

Pump-Probe Experimente zur Ionisation von diatomaren Molekülen

H₂, D₂, O₂, N₂ in ultrakurzen, hochintensiven Laserpulsen

Diplomarbeit

Birte Ulrich

Kansas State University
Manhattan, KS, USA

und

Institut für Kernphysik
der Johann Wolfgang Goethe Universität
Frankfurt am Main, Deutschland

Mai 2005

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken im Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellen bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe.

Referent: Prof. Dr. Reinhard Dörner

Koreferent: Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

Atomare Einheiten

Größe	[a.u.]	physikalische Bedeutung	Wert [SI]
Masse	$m_e = 1$	Elektronenmasse	$9.10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Ladung	$e = 1$	Elementarladung	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Drehmoment	$\hbar = 1$	Planck-Konstante/ 2π	$1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Länge	$a_0 = 1$	Bohrradius (H-Atom)	$5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Geschwindigkeit	$v_0 = 1$	Elektrongeschwindigkeit auf der Bohrschen Bahn	$2.18769 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Impuls	$m_e v_0$	Elektronimpuls im Grundzustand	$1.99285 \cdot 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Zeit	$\frac{a_0}{v_0}$	Umlaufzeit auf der Bohr Bahn	$2.41888 \cdot 10^{-17} \text{ s}$
Frequenz	$\frac{v_0}{(2\pi a_0)}$	Winkelgeschwindigkeit auf der Bohr Bahn	$6.57969 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Energie	$\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0 a_0)}$	Zweifaches Ionisationspotential ($2 I_p$)	$4.35974 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ 27.2 eV
Wellenzahl	$\frac{\alpha}{(2\pi a_0)}$	Zweifach die Rydberg-Konstante ($2 R_\infty$)	$2.19475 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Elektr. Feldstärke	$\frac{e}{(4\pi\epsilon_0 a_0^2)}$		$5.14221 \cdot 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Magn. Feldstärke	$\frac{\hbar}{(ea_0^2)}$		$2.35052 \cdot 10^5 \text{ T}$

Naturkonstanten

Größe und Symbol	[SI]	[a.u.]
Lichtgeschwindigkeit	c	$299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8.8544 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Protonenmasse	m_p	$1836.15 \cdot m_e \text{ kg}$
Gravitationskonstante	G	$6.6726 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
Planck-Konstante $h = 2\pi\hbar$	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
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 $R = N_A k_B$	R	$8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Hintergrund	3
2.1	Atome im intensiven Laserfeld	3
2.1.1	Multiphoton Ionisation (MPI)	3
2.1.2	Tunnelionisation (TI)	5
2.2	Moleküle im intensiven Laserfeld	6
2.2.1	Dissoziation	7
2.2.2	Sequentielle Doppelionisation	8
2.2.3	Nicht-sequentielle Doppelionisation	11
2.2.4	High Harmonic Generation (HHG)	14
2.3	Potentialkurven	15
3	Versuchsaufbau	17
3.1	Vakuumkammer	17
3.2	Jet-System	18
3.2.1	Bestimmung der Jet-Temperatur	19
3.2.2	Optimierung der Ionisationsraten	21
3.3	Spektrometer	23
3.4	Detektor	24
3.5	Signalverarbeitung	26
3.6	Pump-Probe-Aufbau	27
4	Lasersystem	31
4.1	Aufbau des Lasers	31
4.1.1	Laserkristall	31
4.1.2	Oszillator	32
4.1.3	Verstärker	33
4.1.4	Hohlfaser	35
4.2	Laserfokus	35
5	Datenanalyse	39
5.1	Aufbereitung der Daten	39
5.1.1	Kalibration des Flugzeitspektrums	39
5.1.2	Kalibration des Ortsspektrums	40
5.1.3	picosekunden-Spektrum	41
5.1.4	Energie-Impuls-Spektrum	43
5.2	Bestimmung der Intensität	45
5.3	Bestimmung der Pulslänge	49

6	Messergebnisse	51
6.1	Dissoziation	53
6.2	Entstehung höher geladene Zustände	54
6.3	Zeitaufgelöste Ionisation	57
7	Diskussion	63
7.1	Interpretation	63
7.1.1	Zeitaufgelöste Ionisation	63
7.2	Laserbedingte Effekte	69
7.3	Fehlerbetrachtung	70
8	Zusammenfassung	73
	Literaturverzeichnis	I

Kapitel 1

Einleitung

*Die Aufgabe des Menschengestes
besteht nicht darin, die Wahrheit zu suchen,
sondern ein möglichst treffliches Bild
der Wahrheit zu bekommen.*

I. Kant

Die Geschichte der Erforschung der Materie beginnt vor nahezu zweieinhalbtausend Jahren mit dem griechischen Philosoph Demokrit. Er prägte den Begriff des Atoms (griech: *atomos* = unteilbar) als kleinsten Baustein der Materie.

Eine lange Zeit der Forschung hat seither unsere Vorstellung der Atom- und Molekülstruktur verändert und präzisiert. Angefangen bei der Newtonschen Mechanik, der Formulierung des Periodensystems der Elemente durch Mendeljeff, die Entdeckung des Elektrons durch Thomson bis hin zu Rutherfords Entdeckung des Atomkerns. Einen ganz entscheidenden Schritt zum Verständnis trug aber das Bohrsche Atommodell bei, ein halbklassisches Modell, in dem zum ersten Mal bestimmte Zustände per Definition ausgeschlossen wurden. Die eklatanten Widersprüche dieses Modells trugen zur Entwicklung der Quantenmechanik bei, die die damaligen Vorstellungen vollkommen revolutionierte. Ein fundamentales Ergebnis war, daß Atome und Moleküle keine starren Körper sind, sondern dynamische Systeme, die kontinuierlich ihre Struktur verändern, für deren Zustände jedoch nur Wahrscheinlichkeitsaussagen gemacht werden können.

Von der griechischen Vorstellung ist uns einzig erhalten geblieben, daß sich jede Materie aus Atomen zusammensetzt, die aber, anders als damals angenommen, nicht die kleinsten Bausteine der Materie sind und von denen wir heute bis zu 114 verschiedene kennen.

Trotz all dieser Errungenschaften sind wir bis heute lediglich in der Lage ein Zweiteilchensystem vollständig analytisch zu beschreiben. Nahrungsmethoden ermöglichen jedoch die Beschreibung von komplexeren Vielteilchensystemen.

Das dynamische Verhalten eines Moleküles prägt seine chemischen Eigenschaften genauso stark, wie die Gleichgewichtsstruktur, die es annehmen kann. Deshalb ist es für das vollständige Verständnis molekularer Prozesse und chemischer Reaktionen von elementarer Bedeutung, das dynamische Verhalten von Molekülen zu erforschen. Die Vorstellung experimentell die Entwicklung eines physikalischen Systems in Echtzeit auf einer atomaren Zeitskala sichtbar machen zu können, fesselt die Wissenschaftler bis heute. Wie in Zeitlupe könnte so beobachtet werden was mit Atomen und Molekülen geschieht, wenn chemische Verbindungen zerbrechen und neue entstehen.

In den späten 1980ern begannen die ersten Versuche, um zeitaufgelöste molekulare Dynamik zu beobachten. Dazu wurden die kürzesten von Menschenhand je erzeugten Pulse- ultrakurze Laserpulse- verwandt.

Die Dauer eines solchen Pulses beträgt einige Femtosekunden (10^{-15} s); im Verhältnis zu einer Sekunde ist dies wie eine Sekunde im Verhältnis zu 32 Millionen Jahren. Hinzukommt, daß sich durch geeignete Kompression und Fokussierung extrem hohe Intensitäten von 10^{15} Wcm⁻² erzielen lassen, die in der Dimension der inneratomaren elektrischen Felder liegen.

Schon im Jahre 1999 verlieh die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften den Nobelpreis für Chemie an A. H. Zewail für seine Arbeiten im Bereich der Femtochemie. Zewail war es erstmals gelungen mit Pump-Probe-Experimenten die Entwicklung chemischer Vorgänge in großen Molekülen zu beobachten.

Dabei wird in einem Pump-Probe-Experiment zunächst mit einem Pump-Puls eine chemische Reaktion initiiert; das dynamische Verhalten des Moleküls kann sich dann so lange fortsetzen, bis es mit einem zweiten Probe-Puls weiter angeregt oder sogar ionisiert wird. Aus der Messung der Moleküle beziehungsweise der Fragmente kann die molekulare Struktur rekonstruiert werden. Durch Variation der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls kann die zeitliche Entwicklung des Moleküls beobachtet werden. Für große Moleküle, bei denen die Vibrationsbewegung eines Atoms oder einer Gruppe von Atomen langsam ist, können solche Experimente mit dem 100fachen einer Femtosekunde Pulsdauer durchgeführt werden.

Für H₂, das einfachste aller Moleküle, welches das tiefste Verständnis physikalischer Prozesse verspricht, ist eine Vibrationsperiode von ungefähr 15 Femtosekunden zu erwarten. Da dieses Molekül mit einem sehr kurzen Puls angeregt werden muß, um Rückschlüsse auf sein dynamisches Verhalten ziehen zu können, sind Pump-Probe-Experimente mit H₂ noch relativ selten. Neueste Bemühungen Pulse im Attosekundenbereich (10^{-18} s) zu erzeugen versprechen schon sehr bald Pump-Probe-Experimente auf einer Sub-Femtosekunden-Zeitskala. Dann ließe sich auch die Dynamik von Elektronen durch Momentaufnahmen verfolgen.

Ein alternativer Versuch die Dynamik des Wasserstoffmoleküls zu beobachten, ist der Gebrauch der molekularen Uhr, die mit der Periode des Laserlichts tickt. Die Uhr wird gestartet, wenn H₂ nahe der Höchstintensität einer Laserperiode einfach ionisiert und gestoppt nach der Doppelionisation des Moleküls. Bei dieser Methode wird die gemessene kinetische Energie der Fragmente dazu verwendet den internuklearen Abstand der Wellenpakete als Funktion der Zeit zu bestimmen. Im Falle des H₂ existieren drei verschiedene Prozesse, die das Molekül doppelionisieren und somit zu unterschiedlichen Zeiten die molekulare Uhr ablesen. Bei einer ganz bestimmten Kombination von Laserintensität und Pulsdauer können alle drei Mechanismen koexistieren und liefern beobachtbare, zeitlich separierbare und verständliche Merkmale, die Rückschlüsse auf die molekularen Vorgänge auf einer Sub-Femtosekunden-Skala über einige optischen Zyklen zulassen.

Auch im Rahmen diese Diplomarbeit wurden dynamische Vorgänge in diatomaren Molekülen in Abhängigkeit von der Laserintensität und der Pulsdauer untersucht. Angefangen mit H₂ und D₂ bis hin zu komplexeren Molekülen, wie Sauerstoff O₂ wurden Pump-Prob-Experimente durchgeführt. Aufgrund der Verwendung 8 fs langer Lichtpulse konnten selbst molekulare Vibrationsbewegungen auflösen werden.

Kapitel 2

Hintergrund

*Gefährlicher als eine falsche Theorie
ist eine richtige in falschen Händen.*

G. Laub

2.1 Atome im intensiven Laserfeld

Die Verwendung von Lasern im Bereich der Spektroskopie führte zu einer Reihe neuer Entdeckungen. Das intensive, monochromatische Licht erhöhte die spektroskopische Auflösung gewaltig und ermöglichte erstmals die Beobachtung von Multiphotonprozessen, die mit den herkömmlichen Lichtquellen nicht beobachtet werden konnten.

Als Multiphotonprozeß wird die gleichzeitige Absorption oder Emission von mehr als einem Photon in einem atomaren oder molekularem Übergang bezeichnet. Diese Prozesse höherer Ordnung dominieren bei den hohen Photonendichten, die im Fokus eines Laserspulses vorliegen können.

2.1.1 Multiphoton Ionisation (MPI)

Bei der Multiphoton Ionisation (MPI) wird durch die Absorption mehrerer niederenergetischer Photonen ein Atom oder Molekül ionisiert (siehe Abbildung 2.2). Bei geringer Intensität I kann die Ionisationsrate W für einen Übergang vom Zustand $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ mit der Störungstheorie niedrigster Ordnung beschrieben werden

$$W_{i \rightarrow f} = \sigma_{i \rightarrow f} I^n, \quad (2.1)$$

wobei n die zur Ionisation minimal benötigte Anzahl an Photonen ist und $\sigma_{i \rightarrow f}$ der generalisierte Wirkungsquerschnitt. Dieser ist bei Intensitäten $I < 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ sehr schwierig zu berechnen, da Störungsterme höherer Ordnung nicht länger vernachlässigt werden können [11]. Bei höheren Intensitäten ist eine störungstheoretische Berechnung des Wirkungsquerschnitts gar nicht mehr möglich, da die Koppelung der atomaren Zustände an das starke Laserfeld eine Verschiebung der Energieniveaus zur Folge hat (AC-Stark Shift). Ab einer maximalen Intensität verliert Gleichung 2.1 ihre Gültigkeit, da Volumeneffekte im Laserfokus bei der Multiphotonionisation eine zunehmende Rolle spielen. Die Sättigungsintensität ist dann erreicht und es kann auch im Randbereich des Laserfokus Multiphotonionisation stattfinden.

Above Threshold Ionization (ATI)

Bei ausreichend hoher Intensität ($I > 10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$) kann ein frei werdendes Elektron auch mehr Photonen absorbieren als die für seine Ionisation minimal notwendige Anzahl n . Dieser Prozeß wird als *Above Threshold Ionization* bezeichnet. Das bereits ionisierte Elektron kann bei diesem Prozeß nur weitere Photonen absorbieren, wenn es noch unter dem Einfluß des Kernpotentials steht, da andernfalls Impuls- und Drehimpulserhaltung verletzt wären. Die *Above Threshold Ionisationsrate* kann mit der Störungstheorie niedrigster Ordnung beschrieben werden

$$W \propto I^{n+s}, \quad (2.2)$$

wobei n die zur Ionisation mindestens benötigten und s die zusätzlich absorbierten Photonen beschreibt. Das Energiespektrum der Elektronen zeigt Maxima in Abständen der Photonen Energie $\hbar\omega$. Die Energie der Photoelektronen kann mittels der von Einstein für den Photoeffekt aufgestellten Gleichung beschrieben werden

$$E_{kin} = (n + s)\hbar\omega - I_p, \quad (2.3)$$

wobei I_p das Ionisationspotential ist.

Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, werden bei hohen Laserintensitäten die niederenergetischen ATI-Peaks stark verringert und das Energiespektrum weist eine Verschiebung zu höheren Intensitäten auf [6]. Der Grund für die Unterdrückung der Maxima liegt in der AC Stark Verschiebung, die nicht störungstheoretisch beschrieben werden kann. Die Energielevel im Atom verschieben sich aufgrund des periodischen elektrischen Feldes des Lasers, wobei die atomaren Grundzustände nicht so stark beeinflusst werden wie die Rydberg- und Kontinuumzustände. Diese dagegen erfahren Verschiebungen, die mit der pondermotiven Energie freier Elektronen im Laserfeld U_p vergleichbar sind

$$U_p = \frac{1}{m_e} \left(\frac{e E}{2 \omega} \right)^2. \quad (2.4)$$

Dabei ist e die Elementarladung, E die elektrische Feldstärke, m_e die Masse des Elektrons und ω die Winkelgeschwindigkeit des Lasers. Da die pondermotive Energie direkt proportional zu I/ω^2 ist, kann sie für hohe Intensitäten sehr groß werden. Durch die starke Verschiebung der Rydberg- und Kontinuumszustände im Vergleich zu den tiefer gebundenen Zuständen erhöht sich das intensitätsabhängige Ionisationspotential I_p in Gleichung 5.14 des Atoms um die pondermotive Energie U_p .

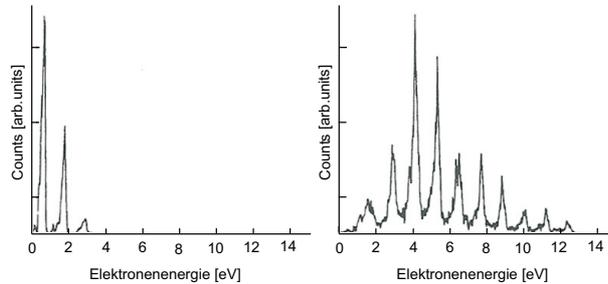


Abbildung 2.1. Energiespektren der Elektronen mit ATI Peaks für Xenon bei einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ für Intensitäten von $I=2 \cdot 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ (links) und $I=10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (rechts). Entnommen aus [6].

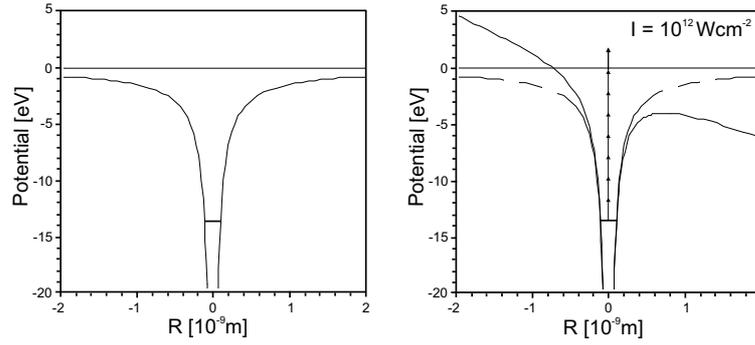


Abbildung 2.2. Eindimensionale Darstellung des Potentials des Wasserstoffatoms ohne Feldüberlagerung (links) und mit einem elektrostatischen Feld der Intensität $I=10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ (rechts). Das gebundene Elektron kann durch Absorption mehrere niederenergetischer Photonen ionisieren.

2.1.2 Tunnelionisation (TI)

Bei höheren Intensitäten nähert sich das elektrische Feld der Coulomb Feldstärke eines im Grundzustand gebundenen Elektrons an. Diese hohen Feldstärken lassen einen störungstheoretischen Ansatz unangemessen erscheinen und legen eine klassische Beschreibung des Problems nahe. Unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge des Lasers groß ist im Vergleich zu der Ausdehnung eines Atoms, kann angenommen werden, daß sich das Atom für eine kurze Zeitspanne in einem konstanten felderzeugenden Potential befindet. Das Laserfeld läßt sich folglich quasistationär beschreiben. Durch die Überlagerung des Coulombpotentials des Kerns mit dem Laserfeld wird die Potentialbarriere herabgesenkt. Das hat zur Folge, daß die Potentialbarriere keine unendliche Breite mehr besitzt und für das gebundene Elektron eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht die Barriere zu durchtunneln. Abbildung 2.3 zeigt eine eindimensionale Superposition des Laserfeldes mit dem Kernpotential. Eine gute Beschreibung der Ionisationsraten W im Regime der Tunnelionisation liefert die ADK Theorie [3]. Diese von Ammosov, Delone und Kreinov entwickelte Theorie verliert ihre Gültigkeit im Bereich der *Over The Barrier Ionization* ($I > I_{OTBI}$).

Over The Barrier Ionization (OTBI)

Mit zunehmender Intensität wird die Barriere des effektiven Potentials schmaler und senkt sich immer weiter herab bis das Elektron ab einer kritischen Intensität I_{OTBI} nicht mehr gebunden ist und über die Potentialbarriere ionisieren kann [15]. Die kritische Intensität, ab der die Barriere anfängt die potentielle Energie des gebundenen Elektrons zu unterschreiten und *Over The Barrier Ionization* stattfindet, kann klassisch berechnet werden. Dazu wird das Maximum des durch das elektrische Feld veränderten effektiven Potentials bestimmt und dem Ionisationspotential des gebundenen Elektrons gleichgesetzt. Nach [30] gilt

$$I_{OTBI} = \frac{\pi^2 \epsilon_0^3 c I_p^4}{2Z^2 e^6} = 4 \cdot 10^9 \frac{I_p^4}{Z^2}, \quad (2.5)$$

wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit, I_p das Ionisationspotential, Z die effektive Ladung des betreffenden Atoms und e die Elementarladung ist. Für ein Wasserstoffatom ergibt sich mit einem Ionisationspotential von $I_p = 13.6 \text{ eV}$ und einer effektiven Ladung $Z = 1$ eine Intensität von $I_{OTBI} = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ (siehe Abbildung 2.3).

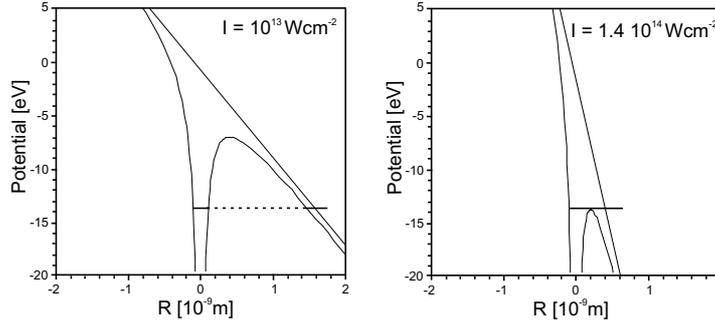


Abbildung 2.3. Eindimensionale Darstellung des Wasserstoffatoms mit einem überlagerten Feld der Intensität $I=10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$ (links) und $I=1.4 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ (rechts). Bei kleineren Intensitäten kann das Elektron durch den Tunnelprozess ionisieren, ab einer kritischen Intensität I_{OTBI} unterschreitet die Barriere die potentielle Energie des Elektrons.

Keldysh-Parameter

Je nach Intensitätsregime lassen sich die oben beschriebenen Modelle auf die Ionisation von Atomen anwenden. Der sogenannte Keldysh Parameter ist nützlich, um die Ionisationsprozesse in diese zwei Bereiche zu unterteilen. Er ist definiert als

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}, \quad (2.6)$$

wobei I_p das Ionisationspotential und U_p die pondermotive Energie eines freien Elektrons im Laserfeld ist. Durch Einsetzen von U_p nach Gleichung 2.4 und mit der Beziehung $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 c E^2$ ergibt sich

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{m_e \epsilon_0 c \frac{I_p}{I}} \quad (2.7)$$

mit der elektrischen Feldstärke E , der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , der Winkelgeschwindigkeit des Lasers ω , der Masse des Elektrons m_e , der Lichtgeschwindigkeit c und der Maximalintensität im Fokus I .

Für Werte von $\gamma > 1$ befindet sich das System im Bereich der Multiphoton Ionisation. Hier ist die Ionisationsrate gewöhnlich proportional zu I^n , so daß ein störungstheoretischer Ansatz zur Beschreibung sinnvoll ist. Für $\gamma < 1$, wenn Laserfeldeffekte gemessen durch U_p größer werden als atomare Energien I_p , ist das klassische Modell der Tunnelionisation angemessen. Für Werte nahe Eins können beide Modelle zur Beschreibung der Ionisation angewandt werden.

2.2 Moleküle im intensiven Laserfeld

Nachdem die vorangegangenen Betrachtungen sich ausschließlich auf Atome bezogen, werden nun die Effekte von Laserfeldern auf diatomare homonukleare Moleküle diskutiert. Dabei beschränkt sich dieser Abschnitt auf das Wasserstoffmolekül, welches aufgrund seiner Einfachheit im Mittelpunkt vieler experimenteller und theoretischer Arbeiten stand und auch heute noch steht. Viele der Wechselwirkungsmechanismen lassen sich jedoch auch auf komplexere Moleküle übertragen.

Die atomaren Effekte behalten auch für Moleküle weitgehend ihre Gültigkeit, wobei die zusätzlichen Freiheitsgrade von Molekülen und ihre unterschiedlichen Zeit-

skalen zu berücksichtigen sind. Die Komplexität der Moleküle führt jedoch auch zu einer Vielzahl neuartiger Wechselwirkungsmechanismen, die bei Atomen nicht zu beobachten sind. Hier sind vor allem die Dissoziation und ein speziell damit verbundener Doppelsonisationsprozess zu erwähnen (CREI).

2.2.1 Dissoziation

Bond Softening (BS) und Above Threshold Dissociation (ATD)

Der *Bond Softening*-Prozeß [8, 24, 31], was übersetzt so viel bedeutet wie Aufweichen eines gebundenen Zustandes, führt zur Dissoziation eines einfach ionisierten Moleküls in ein neutrales Atom und ein einfach geladenes Ion. Dissoziierte Moleküle tauchen in den Koinzidenz-Spektren nicht auf, da das neutrale Fragment in diesen Versuchen nicht gemessen werden konnte. Die Energie des Ion kann aber aus dem Flugzeitspektrum bestimmt werden. Weitere Rückschlüsse können gezogen werden, wenn das dissoziierte Molekül noch weiter ionisiert.

Der *Bond Softening*-Prozeß resultiert aus der Tatsache, daß das Laserfeld die Potentiale der verschiedenen Zustände eines Moleküls nicht unbeeinflusst läßt. Mit Hilfe der Floquet-Theorie [7, 12] läßt sich die Deformation des Grundzustandes $1s\sigma_g$ und des Dissoziationszustandes $2p\sigma_u$ berechnen. Diese gestörten Zustände werden auch als *dressed states* bezeichnet. Sie entstehen durch die Ankoppelung von n Photonen an dem jeweiligen ungestörten Zustand, wenn ihre Polarisation parallel zur Molekülachse ausgerichtet ist. Dadurch sind sie um den entsprechenden Energiebetrag $n\hbar\omega$ gegenüber dem ungestörten Zustand verschoben. Diese Zustände führen zur Kreuzung von Potentialkurven untereinander, welche als *adiabatische* Potentiale bezeichnet werden und aufgrund der Paritätserhaltung immer nur durch eine ungerade Anzahl absorbierter Photonen entstehen.

Wie stark zwei Zustände gekoppelt sind, ist abhängig von der Rabifrequenz, die angibt wie schnell die Population zwischen zwei gekoppelten Zuständen oszilliert. Dazu wird ein Molekül als ein Atom mit einer Resonanzfrequenz betrachtet, die abhängig vom internuklearen Abstand ist. Da das Molekül eine Vibrationsbewegung besitzt, ändert sich die Resonanzfrequenz periodisch. Wenn der energetische Abstand der Potentialkurven bei einem bestimmten Kernabstand der Photonenenergie des Laserlichtes entspricht, sind die beiden Zustände resonant gekoppelt. Bei einer Rabifrequenz vergleichbar oder größer als die Schwingungsfrequenz des Moleküls ist die Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang nahe des Resonanzpunktes sehr groß.

In Abbildung 2.4 ist die Kreuzung des ungestörten Zustandes $1s\sigma_g$ mit der um eine Photonenenergie $\hbar\omega$ verringerten Potentialkurve $2p\sigma_u$ dargestellt. Bei der Dissoziation kann ein Molekül am Schnittpunkt zweier Potentialkurven entweder auf die verschobene Dissoziationskurve wechseln (*adiabatischer* Übergang) oder der Potentialkurve weiter folgen (*diabatischer* Übergang), wobei die freiwerdenden Energien unterschiedlich sind. Bei einer *adiabatischen* Dissoziation von $1s\sigma_g(n) \rightarrow 2p\sigma_u - \hbar\omega$ teilt sich die kinetische Energie der Dissoziation gleichmäßig auf H^+ und das neutrale Wasserstoffatom auf, so daß für die Energie eines Fragments gilt

$$E_{Weg1} = (E_n + \hbar\omega - E_D)/2. \quad (2.8)$$

Dabei ist E_n die potentielle Energie im n -ten Vibrationszustand des $1s\sigma_g$ und E_D die Dissoziationsenergie des Grundzustandes. Vibrationszustände unterhalb des *dressed state* können durch Tunnelionisation durch den adiabatischen Potentialberg dissoziieren, was jedoch nur einen kleinen Beitrag zum Dissoziationsprozeß liefert. Mit zunehmender Lichtintensität wird die Lücke zwischen den Potentialkurven immer größer, so daß sogar die niederenergetischen, in schwächeren Laserfeldern metastabi-

bilen Vibrationszustände des H_2^+ dissoziieren können, die zuvor durch *Above Threshold Ionization* von H_2 bevölkert wurden. Dieser Effekt wird als *Bond Softening* bezeichnet.

