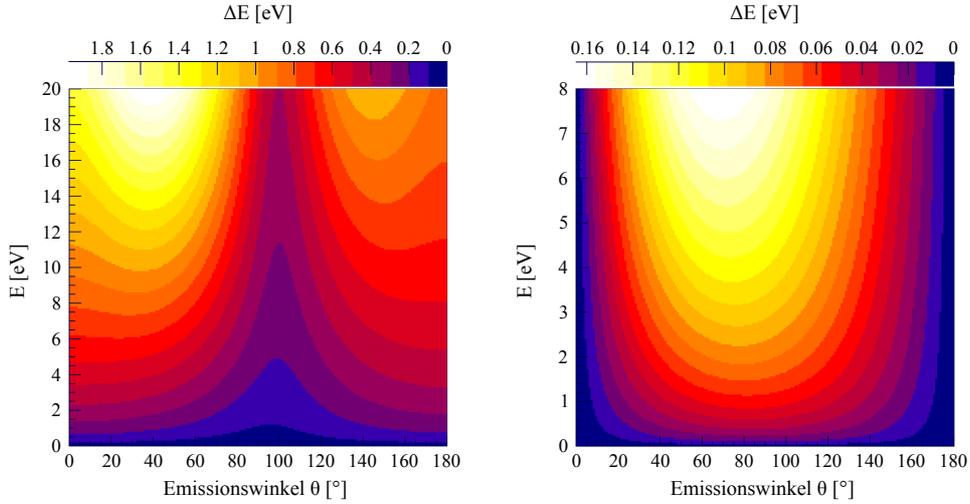


Abb. 4.13: Berechnetes Auflösungsvermögen der Elektronen bei Energien von 0–20 eV (links) und der Argon Ionen bei Energien von 0–8 eV (rechts) in Abhängigkeit des Emissionswinkels θ , wobei $\theta=0^\circ$ bzw. 180° einer Emission der Teilchen in Flugzeitrichtung entspricht. Die Farbskala definiert die Auflösung ΔE in eV.

wobei die Fehler bei der Bestimmung der Flugstrecke s_r und des elektrischen Feldes E nicht berücksichtigt wurden. Bei den Impulskomponenten Δp_x und Δp_y ist der Beitrag der zweiten Terme, die die Flugzeitunschärfe enthalten, aufgrund der hohen Flugzeiten der Argon Ionen von etwa 7630 ns vergleichsweise gering. Für die Impulsauflösung der Elektronen gilt:

$$\Delta p_x = \frac{m_e \omega}{2} \sqrt{\left(\cot\left(\frac{\omega t_e}{2}\right) \Delta x \right)^2 + \left(\frac{x \omega}{2 \sin^2\left(\frac{\omega t_e}{2}\right)} \Delta t_e \right)^2} \pm \Delta y^2 \quad (4.54)$$

$$\Delta p_y = \frac{m_e \omega}{2} \sqrt{\left(\cot\left(\frac{\omega t_e}{2}\right) \Delta y \right)^2 + \left(\frac{x \omega}{2 \sin^2\left(\frac{\omega t_e}{2}\right)} \Delta t_e \right)^2} \pm \Delta x^2, \quad (4.55)$$

wobei die z-Komponente identisch ist mit der des Ions.

Das Auflösungsvermögen unterliegt einer starken Abhängigkeit vom Emissionswinkel der Teilchen. Wenn der Startimpuls der Ionen in Flugzeitrichtung zeigt, kann ihr Impuls genauer bestimmt werden, als wenn sie senkrecht zur Flugzeitrichtung emittiert werden. Daher ist es sinnvoll, den Gesamtimpuls in eine Orts- und eine Zeitkomponente aufzuteilen, so dass $p^2 = p_\perp^2 + p_\parallel^2$ gilt. Für die Energieauflösung ergibt sich dann

$$\Delta E = \frac{1}{m} \sqrt{(p_\parallel \Delta p_\parallel)^2 + (p_\perp \Delta p_\perp)^2}. \quad (4.56)$$

Auf diese Weise kann die Auflösung in Abhängigkeit der Energie E der Teilchen und des Winkels θ zwischen der Emissionsrichtung des Teilchens und der Flugzeit Achse (z-Richtung) bestimmt werden, wie es in Abbildung 4.13 mit der Software Mr. Simulizer [83] simuliert wurde.

In Tabelle 4.1 ist zudem gezeigt, wie stark die einzelnen Beiträge (Detektor-, Gitter- und Reaktionsvolumen-Auflösung) in den Gesamtfehler der Impulsauflösung eingehen. Dazu wurde die Messung eines Ar^+ Ions mit einer maximalen Energie von 4 eV in einem elektrischen Feld von 8.1 V/cm angenommen.

	Δp_{Tof}	$\Delta p_{x,y}$
Detektor	0.03 a.u.	1.34 a.u.
Fokusvolumen	0.03 a.u.	0.62 a.u.
Gitter	0 a.u.	1.11 a.u.
Gesamtauflösung	0.04 a.u.	1.85 a.u.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des Fehlers der Impulsauflösung für die Komponenten Δp_{Tof} parallel und $\Delta p_{x,y}$ senkrecht zum elektrischen Feld bei der Messung von Argon Ionen mit einer maximalen Energie von 4 eV. Für die Auflösung des Gesamtimpuls ergibt sich somit ein Wert von $\Delta p = 2.62$ a.u.

Ob diese theoretisch ermittelte Auflösung im Experiment tatsächlich erzielt werden kann, lässt sich experimentell kaum überprüfen. Voraussetzung dafür wäre ein Prozess, bei dem Ionen und Elektronen mit sehr geringen kinetischen Energien erzeugt werden, wie es beispielsweise bei der Ein-Photonenionisation der Fall ist. Im Laserfeld sind die Photonenenergien für eine solche Ionisation allerdings viel zu gering, so dass nur eingeschränkte Aussagen über die Auflösung möglich sind.

Kapitel 5

Ergebnisse und Interpretation

5.1 Ionisationsprozesse

Die Untersuchung der Doppelionisation von Argon- und Neon-Dimeren verspricht vor allem aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen in starken Laserfeldern. Dimere zeichnen sich dadurch aus, dass sie atomare und molekulare Eigenschaften in sich vereinen. Aufgrund der schwachen Van-der-Waals Bindung ist der internukleare Abstand ihrer Atome so groß, dass der Überlapp ihrer atomaren Orbitale vernachlässigbar klein ist und die äußeren Elektronen an ihrem Kern lokalisiert bleiben (siehe Abschnitt 2.1.5). Von ihrer elektronischen Struktur gleichen Dimere somit sehr stark zwei separaten benachbarten Atomen. Folglich kann die einseitige Mehrfachionisation des Dimers mit dem sehr gut untersuchten atomaren Fall verglichen werden. Daher erweist es sich als sinnvoll, zunächst einmal zu untersuchen, welche atomaren Ionisationsprozesse bei der gewählten Intensität dominieren.

Es ist allerdings anzunehmen, dass im Falle der beidseitigen Einfachionisation des Dimers auch die Existenz des zweiten Atoms Auswirkungen auf den Ionisationsprozess hat, wodurch auch Phänomene zu erwarten sind, die typisch für die Photoionisation von Molekülen sind.

5.1.1 Monomere

Für eine Analyse der Ionisationsprozesse im Monomer stehen Ar^+ und Ar^{2+} zur Verfügung. Wie in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, wurde über das relative Verhältnis dieser beiden Zerfallskanäle die Intensität so gewählt, dass die nicht-sequentielle Doppelionisation der dominierende Ionisationsprozess ist. Die für Argon eingestellte Intensität von etwa $3.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ liegt folglich noch knapp unterhalb der bekannten „Knie“ Struktur (Kapitel 2.4.2). Und auch für Neon wurde das Verhältnis von $\text{Ne}^{2+}/\text{Ne}^+$ so gewählt, dass sich eine Intensität von etwa $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ im Bereich der nicht-sequentiellen Doppelionisation ergibt.

In Abbildung 5.1 (links) ist ein charakteristisches Merkmal der Recollision Doppelionisation für Argon und Neon dargestellt. Die parallel zur Polarisation liegenden Impulskomponenten der doppelt ionisierten Monomere Ar^{2+} und Ne^{2+} weisen deutlich die bekannte Doppelpeak Struktur („*double-hump-structure*“) auf, die entsteht, wenn die zweite Ionisation nahe am Feldmaximum stattfindet. Aus den in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Gründen besitzt Neon ein deutlich ausgeprägteres Minimum. Auch das Korrelationsspektrum der

beiden emittierten Elektronen des Argon Monomers in Abbildung 5.1 (rechts) weist deutlich die Charakteristika eines Recollision Prozesses auf. In diesem Spektrum ist die parallel zur Polarisation des Laserfeldes liegende Impulskomponente des ersten Elektrons p_{\parallel}^1 gegen die des zweiten Elektrons p_{\parallel}^2 aufgetragen, wobei letzteres aus der Impulserhaltung aus Ion und gemessenem Elektron bestimmt wurde. Die Peaks im ersten und dritten Quadranten resultieren daraus, dass beide Elektronen zum gleichen Zeitpunkt ionisieren und somit vom Laserfeld den gleichen Impuls transferiert bekommen.

Zudem lässt sich die bekannte Polarisationsabhängigkeit des Recollision Mechanismus beobachten, wenn die Polarisation auf zirkular gedreht wird und bei gleicher Feldstärke nur noch 7% der ursprünglichen Ar^{2+} Ionen Rate gemessen werden kann (siehe Tabelle 5.1).

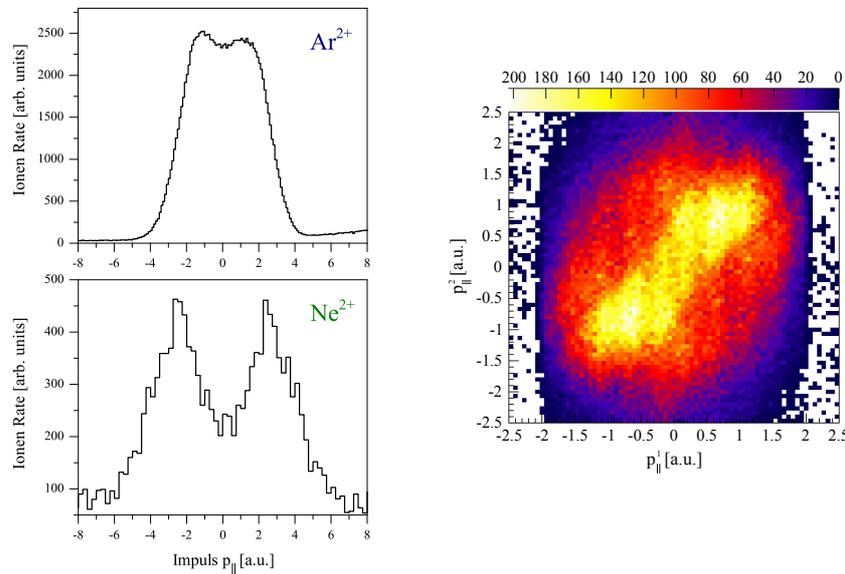


Abb. 5.1: Links: Ionen Impulsverteilung parallel zur Polarisation p_{\parallel} für das Ar^{2+} (oben) und Ne^{2+} (unten) Monomer in linear polarisiertem Laserlicht. Die Doppelpeakstruktur weist darauf hin, dass die Intensität im Bereich der nicht-sequentiellen Doppelionisation liegt. Rechts: Impuls Korrelationsspektrum der beiden emittierten Elektronen der Argon Monomer Doppelionisation. Auf der x-Achse der Spektren ist die Impulskomponente des ersten Elektrons p_{\parallel}^1 entlang der Laserpolarisation dargestellt. Die y-Achse zeigt dieselbe Impulskomponente für das zweite, berechnete Elektron p_{\parallel}^2 . Das Spektrum zeigt, dass die Elektronenimpulse durch das Laserfeld denselben Driftimpuls erhalten (gleiche Vorzeichen der Impulskomponente).

Die Doppelionisation der Monomere findet also mit großer Wahrscheinlichkeit über den Recollision Mechanismus statt. Die Einfachionisation kann sowohl durch die Multiphoton Ionisation als auch durch den Tunnelprozess beschrieben werden, da sich für die angegebenen Intensitäten ein Keldysh-Parameter von $\gamma = 0.6$ (für Argon) und $\gamma = 0.5$ (für Neon) ergibt.

5.1.2 Argon-Dimere

Bei der Ionisation der Argon-Dimere zeigen sich mehrere Zerfallskanäle wie sie im PIPICO Spektrum in Abb. 4.8 deutlich zu erkennen sind. Im folgenden Abschnitt sollen nun die verschiedenen Ionisationsmechanismen identifiziert werden, die zur Einfachionisation beider Atome im Argon-Dimer führen. In Abbildung 5.2 ist dafür der Betrag der Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Argon Ionen gegen ihre Gesamtenergie $KER = E_1 + E_2$ dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.4.1 gezeigt, lassen sich mit diesem Spektrum die „echten“ Koinzidenzen klar von den „falschen“ separieren. Für zwei Ionen, die vom selben Dimer stammen, ergibt sich ein Summenimpuls nahe Null, so dass diese Ereignisse innerhalb eines schmalen Streifens < 10 eV liegen. Aufgrund der Coulomb Explosion besitzt jedes einzelne dieser Ereignisse zudem eine kinetische Energie, die größer als 1 eV ist. Allerdings ist es möglich, dass die so selektierten Ionisationskanäle auch Ereignisse von Argon-Trimeren enthalten, welche in zwei einfach geladene Argon Ionen und ein neutrales Argon Atom mit sehr kleinem Impuls zerfallen. Diese Ereignisse, die in Abb. 5.2 mit einem d gekennzeichnet wurden, bilden einen horizontalen Streifen bei etwa 3.8 eV.

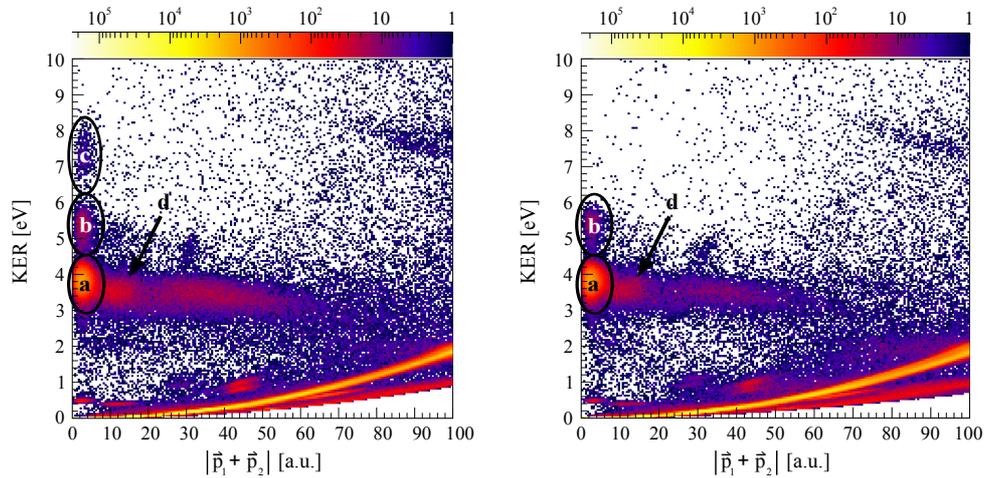


Abb. 5.2: Darstellung des Betrags der Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Ar^+ Ionen gegen ihre Gesamtenergie $KER = E_1 + E_2$ für lineare Polarisation (links) und zirkuläre Polarisation (rechts). Koinzidente Ar^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls nahe Null und liegen daher innerhalb eines schmalen Streifens < 10 a.u.

Im linken Spektrum von Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse für lineare Polarisation gezeigt. Darin sind deutlich drei Ionisationskanäle der Dimer Fragmentation zu erkennen, die mit a, b und c bezeichnet sind. Auf der rechten Seite ist das gleiche Spektrum für zirkuläre Polarisation dargestellt, wobei hier die Intensität verdoppelt wurde, um die gleiche maximale Feldstärke zu erhalten wie bei linearer Polarisation und somit eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen. Es ist offensichtlich, dass in diesem Spektrum der mit c gekennzeichnete Peak nicht mehr vorhanden ist, während die übrigen zwei unverändert erhalten bleiben. Für einen besseren Vergleich der KER-Spektren sind diese in Abb. 5.3 übereinandergelegt worden, wozu aus den beiden Spektren in Abb. 5.2 nur Ereignisse mit einem Schwerpunktsimpuls < 10 eV selektiert wurden.

Um einen quantitativen Vergleich der Zerfallskanäle in linearem und zirkularem Licht zu ermöglichen, wurden die Ionen Raten auf die Anzahl der bei linearer Polarisation gemessenen Ar^+ Monomere normiert. In Tabelle 5.1 sind die dazugehörigen Absolutwerte

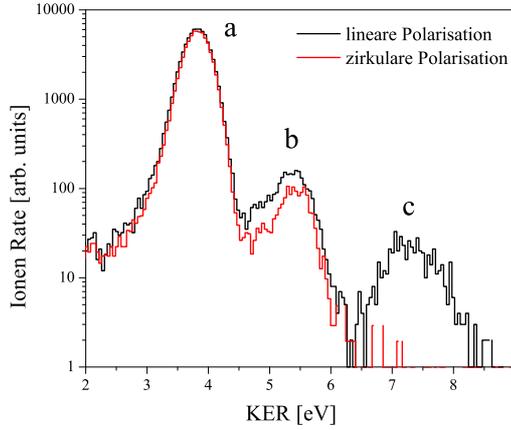


Abb. 5.3: KER Verteilung des $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Aufbruchskanals für linear polarisiertes Licht (schwarze Linie) bei einer Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und für zirkular polarisiertes Licht (rote Linie), wobei hier die Intensität verdoppelt wurde, um die gleiche maximale Feldstärke zu erhalten wie bei linearer Polarisation. Bei linearer Polarisation sind drei deutlich ausgeprägte Maxima bei 3.82 eV, 5.39 eV und 7.37 eV erkennbar, während in zirkularer Polarisation der energetisch höchste KER-Peak verschwindet.

der Ereignisse sowie die relativen Verhältnisse der unterschiedlichen Fragmentationskanäle aufgelistet.

Die KER-Verteilung bei linearer Polarisation weist ein sehr dominantes Maximum bei 3.82 eV auf sowie zwei schwächere Peaks bei 5.39 eV und 7.37 eV. Der Haupt-Ionisationskanal der KER-Verteilung bei 3.82 eV verliert auch in zirkular polarisiertem Licht kaum an Stärke, wohingegen der Peak bei 5.39 eV etwas schwächer wird. Das Maximum bei 7.37 eV verschwindet schließlich bei zirkularer Polarisation vollkommen.

Hierbei bleibt anzumerken, dass aufgrund der sehr geringen Dichte des Gasjets von etwa 10^9 Teilchen/cm³ (siehe Gl. C.2) die Atome im Bereich des Laserfokus einen statistischen Abstand von $100 \mu\text{m}$ haben, so dass alle KER-Maxima aus der Fragmentation eines Dimers resultieren und nicht durch die gleichzeitige Ionisation zweier nahe beieinander befindlichen Monomere entstanden sein können.

Im Folgenden sollen nun diese drei in der KER-Verteilung zu beobachtenden Ionisationskanäle im Einzelnen diskutiert werden. Zunächst werden in Abbildung 5.4 jedoch noch die Winkelverteilung der Ionen bei linearer Polarisation für die drei KER-Peaks gezeigt.

Ionen	linear	zirkular	Verhältnis lineare/zirkular
Ar^+ Monomer	3 679 059	3 679 059	:=1
Ar^{2+} Monomer	161 461	11 348	≈ 14.23
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ total	80 315	71 801	≈ 1.12
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Zerfallskanal a	76 913	70 212	≈ 1.10
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Zerfallskanal b	2 839	1 589	≈ 1.80
$\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Zerfallskanal c	563	-	-

Tabelle 5.1: Vergleich der Ionen Raten bei linear und zirkular polarisiertem Licht. Alle Werte wurden auf die Ertragsrate des Ar^+ Monomers bei linearer Polarisation normiert.

Die Rekonstruktion der vektoriiellen Impulse ermöglicht es, die Orientierung der Impulsvektoren relativ zur Polarisationsachse zu bestimmen. Dabei ergibt sich der Winkel $\theta_{r,\epsilon}$ zwischen der Emissionsrichtung des Ions und der Polarisationsachse des Lasers ϵ aus dem Verhältnis der Impulskomponente in Richtung des Polarisationsvektors (z-Richtung)

zum Gesamtimpuls

$$\cos(\theta_{r,\epsilon}) = \frac{p_{r,z}}{p_r}. \quad (5.1)$$

Dabei wird bei der Darstellung der Kosinus verwendet, da dieser die Raumwinkel in gleich große Segmente unterteilt. Durch die Wahl der Energien werden Kugelschalen aus der Impulskugel ausgeschnitten innerhalb derer die Impulse des gewählten KER liegen. Eine Gleichverteilung innerhalb einer solchen Kugelschale ergäbe in den dargestellten eindimensionalen Polar Plots einen Kreis.

In Abbildung 5.4 sind die Verteilungen des Winkels $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ar^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor für die drei KER-Maxima (a–c) dargestellt. Alle drei Winkelverteilungen weisen für den Dimeraufbruch eine Vorzugsrichtung entlang der Polarisationsrichtung auf. Dabei kann ausgeschlossen werden, dass das Argon-Dimer durch das Laserfeld ausgerichtet wurde, da eine Ausrichtung des Dimers eine Zeit von 5.66 ps benötigt [185].

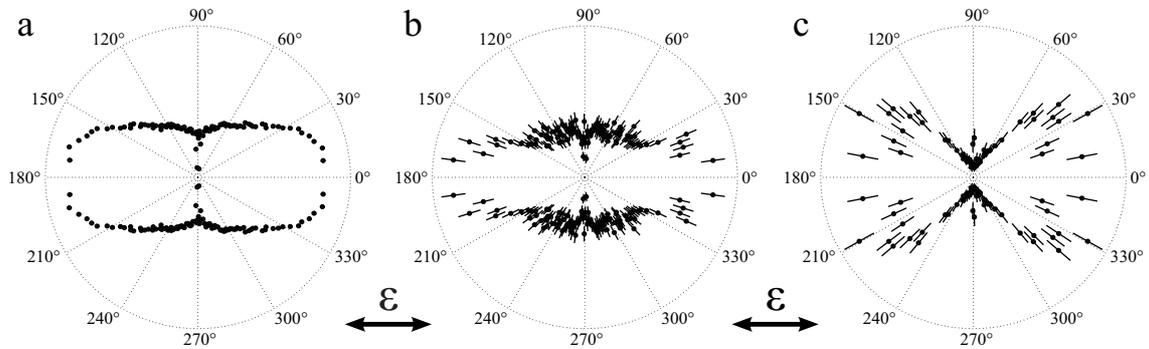


Abb. 5.4: Winkelverteilung $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ar^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor für die entsprechenden KER-Peaks (a–c) aus Abb. 5.3. Alle Kanäle weisen eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Polarisationsrichtung (siehe Pfeile) auf. Vor der Ionisation hingegen ist die Winkelverteilung der Dimer Achse isotrop verteilt.

Peak a

Der KER Peak a besitzt mit 3.82 eV gerade die Energie, die bei der Coulomb Explosion zweier Ionen frei werden würde, die sich mit dem internuklearen Abstand des Argon-Dimer Grundzustands gegenüberstehen. Unter der Annahme eines $1/R$ Potentials ergibt sich mit der Gleichung 2.7 ein mittlerer internuklearer Abstand von 3.8 \AA .¹ Dieser Wert liegt nahe dem von Theoretikern bestimmten Wert für das Potentialminimum des Grundzustands von 3.767 \AA [129]. Folglich muss die Ionisation der beiden Elektronen durch einen sehr schnellen Prozess stattfinden, der den Kernen kaum Zeit lässt sich zu bewegen. Um herauszufinden welcher Mechanismus dieser Doppelionisation zugrunde liegt, sollen zunächst die Merkmale dieses Prozesses mit denen bekannter atomarer und molekularer Ionisationsprozessen verglichen werden.

Die Analyse der Monomere in Abschnitt 5.1.1 hat gezeigt, dass bei der vorliegenden Intensität die Doppelionisation der Argon Monomere durch den Recollision Prozess erfolgt.

¹Auf welche Weise dieser mittlere internukleare Abstand bestimmt wurde, wird im folgenden Kapitel noch einmal detailliert beschrieben.

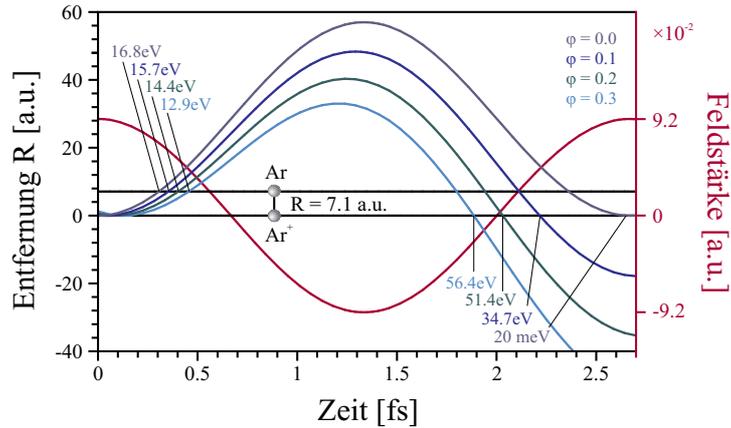


Abb. 5.5: Eindimensionale Darstellung der Elektronen Trajektorie im Laserfeld bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$. Wird eine Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ nahe des Feldmaximums (rote Kurve) ionisiert, so erreicht das Elektron in Abhängigkeit der Startphase $\varphi = \omega t_0$ schon nach etwa 0.32 fs das benachbarte neutrale Argon Atom. Dabei kann die Energie des Elektrons je nach Startphase das Ionisationspotential I_p des Argon Atoms knapp übersteigen. Für einen Recollision Prozess am Mutterion ist hingegen ein deutlich längerer Zeitraum zwischen $T/2$ bis T nötig, wodurch es bei günstiger Startphase sehr viel Energie im Feld aufnehmen kann.

Prinzipiell wäre auch ein Recollision Mechanismus denkbar, der zu einer beidseitigen Ein-fachionisation des Argon-Dimers führt. In einem solchen Fall würde zunächst ein Elektron nahe des Feldmaximums tunnelionisieren und vom elektrischen Feld wegbeschleunigt werden. Durch die Oszillation des Feldes könnte dieses Elektron dann zum neutralen Atom zurückgetrieben werden und dort ein zweites Elektron ionisieren, wenn die im Feld aufgenommene Energie ausreichend groß ist. Für den Fall, dass die Dimer Achse entlang der Polarisierung ausgerichtet wäre, würde das Elektron aufgrund des großen internuklearen Abstands der Argon Atome nach etwa 0.32 fs das neutrale Atom erreichen wie es in Abbildung 5.5 dargestellt ist. Dies entspricht nur $0.14 \cdot T$, wobei $T = 2.6 \text{ fs}$ die Periode des Lasersfeldes ist. Dabei kann die Energie des Elektrons je nach Startphase das Ionisationspotential I_p des neutralen Argon Atoms knapp übersteigen. Für einen Recollision Prozess am Mutterion Ar^+ wäre ein bedeutend längerer Zeitraum zwischen $T/2$ bis T nötig. Daher wäre bei einem Recollision Prozess am neutralen Atom auch die Ausdehnung des elektronischen Wellenpakets deutlich schmäler als bei einer Streuung am Ar^+ Ion. Unter der Annahme eines 2 a.u. breiten Wellenpakets transversal zum elektrischen Feld des Lasers ergibt sich ein etwa $10 - 20$ mal höherer Strom, wobei die Wirkungsquerschnitte für eine elastische Streuung am neutralen Ar und Ar^+ annähernd gleich sind [9].

Ein solcher Recollision Prozess am benachbarten neutralen Argon Atom könnte auch im zirkular polarisierten Licht möglich sein. Tatsächlich weist der Peak a keine signifikante Polarisationsabhängigkeit auf. Der Summenimpuls der beiden Ar^+ Ionen parallel zum Laserfeld in Abb. 5.6 weist eine Gauß Verteilung mit einem Maximum bei 0 a.u. auf und besitzt eine wesentlich geringere Halbwertsbreite als die Impuls Verteilung p_{\parallel} der doppelt ionisierten Monomere aus Abb. 5.1. Die schmale Form der Verteilung mit einem Peak bei Null spricht dafür, dass beide Elektronen nahe am Feldmaximum ionisiert wurden wie es typisch für den sequentiellen Tunnelprozess ist [178]. Für einen Recollision Prozess am neutralen Argon Atom wäre ein deutlich verbreiteter Peak zu erwarten, da die Elektro-

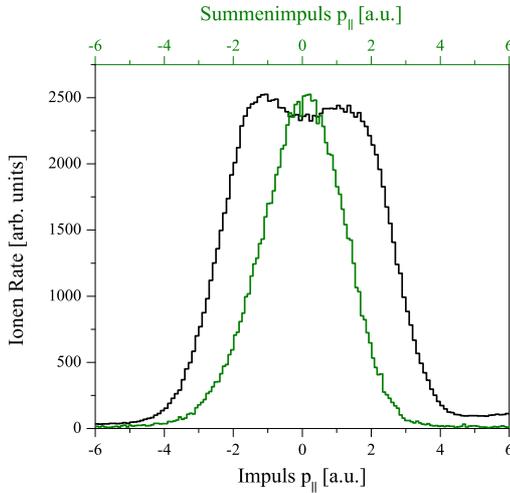


Abb. 5.6: Schwarze Linie: Impulsverteilung des Ar^{2+} Monomers entlang der Polarisationsrichtung des Lasers (z -Achse) mit der für die nichtsequentielle Ionisation typischen Doppelpeakstruktur, wie sie bereits in Abbildung 2.20 gezeigt wurde. Grüne Linie: Summenimpuls der koinzidenten Ar^+ Ionen des Dimers für KER Peak a projiziert auf die Polarisationsachse. Die schmale Verteilung mit einem Maximum bei Null, weist auf einen sequentiellen Ionisationsprozess hin.

nen an der abfallenden Flanke ins Laserfeld gelangen. Für einen Recollision Prozess am neutralen Argon Atom müsste die Impulsverteilung etwa der des Monomers entsprechen.

Der KER Peak a lässt sich folglich am besten mit dem Prozess einer sequentiellen Tunnelionisation erklären. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Zwei-Zentren-Geometrie des Dimers die sequentielle Tunnelionisation beeinflusst, oder ob sie genauso abläuft wie es bei der Ionisation zweier ungebundener Atome zu erwarten wäre. Eine Antwort darauf gibt Abbildung 5.4 a, in der die Winkelverteilung zwischen der Emissionsrichtung der Ar^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor dargestellt ist. Darin zeigt sich, dass die Doppelionisationswahrscheinlichkeit viel größer wird, wenn die Dimerachse entlang der Polarisationsrichtung ausgerichtet ist. Für den ersten Ionisationsprozess ist keine signifikante Abhängigkeit von der Stellung der molekularen Achse im Laserfeld zu erwarten, da der Überlapp der atomaren Orbitale des Dimers vernachlässigbar gering ist und ihre elektronische Struktur sehr stark zwei separaten benachbarten Atomen gleicht. Die Dimerachse spielt folglich erst bei der Ionisation des zweiten Elektrons eine wesentliche Rolle, was daraufhin deutet, dass das benachbarte Ion bei der Ionisation einen starken Einfluss hat.

Ein solches Verhalten ist auch beim Prozess der Charge-Resonance-Enhanced-Ionization (CREI) im H_2 Molekül zu beobachten. Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben findet bei diesem Prozess die Doppelionisation statt, wenn das verbliebene Elektron durch die vom Laserfeld verbogene Potentialbarriere tunnelt. Dabei bewirkt das zweite positiv geladene Atom, dass die innere Barriere zwischen den beiden Potentialen stark herabgesenkt wird. Wenn dann bei einem bestimmten internuklearen Abstand das elektrische Feld die Potentialbarriere des positiven Teilchens absenkt, kann das in der oberen Potentialmulde befindliche Elektron durch die Barriere tunnelt bzw. das Potential direkt verlassen. Dieser Prozess der Enhanced-Ionization (EI) ist stark abhängig von der Ausrichtung der molekularen Achse im Laserfeld und findet nicht statt, wenn die internukleare Achse senkrecht zur Polarisation des Laserfeldes steht. Wie in Abbildung 2.23 gezeigt, wird in diesem Fall die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons außerhalb des Potentials nicht erhöht. Die Winkelverteilung aus Abb. 5.4 weist auf ein solches Verhalten hin.

Die Richtungsabhängigkeit der Elektronenemission bei der Doppelionisation des Argon-Dimers lässt sich auch anders zeigen. Dazu werden die Elektronen in zirkular polarisiertem

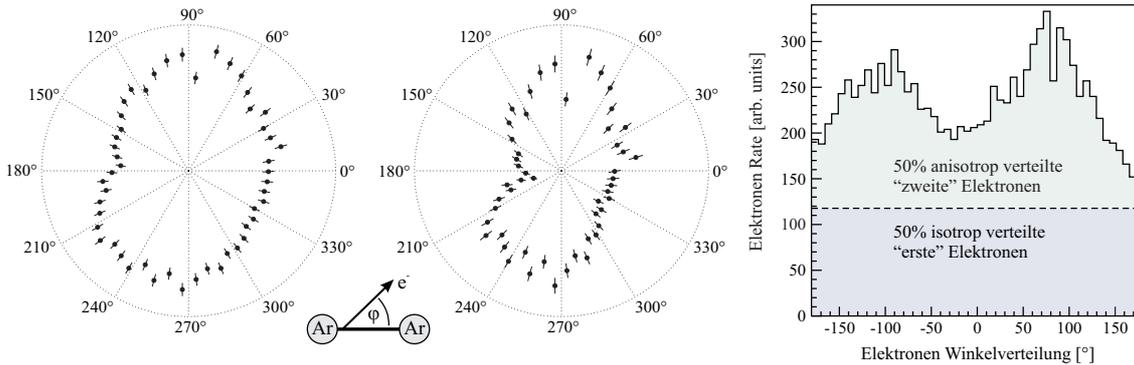


Abb. 5.7: Links: Winkelverteilung der Elektronen um die horizontal festgehaltene molekulare Achse bei zirkularer Polarisierung. Die senkrecht zur Dimer Achse erhöhte Winkelverteilung zeigt, dass die Elektronen bevorzugt ionisiert werden, wenn das das rotierende elektrische Feld parallel zur molekularen Achse ausgerichtet ist. **Mitte:** Da bei der Verteilung nur der anisotrope Beitrag der im „zweiten“ Ionisationsschritt tunnelionisierten Elektron von Interesse ist, wurde der isotrope Beitrag der „ersten“ Elektronen von der Winkelverteilung subtrahiert. **Rechts:** Isotroper und anisotroper Beitrag vom „ersten“ bzw. „zweiten“ tunnelionisierten Elektron.