Die Kreuzungen höherer Ordnung formen ebenfalls Lücken, welche jedoch aufgrund der höheren Photonenzahl schwächer gekoppelt sind. Dissoziiert ein Molekül beispielsweise diabatisch über eine Kreuzung, die aus dem um drei Photonen verschobenen Zustand ($2p\sigma_u - 3\hbar\omega$) mit der $1s\sigma_g$ Potentialkurve entstanden ist, so ist die freigesetzte Energie beider Fragmente um die Zahl der zusätzlich absorbierten Photonen ($2\hbar\omega$) erhöht und der Übergang erfolgt bei kleineren internuklearen Abständen (Weg 3).

$$E_{Weg3} = (E_n + 3\hbar\omega - E_D)/2 = E_{Weg1} + \hbar\omega \quad (2.9)$$

Auch für die 3-Photonen-Kreuzung gibt es einen adiabatischen Übergang von $2p\sigma_u - 3\hbar\omega \rightarrow 1p\sigma_g - 2\hbar\omega$ (Weg 2), bei dem zunächst drei Photonen absorbiert und dann ein Photon reemittiert wird, so daß sich für die Energie ergibt

$$E_{Weg2} = (E_n + 2\hbar\omega - E_D)/2 = E_{Weg1} + \hbar\omega/2. \quad (2.10)$$

Nach den obigen Gleichungen sind die Energien der Fragmente durch die unterschiedlichen Dissoziationsprozesse im Energiespektrum im Abstand von $\hbar\omega/2$ zu erwarten. In Analogie zum Energiespektrum der Elektronen für die *Above Threshold Ionization* wurde dieser Prozeß *Above Threshold Dissociation* (ATD) genannt.

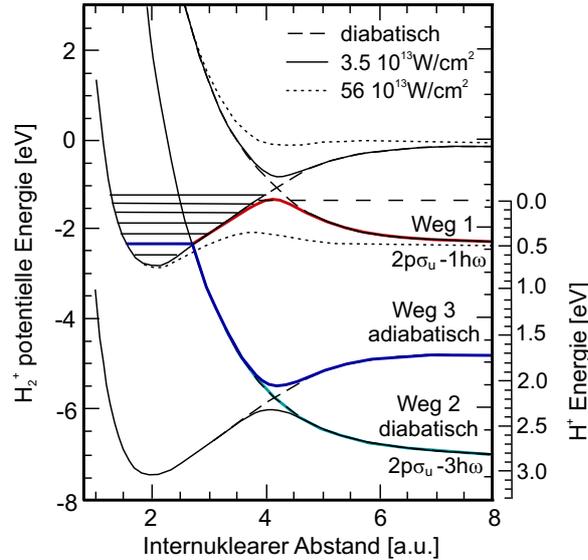


Abbildung 2.4. *Dressed states* für H_2^+ im Laserfeld bei 532 nm Wellenlänge. Je nach Dissoziationsweg werden unterschiedliche Energien frei. Entnommen aus [31].

2.2.2 Sequentielle Doppelionisation

Auf welche Weise ein Molekül in einem Laserfeld doppelionisiert, hängt ganz entscheidend von den Laserparametern wie Intensität, Wellenlänge und Pulsdauer ab. Anhand des Energiespektrums (KER Spektrum, *Kinetic Energy Release*) der Fragmente läßt sich für ein einfaches Molekül- wie diatomaren Wasserstoff- nachvollziehen, welcher Mechanismus es doppelionisiert hat. Die Doppelionisationsprozesse des Wasserstoff werden in zwei Gruppen unterteilt. Bei der sequentiellen Ionisation (SI)

werden die beiden Elektronen völlig unabhängig voneinander ionisiert [17]. Diese Gruppe von Doppelionisationen läßt sich in der Theorie als zwei Einfachionisationen unter unterschiedlichen Anfangsbedingungen beschreiben. Je nach Intensität sind sie auf die für Atome beschriebenen Ionisationsprozesse (MPI, ATI, TI, OBI) zurückzuführen.

In einem Potentialdiagramm können die Vorgänge der Ionisation veranschaulicht werden. Darin sind die effektiven Potentiale der verschiedenen Zustände mit ihren zugehörigen Vibrationsstufen in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand gezeigt. Da in einem Molekül die Kernvibrationen viel langsamer sind als die eines Elektrons, findet nur wenig Wechselwirkung zwischen der elektronischen und der Kernbewegung statt. Daher läßt sich ein elektronischer Übergang als nahezu instantan in Zeitskalen der Vibration bzw. des internuklearen Abstandes R darstellen. Elektronische Übergänge lassen sich deshalb in Potentialdiagrammen als vertikale Linien darstellen (*Frank-Condon-Übergang*).

Im ersten Schritt wird das Molekül einfachionisiert und kann vom $1s\sigma_g$ Potential in einem zweiten *Frank-Condon-Übergang* doppelionisiert werden. Die sequentielle Ionisation des molekularen Wasserstoffs wird vorwiegend bei kurzen Pulsen hoher Intensität beobachtet. Dabei ist die freiwerdende kinetische Energie der Fragmente unter anderem davon abhängig bei welchem internuklearen Abstand die zweite Ionisation erfolgt. Dabei zeigt sich, daß mit steigender Intensität die zweite Ionisation früher und somit bei kleineren Kernabständen erfolgen kann. Auch die Pulslänge beeinflusst den Zeitpunkt der zweiten Ionisation und damit die frei werdende Energie.

Bei nur wenig geringeren Intensitäten ist es sehr wahrscheinlich, daß das Molekül vor der zweiten Ionisation dissoziiert. Diese im Folgenden beschriebene dissoziative Doppelionisation ist eine besondere Spezifizierung der sequentiellen Ionisation und wird aufgrund ihrer niedrigeren kinetischen Energien meist separat betrachtet werden.

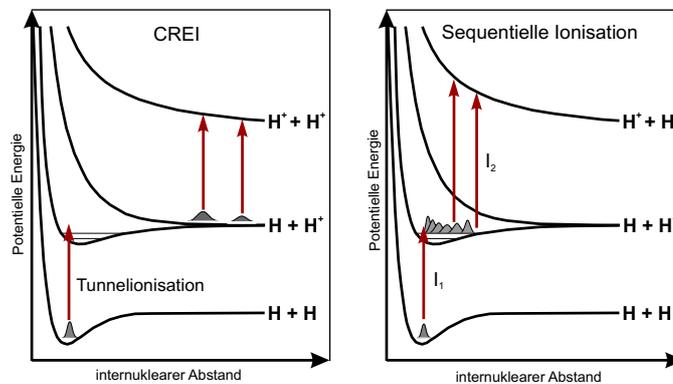


Abbildung 2.5. Schema der *Charge Resonant Enhanced Ionization* für H₂ (links). Nach der Einfachionisation dissoziiert das H₂⁺ Molekül zunächst und erreicht größere Kernabstände bevor es doppelionisiert. Bei der *Sequentiellen Ionisation* (rechts) erfolgt nach der ersten Ionisation I₁ ein zweiter Ionisationsschritt vom gebundenen Potential aus. Der internukleare Abstand zum Zeitpunkt der zweiten Ionisation ist abhängig von der Intensität und der Pulslänge.

Charge Resonant Enhanced Ionization (CREI)

Der Prozeß der *Charge Resonant Enhanced Ionization* (CREI), häufig nur als *Enhanced Ionisation* (EI) bezeichnet, zeigt die Bedeutung der zusätzlichen Freiheits-

grade eines Moleküls im Vergleich zu einem Atom [4, 23, 32].

Bei der Untersuchung von Doppelionisationsprozessen an Wasserstoffmolekülen in intensiven Laserfeldern fielen Protonen mit geringen kinetischen Energien bei energetisch breiter Verteilung auf. Die einfachionisierten Wasserstoffmoleküle konnten also nicht bei einem internuklearen Gleichgewichtsabstand Coulomb explodiert sein wie es für eine Multiphotonmehrfachionisation zu erwarten gewesen wäre. Vielmehr war davon auszugehen, daß die niedrigen Energien aus einer Dissoziation und einem damit verbundenen Ausdehnen des internuklearen Abstandes vor der Coulomb Explosion resultierten .

Die Berechnung der Ionisationsrate W von H_2^+ durch Lösen der dreidimensionalen, zeitabhängigen Schrödingergleichung ergab eine Erhöhung der Ionisationsraten für die internuklearen Abstände von $R_{c_1} = 7$ a.u. und $R_{c_2} = 10$ a.u. [32]. Die Erhöhung der Ionisation resultiert aus zwei Effekten: Zum einen aus der starken Koppelung ladungsresonanter (*charge resonant* (CR)) Zustände an das elektromagnetische Feld für große internukleare Abstände R und zum anderen aus der Veränderung der Coulomb Potentiale der beiden Kerne durch das Laserfeld mit größer werdenden Abständen der Protonen. Die ladungsresonanten Zustände des H_2^+ Moleküls, der Grundzustand $1\sigma_g$ und der erste angeregte Zustand $1\sigma_u$, haben nahezu gleiche Ladungsverteilung und Energien- sind also für große internukleare Abstände entartet.

Abbildung 2.6 zeigt das eindimensionale Potential des Wasserstoffmoleküls H_2^+ für unterschiedliche internukleare Abstände. Im Falle zweier sehr nahe beieinanderliegender Protonen ist das elektronische Wellenpaket mit großer Wahrscheinlichkeit im Potential beider Kerne gebunden. Mit zunehmendem internuklearen Abstand erhöht sich die Potentialschwelle zwischen den beiden Kernen immer mehr. Ab einem bestimmten internuklearen Abstand befindet sich das Energielevel $1\sigma_+$ des Elektrons oberhalb der inneren Potentialbarriere, so daß es instabil wird und schnell ionisiert. Die Besetzung des Energielevel $1\sigma_+$ ist durch die Koppelung der ladungsresonanten Zustände sehr wahrscheinlich und je nach Stärke der Koppelung E_0R , verringert sich die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron in das untere Level $1\sigma_-$ gelangt. Voraussetzung für diesen Prozeß ist ein nicht-adiabatischer Anstieg der Laserintensität (schneller Anstieg verglichen mit der Tunnelzeit des Elektrons). Unter diesen beiden Konditionen wird die Ionisationsrate für einen kritischen Abstand von $R_{c_2} = 10$ a.u. stark erhöht. Die Abhängigkeit der Koppelungsstärke von R hat für $R < 10$ a.u. zur Folge, daß die Population des oberen Potentials sich zugunsten des unteren verschiebt, von der nur eine langsame Ionisation möglich ist, so daß die Raten reduziert werden. Der zweite kritische Abstand $R_{c_1} = 7$ a.u. bei dem eine erhöhte Ionisation festgestellt wird, wird einer Laser- induzierten- Elektronen- Lokalisierung zugeschrieben. Das bezeichnet die ungleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einem der Potentiale. Die Unterdrückung des Durchtunnelns der inneren Potentialbarriere führt dabei zu einer erhöhten Ionisation.

Für größere internukleare Abstände $R > 10$ a.u. wird das Elektron wieder im Potentialtopf gehalten und die Tunnelionisationswahrscheinlichkeit sinkt mit der zunehmenden Breite der Potentialbarriere. Schließlich erreicht die Ionisationswahrscheinlichkeit bei einer sehr großen Trennung der beiden Atome ($R = 14$ a.u.) die Rate eines Wasserstoffatoms.

Da dem CREI Prozeß eine Dissoziation vorausgeht, weshalb auch von Dissoziativer Ionisation gesprochen wird, dominiert dieser Doppelionisationsmechanismus bei längeren Pulsen und höheren Intensitäten. In kurzen Pulsen ($\tau < 8$ fs) ist die CREI unterdrückt, da das Molekül nicht lange genug unter Feldeinfluß steht, um dissoziieren zu können.

In neueren Experimenten fiel auf [13], daß sich die beschriebenen kritischen Abstände R_c bei Molekülen mit einer geraden Ladung (H_2, H_4^{2+}) von denen mit ungerader Ladung unterscheiden. Es wird angenommen, daß die *Enhanced Ionization*

in Molekülen mit einer geraden Ladung durch einen anderen Mechanismus erfolgt als bei einer ungeraden Ladungsanzahl [14].

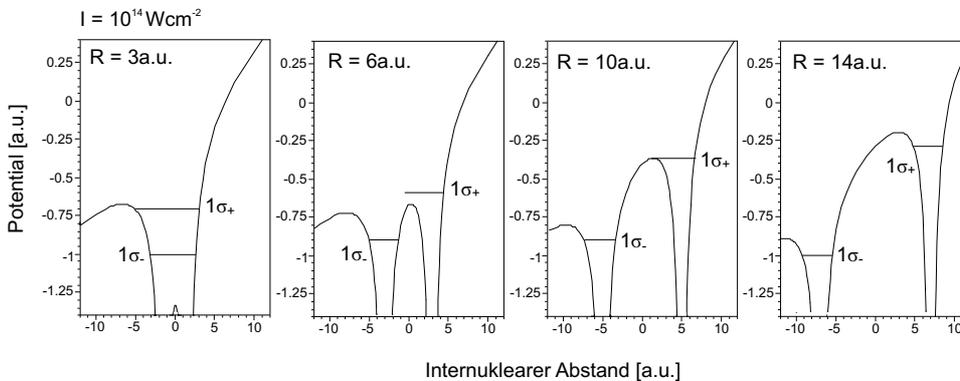


Abbildung 2.6. Eindimensionale Darstellung des Potentials von H_2^+ mit den beiden niedrigsten Levels $1\sigma_+$ und $1\sigma_-$ im effektiven Potential bei einer Intensität von 10^{14} Wcm^{-2} .