Licht untersucht [156]. Nach dem „Simple Man’s Model“ in Kapitel 2.3.4 erfährt das Elektron in zirkularem Licht eine Kraft \vec{F} in Richtung des elektrischen Feldes \vec{E} bzw. einen Driftimpuls \vec{p} von

$$F = \frac{eE_0}{m_e} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\omega t) \\ \sin(\omega t) \end{pmatrix} \quad \Longrightarrow \quad p = \frac{eE_0}{m_e \omega} \cdot \begin{pmatrix} \sin(\omega t) + v_{0,x} \\ -\cos(\omega t) + v_{0,y} \end{pmatrix}, \quad (5.2)$$

wobei angenommen werden kann, dass die Anfangsgeschwindigkeiten $v_{0,x}$, $v_{0,y}$ des Elektrons nach dem Tunnelprozess zu vernachlässigen sind [36]. Dieses vereinfachte Modell zeigt, dass ein Elektron, welches am Maximum des elektrischen Feldes bei $\cos(\omega t) = 1$ tunnelionisiert, einen Impuls erhält, der senkrecht auf dem elektrischen Feldvektor steht ($\sin(\omega t) = 0$). Die Emissionsrichtung der Elektronen relativ zur Dimer Achse liefert daher Informationen über die winkelabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit. In Abbildung 5.7 ist die Winkelverteilung der Elektronen um die molekulare Achse in zirkularer Polarisierung gezeigt. Dabei wurde die Ausrichtung des Dimers, wie eingezeichnet, horizontal festgehalten und nur Ereignisse gewählt, die mit $\pm 30^\circ$ in der Polarisierungsebene yz liegen. Die Verteilung weist eine starke Erhöhung senkrecht zur Dimerachse auf. Wie bereits erwähnt, kann aufgrund des geringen Überlapps der Atome davon ausgegangen werden, dass die Ionisation des ersten Elektrons nicht von der Ausrichtung des Dimers abhängt. In der dargestellten Elektronenverteilung Abb. 5.7 sind nur die Elektronen dargestellt, die nach einer Dimer Fragmentation als erste den Detektor erreichen. Bezogen auf den Ionisationsprozess bedeutet dies, dass sich die Winkelverteilung zu gleichen Teilen aus dem „ersten“ und dem „zweiten“ tunnelionisierten Elektron zusammensetzt. Folglich vermischen sich 50% der isotrop verteilten „ersten“ Elektronen mit den 50% der „zweiten“ Elektronen, die die anisotrope Struktur der Verteilung mit einem Maximum bei 90° verursachen. Durch die Subtraktion des isotropen Winkelanteils der „ersten“ Elektronen kann die Struktur der Winkelverteilung der „zweiten“ Elektronen noch deutlicher hervorgehoben werden. Abbildung 5.7 (Mitte) zeigt, dass die zweite Ionisation vermehrt stattfindet, wenn das rotierende elektrische Feld parallel zur Molekülachse steht und die Elektronen mit einem zum Feld senkrecht stehenden Impuls frei werden. Die leichte Verkipfung der

Verteilung um die 90° Achse kann darauf zurückgeführt werden, dass auch das Coulomb Potential der Kerne einen Einfluss auf die Trajektorie der Elektronen hat, was in dem vereinfachten „Simple Man’s Model“ jedoch nicht berücksichtigt wird. Durch die gemeinsame Kraft des rotierenden Laserfeldes und dem Coulomb Potential der Kerne auf das Elektron entsteht die gezeigte Assymmetrie der Winkelverteilung [65].

Der KER Peak a kann also durch eine sequentielle Doppelionisation des Argon-Dimers erklärt werden [113, 169]. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Ionisationswahrscheinlichkeit für Dimere stark erhöht, wenn die molekulare Achse parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass es sich dabei um einen Enhanced-Ionization Prozess handelt, ähnlich der Charge-Resonance-Enhanced-Ionization (CREI) bei der dissoziativen Ionisation des H_2 Moleküls. Es gibt jedoch auch Unterschiede zwischen den beiden Prozessen: Zum einen ist aufgrund des großen internuklearen Gleichgewichtsabstands des Argon-Dimers keine Kern Dynamik erforderlich, um den Mechanismus zu starten, während das H_2^+ Molekül einen vergleichbaren Kernabstand erst durch eine vorausgehende Dissoziation erreicht. Zum anderen ist nicht völlig klar, wie stark die Ladungsverteilung durch die sogenannten ladungsresonanten Zustände (*Charge-Resonant states*) den Prozess im Argon-Dimer $Ar^+(3p^{-1})-Ar$ beeinflusst. Für den höher energetischen Zustand $Ar^+(2p^{-1})-Ar$ existieren jedenfalls zwei Paare $^2\Sigma_{g,u}$ und $^2\Pi_{g,u}$ solcher nahezu entarteten, ladungsresonanten Zustände [113, 157]. Trotzdem wird im Folgenden nur der Begriff der Enhanced-Ionization verwendet werden.

Peak b

Unter der Annahme, dass der KER Peak b in Abbildung 5.3 durch eine instantane Doppelionisation beider Argon Atome aus dem Grundzustand entsteht, ergibt sich ein internuklearer Abstand von 2.7 \AA . Dieser Abstand ist bedeutend kleiner als die Bindungslänge des Gleichgewichtszustands und kann innerhalb eines nur 35 fs kurzen Laserpulses nicht durch die Kontraktion des Dimers entstanden sein [157]. Im Folgenden werden drei mögliche Mechanismen diskutiert, die einen so überraschend hohen KER verursachen könnten:

1. **Interatomic Coulombic Decay (ICD):** Bei diesem Prozess wird zunächst ein Atom des Dimers ionisiert und elektronisch angeregt. Das Dimer kontrahiert sich nun solange bis es durch den Austausch eines virtuellen Photons zum IC-Zerfall kommt, bei dem auch das zweite Atom ionisiert wird. In diesem Fall erfolgt die letzte Ionisation des $Ar^+ + Ar^+$ auf einer annähernd $1/R$ förmigen Potentialkurve, aber von einem internuklearen Abstand, der deutlich kleiner ist, als der Gleichgewichtsabstand des Ar_2 Grundzustands.
2. **Radiative Charge Transfer (RCT):** Bei diesem Szenario wird zunächst eines der Argon Atome doppeltionisiert. Das Dimer zieht sich daraufhin zusammen bis es zu einem strahlenden Elektronentransfer (RCT) kommt. Wie beim ICD Prozess, so erfolgt auch hier der letzte Ionisationsschritt zum $Ar^+ + Ar^+$ Zustand auf einer nahezu $1/R$ förmigen Potentialkurve, jedoch von einem Abstand, der signifikant kleiner ist als der Gleichgewichtsabstand des Ar_2 .
3. **Zwei-Zentren Ionisation mit zusätzlicher Anregung:** Bei diesem Prozess werden beide Atome des Dimers einfachionisiert und eines der Atome zusätzlich hoch

angeregt. Dabei erfolgt die endgültige Ionisation des Dimers auf einer Potentialkurve, die viel steiler als $1/R$ verläuft.

Zunächst soll nun der ICD-Mechanismus erörtert werden. Dieser Prozess, der beim Zerfall schwach gebundener Systeme auftritt, wurde in den bahnbrechenden Arbeiten von Cederbaum *et al.* [27] erstmals vorausgesagt und ist in Kapitel 2.5.1 detailliert beschrieben. Grundvoraussetzung für ICD ist ein im elektronisch angeregten Zustand befindliches System, das sich abregt und seine Energie durch ein virtuelles Photon auf das Nachbaratom transferiert, wodurch dieses ionisiert wird. Da viele Potentialkurven der einfach geladenen, angeregten Dimer Zwischenzustände attraktiv sind (siehe Abb.2.7 und 2.8) und die Wahrscheinlichkeit Γ für ICD mit geringer werdendem Kernabstand steigt ($\Gamma \propto 1/R^6$), geht diesem Prozess oftmals eine kontrahierende Kernbewegung voraus [68, 97, 143, 144]. Das hat zur Folge, dass die freiwerdende kinetische Energie bei einem ICD-Prozess zumeist höher ist, als bei einer Coulomb Explosion vom internuklearen Abstand des neutralen Dimers. Um den im Experiment gemessenen KER zu erhalten, müsste sich das Dimer auf einen Abstand von 2.7 \AA zusammenziehen. Aufgrund der großen Masse des Ar_2 würde eine solche Kontraktion jedoch mehr Zeit benötigen als die Dauer des Laser Pulses. Daher könnte in einem solchen Ionisationsprozess das ICD-Elektron erst emittiert werden, wenn der Laserpuls bereits abgeklungen ist.

Um die experimentellen Daten auf Hinweise für ein solches Szenario zu untersuchen, wird der Elektronenimpuls, der in Koinzidenz mit dem KER Peak b gemessenen Elektronen bei zirkularer Laser Polarisation näher betrachtet. Elektronen, die in zirkular polarisiertem Laser Licht ionisiert werden, erhalten durch das Feld nach Gleichung 5.2 einen Driftimpuls in der Polarisations Ebene [35], wodurch sie eine Donut förmige Impulsverteilung in dieser Ebene erhalten. Dadurch lassen sie sich leicht von Elektronen unterscheiden, die emittiert werden, wenn kein Laserfeld mehr vorhanden ist, das sie antreibt.

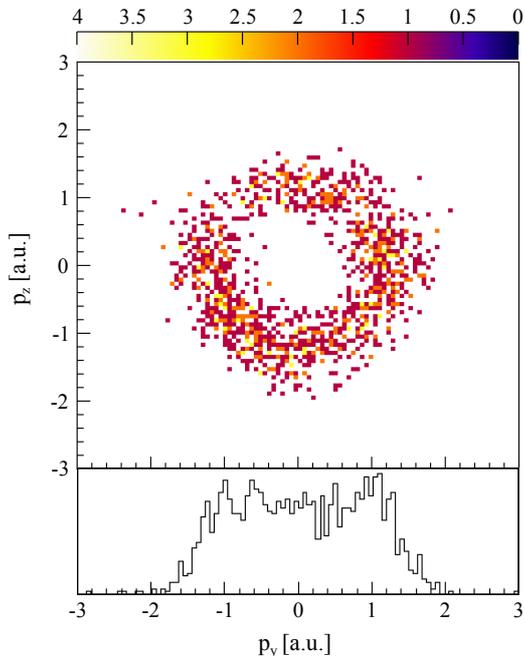


Abb. 5.8: Projektion des Elektronenimpulses auf die Polarisations Ebene yz , für alle Elektronen, die mit den Ionen des KER Peaks b korreliert sind. Die donutförmige Struktur resultiert aus dem rotierenden Laserfeld und ist ein klares Zeichen dafür, dass alle Elektronen im Feld ionisiert werden.

In Abbildung 5.8 ist dieser Elektronenimpuls in der Polarisations Ebene yz dargestellt. Die Donut förmige Struktur ist sehr deutlich zu erkennen und es gibt keinerlei Hinweise auf

niederenergetische Elektronen innerhalb der Verteilung. Folglich wurden alle Elektronen noch während des Laserpulses ionisiert, so dass ein IC-Zerfall als Ionisationsmechanismus für Peak b ausgeschlossen werden kann. Auch die zu KER Peak b gehörige Winkelverteilung aus Abbildung 5.4 bestätigt dieses Ergebnis. Sie weist klar eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Laserpolarisation auf. Bei dem beschriebenen ICD würde das Laserfeld jedoch nur mit einem Atom des Dimers interagieren, so dass eine Orientierungsabhängigkeit des Ionisationsprozesses nicht zu erwarten wäre.

Für den zweiten Mechanismus, den sogenannten Radiative Charge Transfer (RCT), ist zunächst die Erzeugung eines Ar^{2+} -Ar Dimers erforderlich. Ein Elektronentransfer vom neutralen Argon Atom zu seinem doppelionisierten Nachbarn wird jedoch erst dann möglich, wenn sich die Orbitale der betreffenden elektronischen Wellenfunktion überlappen [81, 95, 139] (siehe auch Abschnitt 2.5.1). Da das Ar^{2+} -Ar Dimer aufgrund der ladungsinduzierten Dipol Wechselwirkung eine attraktive Potentialkurve besitzt, kann das Dimer tatsächlich auf eine sehr kleine Bindungslänge zusammenschrumpfen. Dabei steigt die Wahrscheinlichkeit Γ für einen Elektronentransfer mit abnehmendem internuklearen Abstand exponentiell an ($\Gamma \propto e^{-\alpha R}$), wodurch das Dimer in einen beidseitig geladenen, energetisch günstigeren Zustand gelangt und durch Coulomb Explosion fragmentiert. Da sich die Potentialkurven der beiden Zustände nicht kreuzen, wird bei diesem Prozess aus Gründen der Energieerhaltung zusätzlich ein Photon emittiert.

Dieser Fragmentationsprozess wurde erst kürzlich von Saito *et al.* in einem Experiment mit Synchrotron Strahlung gemessen [139, 167]. Dabei beobachteten sie, wie der einseitig doppelionisierte $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})$ -Ar-Zustand in ein zweiseitiges $\text{Ar}^+(3p^{-1})$ - $\text{Ar}^+(3p^{-1}) + h\nu$ zerfiel, wobei eine kinetische Energie von 5.24–4.6 eV frei wurde, was einem internuklearen Abstand von 2.75–3.10 Å entspricht [158].

Um zu überprüfen, ob ein solches Szenario auch im Laserfeld möglich ist, wird zunächst die Entstehung des Ausgangszustands eines einseitig doppelionisierten Argon-Dimers diskutiert. Dabei ist zunächst einmal davon auszugehen, dass das einseitig doppelionisierte Argon-Dimer dem gleichen Ionisationsprozess unterliegt wie das Ar^{2+} Monomer, da ihre Ionisationsschwellen annähernd gleich sind ($I_p = 43.46$ eV für Ar^{2+} [158] und $I_p = 43.43$ eV für Ar^{2+} -Ar am Gleichgewichtsabstand [158]). Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 gezeigt wurde, ist in dem für das Experiment gewählten Intensitätsbereich der Recollision Prozess sehr viel effektiver zur Erzeugung des Ar^{2+} Monomers als die sequentielle Doppelionisation. Das wird durch die Doppelpeakstruktur in Abb. 5.1 und die Polarisationsabhängigkeit in Tabelle 5.1 belegt. Im Vergleich zum Monomer weist der KER Peak b jedoch nur eine sehr schwache Polarisationsabhängigkeit auf (siehe Tabelle 5.1), so dass eine nicht-sequentielle Doppelionisation als einziger Wegbereiter für einen RCT Prozess ausgeschlossen werden kann. Auch die erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit der Dimere entlang der Polarisationsrichtung, (siehe Abb.5.4) ist für einen Recollision Prozess nicht zu erwarten.

Es ist jedoch möglich, dass der Großteil der einseitig doppelionisierten Argon-Dimere durch einen anderen Zerfallsmechanismus entsteht, den es beim Monomer nicht gibt. Manschwetus *et al.* schlugen dafür einen laserinduzierten Charge Transfer (CT) im Dimer vor [113]. Bei diesem Prozess der in Abb. 5.9 dargestellt ist, entsteht zunächst durch sequentielle Doppelionisation ein Ar^+ - Ar^+ Dimer, wobei dieser erste Schritt vollkommen analog zum Ionisationsmechanismus von KER Peak a verläuft. Durch die hohe Intensität des Laserpulses wird dann eines der Dimer Ionen in einen elektronisch angeregten Zustand gehoben und es kommt zu einem Ladungsaustausch, durch den ein $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})$ -Ar Dimer

entsteht, in dem sich das neutrale Argon Atom im Grundzustand befindet. Das Dimer befindet sich in diesem Zustand, wie beschrieben, auf einer attraktiven Potentialkurve und kann sich dann solange kontrahieren bis sich die elektronischen Orbitale überlappen und es zum RCT kommt, bei dem lediglich ein Photon entsteht und das Dimer in den elektronisch günstigeren Zustand zurückfällt.

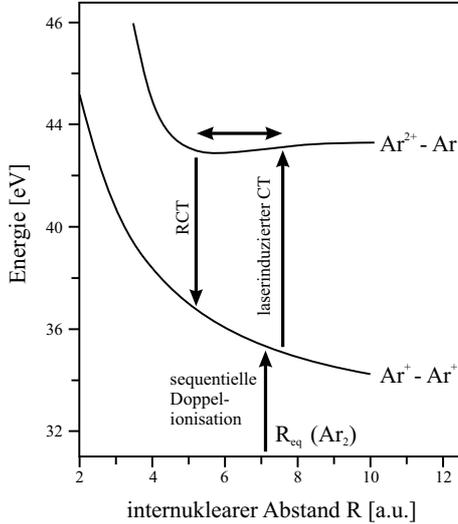


Abb. 5.9: Schematische Darstellung des Ionisationsprozesses von KER Peak b nach [113]. Die vertikalen Pfeile beschreiben die sequentielle Doppelionisation des Ar_2 und den anschließenden laserinduzierten Charge Transfer (CT), der nahe am Gleichgewichtsabstands R_{eq} des Ar_2 erfolgt. Entlang der Potentialkurve des einseitig doppelionisierten Argon-Dimers kommt es dann solange zur Kontraktion bis die elektronischen Orbitale überlappen und ein RCT erfolgen kann.

Der Mechanismus des laserinduzierten Charge Transfer wird von Manschwetus *et al.* [113] anhand des einfachen Modells eines einseitig doppelionisierten Dimers mit nur einem Elektron diskutiert. Simuliert wird dieses System mit einem doppelionisierten und einem einfachionisierten Atom, zu dem ein Elektron hinzugefügt wird. Für einen internuklearen Abstand R ergibt sich das Potential entlang der internuklearen Achse des Dimers zu

$$V(z) = \frac{-2}{|z - R/2|} - \frac{-1}{|z + R/2|}. \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.10 ist das von Manschwetus *et al.* [113] berechnete Potential mit den entsprechenden Energie Eigenwerten der $\text{Ar}^+(3p^{-1})\text{-Ar}^+(3p^{-1})$ und $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})\text{-Ar}$ Zustände gezeigt. Während die elektronischen Energie Eigenwerte für den Grundzustand bei $z=0$ weit unterhalb der Coulomb Barriere liegen, liegt der erste angeregte Zustand nur geringfügig unterhalb der Barriere. Die berechneten elektronischen Wellenfunktionen (rot) zeigen, dass der Grundzustand vollständig am doppelionisierten Ion lokalisiert ist, so dass das Dimer beidseitig einfachionisiert ist. Im angeregten Zustand ist das Elektron jedoch nicht mehr ausschließlich an das einfachionisierte Ion gebunden, um die positive Ladung komplett zu neutralisieren, sondern besitzt auch Ausläufer über die Potentialbarriere zum zweifachionisierten Atom.

Wenn die internukleare Achse des Dimers entlang des Laserfeldes ausgerichtet ist, führt eine Überlagerung des Laserfeldes $V(z,t) = E_0(t)_z \cos(\omega t + \varphi)$ bei maximaler Feldstärke zu dem in Abb. 5.10 dargestellten Potential (gestrichelte Kurve). Dadurch werden die innere und äußere Potentialbarriere so weit abgesenkt, dass das Elektron zu diesem Zeitpunkt nicht mehr länger gebunden ist. Aber auch der Grundzustand ist, wenn das Laserfeld sein Vorzeichen ändert, quasifrei. Das zeigt, dass das Laserfeld das elektronische Wellenpaket des im Grundzustand befindlichen $\text{Ar}^+(3p^{-1})\text{-Ar}^+(3p^{-1})$ Dimer zum Kern des geladenen Ions transferieren kann, wodurch der $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})\text{-Ar}$ Zustand erzeugt wird.

Für dieses eindimensionale Modell ist von Manschwetus *et al.* [113] zudem durch Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung die vollständige zeitliche Entwicklung des elektronischen Wellenpakets über die Länge eines kompletten Laserpulses simuliert worden. Auch diese Berechnung belegt, dass der Prozess des laserinduzierten Charge Transfer eine Möglichkeit zur Erzeugung des Ar^{2+} -Ar Zustands ist.

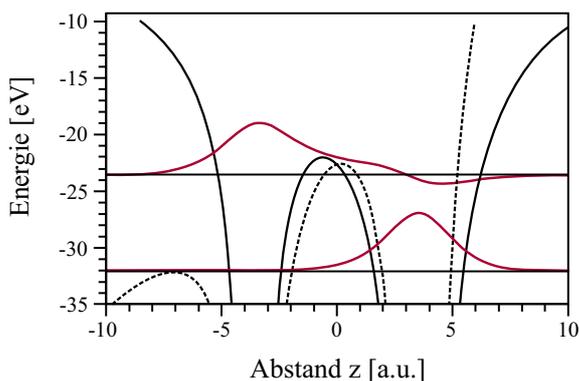


Abb. 5.10: Modell des eindimensionalen Potentials des Ar_2^{2+} Dimers entlang der internuklearen Achse (schwarze Linie) und mit Überlagerung des Laserfelds (gestrichelte Linie) bei einer Intensität von etwa $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Die horizontalen Linien zeigen die Energie Eigenwerte der $\text{Ar}^+(3p^{-1})\text{-Ar}^+(3p^{-1})$ und $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})\text{-Ar}$ Zustände, sowie ihre zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen. Im Grundzustand bleibt das Elektron auf der Seite des Ar^{2+} Ions lokalisiert, während der erste angeregte Zustand, einen Ladungstransfer ermöglicht, wobei das Elektron hauptsächlich am Ar^+ lokalisiert ist. Entnommen aus [113].

Als letztes wird nun noch der mögliche Prozess einer beidseitigen Einfachionisation mit zusätzlicher Anregung diskutiert. Da in diesem Fall der letzte Ionisationsschritt von einer Potentialkurve erfolgt, die viel steiler als $1/R$ verläuft, ist die Entstehung einer sehr hohen kinetischen Energie auch dann erklärbar, wenn der Prozess am Gleichgewichtsabstand des Grundzustands stattfindet. Auch wenn in der Literatur keine Potentialkurven für solche hoch angeregten Zustände gefunden werden konnten, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich mit steigender Anregung bis an die Ionisationsschwelle der Dreifachionisation die Form der repulsiven Potentialkurven einem $2/R$ Abfall annähert. Daher kann angenommen werden, dass ein oder mehr angeregte $\text{Ar}^{+*}\text{-Ar}^+$ Zustände existieren, die einen so hohen KER verursachen könnten, wie er für Peak b beobachtet wird.

Für die Erzeugung eines solchen beidseitig einfachionisierten und gleichzeitig hoch angeregten Zustands gibt es mehrere denkbare Szenarien. Die Anregung könnte zum Beispiel durch einen inelastischen Recollision Prozess entstehen, bei dem das Elektron bei der Rückkehr zum Mutterion kein zweites Elektron ionisiert, sondern hoch anregt. Wie in Tabelle 5.1 gezeigt, besitzt der KER Peak b tatsächlich eine minimale, aber deutlich sichtbare Polarisationsabhängigkeit, so dass ein Teil der Rate tatsächlich durch eine solche inelastische Streuung entstanden sein könnte. Da der Zerfall jedoch auch in zirkular polarisiertem Licht existiert, müssen zusätzlich andere Mechanismen eine Rolle spielen. Eine denkbare Möglichkeit ist, dass eines der beiden Elektronen nicht vom höchsten besetzten Orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) tunnelt, sondern von einem tiefer liegenden Orbital. Es gibt Belege, dass solche Prozesse im Laserfeld vorkommen [1]². Ein weiterer Anregungsmechanismus, der zu dem beobachteten KER führen könnte, ist der in Abschnitt 2.4.2 beschriebene Shake-Up Prozess, bei dem die Tunnelionisation eines

²Erstmals nachgewiesen werden konnte dieser Prozess im HCl Molekül, in dem die Tunnelionisation von den beiden Orbitalen HOMO und HOMO-1 zu unterschiedlichen Endzuständen führt.

Elektrons mit der gleichzeitigen Anregung eines weiteren Elektrons einhergeht [24, 109]. Alternativ wäre es auch möglich, dass ein bereits tunnelionisiertes Elektron auf seinem Weg aus dem Dimerverband mit einem Elektron aus dem benachbarten Atom inelastisch stößt und anregt. Nach diesem oben beschriebenen Modell würde das Elektron jedoch auf der kurzen Distanz von 3 Å (je nach Startphase) nur eine Energie von maximal etwa 18 eV aus dem Laserfeld aufnehmen, was für die erforderliche Anregung nicht ganz ausreichend wäre. Daher ist ein solcher Mechanismus nur dann wahrscheinlich, wenn er durch das Laserfeld induziert werden würde, d.h. wenn das Elektron zusätzliche Photonen vom Feld absorbieren würde.

Anhand der Daten kann der Ionisationsmechanismus keinem der oben diskutierten Szenarien endgültig zugeordnet werden. Es lässt sich jedoch zeigen, dass die beiden Elektronen noch während des Laserpulses durch eine sequentielle Ionisation ins Laserfeld gelangt sind. Dazu ist in Abbildung 5.11 das Impuls Korrelationsspektrum der beiden emittierten Elektronen für zirkuläres Licht gezeigt. Auf der horizontalen Achse ist die Impulskomponente des ersten Elektrons entlang der Flugzeit Richtung p_z^1 dargestellt und auf der vertikalen Achse die entsprechende Verteilung für das zweite Elektron p_z^2 . Dabei wurde die Impulskomponente des zweiten Elektrons aus der Impulserhaltung der beiden Argon Ionen und dem gemessenen Elektron berechnet. Im Unterschied zum Korrelationsspektrum der nicht-sequentiellen Doppelionisation der Argon Monomere in Abbildung 5.1 weist dieses Spektrum keinerlei Struktur auf und belegt damit eindeutig, dass es keine zeitlich festgelegte Korrelation zwischen den beiden Elektronen gibt. Die beiden Elektronen gelangen folglich völlig unabhängig voneinander ins Laserfeld.

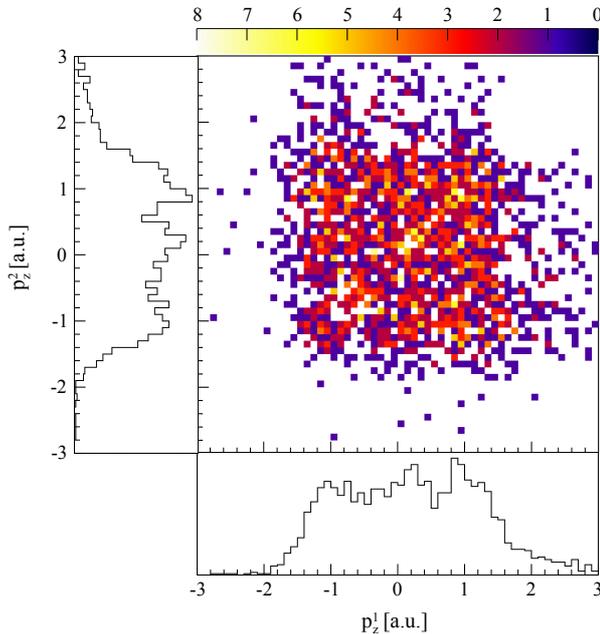


Abb. 5.11: Impulskorrelation der beiden emittierten Elektronen in zirkular polarisiertem Licht. Auf der horizontalen Achse ist die Impulskomponente des ersten Elektrons entlang der Flugzeit Richtung p_z^1 dargestellt und auf der vertikalen Achse die entsprechende Verteilung für das zweite Elektron p_z^2 . Elektronen, die zum gleichen Zeitpunkt ins Laserfeld emittiert werden, erhalten denselben Driftimpuls, so dass ihre Impulskomponenten gleiche Vorzeichen besitzen müssen. Eine solche Korrelation der Elektronen ist in diesem Spektrum nicht zu erkennen.

Für den KER Peak b lässt sich also ein ICD Prozess als Ursache ausschließen. Es bleiben zwei mögliche Ionisationsmechanismen bestehen. Zum einen ein laserinduzierter Charge Transfer Prozess der zu einem einseitig doppelionisierten Dimer führt, welches durch einen anschließenden RCT fragmentiert [113]. Zum anderen eine beidseitige Tunnelionisation mit zusätzlicher Anregung des Dimers auf eine Potentialkurve, die deutlich steiler als $1/R$

verläuft [169]. Leider ist eine eindeutige Zuordnung des Ionisationsprozesses anhand der Daten nicht möglich.

Peak c

Das auffälligste Merkmal des hochenergetischen KER Peaks c ist sein Verschwinden bei zirkularer Polarisation. Das weist darauf hin, dass die Dynamik des elektronischen Wellenpakets im Laserfeld bei diesem Prozess eine wesentliche Rolle spielt.

Bei der Interpretation der hohen kinetischen Energie gelten dieselben Argumente wie für den KER Peak b: Sie kann nicht aus einer Coulomb Explosion zweier einfach geladener Ionen von einem $1/R$ förmigen Potential resultieren. Da der KER annähernd doppelt so groß ist wie beim Ionisationsprozess von Peak a, könnte eine mit $2/R$ abfallende Potentialkurve die hohe Energie erklären, wobei aus der Fragmentation jedoch zwei einfach geladene Ionen resultieren. Neben dem dreifach ionisierten Argon-Dimer $\text{Ar}^{2+}\text{-Ar}^+$ weisen auch hoch angeregte Rydberg Zustände $\text{Ar}^{+*}\text{-Ar}^+$ Potentialkurven dieser Form auf, wenn das angeregte Elektron in ein Orbit gelangt, dessen Radius sehr viel größer ist als der internukleare Abstand der Kerne.

Der erste Schritt, um zu einem solchen Zustand zu gelangen, ist die beidseitige Tunnelionisation des Dimers wie sie für Peak a beobachtet wird. In einem nächsten Schritt tunnelionisiert dann ein drittes Elektron nach dem Prinzip der Enhanced-Ionization. Geschieht dies jedoch zu einem Zeitpunkt, an dem sich die Intensität des Laserpulses bereits beträchtlich abgeschwächt hat, so erhält das Elektron nicht mehr ausreichend Drift Energie, um die Coulomb Anziehung des Kerns vollständig zu überwinden, so dass es in einem hoch angeregten Rydberg Zustand „gefangen“ bleibt.

Dieser Prozess der Tunnelionisation mit anschließendem Einfang des Elektrons in einen hoch angeregten Rydberg Zustand wurde erst vor kurzem bei der Messung angeregter neutraler He Atome [126] sowie H_2 - [49, 112] und N_2 Moleküle [127] entdeckt und als „Frustrated-Tunnel-Ionization“ bezeichnet. Die Grundvoraussetzungen für diesen Prozess sind zum einen, dass das Elektron sich hinreichend nahe am Kern befindet, so dass eine starke Coulomb Kraft auf es wirkt und zum anderen, dass der Laserpuls bereits stark abgeschwächt ist, so dass der angeregte Zustand im Feld überlebt. In zirkularer Polarisation tritt dieser Prozess nicht auf, da die kinetische Energie eines Elektrons in einem zirkularen polarisierten Feld unabhängig von der Phase ist ($E_{\text{Drift}} = e^2 E_0 / 2m_e \omega^2$) und daher immer zu groß ist, um das Elektron einzufangen.

Zudem ist in linearer Polarisation auch der Einfang eines bereits freien Elektrons möglich, wenn dieses am abgeschwächten Pulsende zurück zum Mutterion beschleunigt wird. Einmal in die Nähe des Kerns gelangt, besitzt dieses Elektron dann nicht mehr ausreichend Drift Energie, um dem Coulomb Potential zu entkommen [49].

Experimentelle Hinweise für einen solchen Prozess liefert die Existenz des $\text{Ar}^{2+}\text{-Ar}^+$ Zerfallskanals, der im PIPICO Spektrum in Abbildung 4.8 deutlich zu erkennen ist. Da diese Fragmentation gewissermaßen den Ausgangszustand für den geschilderten Ionisationsmechanismus beschreibt, ist zum Vergleich in Abbildung 5.12 die kinetische Energie dieses Aufbruchs zusammen mit dem KER Peak c dargestellt. Darin ist deutlich zu erkennen, dass aus der Coulomb Explosion des dreifach ionisierten Argon-Dimers Ar_2^{3+} eine kinetischen Energie von etwa 7.5 eV resultiert (schwarze Linie in Abb. 5.12), während der KER der Argon Doppelionisation nur leicht geringer ist (rote Linie). Diese Verringerung der Energie lässt sich durch den Ablauf der Coulomb Explosion erklären: Zunächst verhält sich das im Rydberg Zustand befindliche Elektron wie ein quasifreies Elektron,

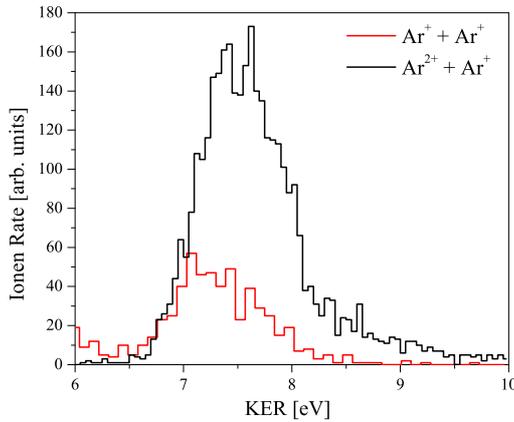


Abb. 5.12: KER Verteilungen für den $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$ Zerfallskanals (schwarze Linie) und den hochenergetischen Teil der $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Fragmentation (rote Linie). Die kinetische Energie, die bei der Coulomb Explosion des Ar_2^{2+} für den KER Peak c aus Abb.5.3 frei wird, ist nur minimal geringer als bei einer Dreifachionisation des Ar_2 . Das ist ein Hinweis darauf, dass sich das Dimer bei seiner Ionisation in einem hoch angeregten Rydberg Zustand befindet.

da der Radius seines Orbits R_{Ryd} sehr viel größer ist, als der Gleichgewichtsabstand des Dimers. Die beiden Kerne stoßen sich daher wie ein einfach und ein doppelt geladenes Ion voneinander ab, wodurch sie eine kinetische Energie von $2/R$ (in atomaren Einheiten) erhalten. Erreicht der Abstand der Argon Ionen jedoch den Radius des Rydberg Zustands R_{Ryd} , so kann das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit am doppelt ionisierten Argon Atom lokalisiert werden und die Coulomb Explosion folgt nun einem $1/R$ Potential wodurch die freiwerdende Energie leicht reduziert wird.³

Pump-Probe Experimente mit Argon-Dimeren bestätigen diesen Ionisationsablauf, wenn der entsprechende Zerfallskanal (Peak c) in Abhängigkeit der Verzögerung betrachtet wird [186]. Dabei wird das Argon-Dimer zunächst durch einen Pump Puls von 800 nm Wellenlänge und einer hohen Intensität von etwa $8 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ in den doppelionisierten und angeregten Zustand $\text{Ar}^{+*}-\text{Ar}^+$ gebracht. Ein zweiter, zeitlich verzögerter Probe Puls, der eine mittlere Wellenlänge von 1400 nm besitzt und eine sehr viel geringere Intensität von etwa $1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ führt dann zur Fragmentation des Dimers, wobei der angeregte Zustand entweder in zwei einfachionisierten Argon Ionen (entsprechend Peak c) oder zu einem einfach- und einem doppelionisierten Argon Ion führt.