2.2.3 Nicht-sequentielle Doppelionisation

Im Falle einer nicht-sequentiellen Doppelionisation sind die beiden Ionisationsmechanismen voneinander abhängig. Dabei bewirkt in den meisten Fällen ein frei werdendes oder bereits freies Elektron aus der Einfachionisation einen zweiten Ionisationsschritt. Im Folgenden soll der Rescattering Mechanismus beschrieben werden, der für die durchgeführten Experimente jedoch nur eine eingeschränkte Bedeutung hat.

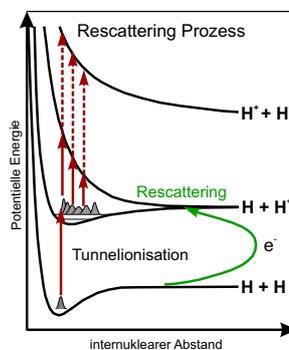


Abbildung 2.7. Schema des *Rescattering* Prozess für H_2 . Durch den Tunnelprozeß wird das Molekül zunächst einfachionisiert. Durch das Laserfeld wird das Elektron zum Ion zurückbeschleunigt und doppelionisiert das H_2^+ .

Rescattering

Der erste Schritt des *Rescattering* Prozeß [9, 16, 25, 26] ist eine Einfachionisation des Moleküls durch Tunneln eines Elektrons aus dem Potential. Die Bewegung des frei gewordenen Elektrons im Laserfeld läßt sich mit Hilfe der klassischen Mechanik beschreiben. Dabei kann das Laserfeld beliebiger Polarisation als periodisch veränderliches Vektorfeld dargestellt werden

$$\vec{E} = E_0(\vec{e}_x \cos(\omega t) + \alpha \vec{e}_y \sin(\omega t)), \quad (2.11)$$

wobei \vec{e}_x, \vec{e}_y die Einheitsvektoren in x- und y-Richtung sind, ω die Winkelgeschwindigkeit des Lasers und E_0 die Maximalamplitude des elektrischen Feldes ist. Der Parameter α bestimmt die Polarisation des Lichtes, wobei $\alpha = 0$ lineare und $\alpha = \pm 1$ zirkuläre Polarisation beschreibt. Für die weiteren Betrachtungen wird das magnetische Feld des Lasers und das Coulombpotential des Ions vernachlässigt. Zusätzlich wird angenommen, daß sich das Elektron zur Zeit der Ionisation am Ort des Ions befindet ($x_0 = 0$ und $y_0 = 0$) und keine Anfangsgeschwindigkeit ($v_{0x} = 0$ und $v_{0y} = 0$) besitzt, so daß die Bewegungsgleichungen geschrieben werden können als

$$v_x = \frac{e E_0}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad v_y = -\alpha \frac{e E_0}{m_e \omega} \cos(\omega t) \quad (2.12)$$

$$x = -\frac{e E_0}{m_e \omega^2} \cos(\omega t) \quad y = -\alpha \frac{e E_0}{m_e \omega^2} \sin(\omega t), \quad (2.13)$$

wobei nach $m_e a = eE$, m_e die Masse und e die Ladung des Elektrons ist. Eine zweite Ionisation kann erfolgen, wenn das Elektron nach anfänglichem Fortbewegen wieder zurück zu seinem Entstehungsort gelangt und dort mit einem anderen Elektron inelastisch stößt. Für zirkular polarisiertes Licht ist nach Gleichung 2.13 eine Rückkehr zum Ion nicht möglich, da $x(t)$ und $y(t)$ nicht gleichzeitig Null werden können. Der *Rescattering* Mechanismus ist infolgedessen auf die lineare Polarisation beschränkt, so daß lediglich die x-Komponente ungleich Null ist. Wird das elektrische Feld in den Grenzen t bis t_0 , dem Zeitpunkt der Ionisation integriert und die Anfangsgeschwindigkeit $v_{x0} = 0$ gesetzt, so ergibt sich für die Geschwindigkeit,

$$v(t) = \frac{eE_0}{m_e \omega} (\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0)) \quad (2.14)$$

wobei $\varphi_0 = \omega t_0$ die Phase des Elektrons zum Zeitpunkt seiner Ionisation ist. Die Integration der Geschwindigkeit liefert den Ort des Elektrons zu einem beliebigen Zeitpunkt t

$$x(t) = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} (\cos(\omega t_0) - \cos(\omega t) + (\omega t_0 - \omega t) \sin(\omega t_0)). \quad (2.15)$$

In Abbildung 2.8 ist der Ort des Elektrons in Abhängigkeit der Phase ωt für gewählte Startphasen φ_0 geplottet. Es zeigt sich, daß die Häufigkeit mit der ein ionisiertes Elektron zu seinen Entstehungsort ($y = 0$) zurückkehrt, in besonderem Maße von seiner Anfangsphase φ_0 abhängig ist. Während das Elektron im Falle sehr kleiner Startphasen sehr häufig zum Startpunkt zurückkehren kann, entfernt es sich bei großen φ_0 nach der Ionisation sehr weit vom Ion weg, so daß es nicht mehr zum Ion gelangen kann. Für den *Rescattering* Prozeß sind nur die Elektronen von Bedeutung, die vom Laserfeld so beschleunigt werden, daß eine Rückkehr zum Ion möglich ist. Durch einen inelastischen Stoß mit einem noch gebundenen Elektron kann es zu einer zweiten Ionisation kommen, die gegebenenfalls auch über einen angeregten Zustand erfolgen kann.

Für Elektronen, die aufgrund ihrer Startphase mehrfach zum Ion zurückkehren können, besteht zusätzlich die Möglichkeit, daß sie das Molekül erst bei der zweiten oder noch späteren Rückkehr doppelionisieren. Da sich das einfachionisierte Wasserstoffmolekül zunächst ausdehnt, ist die freiwerdende Energie der Coulombexplosion abhängig vom Zeitpunkt der zweiten Ionisation. Daraus entstehen mehrere Peaks im Energiespektrum der Fragmente, die den einzelnen Rückkehrzeiten des Elektrons zugeordnet werden können [2, 19].

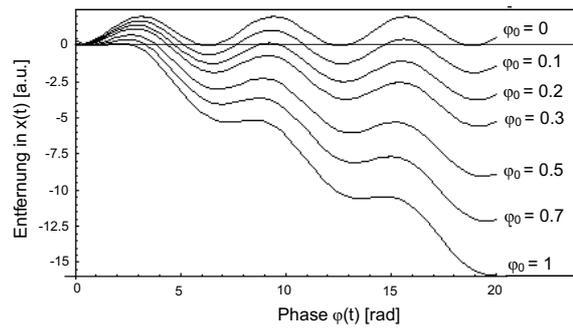


Abbildung 2.8. Eindimensionale Darstellung der Elektronenbahn im Laserfeld für unterschiedliche Anfangsphasen φ_0 . Die y-Achse beschreibt die zeitabhängige Entfernung des Elektrons von seinem Entstehungsort $y = 0$. Während ein Elektron mit hoher Startphase nicht mehr zum Ion zurückkehrt, kann ein Elektron mit Startphase 0 im konstanten Laserfeld beliebig oft zurückkehren.

Die kinetische Energie, die ein Elektron zum Zeitpunkt seiner Rückkehr zum Ion besitzt, läßt sich mit Hilfe von Gleichung 2.14 leicht bestimmen zu

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m_e} \left(\frac{eE_0}{\omega} \right)^2 (\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0))^2. \quad (2.16)$$

Ausgedrückt durch die in Gleichung 2.4 beschriebene Pondermotive Energie U_p ergibt sich

$$E = 2U_p(\sin(\omega t) - \sin(\omega t_0))^2. \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.9 ist die kinetische Energie des Elektrons zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr zum Ion gegen die Anfangsphase gezeigt. Es ist gut zu erkennen, daß die Energie mit steigender Anfangsphase zunächst zunimmt, bevor sie bei etwa 0.3 rad (17°) ihr Maximum von $3.17 U_p$ erreicht. Danach verliert das Elektron wieder an kinetischer Energie.

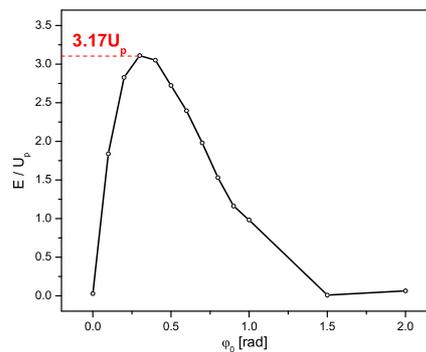


Abbildung 2.9. Kinetische Energie des Elektrons zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr zum Ion in Abhängigkeit von seiner Startphase φ_0 . Die maximale Energie von $3.17 U_p$ erreicht ein Elektron mit einer Anfangsphase von 17° .

2.2.4 High Harmonic Generation (HHG)

In den vorangegangenen Abschnitten wurde beschrieben wie Atome und Moleküle durch Absorption von Photonen in höherenergetische Zustände gelangen und ionisieren. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß ein Elektron durch die Absorption mehrerer niederenergetischer Photonen in einen angeregten Zustand gelangt und durch Zurückfallen in den Grundzustand ein hochenergetisches Photon gleicher Energie emittiert. Dabei entspricht die Frequenz des emittierten Photons einem ganzzahligen Vielfachen der Laserfrequenz. In starken Laserfeldern hat das Emissionsspektrum Harmonischer eine sehr charakteristische Struktur (siehe Abbildung 2.10). Zuerst zeigt sich ein Abfall der Harmonischen, der in einem langen Plateau mündet und schließlich in einem scharfen *cut-off* endet. Die Mechanismen zur Erzeugung höherer Harmonischer liefern Erklärungen für diese Struktur. Nach der *Rescattering Theorie* ist es möglich, daß ein tunnelionisiertes Elektron anstatt ein zweites Elektron zu ionisieren, rekombiniert. Dabei kann ein durch diesen Prozeß emittiertes Photon maximal die Energie $n_c \hbar \omega = 3.17 U_p + I_p$ freisetzen, was ein cut-off im Emissionsspektrum zur Folge hat. Da die Kollision immer zu wohldefinierten Zeiten im Abstand von $T_0/2$ stattfindet, wobei T_0 die Laserperiode ist, können nur ungerade höhere Harmonische erzeugt werden ($\omega = (2n - 1) \frac{2\pi}{T_0}$). Anstelle der tunnelionisierten Elektronen können aber auch Elektronen, die durch *Multiphotonionisation* ins Kontinuum gelangt sind, rekombinieren. Dieser Prozeß ist auch bei zirkularer Polarisation zu beobachten.

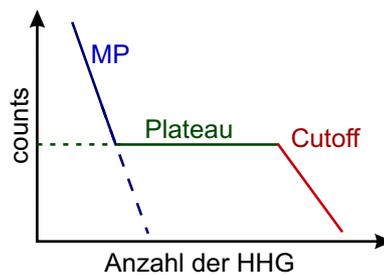


Abbildung 2.10. Charakteristische Merkmale eines HHG- Energiespektrums.

Da höhere Harmonische kurze, hoch energetische Röntgenpulse sind, eignen sie sich in besonderem Maße für Pump-Probe Experimente.

2.3 Potentialkurven

Für die spätere Diskussion der Dissoziation des Sauerstoffmoleküls werden im Folgenden die Potentialkurven gezeigt.

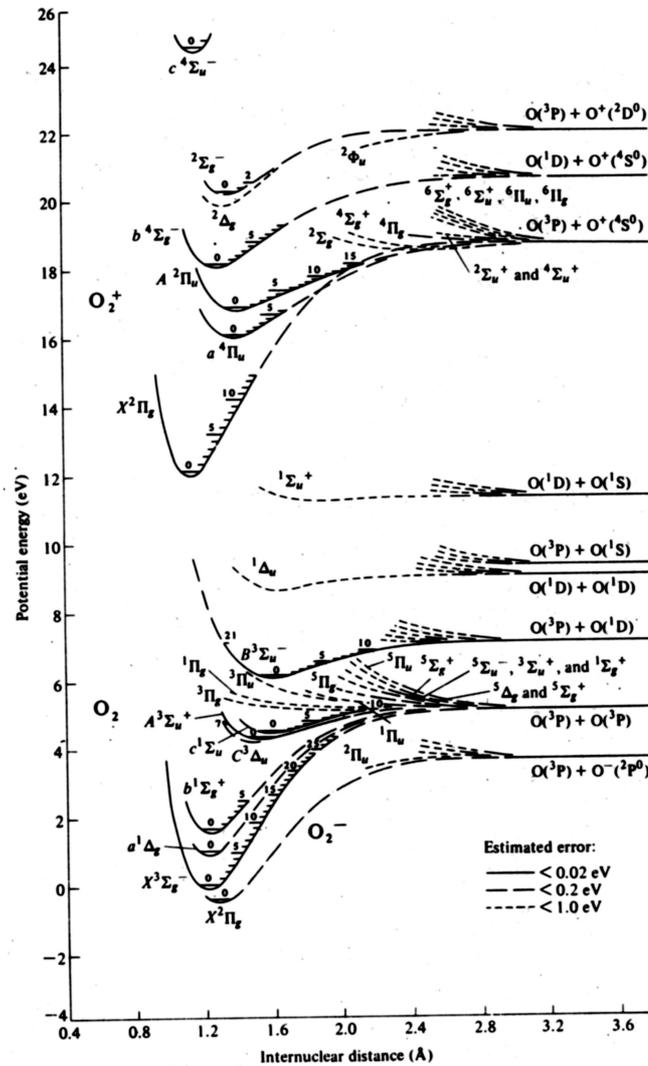


Abbildung 2.11. Potentialkurven für O_2^- , O_2 und O_2^+ . Entnommen aus [22].

Kapitel 3

Versuchsaufbau

Let's push on with this experiment!