In Abbildung 5.13 ist die Ionenrate des Aufbruchkanals Ar^+-Ar^+ in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen Pump- und Probe Puls gezeigt. Liegt der schwächere Probe Puls noch vor dem Pump Pulse ist die Ionen Rate maximal. Da der Probe Pulse sehr schwach ist, lässt sich dieser Fall mit dem Ionisationsprozess eines einzigen Laserpulses vergleichen. Überlappen die beiden Pulse, beginnt die Ionenrate zu sinken, da das Elektron zumeist so viel Drift Energie erhält, dass es das Coulomb Potential verlassen kann und nicht in einem hohen Rydbergzustand eingefangen wird, so dass das Dimer in Ar^{2+} und Ar^+ fragmentiert. Bei etwa 150 fs Verzögerung zwischen den beiden Pulsen erreicht die Ionen Rate ihr Minimum. Die Kerne haben zu diesem Zeitpunkt einen Abstand von 16 a.u., was etwa dem doppelten Gleichgewichtsabstand entspricht. Der Radius des Rydberg Elektrons ist jedoch bedeutend größer, so dass das Elektron nicht an einem Kern lokalisiert ist. Durch den Probe Puls erhält das Elektron ausreichend Drift Energie, um das Coulomb Potential der Kerne zu verlassen.

³In diesem Experiment konnte nur der Zerfallskanal gemessen werden, bei dem das Elektron auf der Seite des doppelionisierten Argon Atoms lokalisiert wird.

Wird der angeregte Elektronenzustand aber erst bei größeren internuklearen Abständen, d.h. bei späteren Verzögerungszeiten mit dem Probe Puls zur Fragmentation angeregt, so steigt die Ionen Rate dieses Zerfalls wieder an. Das liegt daran, dass der Kernabstand so groß wird, dass das Elektron schließlich an einem der Kerne lokalisiert wird. Bei etwa 155 a.u. wird die Ionen Rate wieder maximal, was darauf schließen lässt, dass dies in etwa dem Rydberg Radius entspricht. Daraus kann die Hauptquantenzahl n des Rydbergzustands nach der Formel

$$R = \frac{3n^2}{2Z} \quad (5.4)$$

zu $n \approx 18$ bestimmt werden, wobei Z der Ladungszustand des Ions ist [113]. Da der Probe Puls jedoch immer einen Teil der im Rydbergzustand befindlichen Elektronen ionisiert, ist die maximale Ausbeute im Pump Probe Experiment geringer, als wenn nur ein Puls zur Ionisation verwendet wird.

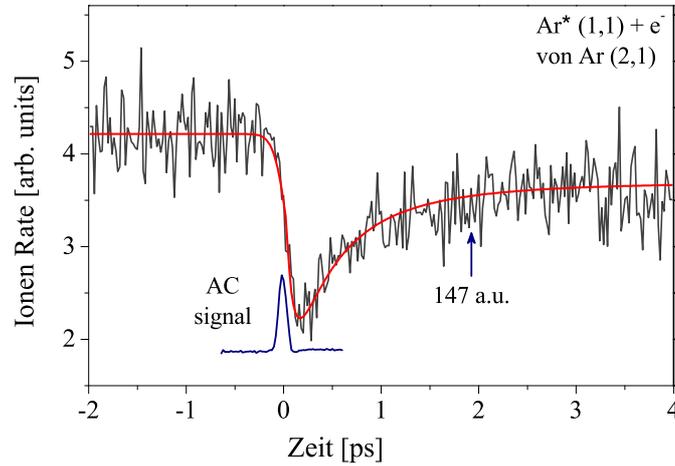


Abb. 5.13: Abhängigkeit der Ionenrate des Ionisationskanals c von der Verzögerung zwischen Pump- und Probe Puls [186]. Der Pump Puls regt das Argon-Dimer in den $\text{Ar}^{+*}\text{-Ar}^+$ Zustand an bevor der Probe Puls dieses System zur Fragmentation bringt. Bei kleinen Verzögerungszeiten, d.h. kleinen internuklearen Abständen der Kerne, ist die Wahrscheinlichkeit, dass das im Rydberg Zustand angeregte Elektron ionisiert wird und das Dimer als $\text{Ar}^{2+}\text{-Ar}^+$ fragmentiert, sehr groß, so dass sich die Ionenrate des $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$ Aufbruchkanals minimiert. Bei größeren Kernabständen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das im Rydbergzustand angeregte Elektron an einem der beiden Argon Ionen lokalisiert wird und durch den Probe Puls nicht mehr so leicht zu ionisieren ist. Der Pfeil zeigt den internuklearen Abstand bei einer Verzögerungszeit von 1.9 ps an. Die blaue Kurve stellt das Autokorrelationssignal der Pulse dar.

Auch die Winkelverteilung der Ionen in Abbildung 5.4 c bekräftigt die für diesen KER Peak gemachten Vermutungen, da sie eine starke Erhöhung entlang der Polarisationsrichtung aufweist. In Analogie zur sequentiellen Doppelionisation von Peak a ist für das erste Elektron eine isotrope Winkelverteilung zu erwarten, während die zweite Tunnelionisation vermehrt entlang der Polarisationsrichtung stattfindet. Der dritte Ionisationsschritt erfolgt wieder durch einen Enhanced-Ionization Prozess, gefolgt vom Einfang des Elektrons in einen hoch angeregten Zustand. Dadurch wird die Winkelausrichtung entlang der

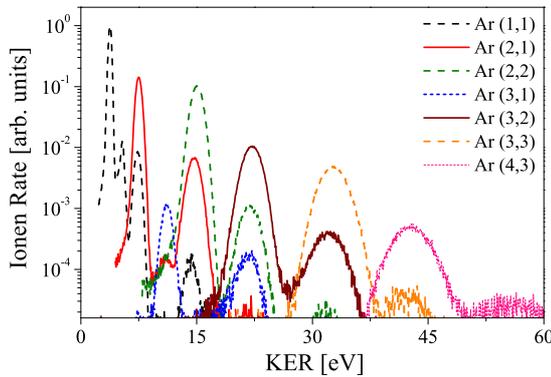


Abb. 5.14: KER Verteilungen der höheren Argon-Dimer Aufbrüche von Ar^{2+} bis Ar^{7+} von Wu *et al.* [186]. Alle höheren Aufbrüche $\text{Ar}(x,y)$ besitzen neben dem Hauptkanal der sequentiellen Ionisation auch einen KER Peak, der aus einer „Frustrated-Triple-Tunnel-Ionization“ resultiert. Dabei entspricht der KER eines solchen Aufbruchs in etwa der Energie des $\text{Ar}(x,y+1)$ bzw. $\text{Ar}(x+1,y)$ Kanals.

Polarisation noch weiter verstärkt.

Der KER Peak c läßt sich folglich durch den Prozess einer „Frustrated-Triple-Tunnel-Ionization“ erklären, bei dem ein hoch angeregter Rydberg Zustand erzeugt wird. Dies erklärt sowohl den überraschend hohen KER als auch das Verschwinden des Prozesses in zirkular polarisiertem Licht [113, 169].

Jüngste Untersuchungen der höher geladenen Argon-Dimer Aufbrüche von Ar^{2+} bis Ar^{7+} bei größeren Intensitäten belegen, dass dieser Zerfallskanal ein sehr genereller Prozess ist [186]. In Abbildung 5.14 ist der KER aller gemessenen höheren Aufbrüche $\text{Ar}(n,m)$ dargestellt. Dabei ist auffällig, dass die Maxima der unterschiedlichen Aufbruchskanäle (n,m) immer ganzzahligen Vielfachen von 3.8 eV entsprechen. Die Hauptmaxima der Aufbrüche besitzen eine kinetische Energie von $\text{KER} \sim (n-m)/R$ und müssen folglich aus einer schnellen Mehrfachionisation der $(\text{Ar}^{n+}, \text{Ar}^{m+})$ Ionen stammen, die zu einer Coulomb Explosion nahe des internuklearen Gleichgewichtsabstands führt. Neben dieser Fragmentation zeigen jedoch alle Aufbrüche $\text{Ar}(n,m)$ noch ein weiteres kleineres Maximum, dessen Energie etwa dem Hauptmaximum des höherer geladenen Zustands $\text{Ar}(n,m+1)$ bzw. $\text{Ar}(n+1,m)$ und $\text{Ar}(n+1,m+1)$ entspricht. Diese Peaks verschwinden in zirkularer Polarisation und weisen damit alle Merkmale einer „Frustrated-Triple-Tunnel-Ionization“ auf. Abhängig vom Ladungszustand ergeben sich Wahrscheinlichkeiten für den Einfang eines Elektrons von 6–12 % und mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit von etwa 1–3 % lässt sich für die Aufbrüche $\text{Ar}(1,1)$, $\text{Ar}(2,1)$ und $\text{Ar}(2,2)$ sogar der Einfang zweier Rydbergelektronen beobachten [186].

5.1.3 Neon-Dimere

Für die Untersuchung der Ionisationsprozesse im Neon-Dimer, die zur Einfachionisation beider Atome führen, wird in Abbildung 5.15 das Impulserhaltungsspektrum der Ionen für lineare Polarisation gezeigt. In diesem ist wieder der Betrag des Schwerpunktsimpulses $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ gegen den KER beider Ionen aufgetragen. Im linken Teil der Abbildung ist das Spektrum für alle Ereignisse dargestellt, bei denen mindestens zwei Ionen gemessen wurden.

Die koinzidenten Ne^+ Ionen, die aus der Dimer Fragmentation stammen, besitzen einen Summenimpuls < 12 a.u. und sind in dem mit a markierten Bereich deutlich zu erkennen.

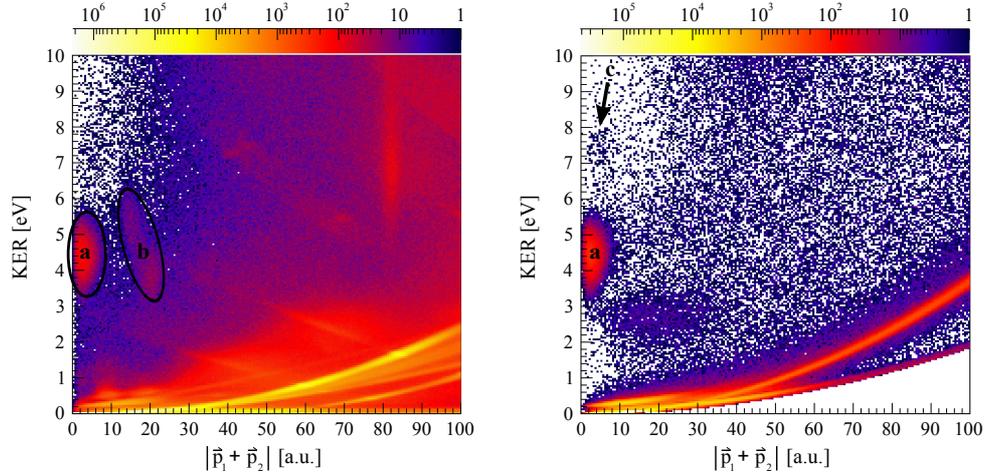


Abb. 5.15: Links: Darstellung des Betrags des Schwerpunktsimpulses $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Ne^+ Ionen gegen ihren $\text{KER} = E_1 + E_2$ für lineare Polarisation. Die koinzidenten Ne^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls < 12 a.u. und sind mit a gekennzeichnet. Die Ereignisse bei b stammen von den isotopischen Dimeren ^{20}Ne - ^{22}Ne und ^{22}Ne - ^{22}Ne . **Rechts:** Das gleiche Spektrum mit der Bedingung, dass nur noch solche Ereignisse geplottet werden, die entlang der PIPICO Linie des ^{20}Ne - ^{20}Ne Aufbruchs liegen. Obwohl das Spektrum immer noch eine große Anzahl falscher Koinzidenzen aufweist, zeigen sich nun Strukturen, die vorher kaum sichtbar waren, wie eine Anhäufung von Ereignissen bei etwa 7.3 eV. Diese könnten zu einem weiteren Ionisationskanal gehören.

Im Unterschied zum Argon scheint es für das Neon-Dimer nur einen einzigen Zerfallskanal mit einer Energie von 4.47 eV zu geben. Die mit b gekennzeichneten Ereignisse resultieren aus den isotopischen Aufbrüchen des ^{20}Ne - ^{22}Ne Dimers (mit einer relativen Häufigkeit von 16.74 %) und des ^{22}Ne - ^{22}Ne Dimers (mit einer relativen Häufigkeit von 0.86 %). Diese isotopischen Aufbruchskanäle sind im PIPICO Spektrum [A.1](#) klar voneinander separiert. Alle übrigen Ereignisse des Spektrums stammen aus „falschen“ Koinzidenzen, die durch ionisierte Atome und Moleküle aus dem Jet und dem Restgas verursacht werden. Aufgrund der hohen Intensität von $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ ist ihr Anteil verglichen zur Argon Messung sehr groß. Um das Spektrum von solchen „falschen“ Ereignissen zu befreien, wird für das rechte Spektrum in [Abbildung 5.15](#) gefordert, dass alle Ionen entlang der PIPICO Linie des $^{20}\text{Ne}_2$ Aufbruchs liegen. Diese Darstellung weist deutlich weniger Ereignisse auf und auch die isotopischen Dimer Aufbrüche sind verschwunden. Dennoch ist es nicht vollkommen frei von „falschen“ Koinzidenzen aus dem Restgas, so dass bei der Analyse weitere Bedingungen erforderlich sind. Um sicherzustellen, dass das Ion wirklich aus einer Coulomb Explosion stammt, wird beispielsweise für die Energie jedes einzelnen Ereignisses eine kinetische Energie > 1 eV gefordert.

Das von Restgas Ionen gefilterte Spektrum weist nun auch Strukturen auf, die zuvor kaum sichtbar waren, wie beispielsweise eine Anhäufung von Ereignissen bei einem KER von etwa 7.3 eV. Dieser mit c gekennzeichnete Bereich könnte aus einem zweiten Ionisationskanal resultieren, welcher allerdings bei der vorliegenden Intensität nur mit einer sehr geringen Wahrscheinlichkeit auftritt. Für einen besseren Vergleich mit Argon ist die KER Verteilung in [Abbildung 5.16](#) noch einmal eindimensional dargestellt, wobei nur Ereignisse mit einem Schwerpunktsimpuls < 12 eV selektiert wurden. Bei der Umrechnung des KER in den internuklearen Abstand der Atome ergibt sich ein Wert von 3.3 \AA , der im Bereich des Potentialminimums des Grundzustands von 3.12 \AA liegt [[163](#)]. Daher ist

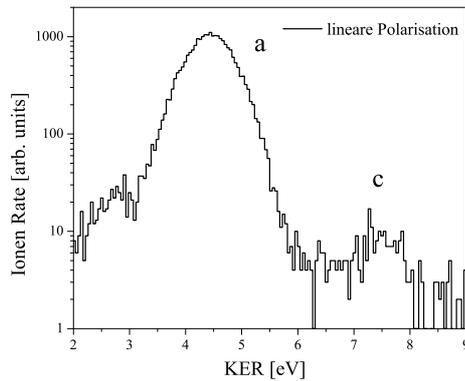


Abb. 5.16: Eindimensionale KER Verteilung des $\text{Ne}^+ + \text{Ne}^+$ Aufbruchs für linear polarisiertes Licht bei einer Intensität von $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Das dominierende Maximum a liegt bei einer Energie von 4.47 eV, während ein zweites kleines Maximum c bei einer Energie von etwa 7.3 eV zu erkennen ist.

anzunehmen, dass auch beim Neon-Dimer die Fragmentation durch eine schnelle sequentielle Doppelsonisation am effektivsten ist. Die in Abbildung 5.17 gezeigte Winkelverteilung $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ne^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor weist eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Polarisationsachse auf. Das beweist, dass auch beim Neon-Dimer eine Enhanced-Ionization stattfindet. Im Vergleich zum Argon-Dimer ist dieser Effekt beim Ne_2 sogar noch stärker ausgeprägt.

Der dominierende KER Peak a des Neon-Dimers lässt sich folglich wie beim Argon mit einer sequentiellen Doppelsonisation erklären, dessen Wahrscheinlichkeit stark erhöht ist, wenn die molekulare Achse parallel zum elektrischen Feld steht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es auch für das Neon-Dimer einen weiteren Zerfallskanal gibt, der bei der vorliegenden Intensität allerdings zu wenig Statistik besitzt, um ihn genauer zu untersuchen.

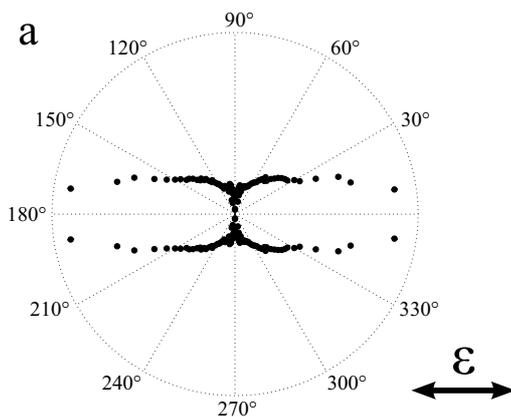


Abb. 5.17: Polar Plot der Winkelverteilung $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ne^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor für den entsprechenden KER Peak a. Wie bei der Fragmentation des Argon-Dimers, so ist auch beim Neon-Dimer die Ionisationswahrscheinlichkeit stark erhöht, wenn die molekulare Achse parallel zur Polarisation ausgerichtet ist (siehe Pfeil). Beim Ne_2 ist dieser Effekt sogar noch stärker ausgeprägt, als beim Ar_2 .

5.2 Geometrische Struktur

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Ionisationsmechanismen der Dimere diskutiert wurden, soll nun der Fokus auf die Struktur der Argon- und Neon- Di-, Tri- und Tetramere gerichtet werden.

Für die beiden Dimere Ar_2 und Ne_2 gibt es zahlreiche Berechnungen der Bindungsenergien und Potentialkurven [129, 162, 163], die sehr gut mit den Ergebnissen vibrationsrotations-spektroskopischer Experimente übereinstimmen⁴ [71, 160, 161, 188] (siehe auch Abschnitt 2.1.5). Die Grundzustands Konfiguration des Argon- und Neon-Trimers wurde nach theoretischen Berechnungen zu einem gleichseitiges Dreieck mit einer Seitenlänge von $R_{\text{Ar}_3} = 3.38 \text{ \AA}$ bzw. $R_{\text{Ne}_3} = 3.32 \text{ \AA}$ bestimmt [64]. Es gibt jedoch auch geringfügige Abweichungen von dieser Konfiguration, so dass ein geringer Anteil der Trimere auch die Struktur eines gleichschenkligen oder sogar ungleichseitigen Dreiecks aufweist. Experimentelle spektroskopische Untersuchungen der Struktur des Trimers, die diese Berechnungen belegen, stehen jedoch nicht zur Verfügung [87]. Im Folgenden soll nun aus der Messung der Fragmente der Coulomb Explosion die Grundzustandswellenfunktion des Dimers und die Struktur des Trimers und Tetramers bestimmt werden.

5.2.1 Dimere

In Abbildung 5.18 sind die KER Verteilungen der Argon- und Neon- Di-, Tri- und Tetramere gezeigt. Für das Argon-Dimer ergibt sich die bereits in Abbildung 5.3 gezeigte KER Verteilung, wobei aufgrund der linearen y-Achse nur noch der durch die sequentielle Tunnelionisation hervorgerufene Hauptkanal bei etwa 3.82 eV deutlich zu erkennen ist. Die KER Verteilung des Neon-Dimers weist ein Maximum bei etwa 4.47 eV auf und besitzt einen sehr viel breiteren Verlauf als das Ar_2 . Nach der klassischen „Reflection Approximation“ lässt sich die gemessene KER Verteilung mit $R = 1/\text{KER}$ (in atomaren Einheiten) (siehe Abschnitt) in den internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation umrechnen. Die so bestimmten Abstandswerte R sind auf der oberen Achse von Abbildung 5.18 angegeben.

Da der Puls eine zeitliche Dauer von 35 fs besitzt, liegt die Vermutung nahe, dass die sequentielle Ionisation auch eine Kerndynamik beinhaltet, wie es in früheren Untersuchungen von Matsuda *et al.* [114] gezeigt werden konnte. Für das Argon-Dimer ist dieser Effekt vernachlässigbar, da die Masse des Argon Atoms sehr groß ist [153]. Hinzu kommt, dass der große internukleare Abstand der Atome des Ar_2 und des Ne_2 in Kombination mit ihren – für die Van-der-Waals Bindung typischen – flachen Potentialkurven kaum eine Bewegung der Kerne innerhalb des Pulses erlaubt. Mit einem einfachen Modell [168] wurde die Trajektorie eines klassischen Teilchens berechnet, das am Gleichgewichtsabstand ionisiert wird und auf der attraktivsten Ne_2^+ Potentialkurve zusammenläuft. Dabei ergibt sich für einen 35 fs langen Puls ein zusätzlicher KER von maximal 0.5 eV. Folglich gilt, dass der Puls die nukleare Bewegung des Dimers quasi einfriert und die aus dem KER ermittelte Abstandsverteilung die Wellenfunktion des Grundzustands $\psi_i(R)$ widerspiegelt.

⁴Bei der Vibrations-Rotations-Spektroskopie werden durch VUV Laser Strahlung Übergänge zwischen zahlreichen Rotationsniveaus angeregt, die zu unterschiedlichen Vibrationszuständen ν'' gehören. Mit einem Flugzeitspektrometer werden dann die Ionen Raten als Funktion der VUV Wellenzahl gemessen, so dass sich die Energien der Rotationsniveaus der $\nu'' = 0$ und $\nu'' = 1$ Vibrationszustände bestimmen lassen. Aus diesen Energien lassen sich dann die Potentialkurven ermitteln [188].

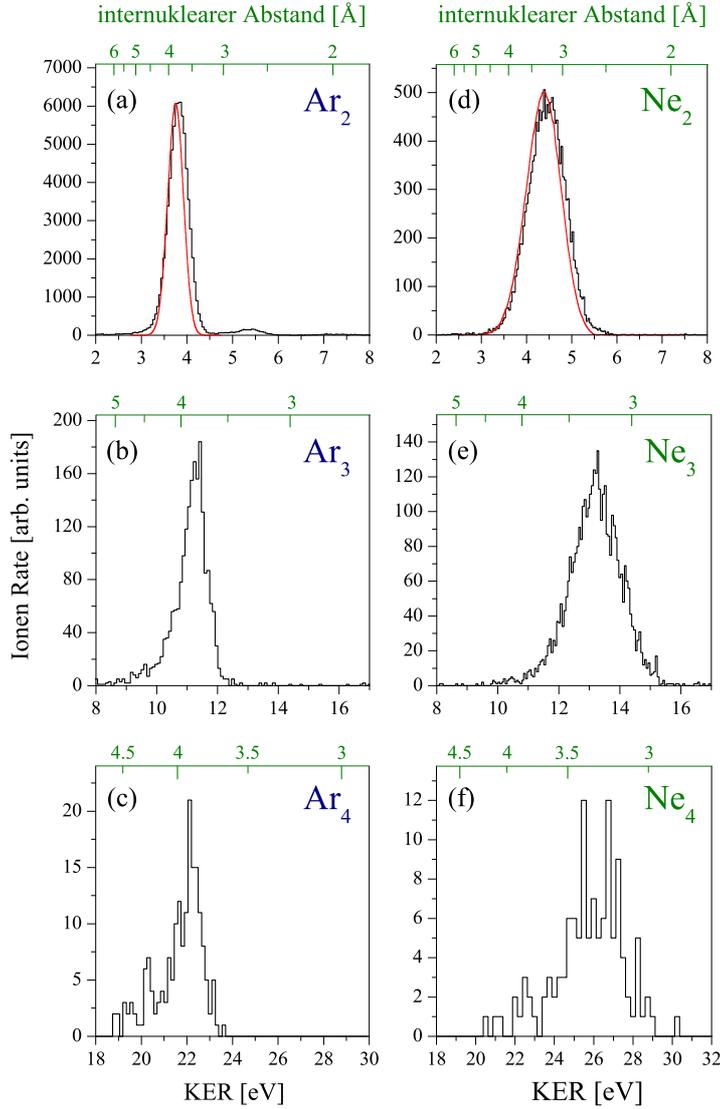


Abb. 5.18: KER Verteilungen für die Ionen des Argon-Dimers (a), Trimers (b) und Tetramers (c) bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und für die Ionen des Neon-Dimers (d), Trimers (e) und Tetramers (f) bei einer Intensität von $2.4 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Die rote Linie in der Verteilung des Argon- (a) und Neon- (d) Dimers zeigt die quantenmechanische Berechnung des KERs nach Gl. 5.5. Die obere grüne Achse stellt den berechneten internuklearen Abstand dar, der sich für eine gleichzeitige Clusterformation aus der klassischen „Reflection Approximation“ ergibt.

Für einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der quantenmechanisch berechneten Theorie ist es sinnvoll, direkt die KER Verteilungen zu vergleichen, da auf diese Weise die Daten nicht durch mögliche Ungenauigkeiten der klassischen „Reflection Approximation“ verfälscht werden können. Die exakte quantenmechanische KER Verteilung lässt sich aus dem Überlapp der gebundenen Grundzustandswellenfunktion $\psi_i(R)$ des Dimers mit der Kontinuumswellenfunktion $\psi_f^{KER}(R)$ für einen festgehaltenen KER-Wert bestimmen. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(KER)$ ergibt sich dann

$$P(KER) = \left| \int \psi_i(R) \psi_f^{KER}(R) dR \right|^2. \quad (5.5)$$

In Abbildung 5.19 ist der Überlapp der Wellenfunktionen des Grundzustands und des Kontinuumszustands für das Argon- und Neon-Dimer gezeigt, wobei die Wellenlänge der

auslaufenden Welle deutlich sichtbar ist. Durch Integration über alle Abstände und Bildung des Betragsquadrats ergibt sich die quantenmechanisch berechnete KER Verteilung der Grundzustandswellenfunktion $P(\text{KER})$, die in Abbildung 5.18 (a) und (d) als rote Linie für das Argon- und Neon-Dimer eingezeichnet ist [146].

Die leichte Verschiebung der experimentellen Daten zu höheren kinetischen Energien liegt unterhalb 4.5 %. Diese Abweichung könnte entweder durch die Kalibrationsmethode des absoluten KERs (Abschnitt 4.3.2) verursacht worden sein oder aus einer erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit bei kleineren Kernabständen resultieren. Für den systematischen Fehler der KER Kalibration lässt sich ein Wert von $\text{KER} = \pm 0.11 \text{ eV}$ (3 %) abschätzen. Daher ist zu vermuten, dass die Abweichung zwischen Experiment und Theorie durch den Ionisationsprozess hervorgerufen wird.

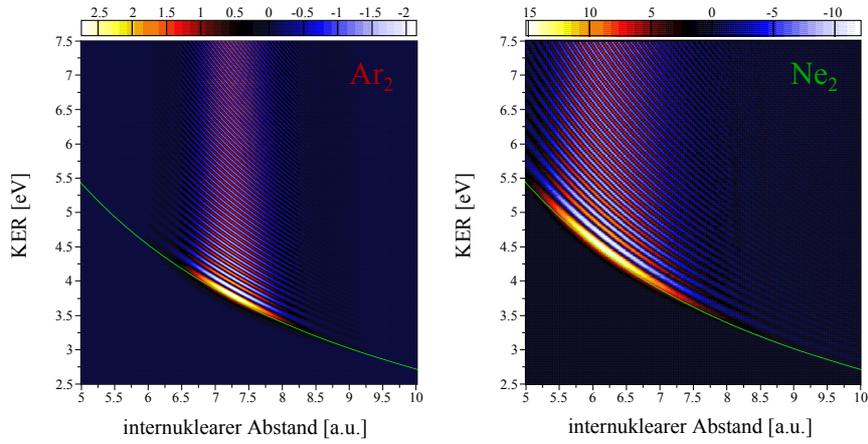


Abb. 5.19: Überlapp der gebundenen Grundzustandswellenfunktion $\psi_i(\mathbf{R})$ des Dimers mit der Kontinuumswellenfunktion $\psi_f^{KER}(\mathbf{R})$. Die grüne Linie zeigt das $1/R$ Potential.

Für die Bestimmung der mittleren Bindungslänge der beiden Argon Atome wird der KER nach der „Reflection Approximation“ in eine Abstandsverteilung umgerechnet, die in Abbildung 5.23 dargestellt ist. Aus der Bestimmung des Schwerpunkts dieser Verteilung ergibt sich für die durchschnittliche Bindungslänge ein Wert von $R_{Ar_2} = 3.8 \text{ \AA}$, der nahe der theoretischen Vorhersage für das Potentialminimum von $R_{Ar_2} = 3.767 \text{ \AA}$ [129] liegt. Der mittlere internukleare Abstand des Neon-Dimers ergibt sich zu $R_{Ne_2} = 3.3 \text{ \AA}$ und befindet sich damit ebenfalls nahe des berechneten Potentialminimums von $R_{Ne_2} = 3.12 \text{ \AA}$ [163]. Für das Neon-Dimer ist die durchschnittliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit weiter vom Potentialminimum entfernt als für das Argon-Dimer, da die Potentialkurve des Grundzustands sehr viel flacher verläuft. Dies führt in Verbindung mit der geringeren Masse der Atome auch dazu, dass die Abstandsverteilung des Neon-Dimers wesentlich breiter ist als die des Argon-Dimers.

5.2.2 Trimere

Bevor im Folgenden die KER Verteilung für das Argon- und Neon-Trimer diskutiert wird, soll zunächst noch das bekannte Impulserhaltungsspektrum gezeigt werden, das es ermöglicht in einem ersten Schritt die Fragmente des Aufbruchs von zufälligen Koinzidenzen zu separieren. In Abbildung 5.20 ist der Betrag des Schwerpunktsimpuls $p_{cm} = |\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3|$ dreier Ar^+ Ionen gegen ihren gesamten KER aufgetragen. Um sicherzustellen, dass alle Ereignisse in diesem Spektrum wirklich aus einer Coulomb Explosion

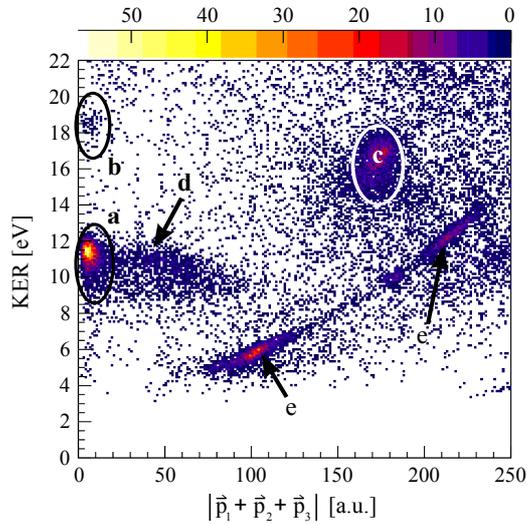


Abb. 5.20: Darstellung des Betrags der Impulssumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3|$ aller drei Ar^+ Ionen gegen ihre Gesamtenergie für lineares Licht bei einer Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. Die Ereignisse im Bereich a resultieren aus der unmittelbaren Coulomb Explosion nach der Einfachionisation aller drei Atome. Die Ereignisse im Bereich b stammen mit großer Wahrscheinlichkeit von einem ähnlichen Prozess, wie er bei der Ionisation des Argon-Dimers in Peak b beobachtet wird. Die mit d gekennzeichneten Ereignisse entstehen durch den Aufbruch von Tetrameren, bei dem eines der Atome neutral bleibt, während das Gebiet bei c von Tetrameren stammt, bei denen auch das vierte Atom geladen ist und daher einen höheren Impuls besitzt. Die kurvenförmigen Strukturen bei e resultieren aus „falschen“ Koinzidenzen.

stammen, wird für jedes Ion eine kinetische Energie $> 1 \text{ eV}$ gefordert, so dass im Spektrum keine Ereignisse mit einem $\text{KER} < 3 \text{ eV}$ zu finden sind. Diese Bedingung ist sehr wichtig, da das Spektrum ansonsten durch Dimeraufbrüche verunreinigt wird, die in Koinkidenz mit einem niederenergetischen Monomer gemessen wurden und ebenfalls einen Schwerpunktsimpuls von $p_{cm} < 12 \text{ a.u.}$ besitzen.

Für den Aufbruch des Argon-Trimers finden sich in Abbildung 5.20 zwei Bereiche, die mit a und b markiert sind. Der dominierende Peak liegt bei etwa 11.3 eV , während das sehr viel schwächere Maximum eine deutlich höhere Energie von 18.5 eV besitzt. Diese hochenergetischen Ereignisse im Bereich b stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem ähnlichen Prozess, wie er bei der Ionisation des Argon-Dimers für Peak b (Abschnitt 5.1.2) beschrieben wird. Der mit d markierte horizontale Streifen resultiert aus Argon-Tetrameren, die in drei geladene Ionen und ein neutrales Argon Atom mit einem sehr kleinen Impuls zerfallen. Zudem zeigt sich im Spektrum bereits der Aufbruch des Argon-Tetramers in vier geladene Ionen. Dieser Bereich ist mit einem c markiert und liegt weit entfernt von einem Schwerpunktsimpuls nahe Null, da nur drei der vier Fragmente im Spektrum dargestellt sind. Es ergeben sich jedoch auch in dieser Darstellung Gebiete mit zufälligen Koinzidenzen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten und mit e gekennzeichnet sind.

Auf diese Weise werden zunächst alle Fragmente des Trimer Aufbruchs von zufälligen Koinzidenzen befreit bevor dann die eindimensionale KER Verteilung geplottet wird. Auch für die Trimere ist diese Verteilung die Grundlage zur Entschlüsselung ihrer Struktur. Für das Argon-Trimer zeigt sich in Abbildung 5.18 (b) ein Maximum bei 11.4 eV , wobei die KER Verteilung deutlich breiter ist, als die des Ar Dimers. Im Falle des Trimers kann der internukleare Abstand der drei Teilchen jedoch nur dann aus dem KER bestimmt werden, wenn eine genaue Kenntnis der geometrischen Konfiguration des Ar_3 vorhanden ist. Allerdings ist es sehr auffällig, dass der maximale KER Wert des Trimers ziemlich genau

dreimal so groß ist, wie der des Dimers ($3 \cdot \text{KER}_{\text{Ar}_2}$). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen theoretischen Untersuchungen, die voraussagen, dass die dominierende Struktur des Trimers ein gleichseitiges Dreieck mit einer Seitenlänge von $R_{\text{Ar}_3} = 3.83 \text{ \AA}$ [64] bzw. $R_{\text{Ar}_3} = 3.91 \pm 0.20 \text{ \AA}$ [137] ist. Darüber hinaus bekräftigt es die Annahme, dass auch hier eine ultraschnelle Ionisation für den Hauptzerfallskanal verantwortlich ist, so dass alle Bindungen gleichzeitig aufbrechen und die Kernbewegung fast vollständig unterdrückt wird. Für ein gleichseitiges Dreieck berechnet sich der Abstand nach der klassischen Mechanik aus $R = 3/\text{KER}$. Die so erhaltenen Abstandswerte sind auf der oberen Achse von Abb. 5.18 angegeben. Der mittlere internukleare Abstand lässt sich dann auf die gleiche Weise bestimmen wie für das Dimer, wodurch sich ein Wert von etwa $R_{\text{Ar}_3} = 3.8 \text{ \AA}$ ergibt. Dieser Wert stellt jedoch nur eine grobe Abschätzung dar, da mögliche andere Konfigurationen des Trimers nicht mitberücksichtigt werden.

Das Neon-Trimer zeigt dieselben Merkmale wie das Ar_3 . Zum einen eine Verbreiterung der Verteilung im Vergleich zum Neon-Dimer und zum anderen ein Maximum bei 13.29 eV , für das näherungsweise $3 \cdot \text{KER}_{\text{Ne}_2}$ gilt. Daher ergibt sich der mittlere internukleare Abstand mit den gleichen Überlegungen zu $R_{\text{Ne}_3} = 3.3 \text{ \AA}$, was in guter Übereinstimmung zu den theoretischen Berechnungen von $R_{\text{Ne}_3} = 3.31 \text{ \AA}$ [64] oder $R_{\text{Ne}_3} = 3.37 \pm 0.34 \text{ \AA}$ [137] steht. (Die entsprechenden R Werte sind auch hier wieder auf der oberen Achse angegeben.)

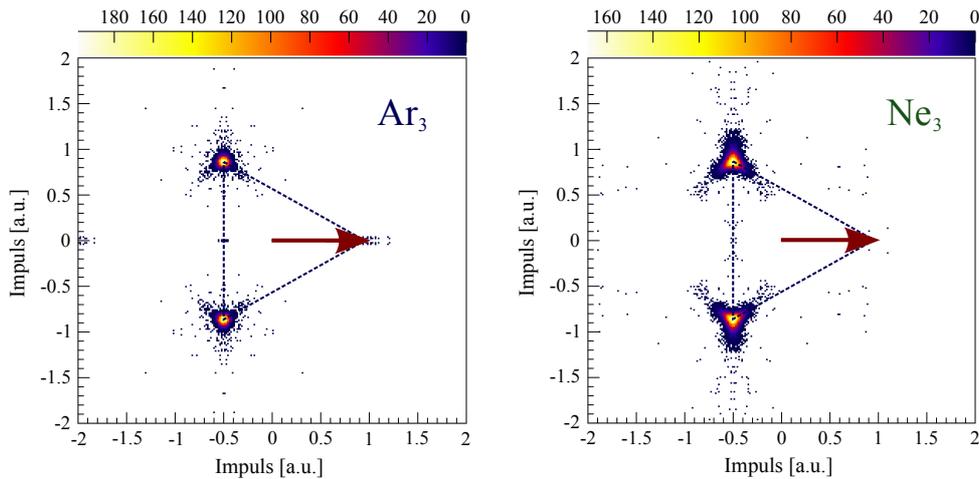


Abb. 5.21: Newton-Plot für das Argon-Trimer (links) und das Neon-Trimer (rechts). Der auf Eins normierte Impulsvektor des „ersten“ Teilchens wird entlang der x-Achse festgehalten und ist durch den roten Pfeil dargestellt. Die Impulse des „zweiten“ und „dritten“ Teilchens sind auf den Impuls dieses „ersten“ Teilchens normiert und liegen in der oberen bzw. unteren Halbebene des Diagramms. Die Verbindung der Bereiche mit der größten Ereignisdichte deutet eine gleichseitige Dreieckstruktur an.

Bevor die geometrische Struktur der Trimere weiter untersucht wird, werden zunächst die Relativimpulse der drei Teilchen in einem Newton-Diagramm dargestellt. Wie in Abschnitt 4.4.3 beschrieben, kann mit diesem Spektrum nachgewiesen werden, ob ein Dreiteilchenaufbruch über einen Dissoziationsprozess verläuft. Das Newton-Diagramm ermöglicht folglich unter bestimmten Umständen eine eventuell vorhandene Kerndynamik sichtbar zu machen. Dabei ist jedoch Vorsicht geboten, da nicht jede Art der Kernbewegung im Newton-Plot sichtbar wird. Ausgeschlossen sind beispielsweise Mechanismen, bei denen die Atome des Trimers nach einer Ionisation auf einer attraktiven Potentialfläche zusam-

menlaufen, wie es typisch ist für Van-der-Waals gebundene Systeme, bei denen durch die Ladung eine Dipolwechselwirkung induziert wird. Aber auch wenn das Trimer dissoziiert, was ebenfalls möglich ist, liefert das Spektrum nur dann Hinweise auf eine Kernbewegung, wenn sich die Atome weit voneinander entfernen können.

In Abbildung 5.22 sind die Newton-Diagramme für Ar_3 und Ne_3 dargestellt. Dabei sind die Vektoren der Schwerpunktsimpulse so gedreht, dass das „erste“ Ion entlang der positiven x-Achse liegt. Die Länge dieses Vektors ist auf Eins normiert und durch einen roten Pfeil gekennzeichnet. Die Impulse der beiden übrigen Ionen sind auf den Impulsbetrag des „ersten“ Teilchens normiert und liegen in der oberen bzw. unteren Halbebene des Diagramms.

Die Daten zeigen zwei Bereiche für das „zweite“ und „dritte“ Teilchen. Diese Struktur belegt, dass das Trimer nicht in einem langsamen zweistufigen Prozess zunächst in ein Monomer und ein Dimer dissoziiert, bevor letzteres dann nach einer zeitlichen Verzögerung in zwei Ionen aufbricht. Ein solcher Zerfall würde zu einer halbkreisförmigen Struktur führen, deren Mittelpunkt aufgrund der Impulserhaltung um $x = -0.5$ vom Nullpunkt des Spektrums verschoben ist⁵ (siehe Abschnitt 4.4.3).

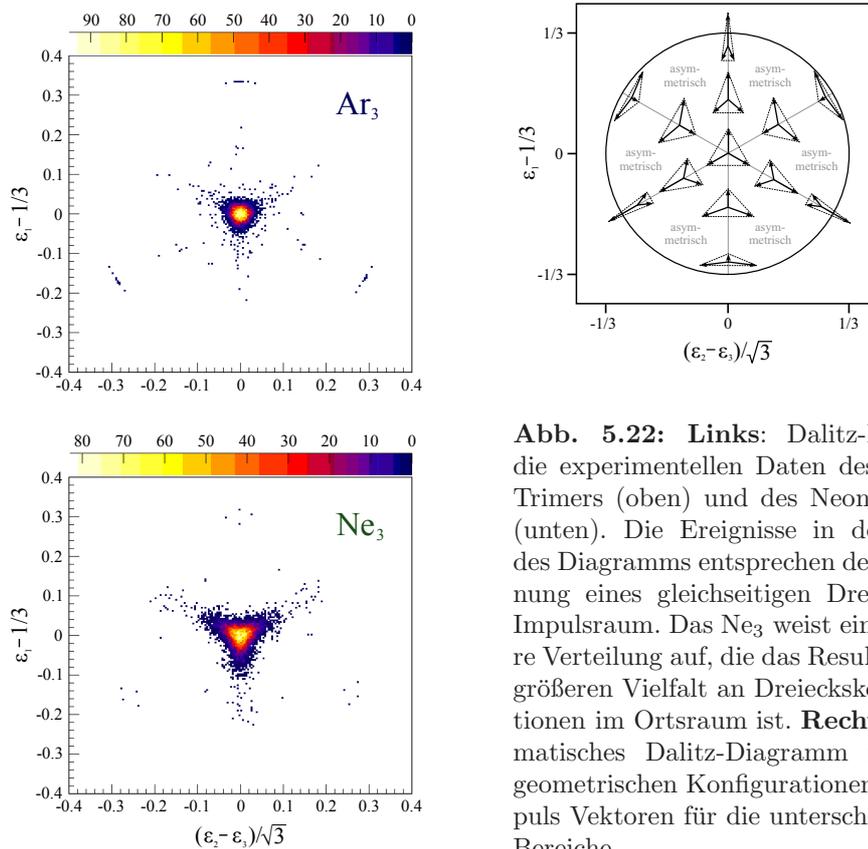


Abb. 5.22: Links: Dalitz-Plot für die experimentellen Daten des Argon-Trimers (oben) und des Neon-Trimers (unten). Die Ereignisse in der Mitte des Diagramms entsprechen der Anordnung eines gleichseitigen Dreiecks im Impulsraum. Das Ne_3 weist eine breitere Verteilung auf, die das Resultat einer größeren Vielfalt an Dreieckskonfigurationen im Ortsraum ist. Rechts: Schematisches Dalitz-Diagramm mit den geometrischen Konfigurationen der Impulsvektoren für die unterschiedlichen Bereiche.

Auch wenn eine Kerndynamik nicht völlig ausgeschlossen werden kann, bekräftigt dieses Spektrum die Annahme, dass die Impulsvektoren aus einem simultanen Aufbruch aller Bindungen resultieren. Das Newton-Diagramm deutet auch bereits die gleichseitige Struk-

⁵Dabei kann sich der Impuls des „ersten“ Ions ungleich auf die beiden verbliebenen Ionen aufteilen.

tur des Trimers an, wenn die Bereiche mit großer Ereignisdichte miteinander verbunden werden. Noch geeigneter lässt sich die geometrische Anordnung des Trimers jedoch mit dem in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen Dalitz-Diagramm darstellen. In diesem Plot wird jedem Ereignis eine geometrische Konfiguration der Impulsvektoren zugeordnet, wie sie in Abb. 5.22 (rechts) schematisch für einen Aufbruch mit Teilchen gleicher Masse dargestellt ist. Aus dem Vergleich dieses Dalitz-Diagramms mit den experimentellen Daten des Argon- und Neon-Trimers ergibt sich im Wesentlichen die Struktur eines gleichseitigen Dreiecks. Dabei ist auffällig, dass das Neon-Trimer eine breitere Verteilung als das Ar_3 aufweist, was in Übereinstimmung zum beobachteten KER steht. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Neon-Trimer im Ortsraum eine große Vielfalt an Dreieckskonfigurationen aufweist, die auch im Impulsraum eine breitere Verteilung hervorrufen. Die größere Flexibilität im Aufbau des Neon-Trimers verglichen zum Ar_3 , die auch beim Dimer beobachtet wurde, ist mit der geringeren Masse der Atome und dem flacheren Potentialverlauf zu erklären, welche einen größeren Bereich internuklearer Abstände begünstigt. Neben der dominierenden gleichseitigen Dreieckstruktur der Impulsvektoren, die durch den Bereich mit der größten Ereignisdichte in der Mitte des Dalitz-Diagramms repräsentiert wird, sind für das Neon-Trimer auch Ausläufer zu erkennen, die sich größtenteils gleichschenkligen Dreieckskonfigurationen zuordnen lassen.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich allerdings keine direkten Rückschlüsse auf die geometrische Konfiguration der Trimere im Ortsraum ziehen, da sich die Coulomb Kräfte, die zum Impuls der Fragmente führen, nicht-linear in den Ortsraum transformieren. Da der Abstand der Atome groß ist im Vergleich zu ihren atomaren Orbitalen, können Elektronen-Ionen-Wechselwirkungen vernachlässigt werden und das Potential zwischen den drei Ionen kann in guter Näherung als reines Coulomb Potential beschrieben werden. Unter dieser Voraussetzung kann mit einer iterativen Methode aus den gemessenen Impulsvektoren für jedes Ereignis der Ausgangszustand der drei Atome im Ortsraum bestimmt werden. Dabei wird angenommen, dass der Vibrationsgrundzustand der Argon- und Neon-Trimere einer gleichseitigen Dreieckskonfiguration mit den Seitenlängen von 3.8 \AA (für Ar_3) bzw. 3.3 \AA (für Ne_3) entspricht [64]. In einer klassischen Berechnung lassen sich dann die wechselseitigen Coulomb Kräfte und die Impulse dieser Anfangs-Geometrie bestimmen, so dass die Dreiteilchen Coulomb Explosion wie in [100, 114] simuliert wird. Diese berechneten Impulsvektoren werden dann für jedes Ereignis komponentenweise mit den drei gemessenen Impulsvektoren verglichen. Um überhaupt eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wird die Orientierung der gemessenen Vektoren dem Modell angepasst, indem diese wie im Newton-Diagramm gedreht werden (ohne sie jedoch zu normieren). Wenn die Differenz aus der berechneten und der gemessenen Impulskomponente einen Wert ergibt, der größer ist als ± 0.01 des Absolutwerts, wird die Seitenlänge des Dreiecks im Ortsraum solange iterativ nachjustiert bis der berechnete und gemessene Impuls schließlich hinreichend gut übereinstimmen (für eine genauere Beschreibung siehe Anhang B). Für den passenden Impuls werden dann die Ortsvektoren (\vec{x}_1 , \vec{x}_2 und \vec{x}_3) der Teilchen ausgegeben. Aus dem so ermittelten Aufbau des Trimers im Ortsraum lassen sich nun die exakten internuklearen Abstände sowie mittels des Kosinussatzes die drei Bindungswinkel bestimmen. Letztere sind definiert als die Winkel zwischen den Van-der-Waals Bindungen eines Atoms mit seinen zwei Nachbaratomen.

Im Gegensatz zu den numerischen Simulationen von Matsuda *et al.* [114] beinhaltet diese Simulation die Variation aller Seitenlängen (und damit auch Winkel) des Dreiecks.

In Abbildung 5.23 sind die mit diesem Modell ermittelten Abstände zwischen den

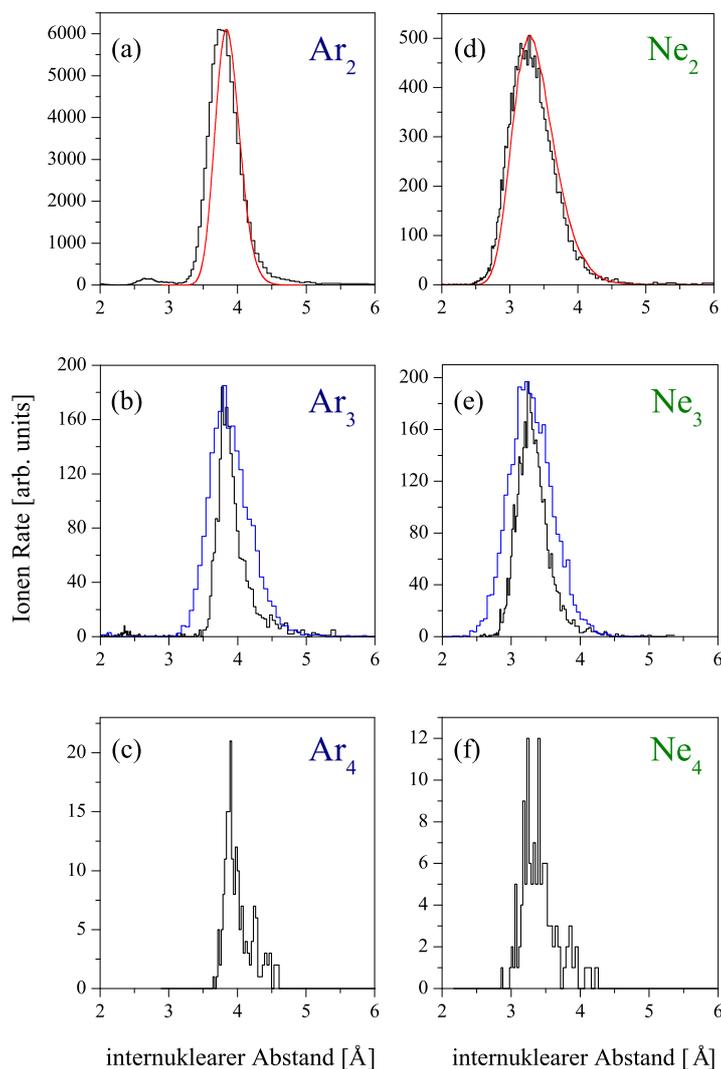


Abb. 5.23: Die aus dem KER in Abbildung 5.18 berechnete Abstandsverteilung für das Argon-Dimer (a), Trimer (b) und Tetramer (c) sowie für das Neon-Dimer (d), Trimer (e) und Tetramer (f). Die rote Linie in den Verteilungen (a) und (b) zeigt das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion von Argon [159] und Neon [79]. Die blaue Linie im Spektrum des Argon- und Neon-Trimers zeigt die aus dem klassischen Modell erhaltenen Abstandswerte. Diese Verteilungen sind deutlich breiter als die aus dem KER berechneten, da hier alle Dreiecks-konfigurationen eingehen.

Argon bzw. Neon Atomen des Trimer gezeigt (blaue Linie) und mit der aus dem KER bestimmten Abstandsverteilung ($R = 3/\text{KER}$) verglichen (schwarze Linie), wobei die absolute Höhe der Verteilungen aufeinander normiert wurde. Dabei ist auffällig, dass die mit der Simulation ermittelte Verteilung sehr viel breiter ist und etwa der Abstandsverteilung des entsprechenden Dimers entspricht.

In Abbildung 5.24 sind die drei Bindungswinkel der Argon- und Neon-Trimere im Ortsraum dargestellt. Die roten Linien zeigen zum Vergleich die theoretischen Berechnungen von González *et al.* [64]. Sie untersuchten die Trimer Zustände des He, Ne und Ar mit einem Variationsansatz unter Verwendung von Atom-Atom Paar Koordinaten und der sogenannten „distributed gaussian function“ Methode (siehe Abschnitt 2.2.1). Für das Neon-Trimer (unterer Graph) ergibt sich eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Wie zu erwarten war, weist das Ne_3 eine breitere Winkelverteilung auf als das Ar_3 . González *et al.* bestimmte die Wahrscheinlichkeit für eine Anordnung der Atome im Ne_3 Grundzu-

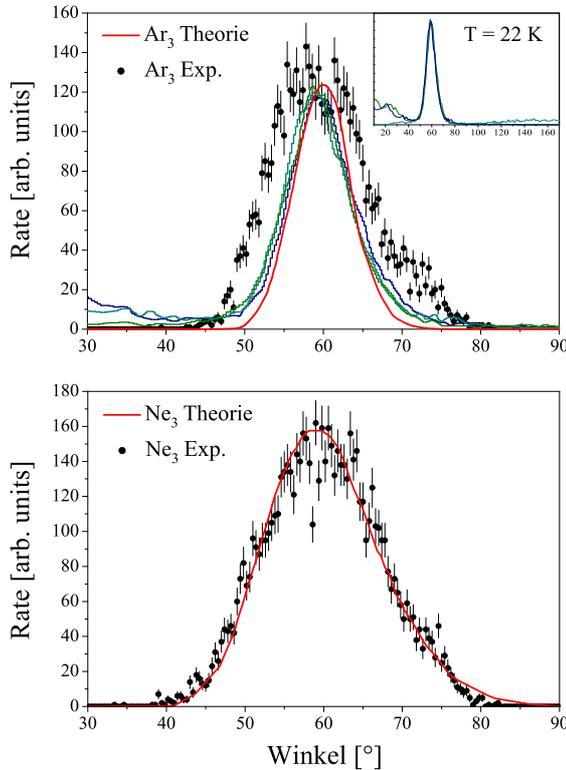


Abb. 5.24: Verteilung der drei Bindungswinkel des Ar₃ (oberer Graph) und des Ne₃ (unterer Graph) im Ortsraum. Die schwarzen Punkte ergeben sich aus einem numerischen Modell, das aus den Impulsvektoren die drei Bindungswinkel bestimmt (siehe Text). Die roten Linien zeigen die Winkelverteilungen für den Grundzustand $k = 1$ des entsprechenden Trimers nach Berechnungen von [64]. Die blauen, grünen und blaugrünen Linien repräsentieren eine theoretische Berechnung der drei Bindungswinkel für das Argon-Trimer bei Temperaturen von 22 K [131]. Das eingefügte Bild zeigt, dass das Trimer bei diesen Temperaturen flexibler wird und ganz unterschiedliche Konfigurationen annehmen kann. Sogar eine lineare Konfiguration ist nach diesen Berechnungen möglich.

stand zu einem gleichseitigen Dreieck zu 31.6 %, wohingegen andere Konfigurationen, wie gleichschenklige (45 %) und ungleichseitige (23.4 %) Dreiecke, auch sehr häufig sind. Für das Argon-Trimer ist die Abweichung der experimentellen Daten von der Theorie deutlich sichtbar. Die theoretischen Berechnungen sagen für den Grundzustand des Argon-Trimers mit einer 71.1 %igen Wahrscheinlichkeit eine klare Dominanz des gleichseitigen Zustands voraus. Demnach ist ein mittlerer Bindungswinkel von 60° und eine eher schmale Verteilung zu erwarten. Im Vergleich dazu zeigen die Daten jedoch ein Maximum, das leicht zu kleineren Winkeln verschoben ist und eine größere Halbwertsbreite besitzt.

Eine mögliche Erklärung für diese Differenzen ist, dass im Gasjet nicht nur Trimere im Grundzustand erzeugt werden, sondern auch im angeregten Vibrationszustand. Der erste Anregungszustand des Argon-Trimers liegt nur 3.9 meV über dem Grundzustand [64]. Nach Abschnitt 3.2.2 lässt sich aus dem translatorischen Offset des Ar⁺ Monomer Auftrefforts auf dem Detektor im Vergleich zu den Restgas Teilchen die interne Temperatur des Argon Gases zu $T \approx 7$ K bestimmen. Bei dieser Temperatur ist die Argon Monomer Impulsverteilung entlang der Jetrichtung 3 a.u. (FWHM), was einem Energietransfer von etwa 2 meV in einem Zweiteilchen Stoßprozess entspricht. Das macht es sehr wahrscheinlich, dass sich Trimere im angeregten Zustand befinden. Unter Berücksichtigung der für den ersten angeregten Zustand des Ar₃ berechneten Konfigurationen, die eine verminderte Wahrscheinlichkeit von 52.5 % für eine gleichseitige Struktur aufweisen und ein entsprechend höheres Auftreten von gleichschenkligen (32.9 %) und ungleichseitigen (14.6 %) Dreiecken besitzen [64], wäre eine Verbreiterung der Verteilung erklärbar. Das gleiche würde allerdings auch für das Neon-Trimer gelten, dessen interne Temperatur

auch zu 7 K bestimmt wurde und dessen erster Vibrationszustand sogar nur 2.0 meV über dem Grundzustand liegt [64]. Im Unterschied zum Argon Trimer ändert sich die Konfiguration des Ne₃ im ersten Vibrationszustand jedoch nicht so stark (siehe auch Tabelle 2.2).

In einer vor kurzem veröffentlichten Wegintegral Monte Carlo Untersuchung von Ar₃ für Temperaturen von 0–40 K wurde eine starke Temperaturabhängigkeit der Trimer Konfiguration gefunden [131]. Danach erweist sich für Temperaturen oberhalb von $T \sim 20$ K der Aufbau des Argon-Trimers als sehr flexibel, so dass neben der starren gleichseitigen Geometrie sogar lineare Anordnungen der Atome möglich sind. Zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen sind die für 22 K berechneten drei Winkel des Ar₃ in Abbildung 5.24 (oben) als blaue, grüne und blaugrüne Linien dargestellt. Auch wenn das Hauptmaximum dieser drei Verteilungen zu kleineren Winkeln verschoben ist und eine leichte Verbreiterung aufweist (verglichen zur roten Linie), gibt es die gemessenen Daten nicht wieder. Das eingefügte Bild zeigt die vollständige Skala der Winkelverteilung und belegt, dass ein beachtlicher Anteil der Trimere bei dieser Temperatur sehr stumpfwinkliger Strukturen besitzt, die sich im Experiment nicht wiederfinden. Das bestätigt die Abschätzung der Jet Temperatur, die deutlich unter 22 K liegt. Mögliche Ursachen für die verbleibenden Unterschiede könnte die experimentelle Auflösung oder die Verwendung des klassischen Näherungsverfahrens sein, mit dem die Daten vom Impuls- in den Ortsraum umgerechnet werden.

5.2.3 Tetramere

In Abbildung 5.18 (c) und (d) ist auch die KER Verteilung des Argon- und Neon-Tetramers dargestellt. Dieser Aufbruchskanal besitzt keine gute Statistik, da der Anteil der Tetramere im Gasjet klein ist und zudem die Nachweiseffizienz für einen Viertelchen Aufbruch verringert ist. Auch hier werden wieder durch eine Bedingung auf den Schwerpunktsimpuls $p_{cm} = |\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3 + \vec{p}_4| < 12$ a.u. die „echten“ Koinzidenzen der Fragmentation separiert, wobei die entsprechenden Impulserhaltungsspektren für Ar₄ und Ne₄ im Anhang A zu finden sind.

Für das Ar₄ ergibt sich eine KER Verteilung mit einem Maximum bei etwa 22.4 eV, was näherungsweise der sechsfachen Energie des Argon-Dimeraufbruchs ($6 \cdot \text{KER}_{\text{Ar}_2}$) entspricht. Daher kann angenommen werden, dass das Cluster so aufgebaut ist, dass sich sechs gleichgroße internukleare Abstände zwischen den einzelnen Atomen ergeben. Eine solche Eigenschaft bietet eine tetraedische Geometrie. Sie führt zu den auf der oberen Achse von Abb. 5.18 (c) und (d) angegebenen internuklearen Abstandswerten, wobei sich für das Ar₄ ein mittlerer Abstand von etwa 3.9 Å ergibt. Das Gleiche trifft auf das Neon-Tetramer zu, dessen KER Peak mit etwa 26.7 eV ebenfalls annähernd $6 \cdot \text{KER}_{\text{Ne}_2}$ ist und für dessen mittlere Bindungslänge sich 3.2 Å ergibt.

Um die Konfiguration des Tetramers im Impulsraum zu visualisieren, wird das Newton-Diagramm für drei Dimensionen verallgemeinert. Dazu werden wieder alle Impulse im Schwerpunktsystem berechnet und auf die Länge des „ersten“ Teilchens normiert. Der Vektor dieses Fragments wird dann im Ursprung des Koordinatensystems so festgehalten, dass er aus der Ebene herausragt, wobei seine Pfeilspitze in Abbildung 5.25 durch eine rote Kugel symbolisiert wird. Die Impulse der übrigen drei Teilchen werden so definiert, dass sie in der darunterliegenden Fläche des Plots definiert sind (siehe Abschnitt 4.4.3). Durch das Vertauschen des „ersten“ Ions mit seinen verbleibenden drei Fragmenten kann die Statistik erhöht werden. Der so definierte Newton-Plot ist in Abbildung 5.25 für das Argon-Tetramer

(links) und das Neon-Tetramer (rechts) in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt. Dabei sind die Radien der blauen bzw. grünen Kugeln so gewählt, dass sie proportional zur Anzahl der Ereignisse sind. Aufgrund der Definition des so konstruierten Newton-Diagramms liegen alle Ereignisse, auf der dem Betrachter abgewandten Seite, auf einer vertikalen Ebene. Ein Vergleich des Argon- und Neon-Tetramers zeigt, dass die Verteilung der Impulsvektoren beim Neon-Tetramer etwas breiter ist, als beim Argon. Durch das Verbinden der Bereiche mit der höchsten Ereignisdichte ergibt sich die Struktur eines Tetraeders. Auffällig ist, dass die Ereignisse, die weiter entfernt von diesen Bereichen liegen, eine halbkreisförmige Struktur bilden. Das lässt nach Abschnitt 4.4.3 darauf schließen, dass diese Fragmente aus Prozessen resultieren, bei denen die Atome des Tetramers nicht zeitgleich ionisiert werden, sondern zunächst für eine kurze Zeit dissoziieren. Tatsächlich besitzen diese Ionen eine etwas geringe Aufbruchenergie als Ereignisse die an den Ecken des Tetraeders liegen.

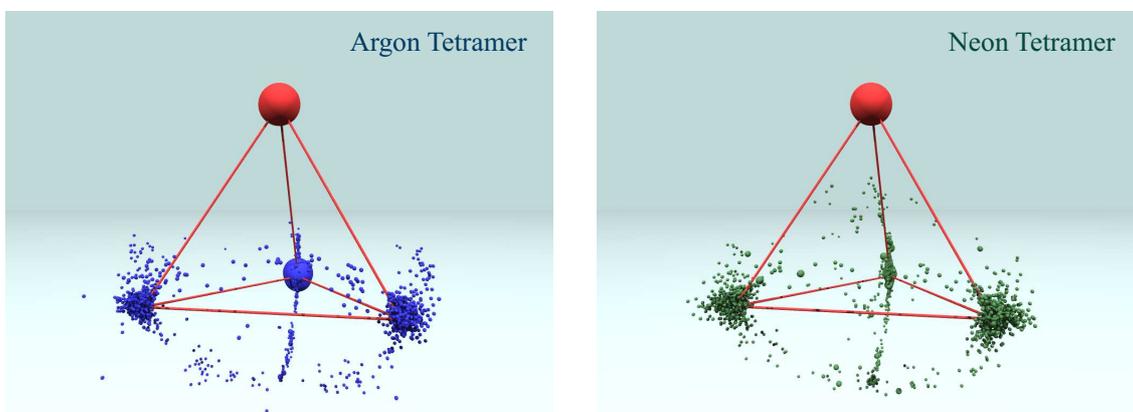


Abb. 5.25: Newton-Diagramm für den Vier-Teilchen Aufbruch des Ar_4 (linke Abbildung) und des Ne_4 (rechtes Abbildung). Der Impulsvektor des „ersten“ Teilchens wird im Schwerpunktsystem durch die rote Kugel repräsentiert. Die Relativimpulse des „zweiten“ „dritten“ und „vierten“ Ions liegen in der Ebene darunter. Aufgrund der Definition des Diagramms liegen alle Ereignisse, die auf der vom Betrachter abgewandten Seite liegen, auf einer vertikalen Ebene (siehe Text). Die Radien der Kugeln sind proportional zur Dichte der Ereignisse gewählt.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zerfallsmechanismen von Argon- und Neon- Di-, Tri- und Tetrameren in intensiven Laserfeldern untersucht, um mehr über den Einfluss der schwachen Van-der-Waals Bindung auf die Dynamik des Ionisationsprozesses zu erfahren. Dabei ermöglichte die Verwendung der Impulsspektroskopie (COLTRIMS) die koinzidente Messung aller beim Aufbruch entstandenen ionischen Fragmente sowie eines elektronischen Impulsvektors.

Für die beidseitige Einfachionisation des Argon-Dimers, die zur Coulomb Explosion führt, konnten bei der gewählten Intensität (etwa $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$) drei unterschiedliche Ionisationsprozesse identifiziert werden, von denen zwei zu einer überraschend hohen kinetischen Gesamtenergie der Ionen (KER) führen. Durch die Messung der Winkelverteilung der ionischen Fragmente und eines Impulsvektors der emittierten Elektronen für lineare und zirkulare Polarisation gelang es, die den drei Prozessen zugrunde liegende Dynamik im Laserfeld zu entschlüsseln. Der dominierende Zerfallskanal stellt demzufolge eine schnelle sequentielle beidseitige Einfachionisation des Argon-Dimers dar, wobei die dabei freiwerdende kinetische Energie der Ionen gerade dem internuklearen Abstand der Argon-Dimere im Grundzustand entspricht.

Der zweithäufigste Ionisationsprozess besitzt dagegen einen etwas höheren KER, der sich nur durch eine elektronische Anregung oder einen geringeren internuklearen Abstand der Argon Atome erklären lässt. Im Hinblick auf die gemessene Elektronenverteilung dieses Prozesses ergaben sich zwei mögliche Erklärungsansätze: Im ersten Szenario wird zunächst eines der Argon Atome doppelionisiert, so dass das Dimer aufgrund der ladungsinduzierten Dipolwechselwirkung auf einer attraktiven Potentialkurve zusammenläuft, bevor es zu einem späteren Zeitpunkt – wenn das Laserfeld bereits abgeklungen ist – durch eine Umverteilung seiner Ladungen (RCT) in einer Coulomb Explosion fragmentiert. Die hohe kinetische Energie lässt sich jedoch auch erklären, wenn das Dimer bei einer beidseitigen Tunnelionisation zugleich angeregt wird, so dass die Coulomb Explosion von einer Potentialkurve erfolgt, die wesentlich steiler als $1/R$ verläuft.