C. Lewis Cocke

In diesem Kapitel sollen zunächst die einzelnen Komponenten einer COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) beschrieben und ihre Funktionsweise erläutert werden. Bei dieser Methode kann der komplette Impuls der geladenen Teilchen bestimmt werden, so daß dynamische atomphysikalische Prozesse beobachtbar werden. Ein weitere Vorteil liegt darin, daß mit dem verwendeten Spektrometer der gesamte Raumwinkel von 4π abgedeckt werden kann.

3.1 Vakuumkammer

Die Vakuumkammer besteht im Wesentlichen aus einem dreistufigen Jetsystem, der Hauptkammer und dem Catcher. Die drei Stufen zur Formung des Gasjets sind nur durch Blenden beziehungsweise den Skimmer miteinander verbunden. Ihre Druckbereiche liegen zwischen 10^{-4} mbar in der ersten Stufe und 10^{-9} mbar in der letzten Stufe, wobei die genauen Werte der Drücke abhängig sind von der Jetdichte. Die Hauptkammer, die das Spektrometer enthält, weist den besten Druck von bis zu 10^{-10} mbar auf. Nach Durchqueren der Hauptkammer wird der Jet im darauffolgenden Catcher abgepumpt. Alle fünf Kammern sind mit Turbomolekularpumpen und einer Vakuummeßzelle zur ständigen Messung der Drücke versehen. Die Hauptkammer besitzt noch weitere Flansche nach oben und unten und zu beiden Seiten. Hier befindet sich ein Nadelventil zum Fluten der Kammer (V2), eine Kühlfalle (KF), eine Montierung des sphärischen Spiegels, die in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann und ihr gegenüber ein 3 mm dickes Quarzglasfenster für den Eintritt des Laserstrahls. Zusätzlich besitzt die Hauptkammer noch eine Getterpumpe, die auf ihrer Oberfläche Gase wie O_2 , N_2 bindet.

Die gesamte Kammer ist so konstruiert, daß sie den Anforderungen an die Erzeugung eines Ultrahochvakuum entspricht. Alle Flansche sind daher mit Kupferringen abgedichtet, desweiteren müssen alle in und an der Kammer verwendeten Materialien den extremen Temperaturen beim Ausheizen der Kammer von bis zu $200^\circ C$ standhalten. Schweißnähte oder Materialien, die stark ausgasen und dadurch das Vakuum verschlechtern, sind im Inneren der Kammer vermieden worden.

Das Ausheizen der Kammer dient vor allem dazu, das an den Innenwänden der Kammer absorbierte Wasser zu lösen. Wegen der hohen Temperaturen besteht jedoch immer die Gefahr die Detektoren zu zerstören.

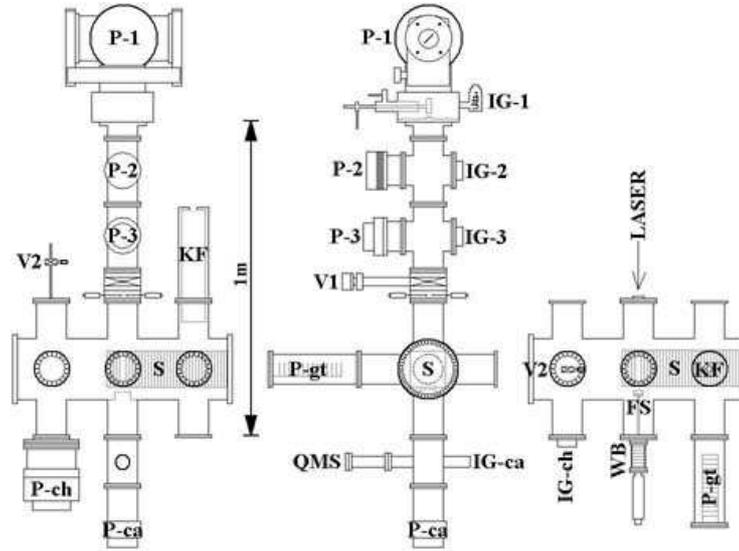


Abbildung 3.1. Aufbau der Vakuumkammer von vorne (links), von der Seite (Mitte) und von oben (rechts). Pumpen (P-), Vakuummeßzellen (Ion Gauge IG), Fokus Spiegel (FS), Kühlfalle (KF), Spektrometer (S), Ventile (V). Entnommen aus [29].

3.2 Jet-System

Bei allen durchgeführten Experimenten wurde ein Überschallgasjet verwendet. Dieser bietet den Vorteil, daß das Targetgas in zwei Raumrichtungen extrem kalt ist und daher die Impulskomponenten aufgrund der thermischen Bewegungsenergie in xz -Richtung nahe Null sind. Dabei folgt die mittlere thermische Bewegungsenergie für Atome und Moleküle der Maxwell-Verteilung

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.1)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist. Schon ein Gasjet mit einer Temperatur von 0°C besitzt eine mittlere kinetische Energie von 35 meV, was bei einem Wasserstoffmolekül einem Impuls von nahezu 1 a.u. entspricht.

Zur Erzeugung des Überschallgasjets wird das Gas mit ungefähr einem Bar Druck durch eine Düse von $30 \mu\text{m}$ Durchmesser in eine Expansionskammer geleitet. In der Expansionskammer, die auch als erste differentielle Pumpstufe bezeichnet wird, ist der Druck mit $p_1 \approx 10^{-4} \text{mbar}$ viel geringer als der Druck des Gases p_0 , so daß eine adiabatische, isochore Überschallexpansion stattfindet. Dabei kann kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgen, so daß das Targetgas stark abkühlt. Abbildung 3.2 zeigt den Querschnitt durch eine Überschallgasexpansion mit der sogenannten *zone of silence*, einer Übergangszone aus Schock- und Kompressionswellen. Die Machzahl M ist definiert als der Quotient aus Strömungsgeschwindigkeit des Gases v und Schallgeschwindigkeit im Medium c_m .

$$M = \frac{v}{c_m} \quad (3.2)$$

Für eine Machzahl $M > 1$ liegt Überschallgeschwindigkeit vor. Im Kernstück der Expansion ist die Geschwindigkeit des Gases am größten. Die Länge der *zone of silence* l ist abhängig vom Düsendurchmesser d , dem Druck des Gases in der Düse

p_0 und dem Druck in der Expansionskammer p_1 [10]

$$l = \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{p_0}{p_1}} \quad (3.3)$$

Um diesen Bereich der kleinsten Temperatur für den Jet zu nutzen, ist ein Hohlkegel so angebracht, daß seine Spitze in die nur wenige Zentimeter lange *zone of silence* ragt. Durch das im Durchmesser 0.5 mm große Loch in der Spitze des sogenannten *Skimmers* gelangt das Gas in die zweite differentielle Pumpstufe mit einem Vakuum von etwa 10^{-6} mbar. Dann gelangt der Jet in eine dritte Jetstufe, die durch eine Lochblende mit 1 mm Durchmesser abgetrennt ist und ein Vakuum von einigen 10^{-9} mbar aufweist. Zur Vermeidung hoher Zählraten bei extrem starken Laserintensitäten kann der Jet vor Eintritt in die Hauptkammer (10^{-10} mbar) noch durch piezoelektrische Schlitze im Durchmesser verkleinert werden. Je nach angelegter Spannung werden die Schlitze zusammen- beziehungsweise auseinandergeschoben. Eine Blende mit einem Lochdurchmesser von 1.5 mm vor der Hauptkammer sorgt dafür, daß die an den Rändern der Schlitze gestreuten Moleküle nicht in die Kammer gelangen.

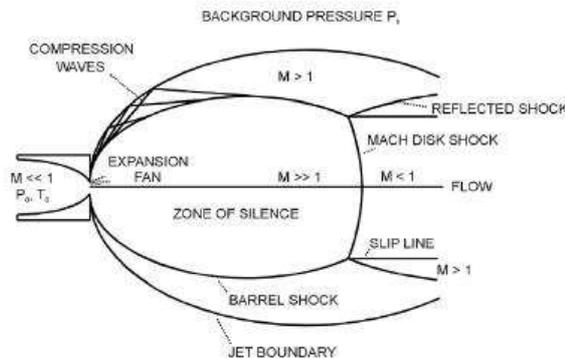


Abbildung 3.2. Skizze eines Überschallgasjets

3.2.1 Bestimmung der Jet-Temperatur

Um bei den Experimenten die größtmögliche Auflösung zu erzielen, muß sichergestellt sein, daß der Jet auch in Ausbreitungsrichtung hinreichend kalt ist. Aufgrund der Geschwindigkeit der Teilchen besitzt der Jet in dieser Richtung eine höhere Temperatur als in seinen dazu senkrechten Komponenten (etwa 0.01 K). Zur Bestimmung der Temperatur in Ausbreitungsrichtung wird das in der Vakuumkammer vorhandene Restgas genutzt, welches in allen Raumrichtungen eine Durchschnittsgeschwindigkeit von Null aufweist. Ein einfachionisiertes Molekül aus dem Gasjet besitzt einen vernachlässigbar kleinen Impuls in xy -Richtung, so daß es, vom elektrischen Feld beschleunigt, geradezu auf den Detektor projiziert wird. Durch die thermische Geschwindigkeit in Ausbreitungsrichtung ist es dennoch relativ zum Restgas in y -Richtung verschoben. Wenn das Maximum der Restgas Ionen bei X_0, Y_0 auf dem Detektor liegt, so gilt für die einfach ionisierten Moleküle aus dem Jet

$$X = X_0 \quad (3.4)$$

$$Y = Y_0 + |v_{Jet}| t_{TOF}. \quad (3.5)$$

Ihr Auftreffort ist folglich abhängig von der Jetgeschwindigkeit v_{Jet} und von der Flugzeit der Ionen t_{TOF} .

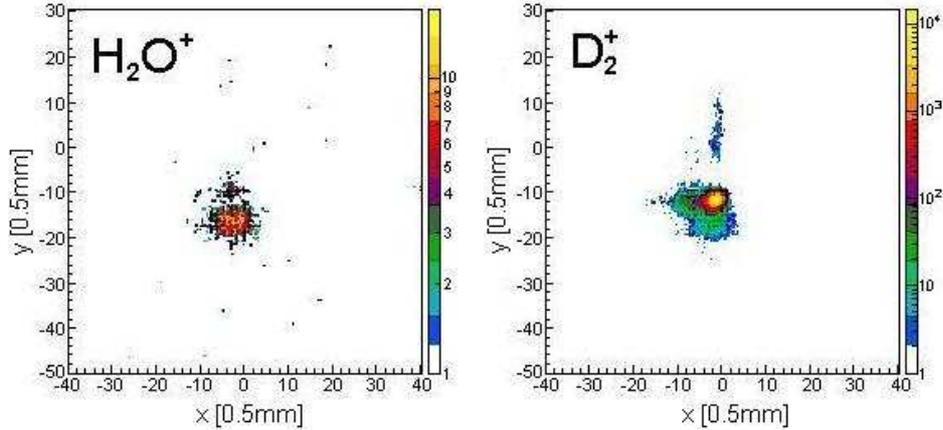


Abbildung 3.3. Detektorbild der H_2O^+ Restgas-Moleküle (links) und Detektorbild der D_2^+ -Moleküle aus dem Gasjet (rechts).

Zur Bestimmung der Temperatur in Jet-Propagationsrichtung wird ein D_2 -Gasjet verwendet. Bei der weiteren Auswertung wird zunächst im Flugzeitspektrum ein Fenster (gate) auf die D_2^+ Ionen gesetzt. Das Detektorbild beschreibt dann den Impuls der D_2^+ Teilchen in x- und y-Richtung nach einer Flugstrecke D_0 (siehe Kapitel 5). Durch Vergleich mit dem Ortsspektrum des Restgases H_2O^+ lässt sich feststellen, um wieviel Millimeter das Targetgas in Ausbreitungsrichtung verschoben ist. Um einen möglichst präzisen ΔY -Wert zu erhalten, wird das Detektorbild auf die y-Achse projiziert (siehe Abbildung 3.4). Mit $\Delta Y = Y - Y_0 = 3.27 \text{ mm}$ und einer Flugzeit von $t_{TOF} = 1313 \text{ ns}$ ergibt sich nach Gleichung 3.5

$$v_{Jet} = \frac{\Delta Y}{t_{TOF}} \quad (3.6)$$

eine Jetgeschwindigkeit ¹ von 2490 ms^{-1} . Zur Bestimmung der Temperatur soll nun die Ortsverteilung als Geschwindigkeitsverteilung geplottet werden. Da die D^+ -Ionen zum Impuls der thermischen Bewegung bei der Einfachionisation fast keinen weiteren Impuls dazugewinnen, ist eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der Ionen zu erwarten. Daher wird der Plot mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gefittet

$$f(\vec{v}) = \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right), \quad (3.7)$$

wobei im Zähler die kinetische Energie der Ionen und im Nenner die Temperatur T multipliziert mit der Boltzmann-Konstante k_B steht. Der Fit ergibt eine Temperatur von $T=33 \text{ K}$ für einen D_2 -Gasjet. Unter der Annahme weitgehend gleicher Jetdichten ergibt sich nach der gleichen Methode für die Temperatur eines N_2 und eines O_2 Gasjets eine Temperatur von $T=28 \text{ K}$ beziehungsweise $T=26 \text{ K}$. Aus der oben angegebenen Geschwindigkeit $v_{Jet}=2490 \text{ ms}^{-1}$ lässt sich der Impuls der Deuterium Moleküle in Jetrichtung berechnen zu

$$p_y = m_{\text{D}_2} \cdot v_{Jet} = 8.33 \text{ a.u.} \quad (3.8)$$

¹Die Jetgeschwindigkeit eines Moleküls ist aufgrund der zusätzlichen Freiheitsgrade der Rotation größer, als es für ein Helium Atom bei gleicher Masse der Fall ist. Für die mittlere thermische Bewegungsenergie des Moleküls gilt $E_{kin} = \frac{5}{2}k_B T$.