Der schwächste Zerfallskanal, der sich durch den höchsten KER auszeichnet, ist auf eine „Frustrated Triple Tunnel Ionization“ zurückzuführen, bei der ein hoch angeregter Rydberg Zustand erzeugt wird. Dieser Prozess kann sowohl den überraschend hohen KER als auch sein Verschwinden in zirkularer Polarisation erklären.

Zudem weisen alle drei Prozesse eine erhöhte Doppelionisationswahrscheinlichkeit auf,

wenn die Dimerachse entlang der Polarisation des Laserfeldes ausgerichtet ist. Dies ist ein Indiz dafür, dass im Dimer ein der „Enhanced-Ionization“ ähnlicher Mechanismus stattfindet, wie er aus der dissoziativen Ionisation des H_2 Moleküls bekannt ist. In diesem wird das Tunneln eines zweiten Elektrons erleichtert, wenn durch die Koppelung des benachbarten Ions mit dem parallel zur Dimerachse stehenden Laserfelds die Potentialbarriere abgesenkt wird. Aufgrund des großen internuklearen Gleichgewichtsabstands des Dimers ist für diesen Prozess, anders als für kovalent gebundene Moleküle, keine Kerndynamik erforderlich. Dies zeigt eindrücklich, dass Dimere, obwohl sie von ihrer elektronischen Struktur eher zwei getrennten, benachbarten Atomen gleichen, auch molekulare Eigenschaften besitzen.

Bei der Untersuchung des Neon-Dimers konnte bei der gewählten Intensität (etwa $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$) nur die sequentielle beidseitige Einfachionisation identifiziert werden, obwohl die Daten Hinweise auf einen weiteren Ionisationsprozess mit sehr geringer Statistik aufweisen. Dabei konnte auch im Neon-Dimer eine erhöhte Doppelionisationswahrscheinlichkeit entlang der Dimerachse festgestellt werden.

Zudem wurde in dieser Arbeit nach der Methode des Coulomb-Explosion-Imaging aus den in Koinzidenz gemessenen Impulsvektoren aller einfachgeladenen ionischen Fragmente eines Aufbruchs die geometrische Struktur der Cluster im Orts- und Impulsraum rekonstruiert. Die ermittelte Grundzustandswellenfunktion des Argon- und Neon-Dimers zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit quantenmechanischen Berechnungen. Die so bestimmten mittleren Bindungslängen bestätigen auch die theoretischen Berechnungen. Für das Argon- und Neon-Trimer konnten aus den gemessenen Impulsvektoren mittels einer klassischen numerischen Simulation die Bindungswinkel im Ortsraum bestimmt werden, so dass erstmals gezeigt werden konnte, dass diese Trimer hauptsächlich gleichseitige Dreiecksanordnungen aufweisen. Dabei zeigt das Neon-Trimer eine breitere Winkelverteilung als das Argon-Trimer, die die theoretischen Berechnungen hervorragend bestätigt. Diese größere Vielfalt an Dreiecksanordnungen im Ortsraum ist mit der geringeren Masse der Atome und dem flacheren Potentialverlauf zu erklären, der einen größeren Bereich internuklearer Abstände begünstigt. Die Winkelverteilung des Argon-Trimers ist hingegen deutlich breiter als sie von Theoretikern berechnet wurde. Ursachen für diese Abweichung könnten in der experimentellen Auflösung des Experiments oder in der klassischen Näherung zur Berechnung der Bindungswinkel liegen. Für die Coulomb-Explosion des Argon- und Neon-Tetramers konnte gezeigt werden, dass sie im Impulsraum eine tetraedische Struktur aufweist.

6.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass Argon- und Neon-Dimere bei den gewählten Intensitäten nicht durch den „Interatomic Coulombic Decay“ (ICD) zerfallen. Dieser Prozess, der bei Experimenten mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung schon bei vielen Dimeren (He_2 [68], Ne_2 [80, 115], Ar_2 [121], Xe_2 , Kr_2 [101], H_2O_2 [82]) und auch vereinzelt schon bei Ion-Atom Stößen [164] nachgewiesen werden konnte, erfordert in einem ersten Schritt, die Ionisation eines Elektrons aus einer inneren Schale. Diese Vakanz wird dann von einem Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt und die dabei freiwerdende Energie in Form eines virtuellen Photons auf das benachbarte neutrale Atom übertragen, so dass dieses ionisiert wird. Dadurch wird das Dimer in einer Coulomb Explosion fragmentiert.

Der Anfangszustand des IC-Zerfalls muss jedoch nicht zwangsläufig eine Innerschalenionisation sein, sondern kann alternativ auch durch die Ionisation einer Valenzschale mit gleichzeitiger Anregung durch beispielsweise einen Shake-Up Prozess entstehen.

Im Laserfeld ist aufgrund der geringen Photonenenergie von 1.55 eV die Wahrscheinlichkeit für eine Ionisation der inneren Schale sehr viel geringer als für eine Valenzschale. Es gibt jedoch Belege dafür, dass Elektronen nicht nur vom höchsten besetzten Orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) tunneln, sondern auch von tiefer liegenden Orbitalen [1]. Zudem finden im Laserfeld auch Anregungsprozesse statt, beispielsweise durch Recollision Elektronen, die vom Laserfeld zum Mutterion zurückgetrieben werden und dort mit einem noch gebundenen Elektron inelastisch stoßen. Die Energie, die das Elektron bei einem solchen Stoß übertragen kann, hängt dabei von der Intensität des Laserfeldes ab.

Es ist daher fragwürdig, ob der IC-Zerfall durch Austausch eines virtuellen Photons im Laserfeld generell nicht gemessen werden kann, weil sich sein elektronischer Anfangszustand im Laserfeld nicht erzeugt werden kann, oder weil die gewählten Randbedingungen wie Intensität, mittlere Wellenlänge, Statistik etc. nicht günstig gewählt wurden. Leider konnte bei der Messung der Neon-Dimere die Intensität nicht höher eingestellt werden, da das Grundvakuum nicht ausreichend gut war und zuviel Restgas ionisiert wurde. Es wäre daher interessant, die Messung der Neon-Dimere bei besserem Vakuum mit einer höheren Intensität im Bereich der nicht-sequentiellen Ionisation noch einmal zu wiederholen. Der Nachweis von ICD in Laserpulsen würde erstmalig die zeitaufgelöste Messung von ICD ermöglichen.

Die durchgeführten Messungen haben zudem gezeigt, dass sich mit der Methode des Coulomb-Explosion-Imaging die Struktur der Dimere und Trimere in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen ermitteln lässt. Ein großes Interesse liegt daher an der Untersuchung von Helium-Dimeren und Trimeren. Die theoretisch bestimmte Grundzustandswellenfunktion des Helium-Dimers konnte bisher noch bei keinem der mit Synchrotron und Ion-Atom Stößen durchgeführten Experiment bestätigt werden. Wobei die Gründe dafür bis jetzt noch nicht geklärt sind. Für das Helium-Trimer ist bereits die Geometrie des Grundzustands heftig umstritten [63, 107, 135, 137]. Eine noch viel größere Kontroverse gibt es allerdings um den ersten angeregten Vibrationszustand des Trimers, für den ein sogenannter Efimov Zustand [47] vorausgesagt wird. Als Efimov Zustand wird eine Dreiteilchen Bindung bezeichnet, die sich nur quantenmechanisch beschreiben lässt und zu der es kein klassisches Analog gibt.

Tatsächlich sind solche Messungen, die vor allem aufgrund des hohen Ionisationspotentials des Helium Atoms, eine große experimentelle Herausforderung darstellen bereits in Vorbereitung und werden schon in Kürze durchgeführt werden.

Anhang A

Weitere Spektren

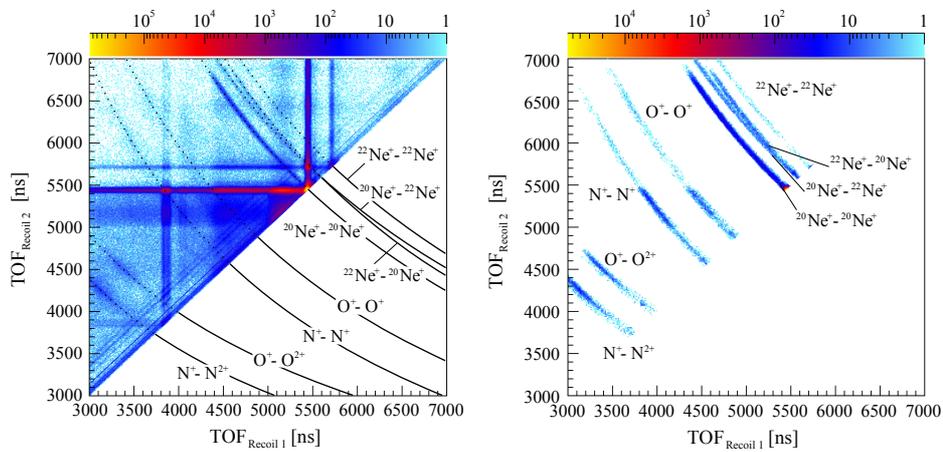


Abb. A.1: PIPICO Spektrum für den Aufbruch der Neon Dimere. Es sind deutlich die isotopischen Aufbrüche $\text{Ne}^{20}\text{-Ne}^{22}$ und $\text{Ne}^{22}\text{-Ne}^{22}$ zu erkennen.

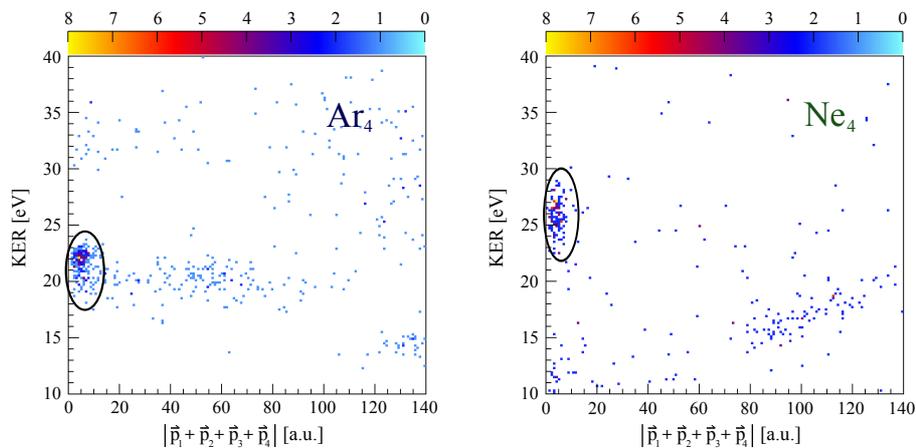


Abb. A.2: Darstellung des Schwerpunktsimpulses aller vier Ar^+ Ionen (links) bzw. Ne^+ Ionen (rechts) gegen ihre Gesamtenergie. Die „echten“ Koinzidenzen, die vom Aufbruch eines Tetramers stammen, liegen in diesem Spektrum bei $p_{cm} < 12$ a.u.

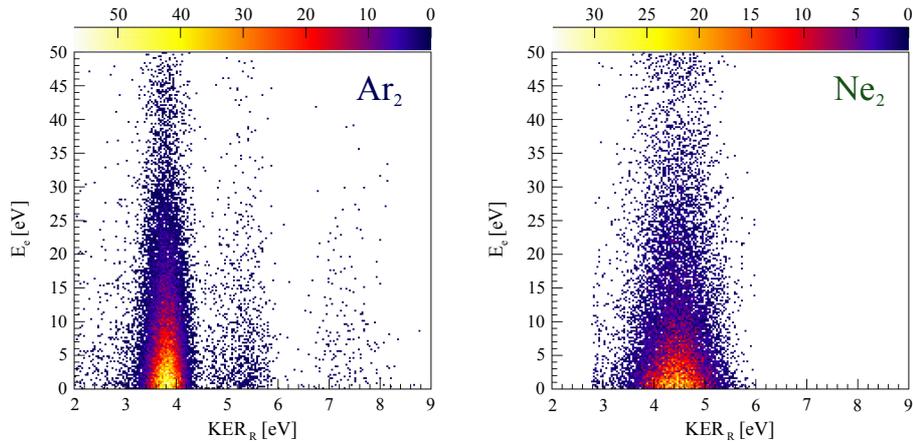


Abb. A.3: Darstellung der Elektronenergie als Funktion des KERs für den Aufbruch des Ar_2 (links) und Ne_2 (rechts). Würde die Ionisation durch einen ICD Prozess stattfinden, so wäre die Summe aus Elektronenergie und KER eine Konstante, so dass die ICD Elektronen in diesem Spektrum auf einer Geraden liegen würden.

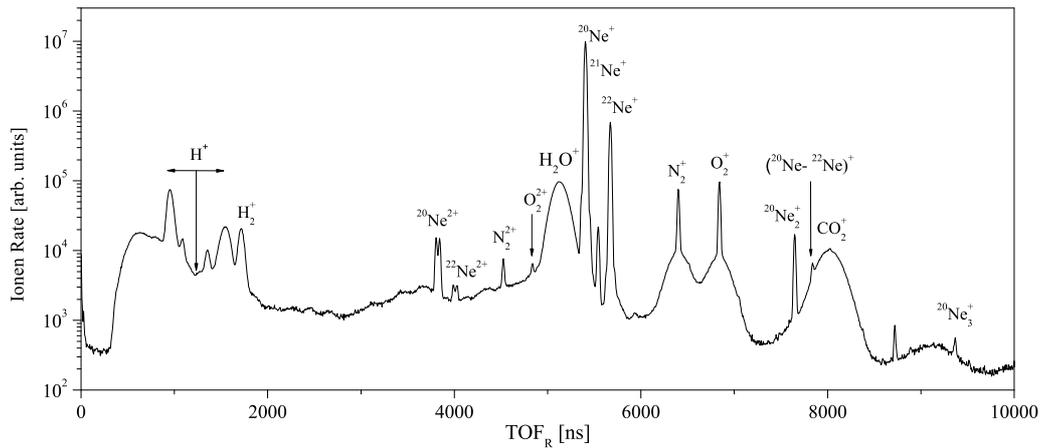


Abb. A.4: Flugzeitspektrum für Neon in linear polarisiertem Licht bei einer Intensität von $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und einer Pulsdauer von 35 fs. Neben dem dominierenden ^{20}Ne Monomer sind auch deutlich die Peaks der Isotope ^{21}Ne und ^{22}Ne zu erkennen.

Anhang B

Dreiteilchen Coulomb Explosion

Um aus den Coulomb Explosions Daten der Trimere auf ihre Geometrie im Ortsraum zurückzuschließen, erweist es sich am einfachsten, die Coulomb Explosion in einem klassischen Modell zu simulieren und dann mit den gemessenen Daten zu vergleichen wie es in Abschnitt 5.2.3 beschrieben wurde.

Ein direktes Zurück-Integrieren der Fragmentationstrajektoren bis hin zu ihrer ursprünglichen Struktur vor der Coulomb Explosion ist mit kartesischen Koordinaten nicht möglich [100]. Die Natur der Coulomb Explosion veranschaulicht, warum dies so ist. Zum Zeitpunkt der Explosion sind die Kräfte zwischen den Fragmenten zunächst riesig, aber bereits nach wenigen Femtosekunden nähern sich die Geschwindigkeiten der Fragmente ihren Endgeschwindigkeiten an. Bis zum Erreichen des Detektors fliegen die Ionen jedoch noch etwas mehr als $5 \mu\text{s}$ im elektrischen Feld des Spektrometers, wobei sich ihre räumlichen Positionen um Größenordnungen ändern, bis sie schließlich einen Abstand von wenigen Zentimetern erreichen. Der größte Teil ihrer Trajektorien wird folglich in dieser Zeit erzeugt. Für die Bestimmung der Trimer Struktur sind jedoch nur die Informationen der ersten zehn Femtosekunden von Bedeutung. Diese Nicht-Linearität der Trajektorien in Verbindung mit der zu erreichenden Auflösung solcher Coulomb Explosion Imaging (CEI) Experimente macht es unmöglich, die Trajektorien in kartesischen Koordinaten zurückzuintegrieren [100].

Bei der hier gewählten Methode werden die klassischen Bewegungsgleichungen für eine angenommene gleichseitige Anfangsstruktur numerisch gelöst und die so erhaltenen Impulse mit den gemessenen verglichen. Liegt keine hinreichende Übereinstimmung vor, wird die Struktur im Ortsraum iterativ angepasst.

Eine mögliche Fehlerquelle der Simulation liegt darin, dass die Zuordnung eines Winkels zwischen zwei Impulsvektoren zu seinem Bindungswinkel im Ortsraum nicht immer eindeutig ist. In Abbildung B.1 ist die von Matsuda *et al.* [114] berechnete Abhängigkeit des Winkels zwischen zwei Impulsvektoren θ gegen ihren Bindungswinkel γ im Ortsraum dargestellt, wobei hier zwei Seitenlängen des Dreiecks festgehalten wurden $r_1 = r_2 = 1.278 \text{ \AA}$ und der Bindungswinkel γ von $0 - 180^\circ$ variiert wurde. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Winkel im Impulsraum ein flaches Minimum bei etwa $\theta = 117^\circ$ aufweist, was einem Bindungswinkel von $\gamma \sim 80^\circ$ im Ortsraum entspricht. Der Impulswinkel θ ist folglich unempfindlich gegenüber kleinen Änderungen des Bindungswinkels im Bereich von $\gamma = 80^\circ$. Zudem gibt es keine Winkel $\theta < 117^\circ$, da bei zwei gleichlangen Seiten die Coulomb Abstoßung sehr stark ist.

Obwohl bei dem Modell zur Bestimmung der Bindungswinkel des Trimers alle Sei-

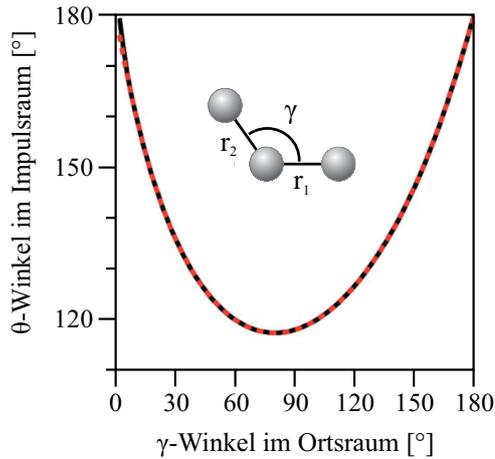


Abb. B.1: Abhängigkeit des Winkels zwischen zwei Geschwindigkeitsvektoren θ der Ionen vom ursprünglichen Bindungswinkel im Ortsraum γ für O_3 . Bei dieser Simulation wurden zwei Seiten der Konfiguration des Ozon Moleküls $r_1 = r_2 = 1.278 \text{ \AA}$ (schwarze Kurve) und 5.0 \AA (gestrichelte Kurve) gesetzt, während der Bindungswinkel γ variiert wurde. Es zeigt sich, dass der θ Winkel im Impulsraum nicht eindeutig einem Ortswinkel zuzuordnen ist. Entnommen aus [114].

tenlängen variiert werden, lässt sich die beschriebene Beziehung zwischen Orts- und Impulswinkeln näherungsweise auf die verwendete Simulation übertragen. Das liegt daran, dass die Argon- und Neon-Trimere annähernd gleichseitige Dreieckskonfigurationen besitzen und sich die Abstände zwischen den Atomen damit nur minimal ändern, so dass gilt $r_1 \approx r_2 \approx r_3$. Mögliche Zuordnungsfehler der Impulswinkel θ zum Ortsraum aufgrund der gezeigten Doppeldeutigkeit sind bei der hier verwendeten Methode jedoch nahezu ausgeschlossen.

Das liegt zum einen daran, dass mit der Vorgabe einer Dreieckskonfiguration auch die Winkelsumme der Bindungswinkel festgelegt ist und zum anderen, dass alle drei berechneten Impulse mit den gemessenen Impulsen übereinstimmen müssen. Abbildung B.1 zeigt, dass einem Impulswinkel von $\theta = 120^\circ$, wie er für ein gleichseitiges Dreieck zu erwarten ist, ein Bindungswinkel von 60° bzw. 120° entsprechen könnte. Da aber alle drei Impulse überprüft werden, die in dem vorliegenden Fall alle annähernd gleich groß sein müssten und die Winkelsumme im Dreieck 180° ergeben muss, kommt nur ein Bindungswinkel von 60° in Frage.

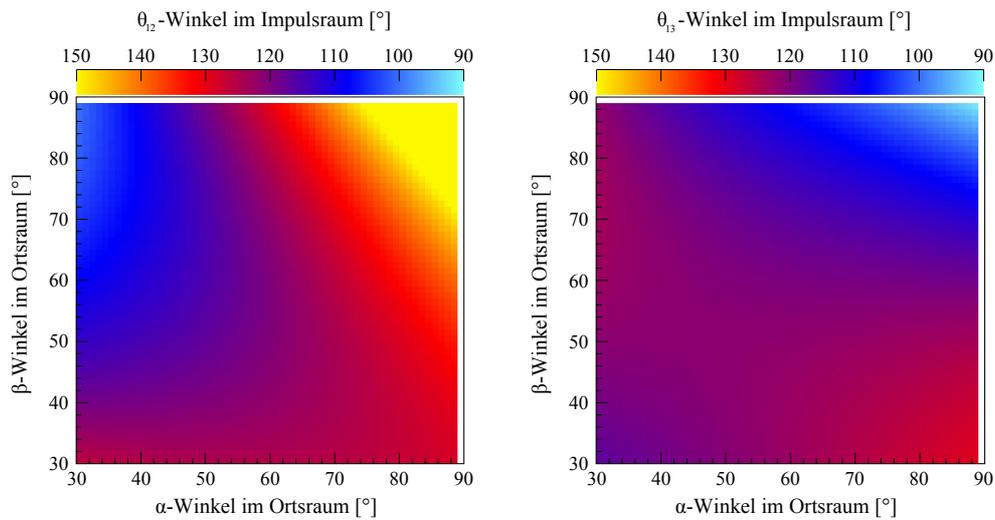


Abb. B.2: Berechneter θ -Winkel im Impulsraum zwischen den Impulsvektoren \vec{p}_1 und \vec{p}_2 (links) bzw. \vec{p}_1 und \vec{p}_3 (rechts) in Abhängigkeit der beiden Bindungswinkel α und β .

Wie sich der Winkel im Impulsraum zwischen den Vektoren \vec{p}_1 und \vec{p}_2 bzw. \vec{p}_1 und \vec{p}_3 in Abhängigkeit der beiden Bindungswinkel α und β verhält, ist in Abbildung B.2 gezeigt. Dies verdeutlicht noch einmal, dass unterschiedliche Bindungswinkel im Ortsraum zum gleichen Winkel im Impulsraum führen können.

Im Folgenden ist der Quellcode für die Simulation der Trimer Geometrie gezeigt:

```
bool GetGeo(double i1_px, double i2_px, double i2_py, double i3_px, double i3_py, double&
    res_i1_x, double& res_i2_x, double& res_i2_y, double& res_i3_x, double& res_i3_y)
{
    double i1_x, i2_x, i2_y, i3_x, i3_y;
    double sim1_x, sim2_x, sim3_x;
    double sim1_y, sim2_y, sim3_y;

    double a12, a12x, a12y;
    double a13, a13x, a13y;
    double a23, a23x, a23y;

    double sim1_vx, sim2_vx, sim3_vx;
    double sim1_vy, sim2_vy, sim3_vy;

    double sim1_px, sim2_px, sim3_px;
    double sim1_py, sim2_py, sim3_py;

    double step1_x = 0.1;
    double step2_x = 0.1;
    double step2_y = 0.1;
    double step3_x = 0.1;
    double step3_y = 0.1;

    double angle;
    double dt;

    double ma = 40;    //mass of the argon atom
    double R = 7.2;    //internuclear distance in a.u. for the argon trimer

    double R12, R13, R23;

    double KER = 0.;

    bool Cont;
    int Iter = 0;

    //Vector components of the triangle in position space under the assumption: all angles = 60° and
    //all distances = 7.2 a.u.

    i1_x = 2./3. * R;
    i2_x = -1./3. * R;
    i2_y = 0.5 * R;
    i3_x = -1./3. * R;
    i3_y = -0.5 * R;

    while((step1_x > 0. || step2_x > 0. || step2_y > 0. || step3_x > 0. || step3_y > 0.)) //repeat this loop
        until it gets false
        {
            Iter++;
            if(Iter > 500)
                return false;

            dt=2.;
            Cont = true;

            sim1_x = i1_x;
            sim1_y = 0.;
            sim2_x = i2_x;
            sim2_y = i2_y;
            sim3_x = i3_x;
            sim3_y = i3_y;

            sim1_vx = 0.;
            sim2_vx = 0.;
            sim3_vx = 0.;

            sim1_vy = 0.;
            sim2_vy = 0.;
            sim3_vy = 0.;

            //----- Calculation of all momenta from the geometry of the triangle -----

            do
            {
                //calculate the distances between the atoms 12 13 and 23

                R12 = sqrt((sim1_x-sim2_x)*(sim1_x-sim2_x)+(sim1_y-sim2_y)*(sim1_y-sim2_y));
```

```

R13 = sqrt((sim1_x-sim3_x)*(sim1_x-sim3_x)+(sim1_y-sim3_y)*(sim1_y-sim3_y));
R23 = sqrt((sim2_x-sim3_x)*(sim2_x-sim3_x)+(sim2_y-sim3_y)*(sim2_y-sim3_y));

//calculate all mutal forces and accelerations

a12 = 1./(R12*R12)/(ma*1836.);
a12x = a12*(sim1_x-sim2_x)/R12;
a12y = a12*(sim1_y-sim2_y)/R12;
a13 = 1./(R13*R13)/(ma*1836.);
a13x = a13*(sim1_x-sim3_x)/R13;
a13y = a13*(sim1_y-sim3_y)/R13;
a23 = 1./(R23*R23)/(ma*1836.);
a23x = a23*(sim2_x-sim3_x)/R23;
a23y = a23*(sim2_y-sim3_y)/R23;

// calculate velocity and position changes

sim1_vx += (a12x+a13x)*dt;
sim1_vy += (a12y+a13y)*dt;
sim1_x += sim1_vx*dt;
sim1_y += sim1_vy*dt;

sim2_vx += (-a12x+a23x)*dt;
sim2_vy += (-a12y+a23y)*dt;
sim2_x += sim2_vx*dt;
sim2_y += sim2_vy*dt;

sim3_vx += (-a13x-a23x)*dt;
sim3_vy += (-a13y-a23y)*dt;
sim3_x += sim3_vx*dt;
sim3_y += sim3_vy*dt;

KER_old = KER;
KER = 1./2.*ma*1836.*(sim1_vx*sim1_vx+sim1_vy*sim1_vy)*27.2+
1./2.*ma*1836.*(sim2_vx*sim2_vx+sim2_vy*sim2_vy)*27.2+
1./2.*ma*1836.*(sim3_vx*sim3_vx+sim3_vy*sim3_vy)*27.2;

// adjust the step size

if(R12 > 5.*R)
    dt = fabs(sim1_vx * 0.00005 / (a12 + 1.e-20) )+ 2.;

if(R12 >500.)
    if(fabs(KER_old - KER) < 1e-3)
        Cont = false;

} //end do
while(Cont);

// Rotation of the momenta to ensure that the first vector lies along the x-axis (sim1_py=0)

angle = -atan2(sim1_vy, sim1_vx); //angle between the simulated velocity and the x-axis

sim1_px = (sim1_vx*cos(angle)-sim1_vy*sin(angle))*ma*1836.;
sim1_py = (sim1_vy*cos(angle)+sim1_vx*sin(angle))*ma*1836.;
sim2_px = (sim2_vx*cos(angle)-sim2_vy*sin(angle))*ma*1836.;
sim2_py = (sim2_vy*cos(angle)+sim2_vx*sin(angle))*ma*1836.;
sim3_px = (sim3_vx*cos(angle)-sim3_vy*sin(angle))*ma*1836.;
sim3_py = (sim3_vy*cos(angle)+sim3_vx*sin(angle))*ma*1836.;

sim1_vx = sim1_px/ma/1836.;
sim1_vy = sim1_py/ma/1836.;
sim2_vx = sim2_px/ma/1836.;
sim2_vy = sim2_py/ma/1836.;
sim3_vx = sim3_px/ma/1836.;
sim3_vy = sim3_py/ma/1836.;

// Comparison of the calculated vector component sim1_px and the measured vector component i1_px

if(fabs(sim1_px-i1_px)>5e-1)
{
    step1_x = 0.001*(sim1_px-i1_px);
    i1_x += step1_x;
}
else
    step1_x = 0.;

// Comparison of the calculated vector component sim2_px and the measured vector component i2_px

if(fabs(sim2_px-i2_px)>5e-1)
{
    step2_x = 0.001*(sim2_px-i2_px);
    i2_x += step2_x;
}
else
    step2_x = 0.;

// Comparison of the calculated vector component sim2_py and the measured vector component i2_py

if(fabs(sim2_py-i2_py)>5e-1)
{

```

```
        step2_y = 0.001*(sim2_py-i2_py);
        i2_y += step2_y;
    }
    else
        step2_y = 0.;
// Comparison of the calculated vector component sim3_px and the measured vector component i3_px
    if(fabs(sim3_px-i3_px)>5e-1)
    {
        step3_x = 0.001*(sim3_px-i3_px);
        i3_x += step3_x;
    }
    else
        step3_x = 0.;
// Comparison of the calculated vector component sim3_py and the measured vector component i3_py
    if(fabs(sim3_py-i3_py)>5e-1)
    {
        step3_y = 0.001*(sim3_py-i3_py);
        i3_y += step3_y;
    }
    else
        step3_y = 0.;
} //end while
//The loop releases five new vector components of the triangle in position space. From these
we can calculate the bond angles and distances.
res_i1_x = i1_x;
res_i2_x = i2_x;
res_i2_y = i2_y;
res_i3_x = i3_x;
res_i3_y = i3_y;
return true;
} //end bool
```


Anhang C

Einheiten und Konstanten

Atomare Einheiten

Ladung	e	Elementarladung	1 a.u.	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse	m_e	Elektronenmasse	1 a.u.	$9.10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Länge	a_0	Bohr'scher Radius	1 a.u.	$5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Geschwindigkeit	v_0	Elektronengeschwindigkeit	1 a.u.	$2.18769 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Zeit	t_0	a_0/v_0	1 a.u.	$2.41888 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Impuls	p_0	$m_e v_0$	1 a.u.	$1.99285 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Drehimpuls	\hbar	$\hbar/2\pi = a_0 m_e v_0$	1 a.u.	$1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Frequenz	ν_0	$v_0/(2\pi a_0)$	1 a.u.	$6.57969 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Winkelfrequenz	ω_0	v_0/a_0	1 a.u.	$4.13414 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$
Energie	E_a	$e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0) = \alpha^2 m_e c^2$ $= 2I_p$	1 a.u.	$4.35974 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ 27.2113 eV
Potential	U_0	$e/(4\pi\epsilon_0 a_0)$	1 a.u.	27.2113 V
Elektr. Feldstärke	E_0	$e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$	1 a.u.	$5.14221 \cdot 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Magn. Feldstärke	H_0	$\hbar(ea_0^2)$	1 a.u.	$2.35052 \cdot 10^5 \text{ T}$
Intensität	I_0	$c\epsilon_0 E_0^2/2$	1 a.u.	$3.50953 \cdot 10^{16} \text{ W cm}^{-2}$

Naturkonstanten

Lichtgeschwindigkeit	c	137.04 a.u.	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	e	1 a.u.	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Elektronenmasse	m_e	1 a.u.	$9.10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Protonenmasse	m_p	1836.15 a.u.	$1.67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
atomare Masseneinheit	$amu = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$	1822.89 a.u.	$1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Planck-Konstante	h	2π a.u.	$6.62608 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Avogadro-Konstante	N_A		$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k_B		$1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Molare Gaskonstante	$R = N_A k_B$		$8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Gravitationskonstante	G		$6.67428 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Dielektrizitätskonstante	ϵ_0	$1/(4\pi)$ a.u.	$8.85418 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = 1/(c^2 \epsilon_0)$	$4\pi/c^2$ a.u.	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Nützliches

Energie	1 eV	1.602 · 10 ⁻¹⁹ J 1.602 · 10 ⁻¹² erg 1.96 · 10 ⁻⁶ m ₀ c ² 2.418 · 10 ¹⁴ Hz (Frequenz) 1240 nm (Wellenlänge) 11605 K (Temperatur)
Intensität	1 Wcm ⁻²	1.33 · 10 ⁻³ E ² Vcm ⁻²
Druck	1 mbar	100 Pa ≈ $\frac{3}{4}$ Torr

Dezimalvorsätze

Exa	10 ¹⁸	E	Dezi	10 ⁻¹	d
Peta	10 ¹⁵	P	Zenti	10 ⁻²	c
Tera	10 ¹²	T	Milli	10 ⁻³	m
Giga	10 ⁹	G	Mikro	10 ⁻⁶	μ
Mega	10 ⁶	M	Nano	10 ⁻⁹	n
Kilo	10 ³	k	Piko	10 ⁻¹²	p
Hekto	10 ²	h	Femto	10 ⁻¹⁵	f
Deka	10	da	Atto	10 ⁻¹⁸	a

C.0.1 Nützliche Formeln

Bestimmung der Jettemperatur T entlang des Jets aus der Impulsverteilung Δp_y (FWHM) des Monomers:

$$T = \frac{\Delta p_y^2}{4 \ln(4) m k_B}. \quad (\text{C.1})$$

Hierin ist m die Masse des Monomers und k_B die Boltzmann-Konstante. Zur Bestimmung der Jettdichte ρ

$$\rho = \frac{N_A}{22.4} \cdot \frac{4 \Delta p S}{v_{Jet} \pi D^2}, \quad (\text{C.2})$$

wobei N_A die Avogadro Konstante, Δp der Druckanstieg im Dump, S die Saugleistung im Dump, v_{Jet} die Jetgeschwindigkeit und D der Jetdurchmesser ist.