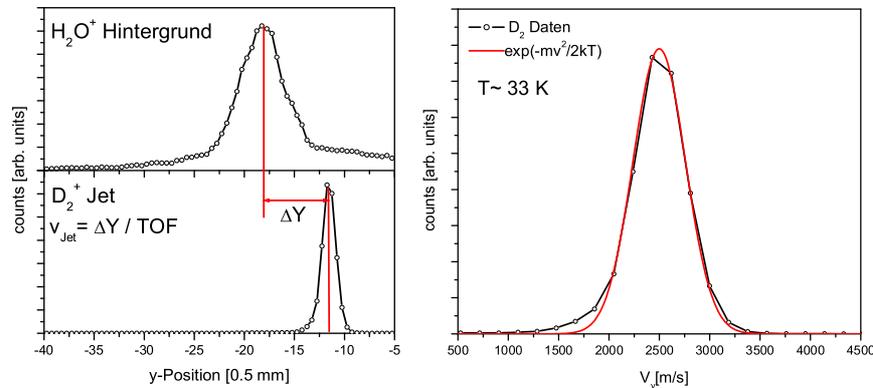


Abbildung 3.4. Projektion des Detektorbildes auf die y -Achse für H_2O^+ (oben links) und für D_2^+ (unten links) und Geschwindigkeitsverteilung der D_2^+ -Ionen (schwarze Kurve) mit Maxwell-Boltzmann Fit (rote Kurve).

3.2.2 Optimierung der Ionisationsraten

Die hohen Intensitäten, die bei der Fokussierung intensiver Laserpulse entstehen, fordern zum einen ein gutes Vakuum, setzen aber auch eine nicht zu hohe Jetdichte im Laserfokus voraus ($\leq 10^6$ Atome/cm³). Da bei sehr hohen Intensitäten alle im Laserfokus befindlichen Atome und Moleküle ionisiert werden, kann das zu sehr hohen Zählraten führen. Dieser Effekt scheint zunächst keine Auswirkungen auf die Messungen zu haben, da der Detektor *Multi-Hit* fähig ist. Bei der Auswertung jedoch, wenn alle Zeitsignale miteinander verglichen werden, um über die Zeitsumme die richtigen Paare der Delay-Line Signale zu kombinieren, ergeben sich Probleme. Je mehr Signale pro Sekunde auf den Detektor treffen, desto aufwendiger wird diese Rekonstruktion. Das hat zur Folge, daß die Datenanalyse extrem langsam wird. Nicht zuletzt kann eine extrem hohe Zählrate über einen längeren Zeitraum die Lebenszeit der Mikro-Channel-Plates verkürzen.

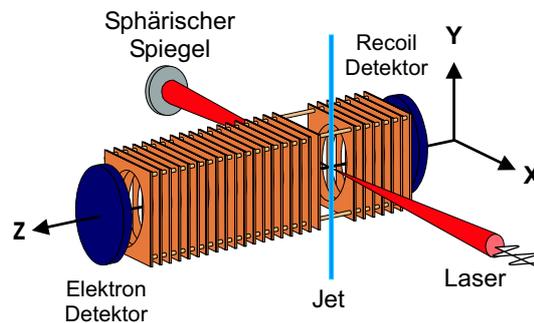


Abbildung 3.5. Koordinatensystem des Spektrometers.

Zur Vermeidung dieser Effekte kann der Gasstrahl von seinem ursprünglichen Durchmesser von 1.5 mm bis zu 80 μ m verkleinert werden. Möglich wird die Verdünnung des Jets durch piezoelektrische Schlitze, die durch Anlegen einer Spannung an einen piezoelektrischen Kristall die Spaltbreite zwischen den Blenden bestimmen.

Die extreme Verdünnung des Durchmessers auf $80\ \mu\text{m}$, die natürlich eine kleinere Teilchendichte bewirkt, bietet im Gegensatz zur Druckreduzierung an der Gasflasche noch einen zweiten wichtigen Vorteil. Bei der Betrachtung der Intensitätsverteilung im Fokus des Lasers wird deutlich, daß die Maximalintensität sehr schnell abfällt (siehe Abbildung 4.6). Dabei beträgt die Rayleigh Länge, nach der die Maximalintensität auf die Hälfte abgefallen ist, nach Abbildung 4.6 im verwendeten Versuchsaufbau nur $140\ \mu\text{m}$ und ist damit größer als der kleinstmögliche Durchmesser des Gasjets. Wird der Laserstrahl mit dem Spiegel so fokussiert, daß der Jet sich genau im Bereich höchster Laserintensität befindet, können die Effekte des Fokusvolumens vermieden werden und alle Moleküle werden bei weitgehend gleicher Intensität ionisiert. Für die Durchführung der Experimente ist das besonders wichtig, da so die Interpretation der Ergebnisse eindeutig wird. Zusätzlich kann das Verhältnis höher geladener zu niedrig geladener Zustände stark verbessert werden.

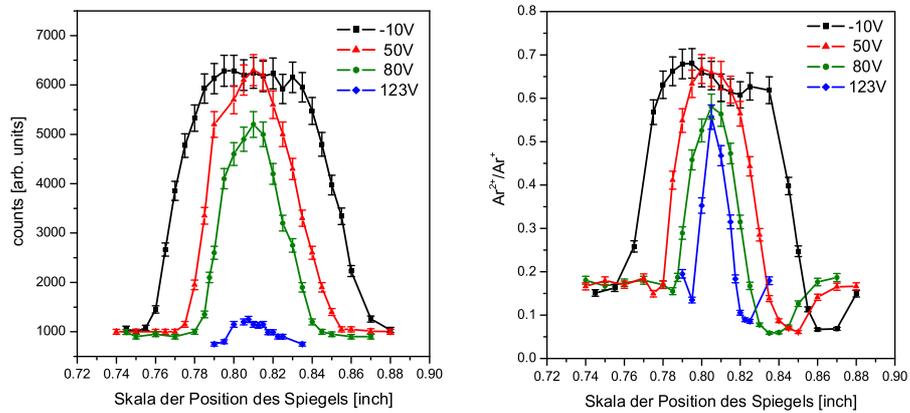


Abbildung 3.6. Zählrate in Abhängigkeit von der Position des sphärischen Spiegels für Jets unterschiedlicher Dicke. Die Voltangabe beschreibt die am piezoelektrischen Kristall angelegte Spannung. Während -10 V einer Öffnungsbreite von 1.5 mm entspricht ist bei 123 V eine Jetdicke von etwa $80\ \mu\text{m}$ erreicht (links). Das Verhältnis von $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ in Abhängigkeit der Position des Spiegels für Jets unterschiedlicher Dicke (rechts).

Zur genaueren Untersuchung wird durch Änderung des sphärischen Spiegels in x-Richtung (Einfallrichtung des Lasers) der Laserfokus räumlich versetzt und kann mit einem Argon Gasjet gescannt werden. Dabei wird der Quotient von $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ in Abhängigkeit von der Spiegel-Position für unterschiedliche Jetdurchmesser aufgetragen. Dazu wird zunächst eine Spannung an die piezoelektrischen Schlitze angelegt und dann für jede Spiegelposition ein Flugzeitspektrum aufgenommen. Durch Integration über die entsprechenden Flugzeitpeaks für Ar^{2+} und Ar^+ lassen sich die relativen Häufigkeiten genau bestimmen.

Für eine quantitative Aussage wird zusätzlich die gesamte Zählrate bestimmt. Die rechte Graphik zeigt deutlich, daß ein dünner Jet (blaue Kurve) eine steil ansteigende Flanke und einen scharfen Peak aufweist, der sich mit zunehmender Jetdicke zu einem Plateau entwickelt. Darin spiegelt sich wieder, daß ein Jet mit 1.5 mm Durchmesser einen größeren Intensitätsbereich abdeckt und keiner so präzisen Fokussierung bedarf. Durch Ablesen der FWHM (Halbwertsbreite) kann ein

ungefährer Durchmesser für den Jet berechnet werden. Der linke Graph zeigt, wie stark sich die totale Zählrate mit einem dünnen Gasjet einschränken läßt. Während bei einem 1.5 mm dicken Gasjet (schwarze Kurve) im Bereich der höchsten Intensität Zählraten von bis zu 6200 counts/s erreicht werden, läßt sich mit einem dünnen Gasjet die Zählrate auf 1000 counts/s minimieren. Trotzdem sind der Verdünnung des Gasjets vor allem durch das Restgas in der Kammer Grenzen gesetzt.

3.3 Spektrometer

Im Spektrometer sollen die bei der Ionisation entstandenen Fragmente durch ein homogenes elektrisches Feld auf den Detektor projiziert werden. Je nach den experimentellen Bedingungen, maximalen kinetischen Energien etc. kann die Feldgeometrie des Spektrometers an den Versuch angepaßt werden.

Das Spektrometer besteht aus einer Vielzahl von Kupferplatten, die an vier Ecken an Keramikstäben mit 5 mm Abstandshaltern hintereinander aufgereiht sind. Die Kupferplatten sind über Ohmsche Widerstände miteinander verbunden. In dem Bereich in dem der Laserfokus den Gasjet kreuzt, ist eine Kupferplatte weggelassen, um zu vermeiden, daß der Laserstrahl das Kupfer streift und dort Elektronen herauslöst. Durch Anlegen einer Spannung an die letzte Platte, wird über die Widerstandskette ein homogenes elektrische Feld erzeugt. Insgesamt hat das verwendete Spektrometer eine Länge von etwa 31 cm und besitzt zwei Detektoren. Der Recoil Detektor befindet sich etwa 5 cm vom Fokus entfernt, während der Elektronendetektor einen Abstand von 24 cm vom Fokus aufweist. Vor beiden Detektoren und in der Mitte des Spektrometers befinden sich feinmaschige Edelstahlgitter. Die beiden Metallgitter vor den Detektoren sollen Felddurchgriffe vermeiden, die aufgrund des hohen Spannungsfeldes des Detektors entstehen können. Das Gitter in der Mitte des Spektrometers teilt die Flugstrecke der Elektronen in eine Beschleunigungs- und eine Driftstrecke.

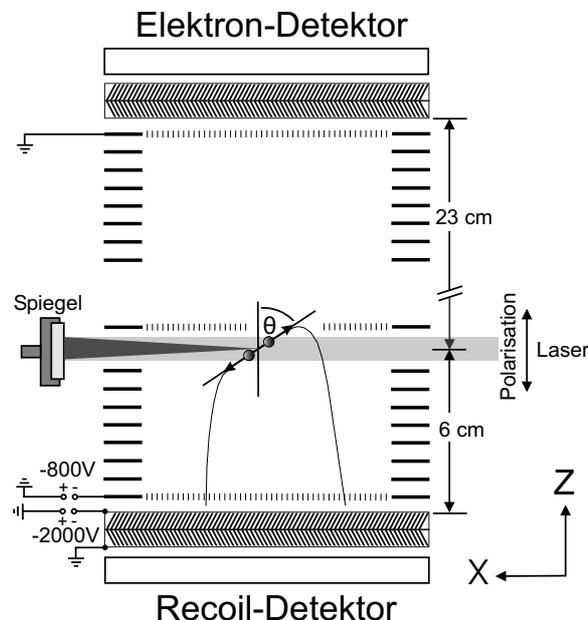


Abbildung 3.7. Geometrie des Spektrometers

Die Flugbahn, die das Ion im homogenen elektrischen Feld des Spektrometers beschreibt, kann wie ein schiefer Wurf im Gravitationsfeld der Erde beschrieben

werden. Dabei ist D_0 der Abstand vom Laserfokus zum Detektor, was genau der Flugstrecke der Ionen entlang der z-Richtung entspricht.

$$D_0 = \frac{1}{2}at^2 + v_{z,0}t, \quad (3.9)$$

wobei $v_{z,0}$ die Anfangsgeschwindigkeit des Ions in z-Richtung ist. Auflösen der Gleichung 3.9 ergibt

$$t = -\frac{v_{z,0}}{a} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{z,0}}{a}\right)^2 + \frac{2D_0}{a}}. \quad (3.10)$$

Darin ist $a = \frac{Eq}{m}$ die gleichförmige Beschleunigung eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld. Nach der Ionisation besitzen die Ionen Anfangsimpulse in unterschiedliche Richtungen, so daß manche direkt auf den Recoildetektor zufliegen, während andere zunächst in entgegengesetzte Richtung von ihm wegfliegen. Die Geschwindigkeit der Ionen in z-Richtung läßt sich ausdrücken durch

$$v_z = v_{z,0} + at = \sqrt{v_{z,0}^2 + 2D_0 \frac{Eq}{m}}. \quad (3.11)$$

Die Geschwindigkeiten in x- und y-Richtung sind unabhängig vom elektrischen Feld und es gilt

$$v_{x,0} = \frac{x}{t} \quad \text{und} \quad v_{y,0} = \frac{y}{t}, \quad (3.12)$$

wobei x und y der Auftreffort auf dem Detektor ist.

3.4 Detektor

Der Detektor setzt sich aus den Mikro-Channel-Plates (MCP) (oder auch Multi-Channel-Plates genannt) und der darauf folgenden Delay-Line Anode zusammen. Diese Kombination ermöglicht die genau Bestimmung der Flugzeit und des Auftreffortes der Ionen auf dem Detektor, wodurch nach den obigen Gleichungen 3.11 und 3.12 der Impuls folgt. Die beiden im Spektrometer befindlichen Detektoren sind identisch.