Anhang D

Experimentelle Parameter

Messapparatur		
Jetsystem		
	Argon	Neon
Temperatur an der Düse (T_0):	294 K	163 K
Vordruck an der Düse (p_0):	2.0 bar	8.2 bar
Düsendurchmesser:	30 μm	< 30 μm ¹
Skimmerdurchmesser:	0.3 mm	
1. Blendendurchmesser:	1 mm	
2. Blendendurchmesser:	1 mm	
Abstand Düse-Skimmer	~10 mm	
Ionenseite des Spektrometers		
Beschleunigungsstrecke	53 mm	
Abstand Gitter-MCP	14 mm	
Elektronenseite des Spektrometers		
Beschleunigungsstrecke	402 mm	
Felder		
Elektrisches Feld (E)	8 V/cm	
Magnetisches Feld (B)	6.4 G	
Aufnahmeraten		
	Argon	Neon
Ionen:	1.6 kHz	3.4 kHz
Elektronen:	3.6 kHz	13 kHz

Tabelle D.1: Experimentelle Parameter des verwendeten Spektrometers und des Jetsystems.

Vakuumsystem	
Pumpleistung	
Expansionskammer:	520 l/s Pfeiffer TMU 521 520 l/s Pfeiffer TMU 521 ²
1. Stufe:	210 l/s Pfeiffer TMU 260
2. Stufe:	210 l/s Pfeiffer TMU 261
Targetkammer:	520 l/s Pfeiffer TMU 520 Kryopumpe Leybold
Jetdump:	210 l/s Pfeiffer TMU 260
Drücke (ohne Jet, $p_0 = 0$ bar, $T_0 = 294$ K)	
Expansionskammer:	$8.2 \cdot 10^{-8}$ mbar
1. Stufe:	$3.5 \cdot 10^{-9}$ mbar
2. Stufe:	$4.9 \cdot 10^{-10}$ mbar
Targetkammer:	$2.3 \cdot 10^{-10}$ mbar
Jetdump:	$1.9 \cdot 10^{-9}$ mbar
Drücke (Argon Jet, $p_0 = 2$ bar, $T_0 = 294$ K)	
Expansionskammer:	$8.8 \cdot 10^{-4}$ mbar
1. Stufe:	$1.7 \cdot 10^{-6}$ mbar
2. Stufe:	$4.9 \cdot 10^{-10}$ mbar
Targetkammer:	$2.3 \cdot 10^{-10}$ mbar
Jetdump:	$1.9 \cdot 10^{-9}$ mbar
Drücke (Neon Jet, $p_0 = 8.2$ bar, $T_0 = 163$ K)	
Expansionskammer:	$1.4 \cdot 10^{-4}$ mbar
1. Stufe:	$9.7 \cdot 10^{-7}$ mbar
2. Stufe:	$1.3 \cdot 10^{-9}$ mbar
Targetkammer:	(kein Druckanstieg messbar)
Jetdump:	$1.8 \cdot 10^{-9}$ mbar

Tabelle D.2: Charakteristika des verwendeten Vakuumsystems.

¹Bei der Neon Messung war die Öffnung der Düse teilweise verstopft.

²Die zweite Turbopumpe ist mit einem Übergangsfansch auf einen 100 Flansch befestigt, so dass nicht die volle Sauleistung berechnet werden darf.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum *Laser Tunnel Ionization from Multiple Orbitals in HCl*, Science **325**, 1364, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1126/science.1175253>
- [2] A. S. Alnaser, T. Osipov, E. P. Benis, A. Wech, B. Shan, C. L. Cocke, X. M. Tong, and C. D. Lin *Rescattering Double Ionization of D₂ and H₂ by Intense Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett **91**, 163002, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.91.163002>
- [3] A. S. Alnaser, X. M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Laser-peak-intensity calibration using recoil-ion momentum imaging*, Phys. Rev. A **70**, 023413, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.70.023413>
- [4] A. S. Alnaser, X. M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Routes to Control of H₂ Coulomb Explosion in Few-Cycle Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett **93**, 183202, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.183202>
- [5] A. S. Alnaser, S. Voss, X. M. Tong, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, T. Osipov, B. Shan, Z. Chang, and C. L. Cocke *Effects of Molecular Structure on Ion Disintegration Patterns in Ionization of O₂ and N₂ by Short Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **93**, 113003, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.113003>
- [6] A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, T. Osipov, R. Ali, S. Ghimire, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Simultaneous real-time tracking of wave packets evolving on two different potential curves in H₂⁺ and D₂⁺*, Phys. Rev. A **72**, 030702, (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.72.030702>
- [7] A. S. Alnaser, I. Litvinyuk, T. Osipov, B. Ulrich, A. Landers, E. Wells, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, I. Bocharova, D. Ray, and C. L. Cocke *Momentum-imaging investigations of the dissociation of D₂⁺ and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses*, J. Phys. B **39**, S485, (2006). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/39/13/S21>
- [8] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*, Sov. Phys. JETP **64**,1191 (1986).
- [9] Z. Ansari, M. Böttcher, B. Manschwetus, H. Rottke, W. Sandner, A. Verhoef, M. Lezius, G. G. Paulus, A. Saenz, and D. B. Milošević *Interference in string-field ionization of a two-center atomic system*, New J. Phys. **10**,093027 (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/1367-2630/9/093027>
- [10] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman, *Free-Free Transition Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms*, Phys. Rev. Lett. **42**, 1127, (1979). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.42.1127>

- [11] P. W. Atkins und Julio de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, (2008).
- [12] P. Auger, *Sur l'effet photoélectrique composé*, J. Phys. Radium **6**, 205, (1925). <http://dx.doi.org/DOI:10.1051/jphysrad:0192500606020500>
- [13] V. Averbukh, I. B. Müller, and L. S. Cederbaum *Mechanism of Interatomic Coulombic Decay in Clusters*, Phys. Rev. Lett. **93**, 263002, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.263002>
- [14] B. M. Axilrod and E. Teller *Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms*, J. Chem. Phys. **11**, 299, (1943). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1723844>
- [15] R. A. Aziz *A highly accurate interatomic potential for argon*, J. Chem. Phys. **99**, 4518, (1993). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.466051>
- [16] F. Baumgartner, *Starkeffekt-induzierte Dissoziation von dreiatomigem Wasserstoff*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2010).
- [17] A. Becker and F. H. M. Faisal, *S-Matrix Analysis of Coincident Measurement of Two-Electron Energy Distribution for Double Ionization of He in an Intense Laser Field*, Phys. Rev. Lett. **89**, 193003, (2002). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.89.193003>
- [18] D. Blume, C.H. Greene, and B. D. Esry, *Comparative study of He₃, Ne₃, and Ar₃ using hyperspherical coordinates*, J. Chem. Phys. **113**, 2145, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.482027>
- [19] I. A. Bocharova, *Laser Coulomb Explosion Imaging of Molecular Dynamics*, Dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas (2009).
- [20] N. Bohr, *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau*, Zeitschrift für Physik **13**, 117, (1923). <http://dx.doi.org/DOI:10.1007/BF01328209>
- [21] Th. Brabec and F. Krausz, *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics*, Rev. Mod. Phys. **72**, 545, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/RevModPhys.72.545>
- [22] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall (2003).
- [23] L. Bruch, W. Schöllkopf, and J. P. Toennies *The formation of dimers and trimers in free jet ⁴He cryogenic expansions*, J. Chem. Phys. **117**, 1544, (2002). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1486442>
- [24] W. A. Bryan, S. L. Stebbings, J. McKenna, E. M. L. English, M. Suresh, J. Wood, B. Srigengan, I. C. E. Turcu, J. M. Smith, E. J. Divall, C. J. Hooker, A. J. Langley, J. L. Collier, I. D. Williams, and W. E. Newell *Atomic excitation during recollision-free ultrafast multi-electron tunnel ionization*, nature physics **2**, 379, (2006). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/nphys310>
- [25] U. Buck and R. Krohne *Cluster size determination from diffractive He atom scattering*, J. Chem. Phys. **105**, 5408, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.472406>
- [26] D. L. Bunker *Mechanics of Atomic Recombination Reactions*, J. Chem. Phys. **32**, 1001, (1960). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1730840>
- [27] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli *Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4778, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.79.4778>

- [28] S. Chelkowski, T. Zuo, A. D. Bandrauk *Ionization rates of H_2^+ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation*, Phys. Rev. A **46**, R5342, (1992). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.46.R5342>
- [29] S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. D. Bandrauk *Dissociation, ionization, and Coulomb explosion of H_2^+ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation*, Phys. Rev. A **52**, 2977, (1995). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.52.2977>
- [30] S. Chelkowski, C. Foisy, A. D. Bandrauk *Electron-nuclear dynamics of multiphoton H_2^+ dissociative ionization in intense laser fields*, Phys. Rev. A **57**, 1176, (1998). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.57.1176>
- [31] J. S. Cohen and J. N. Bardsley *Calculation of radiative single-charge-transfer cross sections for collisions of He^{2+} with He at low energy*, Phys. Rev. A **18**, 1004, (1978). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.18.1004>
- [32] E. U. Condon *Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules*, Phys. Rev. Lett. **32**, 858, (1928). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.32.858>
- [33] E. Constant, H. Stapelfeldt, and P. B. Corkum *Observation of Enhanced Ionization of Molecular Ions in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4140, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.76.4140>
- [34] A. R. Cooper, S. Jain, and J. M. Hutson *Methods for calculating the bound state energies of van der Waals trimers: Applications to Ar_3* , J. Chem. Phys. **98**, 2160, (1993). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.464194>
- [35] P. B. Corkum, N. H. Burnett, and F. Brunel *Above-Threshold Ionization in the Long-Wavelength Limit*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1259, (1989). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.62.1259>
- [36] P. B. Corkum *Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994, (1993). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.71.1994>
- [37] S. M. Cybulski and R. R. Toczyłowski *Ground state potential energy curves for He_2 , Ne_2 , Ar_2 , $He-Ne$, $He-Ar$ and $Ne-Ar$: A coupled-cluster study*, J. Chem. Phys. **111**, 10520, (1999). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.480430>
- [38] A. Czasch, RESORT64. <http://www.roentdek.com/>
- [39] R. H. Dalitz, *On the Analysis of τ -Meson Data and the Nature of the τ -Meson*, Phil. Mag., **44**, 1068, (1953).
- [40] C. Davidsson and L. Germer *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Phys. Rev., **30**, 705, (1927). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRev30.705>
- [41] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer Verlag, Berlin (2005).
- [42] W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen*, Oldenbourg-Wissenschaftsverlag, München (2003).
- [43] A. van Deursen and J. Reuss, *Molecular beam intensities and collision cross sections of small Ne, H_2 , N_2 , NO, and CO_2 Cluster*, J. Mass Spec. Ion Phys., **23**, 109, (1976). [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0020-7381\(77\)80093-4](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0020-7381(77)80093-4)
- [44] P. Dietrich, N. H. Burnett, M. Ivanov, and P. B. Corkum, *High-harmonic generation and correlated two-electron multiphoton ionization with elliptically polarized light*, Phys. Rev. A, **50**, R3585, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.50.R3585>

- [45] P. Dietrich, M. Yu. Ivanov, F. A. Ilkov, and P. B. Corkum, *Two-Electron Dissociative Ionization of H_2 and D_2 in Infrared Laser Fields*, Phys. Rev. Lett., **77**, 4150, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.77.4150>
- [46] R. Dörner, Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, M. Hattass, R. Moshhammer, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking, *Multiple Ionization in Strong Laser Fields*, Adv. At. Mol. Phys., **75**, 3122, (2002).
- [47] V. Efimov *Energy levels arising from resonant two-body forces in a three-body system*, Phys. Lett. B **33B**, 563, (1970). [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0370-2693\(70\)90349-7](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0370-2693(70)90349-7)
- [48] Encyclopedia of Laser Physics and Technology. *Pulse Energy* (2008) http://www.rp-photonics.com/pulse_energy.html
- [49] U. Eichmann, T. Nubbemeyer, H. Rottke, and W. Sandner *Acceleration of neutral atoms in strong short-pulse laser fields*, Nature **461**, 1261, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/nature08481>
- [50] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich *Time-Resolved Imaging and Manipulation of H_2 Fragmentation in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **95**, 093001, (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.95.093001>
- [51] B. D. Esry, C. D. Lin, and C. H. Greene *Adiabatic hyperspherical study of the helium trimer*, Phys. Rev. A **54**, 394, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.54.394>
- [52] U. Fano and W. Lichten *Interpretation of $Ar^+ - Ar$ Collisions at 50 keV*, Phys. Rev. Lett **14**, 627, (1965). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.14.627>
- [53] B. Feuerstein, R. Moshhammer, and J. Ullrich *Nonsequential multiple ionization in intense laser pulses: interpretation of ion momentum distributions within the classical 'rescattering' model*, J. Phys. B **33**, L823, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/33/21/105>
- [54] B. Feuerstein, R. Moshhammer, D. Fischer, A. Dorn, C. D. Schröter, J. Deipenwisch, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, C. Höhr, P. Neumayer, J. Ullrich, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, and W. Sandner *Separation of Recollision Mechanisms in Nonsequential Strong Field Double Ionization of Ar: The Role of Excitation Tunneling*, Phys. Rev. Lett. **87**, 043003, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.87.043003>
- [55] B. Feuerstein, R. Moshhammer, D. Fischer, A. Dorn, C. D. Schröter, J. Deipenwisch, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, C. Höhr, P. Neumayer, J. Ullrich, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, and W. Sandner *Separation of Recollision Mechanisms in Nonsequential Strong Field Double Ionization of Ar: The Role of Excitation Tunneling*, Phys. Rev. Lett. **87**, 043003, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.87.043003>
- [56] W. Friedrich, P. Knipping, and Max. von Laue, König. Bayer. Akad. Wiss. **303**, (1912).
- [57] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, and K. C. Kulander, *Observation of Nonsequential Double Ionization of Helium with Optical Tunneling*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2642, (1992). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.69.2642>
- [58] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, and K. C. Kulander, *Polarization dependence of tunneling ionization of helium and neon by 120-fs pulses at 614 nm*, Phys. Rev. A **49**, 2174, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.49.2174>

- [59] R. R. Freeman, P. H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher, and M. E. Geusic, *Above-Threshold Ionization with Subpicosecond Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1092, (1987). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.59.1092>
- [60] U. Gaster, F. Baumgartner, U. Müller, H. Helm, and M. Jungen, *Experimental and quantum-chemical studies on the three-particle fragmentation of neutral triatomic hydrogen*, Phys. Rev. A **72**, 062506, (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.72.062506>
- [61] G. N. Gibson, M. Li, C. Guo, and J. Neira, *Strong-Field Dissociation and Ionization of H_2^+ Using Ultrashort Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2022, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.79.2022>
- [62] E. A. Gislason, *Series expansion for Franck-Condon factors. I. Linear potential and the reflection approximation*, J. Chem. Phys. **58**, 3702, (1973). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1679721>
- [63] T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Efimov States for 4He Trimers?*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1648, (1999). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.82.1648>
- [64] T. González-Lezana, J. Rubayo-Soneira, S. Miret-Artés, F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *Comparative configurational study for He, Ne, and Ar trimers*, J. Chem. Phys. **110**, 9000, (1999). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.478819>
- [65] S. P. Goreslavski, G. G. Paulus, S. V. Popruzhenko, and N. I. Shvetsov-Shilovski, *Coulomb Asymmetry in Above-Threshold Ionization*, Phys. Rev. Lett. **93**, 233002, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.233002>
- [66] C. Guo, M. Li, J. P. Nibarger, and G. N. Gibson *Single and double ionization of diatomic molecules in stron laser fields*, Phys. Rev. A **58**, R4271, (1998). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.58.R4271>
- [67] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [68] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, and R. Dörner *Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure*, Phys. Rev. Lett. **104**, 133401, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.104.133401>
- [69] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, A. Malakzadeh, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, and R. Dörner *Single Photon Double Ionization of the Helium Dimer*, Phys. Rev. Lett. **104**, 153401, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.104.153401>
- [70] T. Havermeier, *Photoionisation von Heliumdimeren*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2010).
- [71] P. R. Herman, P. E. LaRocque, and B. P. Stoicheff *Vacuum ultraviolet laser spectroscopy. V. Rovibronic spectra of Ar_2 and constants of the ground and excited states*, J. Chem. Phys. **89**, 4535, (1988). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.454794>
- [72] I. V. Hertel und C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Springer Verlag, Berlin (2008).
- [73] Gerhard Herzber, Nobelpreis Vorlesung (1971). http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1971/herzberg-lecture.pdf

- [74] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi *Ultrafast Deformation of the Geometrical Structure of CO₂ Induced in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1127, (1999). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.83.1127>
- [75] T. R. Horn, R. B. Gerber, J. J. Valentini, and M. A. Ratner *Vibrational states and structure of Ar₃: The role of three-body forces*, J. Chem. Phys. **94**, 6728, (1991). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.460249>
- [76] S. Hsieh and J. H. D. Eland *Reaction dynamics of three-body dissociations in triatomic molecules from single-photon double ionization studies by a time and position-sensitive coincidence method*, J. Phys. B **30**, 4515, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/30/20/015>
- [77] A. L'Huillier, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, *Multiply charged ions induced by multiphoton absorption in rare gases at 0.53 μm*, Phys. Rev. A, **27**, 2503, (1983). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.27.2503>
- [78] J. M. Hutson and S. Jain, *On the coupled-channel calculation of bound states for trimeric systems using hyperspherical coordinates*, J. Chem. Phys. **91**, 4197, (1989). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.456798>
- [79] T. Jahnke, „*Interatomic Coulombic Decay*“ *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2005).
- [80] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käs, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner *Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers*, Phys. Rev. Lett. **93**, 163401, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.93.163401>
- [81] T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, S. Schössler, M. Käs, J. Titze, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, K. Ueda, and R. Dörner *Experimental Separation of Virtual Photon Exchange and Electron Transfer in Interatomic Coulombic Decay of Neon Dimers*, Phys. Rev. Lett. **99**, 153401, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.99.153401>
- [82] T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner *Ultrafast energy transfer between water molecules*, Nature Phys. **6**, 139, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/nphys1498>
- [83] T. Jahnke, Mr. Simulizer.
- [84] R. Johnsen, M. T. Leu and M. A. Biondi *Studies of Nonresonant Charge Transfer between Atomic Ions and Atoms*, Phys. Rev. A **8**, 1808, (1973). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.8.1808>
- [85] R. Johnsen and M. A. Biondi *Measurements of radiative charge-transfer reactions of doubly and singly charged rare-gas ions with rare-gas atoms at thermal energies*, Phys. Rev. A **18**, 996, (1978). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.18.996>
- [86] B. R. Johnson, *On hyperspherical coordinates and mapping the internal configuration of a three body system*, J. Chem. Phys. **73**, 5051, (1980). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.439983>
- [87] F. Karlický, B. Lepetit, R. Kalus, and F. X. Gadéa *Calculation of argon trimer rovibrational spectrum*, J. Chem. Phys. **126**, 174305, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.2721564>

- [88] A. Kasper, *Erzeugung und Charakterisierung ultrakurzer Lichtpulse aus Titan:Saphir Laser-Oszillatoren*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, München (1997).
- [89] L. V. Keldysh, *Sov. JETP Phys.* **20**, 1307, (1968).
- [90] J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, and D. C. Phillips *A Three-Dimensional Model of the Myoglobin Molecule Obtained by X-Ray Analysis*, *nature* **181**, 662, (1958). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/181662a0Article>
- [91] E. L. Knuth, *Dimer-formation rate coefficients from measurements of terminal dimer concentrations in free-jet expansions*, *J. Chem. Phys.* **66**, 3515, (1977). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.434438>
- [92] A. S. Kornev, E. B. Tulenko, and B. A. Zon, *Kinetics of multiple ionization of rare-gas atoms in a circularly polarized laser field*, *Phys. Rev. A* **68**, 043414, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.68.043414>
- [93] K. C. Kulander, J. Cooper, and K. J. Schafer, *Laser-assisted inelastic rescattering during above-threshold ionization*, *Phys. Rev. A* **51**, 561, (1995). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.51.561>
- [94] A. I. Kuleff and L. S. Cederbaum *Tracing Ultrafast Interatomic Electronic Decay Processes in Real Time and Space*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 083201, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.98.083201>
- [95] K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. D. Stoychev, Ph. V. Demekhin, and R. Dörner *Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne₂*, *J. Phys. B* **78**, 043422, (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.78.043422>
- [96] K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Chereokov, and R. Dörner *Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne₂*, *J. Phys. B* **42**, 101002, (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/41/10/101002>
- [97] K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X.-J. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum, and R. Dörner *Photo- and Auger-Electron Recoil Induced Dynamics of Interatomic Coulombic Decay*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 033001, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.103.033001>
- [98] K. Kreidi, *Untersuchung der Zerfallsmechanismen und der Lokalisierung von Vakanzen im Ne₂*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2009).
- [99] H. Krüger, *Uniform Approximate Franck-Condon Matrix Elements for Bound-Continuum Vibrational Transitions*, *Theoret. Chim. Acta*, **51**, 311, (1979).
- [100] K. Kwon and A. Moscovitz *Molecular Ion Geometries from Inversion of Coulomb Explosion Imaging Data*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1238, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.77.1238>

- [101] P. Lablanquie, T. Aoto, Y. Hikosaka, Y. Morioka, F. Penent, and K. Ito *Appearance of interatomic Coulombic decay in Ar, Kr, and Xe homonuclear dimers*, J. Chem. Phys. **127**, 154323, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.2778430>
- [102] R. Lafon, J. L. Chaloupka, B. Sheehy, P. M. Paul, P. Agostini, K. C. Kulander, and L. F. DiMauro *Electron Energy Spectra from Intense Laser Double Ionization of Helium*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2762, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.86.2762>
- [103] G. Lagmago Kamta and A. D. Bandrauk *Effects of molecular symmetry on enhanced ionization by intense laser pulses*, Phys. Rev. A **75**, 041401, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.75.041401>
- [104] P. Lambropoulos, P. Maragakis, J. Zhang, *Two-Electron Atoms in Strong Fields*, Physics Reports **305**, 203, (1998). [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0370-1573\(98\)00027-1](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0370-1573(98)00027-1)
- [105] S. Larochelle, A. Talebpour, and S. L. Chin, *Non-sequential multiple ionization of rare gas atoms in Ti:Sapphire laser field*, J. Phys B **31**, 1201, (1998). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/31/6/008>
- [106] S-Y. Lee, *Energy shift correction for the reflection approximation*, J. Chem. Phys. **82**, 4588, (1985). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.448716>
- [107] M. Lewerenz *Structure and energies of small helium clusters: Quantum simulations using a recent perturbational pair potential*, J. Chem. Phys. **106**, 4598, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.473501>
- [108] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Alignment-Dependent Strong Field Ionization*, Phys. Rev. Lett. **90**, 233003, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.90.233003>
- [109] I. V. Litvinyuk, F. Légaré, P. W. Dooley, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, J. Zanghellini, A. Pegarkov, C. Fabian, and T. Brabec *Shakeup Excitation during Optical Tunnel Ionization*, Phys. Rev. Lett. **94**, 033003, (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.94.033003>
- [110] X.-J. Liu, N. Saito, H. Fukuzawa, Y. Morishita, S. Stoychev, A. Kuleff, I. H. Suzuki, Y. Tamenori, R. Richter, G. Prümper, and K. Ueda *Evidence of sequential interatomic decay in argon trimers obtained by electron-triple-ion coincidence spectroscopy*, J. Phys. B **40**, F1, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/40/1/F01>
- [111] M. Lundqvist, D. Edvardsson, P. Baltzer, and B. Wannberg *Doppler-free kinetic energy release spectrum of N_2^{2+}* , J. Phys. B **29**, 1489, (1996). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/29/8/013>
- [112] B. Manschwetus, T. Nubbemeyer, K. Gorling, G. Steinmeyer, U. Eichmann, H. Rottke, and W. Sander *Strong Laser Field Fragmentation of H_2 : Coulomb Explosion without Double Ionization*, Phys. Rev. Lett. **102**, 113002, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.102.113002>
- [113] B. Manschwetus, H. Rottke, G. Steinmeyer, L. Foucar, A. Czasch, H. Schmidt-Böcking, and W. Sander *Mechanisms underlying strong-field double ionization of argon dimers*, Phys. Rev. A **82**, 013413, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.82.013413>
- [114] A. Matsuda, E. J. Takahashi and A. Hishikawa *Dalitz plot analysis of Coulomb exploding O_3 in ultrashort intense laser fields*, J. Chem. Phys. **127**, 114318, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.2766718>

- [115] S. Marburger, O. Kugeler, U. Hergenhahn, and T. Möller *Experimental Evidence for Interatomic Coulombic Decay in Ne Clusters*, Phys. Rev. Lett. **90**, 203401, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.84.447>
- [116] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, Teubner Verlag, Wiesbaden (2005).
- [117] D. R. Miller *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, Vol. I (1988).
- [118] N. Moiseyev, R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum *Fingerprints of the nodal structure of autoionizing vibrational wave functions in clusters: Interatomic Coulombic decay in Ne dimer*, J. Chem. Phys. **114**, 7351, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1361070>
- [119] R. Moshhammer, B. Feuerstein, W. Schmitt, A. Dorn, C. D. Schröter, J. Ullrich, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, K. Hoffmann, and W. Sandner *Momentum Distribution of Neⁿ⁺ Ions Created by an Intense Ultrashort Laser Pulse*, Phys. Rev. Lett. **84**, 447, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.84.447>
- [120] R. Moshhammer, Lecture Summerschool, (2006).
- [121] Y. Morishita, X.-J. Liu, N. Saito, T. Lischke, M. Kato, G. Prümper, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, I. H. Suzuki, and K. Ueda *Experimental Evidence of Interatomic Coulombic Decay from the Auger Final States in Argon Dimers*, Phys. Rev. Lett. **96**, 243402, (2006). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.96.243402>
- [122] R. S. Mulliken *Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra II. Charge-Transfer Spectra*, J. Chem. Phys. **7**, 20, (1938). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1750319>
- [123] N. Neumann, *Fragmentationsdynamik von CO₂*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2010).
- [124] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum *Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics*, nature **417**, 917, (2002). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/nature00787>
- [125] Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3*, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [126] T. Nubbemeyer, K. Gorling, A. Saenz, U. Eichmann, and W. Sandner *Strong-Field Tunneling without Ionization*, Phys. Rev. Lett. **101**, 233001, (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.101.233001>
- [127] T. Nubbemeyer, U. Eichmann, and W. Sandner *Excited neutral atomic fragments in the strong-field dissociation of N₂ molecules*, J. Phys. B **42**, 134010, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/42/13/134010>
- [128] T. Osipov, *Experimental study of photo-electron diffraction from two-center molecules by means of the Coltrims technique*, Dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas (2003).
- [129] K. Patkowski, G. Murdachaew, C. M. Fou, and K. Szalewicz *Accurate ab initio potential for argon dimer including highly repulsive region*, Mol. Phys. **103**, 2031, (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1080/00268970500130241>
- [130] T. Pattard, T. Schneider, and J. M. Rost *On the role of shake-off in single-photon double ionization*, J. Phys. B, **36**, L189, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/36/12/101>

- [131] R. Pérez de Tudela, M. Márquez-Mijares, T. González-Lezana, O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, and P. Villarreal, *A path-integral Monte Carlo study of a small cluster: The Ar trimer*, J. Chem. Phys. **132**, 244303, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.3445773>
- [132] Photonis. MCP selection guide, (2006) http://www.photonis.com/industryscience/products/microchannel_plates_detectors/selection_guides
- [133] J. Posthumus *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields*, Cambridge University Press (2001).
- [134] M. Protopapas, C. H. Keitel, and P. L. Knight, *Atomic physics with super-high intensity lasers*, Rep. Prog. Phys. **60**, 389, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0034-4885/60/4/001>
- [135] M. V. Raman Krishna and K. B. Whaley *Wave functions of helium clusters*, J. Chem. Phys. **93**, 6738, (1990). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.458943>
- [136] Roentdek. The CFD8b, CFD4b and CFD1b, <http://www.roentdek.com/manuals/>
- [137] S. W. Rick, D. L. Lynch, and J. D. Doll *A variational Monte Carlo study of argon, neon, and helium clusters*, J. Chem. Phys. **95**, 3506, (1991). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.460853>
- [138] A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, V. L. B. de Jesus, T. Ergler, C. Dimopoulou, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich, *Fragmentation dynamics of molecular hydrogen in strong ultrashort laser pulses*, J. Phys. B **38**, 487, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/38/5/002>
- [139] N. Saito, Y. Morishita, I. H. Suzuki, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, X.-J. Liu, H. Fukuzawa, G. Prümper, and K. Ueda *Evidence of radiative charge transfer in argon dimers*, Chem. Phys. Lett. **441**, 16, (2007). <http://dx.doi.org/DOI:10.1016/j.cplett.2007.04.007>
- [140] R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum *Interatomic Coulombic Decay in van der Waals Clusters and Impact of Nuclear Motion*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4490, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.85.4490>
- [141] R. Santra, J. Zobeley, and L. S. Cederbaum *Electronic decay of valence holes in clusters and condensed matter*, Phys. Rev. B **64**, 245104, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevB.64.245104>
- [142] R. Santra and L. S. Cederbaum *Non-Hermitian electronic theory and applications to clusters*, Phys. Rep. **368**, 1, (2002).
- [143] R. Santra and L. S. Cederbaum *Coulombic Energy Transfer and Triple Ionization in Clusters*, Phys. Rev. Lett. **90**, 153401, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.90.153401>
- [144] R. Santra and L. S. Cederbaum *Erratum: Coulombic Energy Transfer and Triple Ionization in Clusters*[Phys.Rev.Lett.90, 153401 (2003)], Phys. Rev. Lett. **94**, 199901(E), (2005). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.94.199901>
- [145] M. Schmidt, D. Normand, and C. Cornaggia, *Laser-induced trapping of chlorine molecules with pico- and femtosecond pulses*, Phys. Rev. A **50**, 5037, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.50.5037>
- [146] L. Ph. H. Schmidt, Persönlicher Kontakt.