Mikro-Channel-Plates

Das Mikro-Channel-Plate ist eine 1 mm dicke Bleiglasplatte, die von einer Vielzahl mikroskopischer Kanäle mit einem Durchmesser von $25 \mu\text{m}$ durchsetzt ist. Auf einem Quadratzentimeter befinden sich bis zu 10^5 Kanäle, die parallel angeordnet und um einen kleinen Winkel zur Oberflächennormalen geneigt sind. Im Inneren sind die Kanäle mit einem hochohmigen Material bedampft, das eine geringe Austrittsarbeit für Elektronen besitzt. Damit an die Vor- und Rückseite der Mikro-Channel-Plates eine Hochspannung von 1000 V angelegt werden kann, sind die Oberflächen mit einer Chrom-Nickel-Schicht bedampft. Das elektrische Feld bewirkt, daß jeder Kanal wie ein Sekundärelektronenvervielfacher wirkt. Durch das Auftreffen eines Ions oder Elektrons auf die Kanalwand werden Elektronen ausgelöst, die durch die angelegte Spannung beschleunigt werden und beim erneuten Stoß mit der Kanalwand noch mehr Elektronen freisetzen. Es entsteht eine Elektronenlawine, die eine Verstärkung von 10^3 bis 10^4 ermöglicht. Die Schräge der Kanäle erhöht die Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen. Durch das Übereinanderlegen von zwei Mikro-Channel-Plates wird die Verstärkung auf etwa 10^7 bis 10^8 vergrößert. Dabei werden die beiden Plates so aufeinander gelegt, daß ihre Kanäle nicht parallel zueinander verlaufen. Durch die Elektronenlawine, die aus dem letzten Kanal austritt, entsteht ein kurzzeitiger

Spannungseinfall zwischen der Vor- und Rückseite des Mikro-Channel-Plates. Damit die Spannung zwischen den Platten wiederhergestellt wird, fällt die Spannung über einem Ohmschen Widerstand ab. Das Signal wird über einen zum Widerstand parallel geschalteten Kondensator ausgekoppelt und kann dann weiter verstärkt werden. Dieses Signal bestimmt den Auftreffzeitpunkt des Teilchens auf dem Detektor.

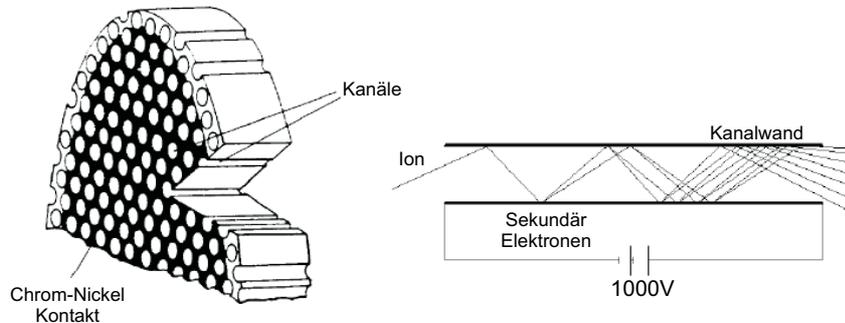


Abbildung 3.8. Skizze eines Mikro-Channel-Plates. Entnommen aus [30].

Der Detektor ist nicht imstande alle im Laserfokus erzeugten geladenen Teilchen elektronisch zu registrieren. Die Detektoreffizienz, die angibt wieviele der im Laserpuls entstandenen Ionen auch tatsächlich detektiert werden, wird bestimmt durch den Anteil der Kanalöffnungen an der Gesamtoberfläche der Mikro-Channel-Plates. Schließlich kann ein Teilchen, das auf der Detektoroberfläche zwischen den Kanälen landet, nicht nachgewiesen werden. Aber auch der Impuls ist ausschlaggebend für die Nachweiswahrscheinlichkeit, da er die Effizienz der Auslösung der Primärelektronen im Kanal bestimmt.

Delay-Line Anode

Direkt hinter dem Mikro-Channel-Plate befindet sich die Delay-Line Anode, die die Ortsinformation der Ionen liefert. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Keramikhalterung, die beidseitig mit Kupferplatten bedeckt ist. Die Keramikplatte ist mit vier dünnen Drähten, jeweils zwei in x- und y-Richtung umwickelt. Nach den zwei parallel gewickelten Drahtebenen folgen die beiden senkrecht gewickelten Ebenen mit einem Abstand von etwa 1 mm, so daß die Anordnung ein feinmaschiges Gitter bildet (siehe Abbildung 3.9). Trifft eine Elektronenlawine auf einen Anodendraht, so erzeugt sie ein kurzes, hochfrequentes Signal, das sich in beiden Richtungen des Drahtes ausbreitet und an den Drahtenden detektiert wird. Mit der Kenntnis des Auftreffzeitpunkts kann die Zeitspanne vom Auftreffen bis zum Erreichen des Drahtendes bestimmt werden. Durch Subtraktion der Zeitsignale der beiden Enden ergibt sich der Auftreffort des Teilchens von der Drahtmitte aus gemessen. Die Summe der beiden Zeitdifferenzen ergibt eine Konstante und so kann bei Kenntnis der Ausbreitungsgeschwindigkeit die Gesamtlänge des Drahtes bestimmt werden. Die einfallenden Elektronen lösen folglich 8 Zeitsignale aus.

Die Verwendung zweier Drähte für jede Richtung, eines Signaldrahtes und eines Referenzdrahtes, dient dazu Influenzsignale weitgehend zu vermeiden. Dazu wird der Signaldraht auf ein etwa 50 V höheres Potential gelegt als der Referenzdraht. Dadurch treffen die Elektronen bevorzugt auf den Signaldraht, während Influenzsignale von beiden Drähten gleichermaßen empfangen werden. Durch Differenzbildung beider Ausgangssignale können Influenzsignale herausgefiltert werden.

Die Signale werden über ein RC-Glied ausgekoppelt und verstärkt. Ein großer Vorteil des Delay-Line Detektors mit seiner anschließenden Signalverarbeitung liegt

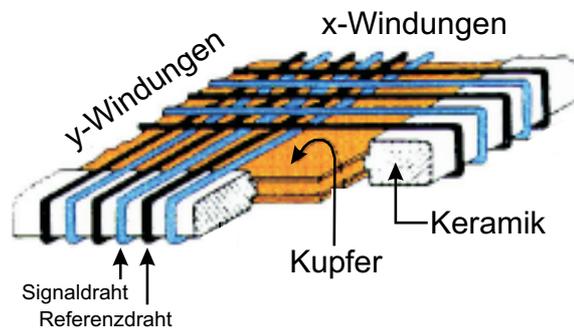


Abbildung 3.9. Skizze der Delay-Lines. Entnommen aus [30].

darin, daß der gleichzeitige Nachweis mehrere Signale unterschiedlicher Teilchen möglich ist (*Multi-Hit-Fähigkeit*).

3.5 Signalverarbeitung

Ziel der Signalverarbeitung ist es, die ausgekoppelten Zeitsignale mit einem TDC (*Time to Digital Converter*) zu digitalisieren, damit sie vom Computer weiterverarbeitet werden können. Zunächst ist es jedoch erforderlich, die Signale in sogenannte NIM (*Nuclear Instrumentation Method*) Signale umzuwandeln, damit der TDC sie weiterverarbeiten kann. Damit keine Informationen verloren gehen, müssen außerdem für jedem Laserpuls Zeitfenster definiert werden innerhalb welcher alle zu erwartenden Ereignisse liegen. Dies geschieht über elektronische Signale, die dem multi-hit-fähigen TDC eine Start- und Stopzeit liefern.

Die Photodiode wird dabei als *Pulsemaker* verwendet. Sie registriert noch vor Eintreten des Laserpulses in die Vakuumkammer ein Signal, welches zunächst verstärkt wird und dann mit einem CFD (*Constant Fraction Discriminator*) in einen NIM Puls umgewandelt wird. Der NIM Puls wird zeitlich immer am gleichen Bruchteil des Pulses erzeugt, so daß er unabhängig von der Pulshöhe ist. Dieses Signal definiert die Startzeit t_0 für den TDC. Die Stopzeit *Common Stop* wird bestimmt indem ein identischer Puls mit dem delay eines *Gate Generators* verzögert wird. Die in diesem Zeitraum gesammelten, digitalisierten Daten werden über das CAMAC (*Computer Automated Measurement And Control*) System in den Computer eingelesen. Zu einem vollständigen Signaldatensatz für einen einzelnen Laserpuls gehören die MCP und die Delay-Line Anoden Signale. Die MCP Signale werden nach ihrer Auskopplung zunächst mit einem *fast pre Amplifier* verstärkt, bevor sie im CFD in NIM Pulse umgewandelt werden und im TDC als Flugzeit t_1 digitalisiert werden. Zusätzlich registriert ein *counter* die vom MCP kommenden Signale pro Sekunde. Um das Flugzeitspektrum direkt analysieren zu können, kann ein MCA (*Multi Channel Analyser*) zusammen mit einem TAC/SCA (*Time to Amplitude Converter / Single Channel Analyser*) in die Signalverarbeitung eingefügt werden. Dabei wird jeweils die Flugzeit des ersten Teilchens eines Laserpulses bestimmt indem die Zeit zwischen dem ersten Startsignal der Photodiode t_0 und dem ersten MCP Signal als Stoppsignal gebildet wird. Der TAC wandelt die daraus erhaltene Flugzeitinformation in einen Spannungspuls um, der im MCA im entsprechenden Kanal als Count registriert wird.

Die Delay-Line-Anoden-Signale durchlaufen nahezu dieselben Prozesse wie die

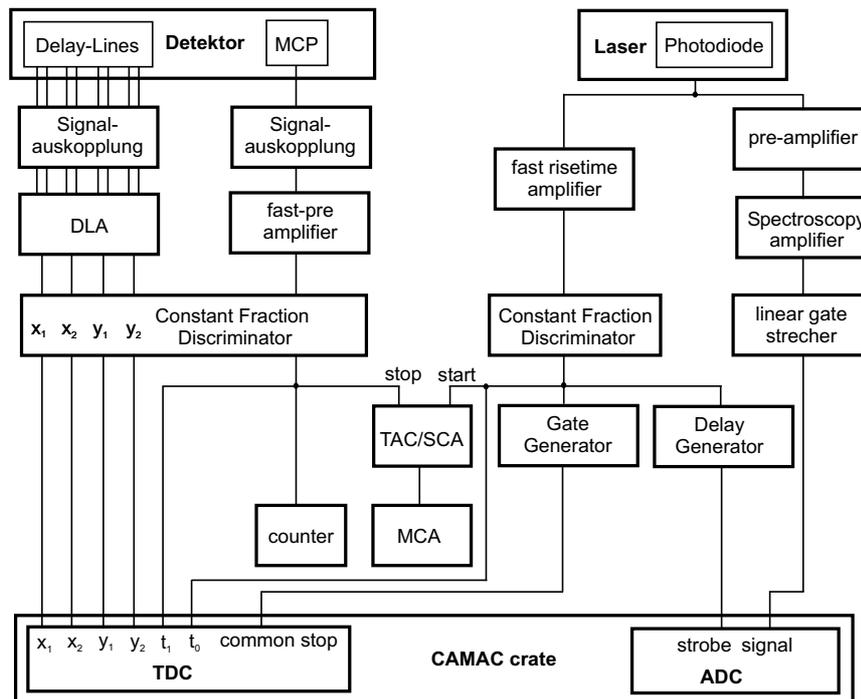


Abbildung 3.10. Schaltskizze der Signalverarbeitung.

MCP Signale. Zunächst werden sie mit einem Differenzverstärker (*Delay Line Amplifier*) verstärkt und dann in NIM Pulse umgewandelt, bevor sie im TDC digitalisiert werden.

Um die Pulsform des durch die Photodiode erzeugten Signal direkt zu kontrollieren und gleichzeitig die Energie des Lasers mitaufzunehmen, wird der zweifach verstärkte Puls der Photodiode zunächst in einem *linear gate and stretcher* gedehnt bevor er mit dem ADC digitalisiert wird.

3.6 Pump-Probe-Aufbau

Die verwendete Pump-Probe-Apperatur dient dazu, den Laserstrahl in zwei Strahlen aufzuteilen, die dann mit einer variablen Zeitverzögerung von einigen Femtosekunden in die Kammer gelangen. Dabei wird bei der Aufteilung des Laserstrahls die räumliche Intensitätsverteilung (Gleichung 4.4) so genutzt, daß die beiden entstehenden Strahlen unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

Der in diesem Versuch verwendete Pump-Probe-Aufbau setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Ein kreisförmiges Glasstück von 5 mm Durchmesser und 1 mm Dicke dient dazu den Pump-Puls zu erzeugen. Für die Erzeugung des Probe-Pulses dient ein 2.5 cm×2.5 cm großes quadratisches Glasstück derselben Dicke, in dessen Mitte sich ein kreisrundes Loch befindet, das im Durchmesser genau der Probe-Apparatur entspricht. Bei der Ausrichtung der beiden Elemente muss sichergestellt werden, daß die Glasflächen exakt parallel ausgerichtet sind und daß sich das Element zur Erzeugung des Pump-Pulses genau auf der Höhe des Loches in der Probe-Apparatur befindet. Der Teil des Laserstrahls, der auf das kreisförmige Glas des Pump trifft, muß durch das Loch des Probe-Elements gehen.

Sind beide Glasstücke parallel ausgerichtet, so benötigt ein einfallender Laserstrahl unabhängig vom Weg die gleiche Zeit. Damit ist der Nullpunkt für die Zeit-

verzögerung zwischen den beiden Pulsen bestimmt und wird im Aufnahmesystem als Referenzpunkt gespeichert. Die anschließende Rotation der Probe-Apparatur erfolgt in diesem Experiment durch einen kleinen Elektromotor, der über das Datenaufnahmesystem gesteuert wird. Durch Eingabe einer gewünschten Verzögerung rotiert dann das Probe-Element um den entsprechenden Winkel θ .

Wird die Probe-Apparatur um den Winkel θ gedreht, so daß ein einfallender Laserstrahl nicht mehr senkrecht auf die Glasfläche trifft, entsteht ein zeitlicher Unterschied zwischen den Pulsen, da der Teil des Strahls, der auf das schräggestellte Glas trifft, einen längeren Weg im Medium Glas zurücklegen muss, als es der Dicke des Glases entspricht.