- [147] C. Siedschlag and J. M. Rost, *Enhanced ionization in small rare-gas clusters*, Phys. Rev. A **67**, 013404, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.67.013404>
- [148] SimIon <http://simion.com/>
- [149] W. Schöllkopf and J. P. Toennies *Nondestructive Mass Selection of Small van der Waals Clusters*, Science **266**, 1345, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1126/science.266.5189.1345>
- [150] P. Slavíček, R. Kalus, P. Paška, I. Odvárková, P. Hobza and A. Maliješy *State-of-the-art correlated ab initio potential energy curves for heavy rare gas dimers: Ar₂, Kr₂ and Xe₂*, J. Chem. Phys. **119**, 2102, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1582838>
- [151] F. T. Smith, *Generalized Angular Momentum in Many-Body Collisions*, Phys. Rev. **120**, 1058, (1960). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRev.120.1058>
- [152] F. T. Smith, *A Symmetric Representation for Three-Body Problems. I. Motion in a Plane*, J. Math. Phys. **3**, 735, (1962). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1724275>
- [153] H. Stapelfeldt, H. Sakai, E. Constant, and P. B. Corkum, *Formation and measurement of molecular quantum picostructures*, Phys. Rev. A. **55**, R3319, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.55.R2219>
- [154] A. Staudte, *Subfemtosecond Electron Dynamics of H₂ in Strong Fields*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2005).
- [155] A. Staudte, C. L. Cocke, M. H. Prior, A. Belkacem, C. Ray, H. W. Chong, T. E. Glover, R. W. Schoenlein, and U. Saalmann, *Observation of a nearly isotropic, high-energy Coulomb explosion group in the fragmentation of D₂ by short laser pulses*, Phys. Rev. A. **65**, 020703, (2002). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.65.020703>
- [156] A. Staudte, S. Patchkovskii, D. Pavičić, H. Akagi, O. Smirnova, D. Zeidler, M. Meckel, D. M. Villeneuve, R. Dörner, M. Yu. Ivanov, and P. B. Corkum, *Angular Tunneling Ionization Probability of Fixed-in-Space H₂ Molecules in Intense Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **102**, 033004, (2009). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.102.033004>
- [157] S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, F. Tarantelli, and L. S. Cederbaum, *On the doubly ionized states of Ar₂ and their intra- and interatomic decay to Ar₂³⁺*, J. Chem. Phys. **128**, 014307, (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.2814241>
- [158] S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, F. Tarantelli, and L. S. Cederbaum, *On the interatomic electronic processes following Auger decay in Neon dimer*, J. Chem. Phys. **129**, 074307, (2008). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.2960593>
- [159] S. D. Stoychev, Persönlicher Kontakt.
- [160] Y. Tanaka and K. Yoshino *Absorption Spectrum of the Argon Molecule in the Vacuum-uv Region*, J. Chem. Phys. **53**, 2012, (1970). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1674282>
- [161] Y. Tanaka and K. Yoshino *Absorption Spectra of Ne₂ and HeNe Molecules in the Vacuum-uv Region*, J. Chem. Phys. **57**, 2964, (1972). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1678691>
- [162] F. M. Tao and Y. K. Pan *Ab initio potential energy curves and binding energies of Ar₂ and Mg₂*, Mol. Phys. **81**, 507, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1080/00268979400100331>
- [163] F. M. Tao and Y. K. Pan *An accurate ab initio calculation of the Ne₂ potential*, Chem. Phys. Lett. **194**, 162, (1992). [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0009-2614\(92\)85527-H](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0009-2614(92)85527-H)

- [164] J. Titze, M. S. Schöffler, H. K. Kim, F. Trinter, M. Waitz, J. Voigtsberger, N. Neumann, B. Ulrich, K. Kreidi, R. Wallauer, M. Odenweller, T. Havermeier, S. Schössler, M. Meckel, L. Foucar, T. Jahnke, A. Czasch, L. Ph. H. Schmidt, O. Jakutzki, R. E. Grisenti, H. Schmidt-Böcking, H. J. Lüdde, and R. Dörner *Ionization Dynamics in Fast Collisions with He⁺⁺*, Phys. Rev. Lett. **106**, 033201, (2011). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.106.033201>
- [165] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin *Theory of molecular tunneling ionization*, Phys. Rev. A **66**, 033402, (2002). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.66.033402>
- [166] R. Trebino *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, (2010). <http://www.physics.gatech.edu/frog>
- [167] K. Ueda, X.-J. Liu, G. Prümper, H. Fukuzawa, Y. Morishita, and N. Saito, *Electron-ion coincidence momentum spectroscopy: Its application to Ar dimer interatomic decay*, J. Elec. Spec. Rel. Phen. **155**, 113, (2007).
- [168] B. Ulrich, *Pump-Probe Experimente zur Ionisation von diatomaren Molekülen*, Diplomarbeit, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2004).
- [169] B. Ulrich, A. Vredenburg, M. Malakzadeh, M. Meckel, K. Cole, M. Smolarski, Z. Chang, T. Jahnke, and R. Dörner *Double-ionization of the argon dimer in intense laser fields*, Phys. Rev. A **82**, 013412, (2010). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.82.013412>
- [170] Z. Vager, R. Naaman, and E. P. Kanter, *Coulomb Explosion Imaging of Small Molecules*, Science **244**, 426, (1989). <http://dx.doi.org/DOI:10.11026/science.244.4903.426>
- [171] Véniard, R. Taieb, and A. Maquet, *Atomic clusters submitted to an intense short laser pulse: A density-functional approach*, Phys. Rev. A **65**, 013202, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.65.013202>
- [172] S. Voss, *Orientierungseffekte bei der Doppelionisation von kleinen Molekülen*, Diplomarbeit, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2003).
- [173] B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, and K. C. Kulander *Precision Measurement of Strong Field Double Ionization of Helium*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1227, (1994). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.73.1227>
- [174] T. D. G. Walsh, F. A. Ilkov, and S. L. Chin *The dynamical behaviour of H₂ and D₂ in a strong femtosecond, titanium:sapphire laser field*, J. Phys. B **30**, 2167, (1997). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/30/9/017>
- [175] J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid*, nature **171**, 737, (1953). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/171737a0Article>
- [176] T. Weber, *Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2003).
- [177] Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Vollmer, H. Giessen, and R. Dörner *Recoil-Ion Momentum Distributions for Single and Double Ionization of Helium in Strong Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **84**, 443, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevLett.84.443>
- [178] Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Vollmer, H. Giessen, and R. Dörner *Sequential and nonsequential contributions to double ionization in strong laser fields*, J. Phys. B **33**, L127, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1088/0953-4075/33/4/104>

- [179] Th. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer, and R. Dörner *Correlated electron emission in multiphoton double ionization*, *nature* **405**, 658, (2000). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/35015033>
- [180] Th. Weber, A. Czasch, O. Jagutzki, A. K. Müller, V. Mergel, A. Kheifets, E. Rotenberg, G. Meigs, M. H. Prior, S. Daveau, A. Landers, C. L. Cocke, T. Osipov, R. D ez Mui no, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner *Complete photo-fragmentation of the deuterium molecule*, *nature* **431**, 437, (2004). <http://dx.doi.org/DOI:10.1038/nature02839>
- [181] M. Weckenbrock, *Mehrelektronenprozesse in starken Laserfeldern - Ein kinematisch vollst andiges Experiment*, Dissertation, Institut für Kernphysik, Frankfurt (2004).
- [182] R. C. Whitten and F. T. Smith, *Symmetric Representation for Three-Body Problems. II. Motion in a Space*, *J. Math. Phys.* **9**, 1103, (1968). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1664683>
- [183] Wikipedia. *Die freie Enzyklopädie* (2009) <http://de.wikipedia.org/wiki/Titan:Saphir>
- [184] Wikipedia. *Die freie Enzyklopädie* (2009) [http://de.wikipedia.org/wiki/Cluster\(Physik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Cluster(Physik))
- [185] J. Wu, A. Vredenburg, B. Ulrich, T. Jahnke, L. Schmidt, M. Meckel, S. Voss, H. Sann, and R. Dörner *Field-free alignment of van der Waals force bound argon dimer by femtosecond laser pulses*, *Phys. Rev. Lett.* (submitted)
- [186] J. Wu, Persönlicher Kontakt.
- [187] J. L. Wiza *Microchannel Plate Detectors*, *Nucl. Inst. Meth.* **162**, 587, (1979). [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0029-554X\(79\)907341](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0029-554X(79)907341)
- [188] A. Wuest and F. Merk *Determination of the interaction potential of the ground electronic state of the Ne₂ by high resolution vacuum ultraviolet laser spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* **118**, 8807, (2003). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.1566944>
- [189] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher *Ionization and dissociation of H₂ in intense laser fields at 1.064  m, 532 nm, and 355 nm*, *Phys. Rev. A* **42**, 5500, (1990). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.42.5500>
- [190] J. Zobeley, R. Santra, and L. S. Cederbaum, *Electronic decay in weakly bound heteroclusters: Energy transfer versus electron transfer*, *J. Chem. Phys.* **115**, 5076, (2001). <http://dx.doi.org/DOI:10.1063/1.395555>
- [191] B. A. Zon, *Many-electron tunneling in atoms*, *JEPT* **89**, 219, (1999). <http://dx.doi.org/DOI:10.1134/1.558973>
- [192] T. Zuo, S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk *Harmonic generation by the H₂⁺ molecular ion in intense laser fields*, *Phys. Rev. A* **48**, 3837, (1993). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.48.3837>
- [193] T. Zuo and A. D. Bandrauk *Superdressed H₂⁺ and H₃²⁺ molecular ions in intense, high-frequency laser fields*, *Phys. Rev. A* **51**, R26, (1995). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.51.R26>
- [194] T. Zuo and A. D. Bandrauk *Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers*, *Phys. Rev. A* **52**, R2511, (1995). <http://dx.doi.org/DOI:10.1103/PhysRevA.52.R2511>

Abbildungsverzeichnis

1.1	Geometrische Struktur kleiner Edelgascluster nach [42].	2
2.1	Lennard-Jones Potentialkurven für verschiedene Edelgase Dimere.	7
2.2	Links: Schematische Darstellung eines Franck-Condon-Übergangs aus dem Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand nach [98]. Nach dem Franck-Condon-Prinzip findet der Übergang immer in den Bereichen statt, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am größten ist und lässt sich, aufgrund der gleichbleibenden Kernkonfiguration, durch eine vertikale Linie beschreiben. Rechts: Die Abstandsverteilung des Grundzustands lässt sich aus der kinetischen Energie der gemessenen Fragmente ermitteln. Nach der „Reflection Approximation“ wird das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion quasi an der Potentialkurve gespiegelt.	9
2.3	Morse Potential für ein H_2 Molekül berechnet nach Gl. 2.3 mit den Werten $D_{Diss} = 4.43$ eV, $\omega_e = 7.83 \cdot 10^{14}$ Hz, [67] und $R_0 = 1.4$ a.u. Am Minimum lässt sich das Potential auch gut durch ein Parabel Potential beschreiben.	11
2.4	Links: Potentialkurven des H_2^+ Molekülions für den bindenden und antibindenden Zustand. Rechts: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen für die antisymmetrische Wellenfunktion ψ_- (oben) und die symmetrische Wellenfunktion ψ_+ (unten). Für die Wellenfunktion ψ_- ist die Elektronendichte zwischen den Kernen A und B erniedrigt, so dass sich für ein antibindender Zustand ergibt. Für die Wellenfunktion ψ_+ hingegen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Kernen erhöht, wodurch der Zustand bindend wird.	15
2.5	Links: Energieniveauschema für das H_2 Molekül. Die beiden Elektronen des Molekül können das untere 1σ Orbital besetzen, so dass ihr Zustand bindend wird. Rechts: Im Energieschema eines hypothetischen He_2 Moleküls müssen sowohl der bindende 1σ als auch der antibindende Zustand $1\sigma^*$ mit je zwei Elektronen besetzt werden, so dass der Gesamtzustand antibindend wird.	16

- 2.6 Darstellung der Koppelung atomarer Orbitale zu einem zweiatomigen homonuklearen Molekül nach [67]. Die linke Seite des Korrelationsdiagramms beschreibt die Termbezeichnung für vereinigte Atome, während die rechte Seite die Reihenfolge bei sehr großem Kernabstand beschreibt, die denen getrennter Atome entspricht. Je nach Kernabstand kann sich die Reihenfolge der Orbitale (σ und π) ändern. Der senkrechte Strich markiert den Gleichgewichtsabstand eines H_2 Moleküls und die entsprechende Niveaufolge. Schwerere Moleküle liegen weiter rechts. 18
- 2.7 Potentialkurven des Neon Dimers. Die Nomenklatur der elektronischen Zustände bezieht sich auf zwei separierte Atome. Potentialkurven mit gleicher Elektronenkonfiguration bilden Potentialbänder, die für große internukleare Abstände zusammenlaufen. Entnommen aus [98]. 19
- 2.8 Potentialkurven des Argon-Dimers. Die Nomenklatur der elektronischen Zustände entspricht der zweier getrennter Atome. Entnommen aus [157]. . . 20
- 2.9 Geometrische Struktur von kleinen Edelgasclustern als Funktion der Anzahl der Atome N . Ab $N = 13$ wird die energetisch günstige Ikosaeder Struktur bevorzugt, die zu einem kugelförmigen Aufbau der Cluster mit einer Schalenstruktur führt. Bei den sogenannten „magischen Zahlen“ $N = 13, 55, 147, 309, \dots$ besitzen die Cluster die größte Stabilität, da die jeweiligen Schalen gerade aufgefüllt sind. Nach [42]. 22
- 2.10 Die drei Koordinatensysteme zur Beschreibung der Bewegung dreier Teilchen in Jacobi Koordinaten. Der Vektor \vec{R}_i ($i = 1, 2, 3$) verläuft vom Schwerpunkt zweier Teilchen zum dritten Teilchen wobei hier Teilchen gleicher Massen angenommen wurden. 23
- 2.11 **Links:** Anschauliche Erklärung der hypersphärischen Koordinaten: In Analogie zu den Kugelkoordinaten entspricht ρ dem Radius, χ dem Azimuthal- und θ dem Polarwinkel. Die Formation des Dreiteilchensystems wird ausschließlich durch die beiden Winkel bestimmt, da ρ nur die Größe der Anordnung bestimmt. Der Pol entspricht den äquivalenten Strukturen und der Äquator den linearen und spitzwinkligen Konfigurationen. **Rechts:** Die Formationen der Dreiteilchen auf der Kugeloberfläche entsprechen den Anordnungen in einem Dalitz-Diagramm (siehe Abschnitt 4.4.2). Nach [16]. . . 25
- 2.12 **Oben:** Schematische Darstellung der Energie Level eines Atoms. Bei geringer Intensität ergeben sich die ATI Peaks, wenn zusätzlich zu den n Photonen zur Überwindung der Ionisationsschwelle I_p weitere s Photonen absorbiert werden (links). Durch die Erhöhung der Intensität werden die Energielevel im Atom verschoben, so dass die Ionisationsschwelle um die ponderomotive Energie U_p angehoben wird. Das führt dazu, dass der erste ATI Peak unterdrückt wird und bei weiterem Anstieg der Intensität die ATI Peaks zu kleineren Energien verschoben werden (links). **Unten:** Energiespektren der Elektronen mit ATI Peaks für Xenon bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm für Intensitäten von $I = 2 \cdot 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ (links) und $I = 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (rechts). Es ist deutlich zu erkennen wie der erste ATI Peak unterdrückt wird. Entnommen aus [22] 29

- 2.13 Schematische Darstellung der Multiphoton Ionisation (MPI) (**links**) und der Above Threshold Ionisation (ATI) (**rechts**) eines Argon Atoms. 31
- 2.14 **Links:** Schematische Darstellung der Tunnelionisation (TI) (**links**) und der Over Barrier Ionisation (OBI) (**rechts**) eines Argon Atoms. 33
- 2.15 Darstellung des Keldysh-Parameters in Abhängigkeit der Intensität I für Argon (blau) und Neon (grün) bei einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm. Die roten Punkte markieren den Keldysh-Parameter bei der gewählten Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ für Argon und $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ für Neon. 34
- 2.16 Doppelionisation von Neon durch 800 nm, 25 fs Laserpulse. **Links:** Ionenrate der Einfach- und Doppelionisation als Funktion der Intensität aus [105]. Die durchgezogene Linie wurde mit einem Modell berechnet, das die Elektronen unabhängig voneinander betrachtet. Dieses Modell weicht an der Stelle der „Knie“ Struktur (2) um mehrere Größenordnungen von den gemessenen Werten ab. **Rechts:** Ionenimpulsverteilung zu den im linken Graph markierten Intensitäten. Auf der horizontalen Achse ist die Impulskomponente parallel zum elektrischen Feld aufgetragen und auf der vertikalen Achse die Impulskomponente senkrecht zum Feld dargestellt. Entnommen aus [119]. 35
- 2.17 Modell möglicher Elektronentrajektorien im Laserfeld nach Gleichung 2.64 mit den experimentellen Parametern von $2.5 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und $\lambda = 800$ nm. Wird ein Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ ionisiert, so bestimmt die Phase des Laserfelds $\varphi = \omega t_0$ zum Zeitpunkt der Ionisation die zeitabhängige eindimensionale Entfernung vom Startpunkt $R = 0$. Während das Elektron für $t_0 = 0$ beliebig oft zum Mutterion zurückkehren kann (durch den Schnittpunkt mit der blauen Fläche verdeutlicht), bewegen sich Elektronen mit größeren Phasen schnell vom Ion weg ohne jemals zurückzukommen. Die Farbskala beschreibt die kinetische Energie der Elektronen in eV. 37
- 2.18 Kinetische Energie eines Elektrons zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr zum Ion in Abhängigkeit von seiner Startphase $\varphi_0 = \omega t_0$. Die maximale Recollision Energie von $3.17 U_p$ erreicht ein Elektron bei einer Phase von etwa $\varphi_0 = 17^\circ$ 38
- 2.19 Schematische Darstellung des Recollision Prozess in Abhängigkeit des Laserfeldes. Wenn das erste Elektron nahe des Feldmaximums (schwarze Linie) tunnelionisiert (grauer Bereich), so kehrt es nach Gl. 2.64 nahe des Nulldurchgangs zurück (grauer Bereich). Die Impulskomponente p_{\parallel} (blaue Linie) ist zu dieser Phase maximal, so dass die Impulsverteilung der Ionen (rechts) eine deutliche Doppelpeakstruktur aufweist. 39
- 2.20 Recoil Impulsverteilung p_{\parallel} für He^{2+} , Ne^{2+} und Ar^{2+} im Intensitätsbereich der nicht-sequentiellen Doppelionisation aus [120]. Dabei wurde die Intensität so gewählt, dass $E_{\text{Recoll}}^{\text{max}}/I_p = 2.6$ gilt. Die Impulsverteilungen der Helium und Argon Ionen zeigen keine so ausgeprägten Doppelmaxima, da das Minimum bei diesen Atomen vermehrt durch den Prozess der angeregten Tunnelionisation (RESI) „aufgefüllt“ wird. 41

- 2.21 Impuls Korrelationspektren der beiden emittierten Elektronen. Auf der x-Achse der Spektren ist die Impulskomponente des ersten Elektrons p_{\parallel}^1 entlang der Laserpolarisation dargestellt. Die y-Achse zeigt dieselbe Impulskomponente für das zweite Elektron p_{\parallel}^2 . **Links oben:** Kinematisch erlaubte Bereiche der korrelierten Elektronenimpulse im Falle eines Recollision ($e,2e$) Prozesses nach [54]. **Rechts oben:** Kinematisch erlaubte Bereiche für eine Recollisionsanregung mit anschließender Tunnelionisation (RESI) nach [54]. **Links unten:** Die gleiche Darstellung wie links oben, wobei die klassisch erlaubten Bereiche für verschiedene Rückkehr-Energien des ersten Elektrons am Beispiel des Argons berechnet wurden aus [181]. Die Projektion der Korrelationsereignisse auf die Hauptdiagonale p_{\parallel}^+ ergibt die bekannte Doppelpeakstruktur. **Rechts unten:** Experimentelle Ergebnisse für die Doppelionisation von Argon bei einer Intensität von $3.8 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ aus [179]. Die Daten zeigen eine Superposition der erlaubten Bereiche des Recollision Prozess und des „Anregungs-Tunnelmodell“ (RESI). 42
- 2.22 Modell der Charge Resonance Enhanced Ionisation. Dargestellt ist das eindimensionale Potential von H_2^+ mit den beiden niederenergetischsten Levels $1\sigma_+$ und $1\sigma_-$, das von einem konstanten Feld mit Peakintensität 10^{14}Wcm^{-2} überlagert wird. Bei einem internuklearen Abstand von etwa 10 a.u. befindet sich das Elektron mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit im energetisch höheren Energielevel $1\sigma_+$, von wo es vermehrt ionisiert, da es nur die schmale innere Potentialbarriere überwinden muss. Zu niedrigeren Kernabständen bei 6 a.u. liegt die innere Potentialbarriere sogar unterhalb des Energieniveaus $1\sigma_+$, das allerdings weniger wahrscheinlich populierte wird. Zu noch kleineren internuklearen Abstände nähert sich die Ionisationswahrscheinlichkeit der des H-Atoms an. 44
- 2.23 Darstellung eines zweidimensionalen Modells zweier Coulomb Potentiale im elektrischen Feld. **Links:** Ist die Molekülachse entlang der Polarisation ausgerichtet, wird dem zweiten Elektron das Verlassen des oberen Potentials erleichtert und es kommt zur Charge-Resonance-Enhanced Ionisation. **Rechts:** Steht die internukleare Achse senkrecht zur Polarisation, so senkt das zweite Potential die innere Barriere, aber die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des gemeinsamen Potentials wird nicht erhöht. 46
- 2.24 Schematische Darstellung der beiden ICD-Prozesse nach [79]. Nach der 2s Photoionisation des Neon-Dimers kann die überschüssige Energie entweder durch Austausch eines virtuellen Photons auf das Nachbaratom übertragen werden (links) oder es findet ein Elektronenaustausch zwischen den benachbarten Atomen statt (rechts). Im Falle des IC-Zerfalls durch Elektronenaustausch ist ein Überlapp der Orbitale erforderlich, so dass dieser Prozess bevorzugt bei kleineren internuklearen Abständen stattfindet. . . . 49

- 3.1 Illustration der Modenkopplung. **Links:** Durch die Überlagerung von $N = 11$ phasengekoppelten Resonatormoden entsteht ein kurzer im Resonator umlaufender Puls. **Mitte:** Durch das Koppeln mehrere Moden ($N = 41$) wird der Puls noch schmaler. Da aber alle Teilwellen gleiche Amplituden haben, wie die Balkensätze andeuten, besitzt der Puls viele Nebenmaxima. **Rechts:** Werden die Amplituden der Moden um die Trägerfrequenz gaußförmig moduliert, konzentriert sich die Laserleistung in den Maxima, wobei die Intensität etwas geringer wird (aufgrund der Normierung nicht erkennbar). Dies beschreibt sehr gut die realen Verhältnissen eines Laserresonators. Nach [88, 116]. 55
- 3.2 **Oben:** Schematische Darstellung der Selbst Amplituden Modulation nach [88]. Durchläuft ein Laserpuls ein nicht-lineares optisches Medium, so erfährt er eine Selbst Fokussierung, die daraus resultiert, dass Bereiche höherer Intensität stärker gebrochen werden, als Randbereiche. Dieser Effekt führt dazu, dass sich die Amplituden der Moden im Resonator selbständig modulieren. **Unten:** Durch den Kerr-Effekt wird auch die zeitliche Struktur des Laserpulses verändert. Dabei führt die Selbst Phasen Modulation dazu, dass an der Vorder- bzw. Rückflanke des Pulses tiefere bzw. höhere Frequenzen neu erzeugt werden. Die Einhüllende des Pulses wird durch die GVD verbreitert. 56
- 3.3 Schematischer Aufbau des verwendeten Oszillators. Der in der Kavität befindliche Titan Saphir Kristall wird von einem Nd:YVO₄-Dauerstrichlaser gepumpt. Das Prismenpaar kompensiert die positive Dispersion der optischen Komponenten. 57
- 3.4 Prinzip der Verstärkung gechirpter Pulse mit der Angabe der erreichbaren Parameter des verwendeten Lasersystems. 58
- 3.5 Aufbau des verwendeten Lasersystems zur Verstärkung gechirpter der Pulse. Die optischen Komponenten des Strechers, Multipass-Verstärkers und Kompressors sind farbig unterlegt. 59
- 3.6 **Links:** Anordnung des Gas- und Laserstrahls im Spektrometer. Nach dem Durchqueren der Kammer wird der Laserstrahl von einem Parabolspiegel auf den Gasjet zurückfokussiert. Die Größe des Fokus wird nach Gl. 3.7 von der Brennweite f und dem Radius des unfokussierten Laserstrahls bestimmt. **Rechts:** Schematische Darstellung der Fokussierung eines gaußförmigen Strahls mit den die Fokuseigenschaften bestimmenden Parametern. 60
- 3.7 Die nach Gleichung 3.9 berechnete Intensitätsverteilung im Laserfokus mit den experimentellen Parametern: Pulsdauer $\tau = 35$ fs, Pulsenergie $E_0 = 10 \mu\text{J}$, mittlere Wellenlänge $\lambda = 800$ nm, Brennweite $f = 75$ mm, Strahlradius $\omega = 4.5$ mm und Rayleigh Länge $z_R = 71 \mu\text{m}$. Die Linien beschreiben die Iso-Intensitäten mit dem entsprechend angegebenen Bruchteil der Maximalintensität $I_{max} = 5 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. 61

- 3.8 Verhältnis der $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ Ionenraten als Funktion der Intensität entnommen aus [178]. Die schwarze Linie zeigt das berechnete Verhältnis, die schwarzen Punkte zeigen die experimentell ermittelten Werte für unterschiedliche Pulslängen. Die roten Kreise sind die bei diesem Experiment gemessenen Ionenraten mit Angabe der entsprechenden Leistung in mW. Die durchgezogene Linie markiert den Bereich, in dem gemessen wurde und liegt bei etwa $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ 63
- 3.9 **Links:** Elektrisches Feld eines zirkular polarisierten Laserpulses (rot) mit seinen entsprechenden Projektionen (blau). **Rechts:** In zirkular polarisiertem Licht erhalten Elektronen einen Drift Impuls in der Ebene der Polarisation, der unabhängig von der Phase ist. Aus diesem Impuls lässt sich die Peakintensität des Feldes bestimmen. Der Radius von etwa $p = 1.2$ a.u. ergibt eine Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm. Da bei dieser Messung die Sättigungsintensität jedoch bereits erreicht war liegt die Maximalintensität höher. 64
- 3.10 **Links:** Ionenflugzeit für H^+ für zwei verschiedene Intensitäten entnommen aus [3]. Aus dem reaktiven Verhältnis der Dissoziations- und Ionisationsereignisse lässt sich die Intensität bestimmen. **Rechts:** Flugzeit des H^+ Restgases bei dem durchgeführten Experiment. Demnach liegt die Intensität zwischen $4.2 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und $5.9 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$, was etwas höher ist als die in Abb. 3.8 ermittelte. 65
- 3.11 Autokorrelationsspektrum eines etwa 30 fs langen Pulses aufgenommen durch die Messung der Ionisationsraten von einfachionisiertem Argon mit einer COLTRIMS Apparatur. Unter der Annahme, dass die Einhüllende des Laserpulses gaußförmig ist, lässt sich die Pulslänge aus der FWHM zu 30 fs bestimmen. 66
- 3.12 **Links:** Die mit dem GRENOUILLE-System gemessene FROG-Spur. Die isotrope Form lässt erkennen, dass der Puls keinen linearen Chirp aufweist. **Mitte:** Die aus der FROG-Spur ermittelte normierte Intensität (schwarze Kurve) und die Phase (rote Kurve) des Pulses. Die Pulslänge ergibt sich aus der FWHM zu etwa 33 fs. **Rechts:** Die Wellenlängen des Pulses, der eine Bandbreite von etwa 27 nm besitzt. 68
- 3.13 **Oben:** Schematische Darstellung des SHG FROG nach [166]. **Unten:** Aufbau des GRENOUILLE, bei dem einige optische Komponenten des FROG durch einfacher bedienbare Bestandteile ersetzt wurden. Das Fresnel Biprisma ersetzt Strahlteiler, Verstelleinheit und Spiegel. Anstelle des dünnen, wird ein dicker BBO Kristall verwendet, der das Spektrometer ersetzt [166]. 69
- 3.14 Skizze des zweistufigen Jetsystems mit Angaben der Drücke. In der Expansionskammer befindet sich die Düse durch die das Gas in Vakuum expandiert, wo es durch den Skimmer in die 1. Jetstufe geleitet wird. Der so erzeugte Gasjet durchquert noch eine weitere Stufe, bevor er in die Hauptkammer gelangt. Durch bewegliche Schlitze kann der Durchmesser des Gasjets weiter minimiert werden. 71

- 3.15 **Links:** Anordnung von Düse, Skimmer und Expansionszone. **Rechts:** Schematische Darstellung der Expansionszone, die sich bildet wenn Gas mit einigen bar in Vakuum expandiert. Innerhalb der Zone of Silence beträgt die Temperatur des Gases nur wenige Kelvin. Entnommen aus [117]. 72
- 3.16 Bestimmung der Temperatur des Gasjets entlang der Ausbreitungsrichtung für einen Neon Jet bei einem Vordruck von $p_0 = 8.2$ bar, einem Düsendurchmesser $d = 30 \mu\text{m}$ und einer Temperatur der Düse von $T_0 = 163$ K. **Links:** Projektion des Detektorbildes auf die y-Achse für H_2O^+ (oben) und Ne^+ (unten). **Rechts:** Die Geschwindigkeitsverteilung des Ne^+ Monomers, die sich aus dem Abstand der Ortsverteilungen Δy und der Flugzeit des Ne^+ ergibt. Ein Gauß Fit ermöglicht es die Temperatur T zu ermitteln. 73
- 3.17 Aufbau des Spektrometers mit dem verwendeten Koordinatensystem. Auf der Ionenseite, die nur 53 mm von der Wechselwirkungszone entfernt ist, befindet sich ein quadratischer Detektor, während auf der 402 mm entfernten Elektronenseite eine Hexanode verwendet wurde. Die Elektronenseite ist verkürzt dargestellt. 76
- 3.18 Simulation der Flugbahnen der geladenen Teilchen im elektrischen und magnetischen Feld mit dem Programm SimIon. Aufgrund ihrer großen Masse hat das Magnetfeld keinen Einfluß auf die Flugbahn der Ionen (rote Linien), während die Elektronen (blaue Line) auf Gyrationenbahnen gezwungen werden. Die einzelnen Trajektorien entsprechen unterschiedlichen Aufbruchswinkeln. Das rechte Bild zeigt die Auftreffpunkte auf dem Elektronendetektor. Die Simulation verdeutlicht, dass bei den im Experiment beobachteten Ionen- und Elektronenenergien noch alle Teilchen nachgewiesen werden können. 78
- 3.19 Darstellung eines Microchannel Plates (MCP) teilweise entnommen aus [132]. **Links:** Vergrößerung der Mikroskopischen Kanäle. **Rechts:** Durch das Übereinanderlegen zweier Platten in der Chevron Anordnung werden die Elektronen besonders effektiv verstärkt. 79
- 3.20 Verwendete Delay-Line Detektoren. **Links:** Der Ionendetektor bestehend aus einer Quadranode mit $\varnothing = 120$ mm großen MCPs. **Rechts:** Für eine verbesserte Nachweiseffizienz bei Multi-Hit Experimenten wurde für die Elektronenseite eine dreilagige Hexanode mit $\varnothing = 120$ mm großen MCPs verwendet. 80
- 3.21 Schematische Darstellung der Signalverarbeitung. 81
- 4.1 Das zur Datenanalyse verwendete Spektrometer: Die x-Achse zeigt entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, die y-Achse entlang des Gasjets und die z-Achse entlang der Flugzeit. 84
- 4.2 **Links:** Im sogenannten „Wiggle“-Spektrum wird die Flugzeit der Elektronen gegen den Auftreffradius auf dem Detektor aufgetragen. **Rechts:** Alternativ kann die Flugzeit auch gegen nur eine Ortskomponente aufgetragen werden, wie hier im sogenannten „x-Fish“-Spektrum. Aus den Knotenpunkten der Spektren lässt sich das Magnetfeld, sowie der Flugzeitnullpunkt bestimmen. 90

- 4.3 Flugzeitspektrum für Argon in linear polarisiertem Licht bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und einer Pulsdauer von 30 fs. Neben dem dominierenden Argon Monomer Peak ist auch ein deutliches Maximum einfachionisierter Dimere zu erkennen. Die breiten Verteilungen stammen vom Restgas in der Kammer. 91
- 4.4 Regressionsgerade zur Bestimmung des Flugzeitnullpunkts. Wird die Flugzeit der Ionen gegen die Wurzel ihres Masse-Ladungsverhältnisses dargestellt, so kann der Nullpunkt t_0 aus der Extrapolarisation bestimmt werden. Dabei entspricht der Wert, um den t_0 korrigiert werden muss, genau dem y-Achsenabschnitt. 92
- 4.5 Darstellung der KER-Verteilung der Ionen gegen die Emissionswinkel Θ und ϕ im Laborsystem. Wenn der Reaktionsort durch die Bestimmung der Nullpunkte x_0 und y_0 richtig auf den Mittelpunkt des Detektors geschoben wurde, ist die kinetische Energie unabhängig vom Emissionswinkel immer gleich, wie (a) und (b) zeigen. Ein falscher Nullpunkt x_0 und y_0 führt wie in (c) und (d) dargestellt, zu einer Wellenstruktur, da nun der KER abhängig vom Emissionswinkel wird. 93
- 4.6 Zur Bestimmung des absoluten KER wurde der im Restgas vorhandene Stickstoff verwendet. Durch den Vergleich der KER Verteilung der fragmentierten N_2 Moleküle (rote Kurve) mit den Daten eines hochauflösenden Elektronenstoßexperimentes von Lundqvist *et al.* [111] (schwarze Kurve) konnte ein entsprechender Kalibrationsfaktor ermittelt werden. 94
- 4.7 Darstellung des Betrags der Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Teilchen gegen ihre Gesamtenergie $\text{KER} = E_1 + E_2$ für den Aufbruch eines H_2O -Ar Dimers. Koinzidente Ar^+ und H_2O^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls nahe Null, wobei die Breite der Verteilung den Schwerpunktsimpuls des Dimers aufgrund der internen Temperatur widerspiegelt. 96
- 4.8 **Links oben:** PIPICO Spektrum für den Zweiteilchen Aufbruch der Argon Messung bei einer Intensität von etwa $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Aufgetragen ist die Flugzeit des ersten Ions gegen die des zweiten Ions. Es sind deutlich die Linien der Dimeraufbrüche $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ und $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$, sowie des Trimeraufbruchs $\text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^+$ zu erkennen. Da die Zuleitung von der Gasflasche zur Düse nicht vollkommen dicht war, konnten sich auch einige Wasserdimere $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{Ar}^+$ und $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^+$ bilden. **Rechts oben:** Wird eine Bedingung auf den vektoriellen Summenimpuls der Zerfälle gesetzt, so können die „falschen“ Koinzidenzen aussortiert werden. **Mitte:** Die auffälligen halbkreisförmigen Strukturen resultieren aus der Dissoziation größerer Cluster (a) sowie der Trimer (b) und Tetramer(c) Ionisation. **Unten:** Das Spektrum der Impulserhaltung zweier Ionen ermöglicht es diese Strukturen im PIPICO zu separieren. Hier sind neben den Merkmalen des Argon-Dimer Aufbruchs (d) auch die Trimer und Tetramer Strukturen (a, b, c) sichtbar. Der Bereich bei (e) erweist sich als „falsche“ Koinzidenz. 97

- 4.9 **Links:** PIPICO Spektrum für den Dreiteilchen Aufbruchs. Aufgetragen ist die Summe der Flugzeiten des ersten und zweiten Ions gegen die des dritten Ions. Die zu erkennenden Linien (a) und (b) stammen von Dimer Aufbrüchen. Die dominierende Linie setzt sich zusammen aus der Dimer Fragmentation $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ und dem Trimer Aufbruch $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$. Auch der Tetramer Zerfall $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+ + \text{Ar}_2^{2+}$ ist zu erkennen. **Rechts:** Das gleiche Spektrum mit der Forderung der Impulserhaltung auf die Zerfallskanäle. 98
- 4.10 **Links:** Darstellung der in einem Dalitz-Diagramm beschriebenen Zerfallskonfigurationen nach [60]. Für den Fall ununterscheidbarer Teilchen weist der Dalitz-Plot eine sechsfache Symmetrie auf. **Rechts:** Schematische Darstellung eines Dalitz-Diagramms nach [39]: In einem gleichseitigen Dreieck ABC mit Seitenlänge $2E/\sqrt{3}$ werden die kinetischen Energien ϵ_1 , ϵ_2 und ϵ_3 der Fragmente als Höhe über den Seiten aufgetragen. Auf diese Weise lässt sich jedem Punkt P innerhalb des Dreiecks eine Teilchenkonfiguration zuordnen. Die Energieerhaltung beschränkt die Ereignisse auf das Dreieck und die zusätzliche Impulserhaltung limitiert den Dalitz-Plot auf eine Kreisfläche mit Radius $1/3$ 100
- 4.11 **Links:** Darstellungsform eines Newton-Diagramms. Die Impulsvektoren werden so gedreht, dass Teilchen A immer entlang der positiven x-Achse zeigt. Der Impulsvektor von Teilchen B liegt dann in der oberen Halbebene, während Teilchen C ist in der unteren Hälfte dargestellt ist. **Rechts:** Aufbruchsdynamik im Newton-Diagramm für einen zwei-stufigen Prozess nach [76]. Zunächst zerbricht das Moleküls/Trimers ABC in die zwei Fragmente A und BC. Die Teilchen entfernen sich nun mit einer Geschwindigkeit v_A und v_{BC} soweit voneinander, dass ihre Coulomb Kraft vernachlässigbar gering wird. Bricht nun Fragment BC um den Schwerpunkt CM_{BC} auseinander, so lassen sich ihre Geschwindigkeitsvektoren im Schwerpunktsystem des Moleküls ABC wie in (a) darstellen. Für mehrere Ereignisse im dreidimensionalen Raum ergibt sich dann im Newton-Plot eine isotrope Verteilung um den Schwerpunkt CM_{BC} (b). 101
- 4.12 Darstellungsform eines Vierteilchen Aufbruchs mit einem Newton-Diagramm. 102
- 4.13 Berechnetes Auflösungsvermögen der Elektronen bei Energien von 0–20 eV (links) und der Argon Ionen bei Energien von 0–8 eV (rechts) in Abhängigkeit des Emissionswinkels θ , wobei $\theta = 0^\circ$ bzw. 180° einer Emission der Teilchen in Flugzeitrichtung entspricht. Die Farbskala definiert die Auflösung ΔE in eV. 103

- 5.1 **Links:** Ionen Impulsverteilung parallel zur Polarisation p_{\parallel} für das Ar^{2+} (oben) und Ne^{2+} (unten) Monomer in linear polarisiertem Laserlicht. Die Doppelpeakstruktur weist darauf hin, dass die Intensität im Bereich der nicht-sequentiellen Doppelionisation liegt. **Rechts:** Impuls Korrelationspektrum der beiden emittierten Elektronen der Argon Monomer Doppelionisation. Auf der x-Achse der Spektren ist die Impulskomponente des ersten Elektrons p_{\parallel}^1 entlang der Laserpolarisation dargestellt. Die y-Achse zeigt dieselbe Impulskomponente für das zweite, berechnete Elektron p_{\parallel}^2 . Das Spektrum zeigt, dass die Elektronenimpulse durch das Laserfeld denselben Driftimpuls erhalten (gleiche Vorzeichen der Impulskomponente). . . . 106
- 5.2 Darstellung des Betrags der Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Ar^+ Ionen gegen ihre Gesamtenergie $\text{KER} = E_1 + E_2$ für lineare Polarisation (links) und zirkulare Polarisation (rechts). Koinzidente Ar^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls nahe Null und liegen daher innerhalb eines schmalen Streifens < 10 a.u. 107
- 5.3 KER Verteilung des $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Aufbruchskanals für linear polarisiertes Licht (schwarze Linie) bei einer Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und für zirkular polarisiertes Licht (rote Linie), wobei hier die Intensität verdoppelt wurde, um die gleiche maximale Feldstärke zu erhalten wie bei linearer Polarisation. Bei linearer Polarisation sind drei deutlich ausgeprägte Maxima bei 3.82 eV, 5.39 eV und 7.37 eV erkennbar, während in zirkularer Polarisation der energetisch höchste KER-Peak verschwindet. 108
- 5.4 Winkelverteilung $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ar^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor für die entsprechenden KER-Peaks (a-c) aus Abb. 5.3. Alle Kanäle weisen eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Polarisationsrichtung (siehe Pfeile) auf. Vor der Ionisation hingegen ist die Winkelverteilung der Dimer Achse isotrop verteilt. 109
- 5.5 Eindimensionale Darstellung der Elektronen Trajektorie im Laserfeld bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm. Wird eine Elektron zum Zeitpunkt $t = 0$ nahe des Feldmaximums (rote Kurve) ionisiert, so erreicht das Elektron in Abhängigkeit der Startphase $\varphi = \omega t_0$ schon nach etwa 0.32 fs das benachbarte neutrale Argon Atom. Dabei kann die Energie des Elektrons je nach Startphase das Ionisationspotential I_p des Argon Atoms knapp übersteigen. Für einen Recollision Prozess am Mutterion ist hingegen ein deutlich längerer Zeitraum zwischen $T/2$ bis T nötig, wodurch es bei günstiger Startphase sehr viel Energie im Feld aufnehmen kann. 110
- 5.6 Schwarze Linie: Impulsverteilung des Ar^{2+} Monomers entlang der Polarisationsrichtung des Lasers (z-Achse) mit der für die nicht-sequentielle Ionisation typischen Doppelpeakstruktur, wie sie bereits in Abbildung 2.20 gezeigt wurde. Grüne Linie: Summenimpuls der koinzidenten Ar^+ Ionen des Dimers für KER Peak a projiziert auf die Polarisationsachse. Die schmale Verteilung mit einem Maximum bei Null, weist auf einen sequentiellen Ionisationsprozess hin. 111

- 5.7 **Links:** Winkelverteilung der Elektronen um die horizontal festgehaltene molekulare Achse bei zirkularer Polarisierung. Die senkrecht zur Dimer Achse erhöhte Winkelverteilung zeigt, dass die Elektronen bevorzugt ionisiert werden, wenn das rotierende elektrische Feld parallel zur molekularen Achse ausgerichtet ist. **Mitte:** Da bei der Verteilung nur der anisotrope Beitrag der im „zweiten“ Ionisationsschritt tunnelionisierten Elektron von Interesse ist, wurde der isotrope Beitrag der „ersten“ Elektronen von der Winkelverteilung subtrahiert. **Rechts:** Isotroper und anisotroper Beitrag vom „ersten“ bzw. „zweiten“ tunnelionisierten Elektron. 112
- 5.8 Projektion des Elektronenimpulses auf die Polarisierungsebene yz , für alle Elektronen, die mit den Ionen des KER Peaks b korreliert sind. Die donutförmige Struktur resultiert aus dem rotierenden Laserfeld und ist ein klares Zeichen dafür, dass alle Elektronen im Feld ionisiert werden. 114
- 5.9 Schematische Darstellung des Ionisationsprozesses von KER Peak b nach [113]. Die vertikalen Pfeile beschreiben die sequentielle Doppelionisation des Ar_2 und den anschließenden laserinduzierten Charge Transfer (CT), der nahe am Gleichgewichtsabstand R_{eq} des Ar_2 erfolgt. Entlang der Potentialkurve des einseitig doppelionisierten Argon-Dimers kommt es dann solange zur Kontraktion bis die elektronischen Orbitale überlappen und ein RCT erfolgen kann. 116
- 5.10 Modell des eindimensionalen Potentials des Ar_2^{2+} Dimers entlang der internuklearen Achse (schwarze Linie) und mit Überlagerung des Laserfelds (gestrichelte Linie) bei einer Intensität von etwa $3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Die horizontalen Linien zeigen die Energie Eigenwerte der $\text{Ar}^+(3p^{-1})\text{-Ar}^+(3p^{-1})$ und $\text{Ar}^{2+}(3p^{-2})\text{-Ar}$ Zustände, sowie ihre zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen. Im Grundzustand bleibt das Elektron auf der Seite des Ar^{2+} Ions lokalisiert, während der erste angeregte Zustand, einen Ladungstransfer ermöglicht, wobei das Elektron hauptsächlich am Ar^+ lokalisiert ist. Entnommen aus [113]. 117
- 5.11 Impulskorrelation der beiden emittierten Elektronen in zirkular polarisiertem Licht. Auf der horizontalen Achse ist die Impulskomponente des ersten Elektrons entlang der Flugzeit Richtung p_z^1 dargestellt und auf der vertikalen Achse die entsprechende Verteilung für das zweite Elektron p_z^2 . Elektronen, die zum gleichen Zeitpunkt ins Laserfeld emittiert werden, erhalten denselben Driftimpuls, so dass ihre Impulskomponenten gleiche Vorzeichen besitzen müssen. Eine solche Korrelation der Elektronen ist in diesem Spektrum nicht zu erkennen. 118
- 5.12 KER Verteilungen für den $\text{Ar}^{2+} + \text{Ar}^+$ Zerfallskanal (schwarze Linie) und den hochenergetischen Teil der $\text{Ar}^+ + \text{Ar}^+$ Fragmentation (rote Linie). Die kinetische Energie, die bei der Coulomb Explosion des Ar_2^{2+} für den KER Peak c aus Abb. 5.3 frei wird, ist nur minimal geringer als bei einer Dreifachionisation des Ar_2 . Das ist ein Hinweis darauf, dass sich das Dimer bei seiner Ionisation in einem hoch angeregten Rydberg Zustand befindet. 120

- 5.13 Abhängigkeit der Ionenrate des Ionisationskanals c von der Verzögerung zwischen Pump- und Probe Puls [186]. Der Pump Puls regt das Argon-Dimer in den $\text{Ar}^{+*}\text{-Ar}^+$ Zustand an bevor der Probe Puls dieses System zur Fragmentation bringt. Bei kleinen Verzögerungszeiten, d.h. kleinen internuklearen Abständen der Kerne, ist die Wahrscheinlichkeit, dass das im Rydberg Zustand angeregte Elektron ionisiert wird und das Dimer als $\text{Ar}^{2+}\text{-Ar}^+$ fragmentiert, sehr groß, so dass sich die Ionenrate des $\text{Ar}^+\text{-Ar}^+$ Aufbruchskanals minimiert. Bei größeren Kernabständen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das im Rydbergzustand angeregte Elektron an einem der beiden Argon Ionen lokalisiert wird und durch den Probe Puls nicht mehr so leicht zu ionisieren ist. Der Pfeil zeigt den internuklearen Abstand bei einer Verzögerungszeit von 1.9 ps an. Die blaue Kurve stellt das Autokorrelationssignal der Pulse dar. 121
- 5.14 KER Verteilungen der höheren Argon-Dimer Aufbrüche von Ar^{2+} bis Ar^{7+} von Wu *et al.* [186]. Alle höheren Aufbrüche $\text{Ar}(x,y)$ besitzen neben dem Hauptkanal der sequentiellen Ionisation auch einen KER Peak, der aus einer „Frustrated-Triple-Tunnel-Ionization“ resultiert. Dabei entspricht der KER eines solchen Aufbruchs in etwa der Energie des $\text{Ar}(x,y+1)$ bzw. $\text{Ar}(x+1,y)$ Kanals. 122
- 5.15 **Links:** Darstellung des Betrags des Schwerpunktsimpulses $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ zweier Ne^+ Ionen gegen ihren $\text{KER} = E_1 + E_2$ für lineare Polarisierung. Die koinzidenten Ne^+ Ionen besitzen einen Summenimpuls < 12 a.u. und sind mit a gekennzeichnet. Die Ereignisse bei b stammen von den isotopischen Dimeren $^{20}\text{Ne}\text{-}^{22}\text{Ne}$ und $^{22}\text{Ne}\text{-}^{22}\text{Ne}$. **Rechts:** Das gleiche Spektrum mit der Bedingung, dass nur noch solche Ereignisse geplottet werden, die entlang der PIPICO Linie des $^{20}\text{Ne}\text{-}^{20}\text{Ne}$ Aufbruchs liegen. Obwohl das Spektrum immer noch eine große Anzahl falscher Koinzidenzen aufweist, zeigen sich nun Strukturen, die vorher kaum sichtbar waren, wie eine Anhäufung von Ereignissen bei etwa 7.3 eV. Diese könnten zu einem weiteren Ionisationskanal gehören. 123
- 5.16 Eindimensionale KER Verteilung des $\text{Ne}^+ + \text{Ne}^+$ Aufbruchs für linear polarisiertes Licht bei einer Intensität von $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$. Das dominierende Maximum a liegt bei einer Energie von 4.47 eV, während ein zweites kleines Maximum c bei einer Energie von etwa 7.3 eV zu erkennen ist. 124
- 5.17 Polar Plot der Winkelverteilung $\cos(\theta_{r,\epsilon})$ zwischen der Emissionsrichtung der Ne^+ -Ionen und dem Polarisationsvektor für den entsprechenden KER Peak a. Wie bei der Fragmentation des Argon-Dimers, so ist auch beim Neon-Dimer die Ionisationswahrscheinlichkeit stark erhöht, wenn die molekulare Achse parallel zur Polarisierung ausgerichtet ist (siehe Pfeil). Beim Ne_2 ist dieser Effekt sogar noch stärker ausgeprägt, als beim Ar_2 124

- 5.18 KER Verteilungen für die Ionen des Argon-Dimers (a), Trimers (b) und Tetramers (c) bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und für die Ionen des Neon-Dimers (d), Trimers (e) und Tetramers (f) bei einer Intensität von $2.4 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Die rote Linie in der Verteilung des Argon- (a) und Neon- (d) Dimers zeigt die quantenmechanische Berechnung des KERs nach Gl. 5.5. Die obere grüne Achse stellt den berechneten internuklearen Abstand dar, der sich für eine gleichseitige Clusterformation aus der klassischen „Reflection Approximation“ ergibt. 126
- 5.19 Überlapp der gebundenen Grundzustandswellenfunktion $\psi_i(\mathbf{R})$ des Dimers mit der Kontinuumswellenfunktion $\psi_f^{KER}(\mathbf{R})$. Die grüne Linie zeigt das $1/R$ Potential. 127
- 5.20 Darstellung des Betrags der Impulssumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2 + \vec{p}_3|$ aller drei Ar^+ Ionen gegen ihre Gesamtenergie für lineares Licht bei einer Intensität von $3.3 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. Die Ereignisse im Bereich a resultieren aus der unmittelbaren Coulomb Explosion nach der Einfachionisation aller drei Atome. Die Ereignisse im Bereich b stammen mit großer Wahrscheinlichkeit von einem ähnlichen Prozess, wie er bei der Ionisation des Argon-Dimers in Peak b beobachtet wird. Die mit d gekennzeichneten Ereignisse entstehen durch den Aufbruch von Tetrameren, bei dem eines der Atome neutral bleibt, während das Gebiet bei c von Tetrameren stammt, bei denen auch das vierte Atom geladen ist und daher einen höheren Impuls besitzt. Die kurvenförmigen Strukturen bei e resultieren aus „falschen“ Koinzidenzen. 128
- 5.21 Newton-Plot für das Argon-Trimer (links) und das Neon-Trimer (rechts). Der auf Eins normierte Impulsvektor des „ersten“ Teilchens wird entlang der x-Achse festgehalten und ist durch den roten Pfeil dargestellt. Die Impulse des „zweiten“ und „dritten“ Teilchens sind auf den Impuls dieses „ersten“ Teilchens normiert und liegen in der oberen bzw. unteren Halbebene des Diagramms. Die Verbindung der Bereiche mit der größten Ereignisdichte deutet eine gleichseitige Dreieckstruktur an. 129
- 5.22 **Links:** Dalitz-Plot für die experimentellen Daten des Argon-Trimers (oben) und des Neon-Trimers (unten). Die Ereignisse in der Mitte des Diagramms entsprechen der Anordnung eines gleichseitigen Dreiecks im Impulsraum. Das Ne_3 weist eine breitere Verteilung auf, die das Resultat einer größeren Vielfalt an Dreieckskonfigurationen im Ortsraum ist. **Rechts:** Schematisches Dalitz-Diagramm mit den geometrischen Konfigurationen der Impulsvektoren für die unterschiedlichen Bereiche. 130
- 5.23 Die aus dem KER in Abbildung 5.18 berechnete Abstandsverteilung für das Argon-Dimer (a), Trimer (b) und Tetramer (c) sowie für das Neon-Dimer (d), Trimer (e) und Tetramer (f). Die rote Linie in den Verteilungen (a) und (b) zeigt das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion von Argon [159] und Neon [79]. Die blaue Linie im Spektrum des Argon- und Neon-Trimers zeigt die aus dem klassischen Modell erhaltenen Abstandswerte. Diese Verteilungen sind deutlich breiter als die aus dem KER berechneten, da hier alle Dreieckskonfigurationen eingehen. 132

- 5.24 Verteilung der drei Bindungswinkel des Ar_3 (oberer Graph) und des Ne_3 (unterer Graph) im Ortsraum. Die schwarzen Punkte ergeben sich aus einem numerischen Modell, das aus den Impulsvektoren die drei Bindungswinkel bestimmt (siehe Text). Die roten Linien zeigen die Winkelverteilungen für den Grundzustand $k=1$ des entsprechenden Trimers nach Berechnungen von [64]. Die blauen, grünen und blaugrünen Linien repräsentieren eine theoretische Berechnung der drei Bindungswinkel für das Argon-Trimer bei Temperaturen von 22 K [131]. Das eingefügte Bild zeigt, dass das Trimer bei diesen Temperaturen flexibler wird und ganz unterschiedliche Konfigurationen annehmen kann. Sogar eine lineare Konfiguration ist nach diesen Berechnungen möglich. 133
- 5.25 Newton-Diagramm für den Vier-Teilchen Aufbruch des Ar_4 (linke Abbildung) und des Ne_4 (rechtes Abbildung). Der Impulsvektor des „ersten“ Teilchens wird im Schwerpunktsystem durch die rote Kugel repräsentiert. Die Relativimpulse des „zweiten“ „dritten“ und „vierten“ Ions liegen in der Ebene darunter. Aufgrund der Definition des Diagramms liegen alle Ereignisse, die auf der vom Betrachter abgewandten Seite liegen, auf einer vertikalen Ebene (siehe Text). Die Radien der Kugeln sind proportional zur Dichte der Ereignisse gewählt. 135
- A.1 PIPICO Spektrum für den Aufbruch der Neon Dimere. Es sind deutlich die isotopischen Aufbrüche $\text{Ne}^{20}\text{-Ne}^{22}$ und $\text{Ne}^{22}\text{-Ne}^{22}$ zu erkennen. 141
- A.2 Darstellung des Schwerpunktsimpulses aller vier Ar^+ Ionen (links) bzw. Ne^+ Ionen (rechts) gegen ihre Gesamtenergie. Die „echten“ Koinzidenzen, die vom Aufbruch eines Tetramers stammen, liegen in diesem Spektrum bei $p_{cm} < 12$ a.u. 141
- A.3 Darstellung der Elektronenergie als Funktion des KERs für den Aufbruch des Ar_2 (links) und Ne_2 (rechts). Würde die Ionisation durch einen ICD Prozess stattfinden, so wäre die Summe aus Elektronenenergie und KER eine Konstante, so dass die ICD Elektronen in diesem Spektrum auf einer Geraden liegen würden. 142
- A.4 Flugzeitspektrum für Neon in linear polarisiertem Licht bei einer Intensität von $6.3 \cdot 10^{14} \text{Wcm}^{-2}$ und einer Pulsdauer von 35 fs. Neben dem dominierenden ^{20}Ne Monomer sind auch deutlich die Peaks der Isotope ^{21}Ne und ^{22}Ne zu erkennen. 142
- B.1 Abhängigkeit des Winkels zwischen zwei Geschwindigkeitsvektoren θ der Ionen vom ursprünglichen Bindungswinkel im Ortsraum γ für O_3 . Bei dieser Simulation wurden zwei Seiten der Konfiguration des Ozon Moleküls $r_1 = r_2 = 1.278 \text{ \AA}$ (scharfe Kurve) und 5.0 \AA (gestrichelte Kurve) gesetzt, während der Bindungswinkel γ variiert wurde. Es zeigt sich, dass der θ Winkel im Impulsraum nicht eindeutig einem Ortswinkel zuzuordnen ist. Entnommen aus [114]. 144

- B.2 Berechneter θ -Winkel im Impulsraum zwischen den Impulsvektoren \vec{p}_1 und \vec{p}_2 (links) bzw. \vec{p}_1 und \vec{p}_3 (rechts) in Abhängigkeit der beiden Bindungswinkel α und β 144

Index

A

Above Threshold Ionisation, 29
Augerzerfall, 48
Autokorrelation, 66

B

Bindung
 kovalente, 5
 Van-der-Waals, 6
 Wasserstoffbrücken, 5
Blitzlampe, 53

C

CFD, 81
Charge Transfer, 49
Charge-Resonance-Enhanced Ionization, 43,
 111
COLTRIMS, 69

D

Dalitz-Diagramm, 99
Delay-Line Anode, 79
Doppelionisation
 nicht-sequentielle, 45
 nicht-sequentielle , 34
 sequentielle, 43
double-hump-structure, 40, 105

E

Elektronentransfer, 49

F

Franck-Condon-Prinzip, 8
FROG, 67
Frustrated-Tunnel-Ionization, 32

G

GRENOUILLE, 67
Gruppengeschwindigkeitsdispersion, 56

H

Helmholtz Spulen, 78

I

Impedanzanpassung, 81
Intensität, 62
Interatomic Coulombic Decay, 47, 113

K

Keldysh-Parameter, 32
Kerr-Effekt, 55
Kompressor, 59
Koordinaten
 Atom-Atom-Paar, 26
 hypersphärische, 23
Korrelationsdiagramm, 8

L

Laserfokus, 60

M

Magnetfeld, 77
MCP, 78
Microchannel Plate, 79
Modenkoppelung, 54
 aktive, 55
 Kerr-Linsen, 55
 passive, 55
Multipass Verstärker, 59
Multiphoton Ionisation, 28

N

Näherung

- Born-Oppenheimer-, 12
Heitler-London-, 13
LCAO-, 14
Newton-Diagramm, 100
NIM, 81
Nomenklatur, 16
- O**
- Oszillator, 57
Over Barrier Ionisation, 32
- P**
- Pauli-Prinzip, 11
PIPICO, 95
Pockels-Zelle, 58
Potential
 Axilrod-Teller, 26
 Aziz, 26
 Lennard-Jones, 7
 Morse, 11
- Q**
- Q-Switch, 54
Quantenzahl, 17
- R**
- Radiative Charge Transfer, 49, 113
Rayleigh Länge, 61
Recollision, 36 f.
Reflection Approximation, 8
- S**
- Satz von Viviani, 99
Selbst Amplituden Modulation, 56
Selbst Phasen Modulation, 56
Shake-Off, 35
Shake-Up, 35
Simple Man's Model, 36
Speedratio, 72
Spektrometer, 76
Strecher, 58
- T**
- Titan Saphir Kristall, 54
Tunnelionisation, 31
- Two-Step-One, 36
- U**
- Überschallgasjet, 70
Unschärferelation, 10
- V**
- Verstärker, 58
Verstärkung gechirpter Pulse, 58
Vibrationszustände, 10
- Z**
- zone of silence, 72

Danksagung

Dies ist nun das letzte Kapitel meiner Arbeit, die ohne die Hilfe, die Ideen und Motivation vieler Menschen nicht möglich gewesen wäre. Ihnen gebürt mein besonderer Dank, denn sie haben mich auf vielerlei Weise unterstützt, bei der Planung und Durchführung der Experimente, beim Auswerten der Daten bis hin zur Organisation administrativer Dinge.

- Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Reinhard Dörner für die Betreuung meiner Arbeit bedanken. Trotz Deiner zahlreichen Verpflichtungen bist Du immer für Deine Studenten da und nimmst Dir stets Zeit über physikalische Probleme zu reden. Deine begeisterte Art, mit der Du Ideen und Zusammenhänge erklärst, ist einfach ansteckend und hat mich immer wieder neu motiviert. Du hast mir jede erdenkliche Freiheit gelassen und es mir ermöglicht an vielen Orten dieser Welt mein physikalisches Wissen zu erweitern und neue Menschen kennenzulernen.
- Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking danke ich für viele inspirierende Gespräche über Physik. Du hast einen so großen Ideenreichtum und schreckst nicht davor zurück auch unkonventionelle Wege zu gehen.
- Without Arno Vredenburg the measurement of the neon dimers would not have been possible. You tweaked the laser to its limit and finally succeeded to make it run stable for days and weeks! After a long time of frustration about various laser problems you brought back joy and optimism to this lab. Often you passed by my office for a stimulating discussions about physics or other things. Thank you for joining our group!
- Ein großes Dankeschön geht an Till Jahnke für seinen unermüdlichen Einsatz. Mit Deinem unverwechselbaren Humor hast Du mich auch in der schwierigsten Situation immer wieder zum Lachen gebracht und mich in dem Glaube bestärkt, dass am Ende „alles gut wird“. Danke für Deine Hilfsbereitschaft bei allen physikalischen Fragen und Problemchen und dafür dass Du immer so fürsorglich warst.
- Nadine Neumann, Katharina Kreidi und Jasmin Titze möchte ich dafür danken, dass Ihr Büro immer offen stand, egal ob es um physikalische Fragestellungen oder organisatorische Dinge ging. Ihr habt alle möglichen Unternehmungen der Arbeitsgruppe wie DGP-Tagung, Weihnachtsfeier oder Kanu-Tour geplant und damit einen wesentlichen Anteil am großen Zusammenhalt unserer Gruppe und der guten Arbeitsatmosphäre. Danke Nadine, für die Organisation des Kiosk und die Versorgung mit (überlebenswichtiger) Schokolade!

Mittlerweile verbindet uns nicht nur eine lange Zeit des Studiums, sondern eine richtige Freundschaft und dafür möchte ich Euch dreien danken!

- Robert Wallauer danke ich für die lange Zeit des gemeinsamen Studiums, denn schließlich kennen wir uns schon seit dem ersten Semester. Mit Dir habe ich wohl die hitzigsten Diskussionen über Philosophie und Politik geführt, was unserer Freundschaft nicht geschadet hat. Und obwohl wir eigentlich prinzipiell nie einer Meinung waren, hast Du es dennoch geschafft mein Weltbild manchmal ins Wanken zu bringen. Danke Dir (und Nikos) für „the lucky day“ in Berkeley und die schöne Zeit!
- Stefan Voss danke ich für sein Einspringen im F-Praktikum und die Diskussionen über so manche Spektren und physikalische Modelle. Oft konnte ich von Deiner physikalischen Intuition profitieren.
- Eine wichtige Hilfe war auch immer Lothar Schmidt, der bei eigentlich allen physikalischen Problemen eine Erklärung hat. Dank Deiner Geduld und Deinem Humor sind mir auch schwierige Zusammenhänge klarer geworden. Danke dafür!
- Achim Czasch und Lutz Foucar danke ich für die Hilfe bei jeglichen C++ Problemen und ihre Geduld sich in meinen zumeist schlecht strukturierten Code reinzudenken.
- Außerdem möchte ich mich bei Tilo Havermeier bedanken, mit dem ich einige Jahre das Büro geteilt habe und mit dem die Arbeitsatmosphäre in unserem Zimmer immer angenehm war. Aufgrund unserer unterschiedlichen Themengebiete konnten wir unser Wissen oft perfekt ergänzen.
- Für ihren unermüdlichen Einsatz und ihre Geduld bei allen kleineren und größeren Computerproblemen möchte ich Hong-Keun Kim, Nikos Petridis, Rui Costa-Fraga, Sven Schößler und Klaus Ullmann-Pfleger danken.
- An dieser Stelle möchte ich mich noch bei all den Kollegen/innen aus unserer Gruppe bedanken, die ich hier nicht namentlich erwähnt habe. Im Laufe der Zeit ist die Anzahl all derer die neu in unsere Gruppe gekommen sind und die sie wieder verlassen haben auf eine so beachtliche Zahl angestiegen, dass es mir leider unmöglich erscheint jedem einzelnen zu danken. Die angenehme Arbeitsatmosphäre und entgegengebrachte Hilfsbereitschaft innerhalb unserer Arbeitsgruppe kann gar nicht hoch genug geschätzt werden. Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mit vielen verbinden ich Erlebnisse auf Strahlzeiten oder bei unseren zahlreichen Freizeitaktivitäten, wie der Kanu-Tour, Skifahren und zahllosen Feiern. Es hat mir immer viel Spaß gemacht in dieser Gruppe zu arbeiten und ich danke Euch für die unvergeßliche Zeit!
- Dank der zuverlässigen Damen aus der Verwaltung Frau Homberg, Frau Kömpel und Frau Lang, sowie Frau Freudenberger und Frau Frey wurde die Organisation administrativer Dinge auf ein Minimum reduziert. Dafür ein herzliches Dankeschön!
- Desweiteren gilt mein Dank den Werkstätten der Grob- und Feinmechanik, der Elektronikabteilung und der Beschleunigermannschaft. Wann immer ich irgendwie Hilfe beim Auf- und Zusammenbau des Experiments benötigte, wurde mir sehr freundlich und entgegenkommend geholfen.
- Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich immer uneingeschränkt unterstützt hat.

Lebenslauf

Birte Ulrich

Geboren am 9. Oktober 1979 in Frankfurt am Main
Eltern Dipl.-Ing., Dipl.-Phys. Jens Ulrich und
Barbara Ulrich, geb. Heck
Geschwister Niels Ulrich
Dipl.-Ing. Antje Bugarski, geb. Ulrich
Björn Ulrich

Schulbildung

1985–1990 Grundschule, Selma-Lagerlöf-Schule, Dreieich, (Hessen)
1990–1999 Gymnasium, Heinrich-von-Gagern-Gymnasium, Frankfurt am Main

Auslandsaufenthalt

06/1999–07/2000 Au-pair, Paris, Frankreich

Hochschulausbildung

10/2000–06/2005 Studium, Physik
05/2003 Vordiplom in Physik, Beurteilung: gut
06/2005 Diplom in Physik, Beurteilung: sehr gut
08/2005 Beginn der Promotion

Akademische Lehrer

Apl. Prof. Dr. T. Boller, Priv. Doz. Dr. G. Bruls, Prof. Dr. Dr. h.c. C.
L. Cocks, Prof. Dr. R. Dörner, Prof. Dr. H. F. de Groot, Prof. Dr.
A. Junge, Prof. Dr. P. Kopietz, Prof. Dr. U. Ratzinger, Prof. Dr. H.
Roskos, Prof. Dr. Schaarschmidt, Prof. Dr. H. Schmeling, Prof. Dr. H.
Schmidt-Böcking, Prof. Dr. R. Stock, Prof. Dr. H. Ströbele

Konferenzteilnahmen

05/2004 DAMOP Conference, Tucson, Arizona, USA
03/2006 DPG, Frankfurt
09/2006 Sommerschule, Wittenberg
07/2007 ICPEAC, Freiburg
02/2009 EAS Tagung, Riezlern, Österreich

Auslands- und Forschungsaufenthalte

01/2004–12/2004	James R. MacDonald Lab, Manhattan, Kansas, USA
01/2006–02/2006	National Research Council, Ottawa, Kanada
12/2006	DESY, Hamburg
03/2007	BESSY II, Berlin
04/2007–05/2007	James R. MacDonald Lab, Manhattan, Kansas, USA
04/2008	DESY, Hamburg
05/2008	TU Wien, Wien, Österreich
06/2008	Lee Laser, Orlando, USA
09/2008	TU Wien, Wien, Österreich
12/2008	DESY, Hamburg
10/2009	BESSY II, Berlin
03/2010	Lawrence Berkeley National Lab, ALS, Berkeley, USA

- A. S. Alnaser, X. M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Routes to Control of H_2 Coulomb Explosion in Few-Cycle Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett **93**, 183202, (2004).
- A. S. Alnaser, S. Voss, X. M. Tong, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, T. Osipov, B. Shan, Z. Chang, and C. L. Cocke *Effects of Molecular Structure on Ion Disintegration Patterns in Ionization of O_2 and N_2 by Short Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **93**, 113003, (2004).
- S. Voss, A. S. Alnaser, X. M. Tong, C. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *High resolution kinetic energy spectra and angular distributions from double ionization of nitrogen and oxygen by short laser pulses*, J. Phys. B **37**, 4239, (2004).
- B. Ulrich *Pump-Probe Experimente zur Ionisation von diatomaren Molekülen* Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, 2005.
- A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, T. Osipov, R. Ali, S. Ghimire, Z. Chang, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Simultaneous real-time tracking of wave packets evolving on two different potential curves in H_2^+ and D_2^+* , Phys. Rev. A **72**, 030702, (2005).
- C. M. Maharjan, A. S. Alnaser, X. M. Tong, B. Ulrich, P. Ranitovic, S. Ghimire, Z. Chang, I. V. Litvinyuk, and C. L. Cocke *Momentum imaging of doubly charged ions of Ne and Ar in the sequential ionization region*, Phys. Rev. A **72**, 041403, (2005).
- T. Osipov, A. S. Alnaser, S. Voss, M. H. Prior, Th. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, A. Landers, E. Wells, B. Shan, C. Maharjan, B.

Ulrich, P. Ranitovic, X. M. Tong, C. D. Lin, and C. L. Cocke *Photon-ion collision and molecular clocks*, J. Mod. Opt. **52**, 439, (2005).

- A. S. Alnaser, I. Litvinyuk, T. Osipov, B. Ulrich, A. Landers, E. Wells, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, I. Bocharova, D. Ray, and C. L. Cocke *Momentum-imaging investigations of the dissociation of D_2^+ and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses*, J. Phys. B **39**, S485, (2006).
- A. Staudte, D. Pavičić, S. Chelkowski, D. Zeidler, M. Meckel, H. Niikura, M. Schöffler, S. Schössler, B. Ulrich, P. P. Rajeev, Th. Weber, T. Jahnke, D. M. Villeneuve, A. D. Bandrauk, C. L. Cocke, and R. Dörner *Attosecond Strobing of Two-Surface Population Dynamics in Dissociating H_2^+* , Phys. Rev. Lett. **98**, 073003, (2007).
- D. Ray, B. Ulrich, I. Bocharova, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Gramkow, M. Magrakvelidze, S. De, I. V. Litvinyuk, A. T. Le, T. Morishita, C. D. Lin, G. G. Paulus, and C. L. Cocke *Large-Angle Electron Diffraction Structure in Laser-Induced Rescattering from Rare Gases*, Phys. Rev. Lett. **100**, 143002, (2008).
- I. Ben-Itzhak, P. Q. Wang, A. M. Sayler, K. D. Carnes, M. Leonard, B. D. Esry, A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. V. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, S. Ghimire, Z. Chang, and C. L. Cocke *Evasive enhanced ionization structure for H_2^+ in intense ultrashort laser pulses*, Phys. Rev. A **78**, 063419, (2008).
- M. Hattass, T. Jahnke, S. Schössler, A. Czasch, M. Schöffler, L. Ph. H. Schmidt, B. Ulrich, O. Jagutzki, F. O. Schumann, C. Winkler, J. Kirschner, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking *Dynamics of two-electron photoemission from Cu(111)*, Phys. Rev. B **77**, 165432, (2008).
- K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. D. Stoychev, Ph. V. Demekhin, and R. Dörner *Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne_2* , J. Phys. B **78**, 043422, (2008).
- K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. K. Semenov, N. A. Chereokov, and R. Dörner *Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne_2* , J. Phys. B **42**, 101002, (2008).
- K. Kreidi, Ph. V. Demekhin, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, X.-J. Liu, Y. Morisita, S. Schössler, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, C. Struck, R. Wallauer, S. Voss, I. Lauter, H. K. Kim, M. Rudloff, H. Fukuzawa, G. Prümper, N. Saito, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, S. Scheit, L. S. Cederbaum, and R. Dörner *Photo- and Auger-Electron Recoil Induced Dynamics of Interatomic Coulombic Decay*, Phys. Rev. Lett. **103**, 033001, (2009).

- B. Ulrich, A. Vredenborg, A. Malakzadeh, M. Meckel, K. Cole, M. Smolarski, Z. Chang, T. Jahnke, and R. Dörner *Double-ionization of the argon dimer in intense laser fields*, Phys. Rev. A **82**, 013412, (2010).
- B. Ulrich, A. Vredenborg, A. Malakzadeh, L. Ph. H. Schmidt, T. Havermeier, M. Meckel, K. Cole, M. Smolarski, Z. Chang, T. Jahnke, and R. Dörner *Imaging of the Structure of the Argon and Neon Dimer, Trimer, and Tetramer*, J. Chem. Phys., (2011) accepted.

Frankfurt am Main, April 2011