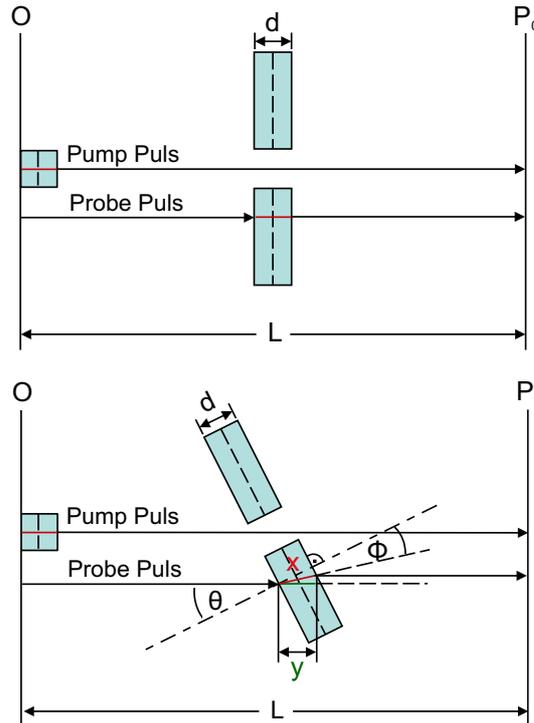


Abbildung 3.11. Skizze zur Bestimmung der Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls in Abhängigkeit des Rotationswinkels θ .

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Rotationswinkel und der resultierenden zeitlichen Verzögerung in Femtosekunden. Bei einem Winkel von $\theta = 0^\circ$ ergibt sich für den Weg, den das Licht vom Laser zur Kammer zurücklegen muß

$$\overline{OP}_0 = (L - d) + dn, \quad (3.13)$$

mit der Weglänge L zwischen Erzeugungsort und Kammer, der Dicke der Glasschicht d und dem Brechungsindex für Glas n . Dies ist auch die Weglänge, die der unverzögerte Pump-Puls zurücklegt.

Bei einer Rotation um den Winkel $0 < \theta < \pi/8$ muß das Licht einen längeren Weg zurücklegen, da es unter dem Winkel θ gebrochen wird:

$$\overline{OP} = (L - y) + xn \quad (3.14)$$

Hierin lassen sich x und y wie folgt ausdrücken:

$$x = \frac{d}{\cos \phi} \quad \text{und} \quad y = x \cos(\theta - \phi) \quad (3.15)$$

Nach dem Snelliusschen Gesetz ergibt sich für ϕ , wenn der Brechungsindex für Luft $n = 1$ gesetzt wird

$$\phi = \arcsin\left(\frac{\sin\theta}{n}\right). \quad (3.16)$$

Durch Subtraktion der beiden Wege und Division durch die Lichtgeschwindigkeit c ergibt sich für die Zeitdifferenz τ zwischen Pump- und Probe-Puls zu

$$\tau = \frac{d}{c} \left[n \left(\frac{1}{\cos\phi} - 1 \right) + 1 - \frac{\cos(\theta - \phi)}{\cos\phi} \right]. \quad (3.17)$$

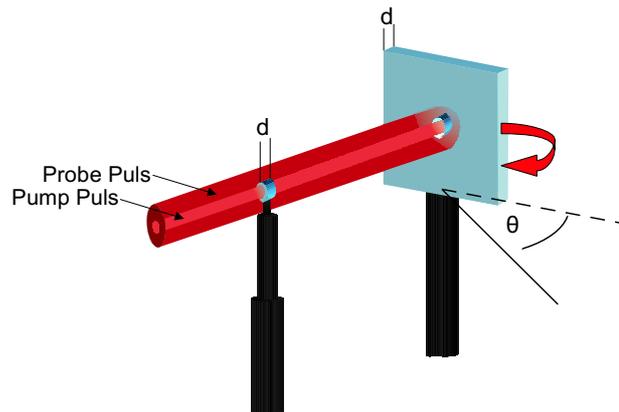


Abbildung 3.12. Schema des Pump-Probe-Aufbaus. Der Pump -Puls entsteht aus dem Teil des Laserstrahls der durch das vordere Glasstück und das Loch hindurchläuft. Der Probe-Puls passiert nur die hintere Glasplatte. Die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen entsteht durch Rotation der großen Glasscheibe um den Winkel θ .

Mit dieser Pump-Probe-Apparatur können Zeitverzögerungen bis zu 100 fs erreicht werden, was einem Winkel von 24° entspricht. Bei größeren Winkeln kann nicht mehr sichergestellt werden, daß der Anregungspuls exakt durch das Loch in der Probe-Apparatur gelangt.

Häufig wird bei dieser Art von Experimenten der Laserpuls durch Strahlteiler aufgeteilt und durch unterschiedliche Wege vor dem Eintritt in die Kammer können beliebige Zeitverzögerungen erreicht werden. Für kurze Laserpulse (8 fs) müssen aber spezielle Strahlteiler verwendet werden, da ansonsten die Pulsform zerstört wird.

Bei diesem Versuch wurde, um die positive Dispersion auszugleichen, die der Puls bis zum Erreichen der Vakuumkammer durch die verschiedenen Medien erhält, der Puls mit negativer Dispersion überkompensiert (Abschnitt 4.1.4). Dabei wirkt sich die weite Entfernung von über einem Meter, die der Puls vom Ort seiner Entstehung zur Kammer durch Luft geleitet wird, fast genauso stark aus, wie die 1 mm dünne Pump-Probe-Apparatur. Tatsächlich verlängert eine 1 mm dicke Quarzglas-Scheibe einen 8 fs langen Puls um bis zu 7 fs, wenn der Puls nicht zuvor überkompensiert wurde. Da die Weglänge des Probe-Pulses im Quarzglas bei der maximalen Verzögerung von 100 fs lediglich um $3 \cdot 10^{-2}$ mm länger ist, als die des Pump-Pulses, bleibt die Pulslänge davon weitgehend unbeeinflusst. Der Pump- und der Probe-Puls besitzen folglich unabhängig vom Drehwinkel des Probe-Glases gleiche Pulslänge.

Kapitel 4

Lasersystem

*Den Rest meines Lebens möchte ich damit zubringen,
darüber nachzudenken, was Licht ist.*

A. Einstein

Wenn von ultrakurzen Prozessen die Rede ist, sind Zeitskalen in der Größenordnung von Pikosekunden (10^{-12} s) und kürzer gemeint. Die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wurde Anfang der 90er Jahre durch die Entdeckung der Phasenkopplung in einem Titan-Saphir-Kristall-Laser, eines der bemerkenswertesten Interferenz Phänomene der Natur, revolutioniert. Viele Anwendungen erfordern jedoch nicht nur kurze, sondern auch sehr viel intensivere Pulse als die direkt aus dem Oszillator erhaltenen Pulse. Das Konzept der *Chirped Pulse Amplification* (CPA) ermöglicht die weitere Verstärkung der Intensität ohne die Pulsdauer wesentlich zu beeinflussen. Im Folgenden soll ein Überblick über die technischen Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei der Erzeugung ultrakurzer, intensiver Laserpulse gegeben werden.

4.1 Aufbau des Lasers

4.1.1 Laserkristall

Eine entscheidende Rolle bei der Erzeugung ultrakurzer Pulse spielt die Wahl des Kristalls, der mit einem Pumplaser angeregt wird. Im Gegensatz zu freien Atomen sind die Energieniveaus im Festkörper nicht mehr diskret, da es sich hier um eine Anregung von Energiebändern handelt. Gerade diese spektrale Bandbreite ist von großer Bedeutung für die Erzeugung kurzer Pulse. Ein mit Titan dotierter Saphir-Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) ist als Lasermedium besonders geeignet, da die Titanionen die Kristallstruktur so deformieren, daß die dabei entstehenden Zustände in den Titanionen ${}^2T_{2g}$ und 2E_g durch die Ankoppelung an die Gitterschwingungen stark verbreitert sind. Dieser Effekt bewirkt ein sehr breites Emissionsspektrum von 680 nm bis 1100 nm mit einem Emissionsmaximum bei etwa 790 nm (siehe Abbildung 4.1). Die Heisenbergsche Unschärferelation beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen der Pulslänge Δt und der spektralen Bandbreite $\Delta\omega$

$$\Delta\omega\Delta t \geq \frac{1}{2}. \quad (4.1)$$

Die gleichzeitige Oszillation der durch die Anregung des Kristalls entstandenen kohärenten Moden ermöglicht nur dann die Erzeugung eines kurzen Laserpulses,

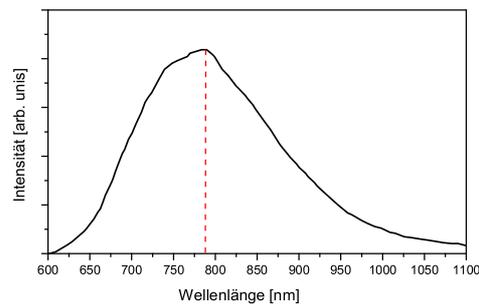


Abbildung 4.1. Emissionsspektrum eines Titan-Saphir-Kristalls.

wenn sie so überlagert werden, daß das resultierende Feld sich bis auf ein kurzes Intervall überall zu Null nivelliert. Die geeignete Phasenkoppelung ermöglicht der nicht-lineare optische Kerr-Effekt im Laserkristall. Bei sehr hohen Intensitäten und damit sehr starken elektrischen Feldern wird der Brechungsindex abhängig von der Intensität I des Laserfeldes

$$n(I) = n_0 + n_2 I, \quad (4.2)$$

wobei der nicht-lineare Anteil bei einem Saphir-Kristall mit $n_2 = 8.0 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ nur einen kleinen Beitrag zum gesamten Brechungsindex liefert [21]. Dieser Effekt bewirkt, daß die zeitlichen Bereiche höherer Intensität im Profil des Laserstrahls stärker fokussiert werden. Bei einem zeitlich gaußförmig verteilten Strahl bedeutet das, daß die Randbereiche geringerer Intensität sich aufgrund des geringeren Brechungsindex schneller im Medium ausbreiten können als die Mitte des Pulses. Der Laserstrahl erfährt dadurch eine positive Dispersion, bei der die Phasengeschwindigkeit mit wachsender Wellenlänge kleiner wird.

Gleichzeitig limitiert der Kerr-Effekt auch die mögliche Maximalintensität der Pulse auf einige GWcm^2 , da sonst die nicht-linearen Effekte die Wellenfronten zerstören und es bei der Fokussierung des Strahls zur Zerstörung optischer Bestandteile kommen kann [21].

4.1.2 Oszillator

Zur Erzeugung ultrakurzer Pulse wird der Ti:Saphir-Kristall kontinuierlich mit einem Pumplaser (*Continuous Wave*, CW-laser, SpectraPhysics 800-456-2552 Millennia vs 110) angeregt. Der 2 mm lange Saphir-Kristall ist an seinen beiden Enden schräg geschnitten, so daß der Strahl des Pumplasers im Brewster-Winkel ohne Verlust einfallen kann. Die den Kristall umgebenden Hohlspiegel fokussieren den Strahl und kompensieren gleichzeitig den durch den Brewster-Winkel entstehenden Astigmatismus [21]. Die positive Dispersion des Laserstrahls wird durch spezielle, vielfach beschichtete Spiegel (*Dispersive Mirrors*, DM) kompensiert. Wellenlängenabhängig dringt das Licht in unterschiedliche Schichten des Spiegels vor bevor es reflektiert wird. Das hat zur Folge, daß die Weglänge mit wachsender Wellenlänge größer wird und der Spiegel negativ dispersiv wirkt. Alternativ können auch Prismen verwendet werden, die jedoch den Nachteil haben, daß sie im Resonator sehr exakt ausgerichtet werden müssen.

Durch den Kerr-Effekt interferieren bei der Oszillation die phasengekoppelten Wellen unterschiedlicher Perioden so, daß das hervorgebrachte Feld nur auf einem

sehr geringen Intervall ungleich Null ist. Innerhalb dieser kleinen Perioden, die durch die konstruktive Interferenz der oszillierenden Wellen entstehen, konzentriert sich die gesamte Energie des Strahlungsfeldes. Da die zeitliche Spanne zwischen zwei phasengekoppelten Moden einer Frequenz von $1/T_r$ entspricht, wobei T_r die Zeit ist, die eine Welle für das Hin- und Zurücklaufen im Resonator benötigt, wiederholt sich die Erhöhung des Feldes mit einer Periode T_r . Das hat zur Folge, daß der erzeugte kurze Lichtpuls im Oszillator zirkuliert. Trifft der Puls auf einen teildurchlässigen Spiegel wird ein kleiner Teil seiner Energie aus dem Oszillator ausgekoppelt. Die Pulslänge des erzeugten Pulses ist dabei abhängig von der Periode T_r und der Anzahl der gekoppelten Moden N

$$\tau_p \approx \frac{T_r}{N}. \quad (4.3)$$

Auch die maximale Leistung steigert sich proportional zur Anzahl der gekoppelten Moden und der mittleren Ausgangsleistung [5]. Der verwendete Oszillator (Femtolasers Femtsource PRO Ti:Sa-Laser) erzeugt einen 10 fs langen Puls und eine durchschnittliche Ausgangsleistung von 300 mW bei einer Oszillationsfrequenz von 75 MHz.

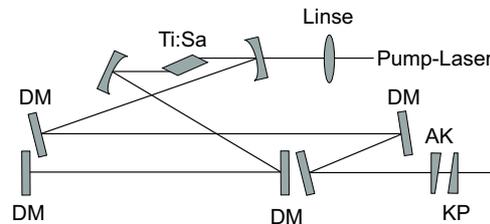


Abbildung 4.2. Schematischer Aufbau des Oszillators. Dispersionsspiegel (DS), Auskopppler (AK), Kompensationsplatte (KP).

4.1.3 Verstärker

Um die aus dem Oszillator ausgekoppelten Pulse verstärken zu können, ohne dabei optische Komponenten zu beschädigen, wird das Prinzip der *Chirped Pulse Amplification* (CPA) angewandt. Die Verstärkung geschieht in drei Schritten, die im Folgenden näher erläutert werden.

Stretcher

Zunächst wird der Puls durch Phasenmodulation (*linear chirp*) zeitlich in den Pikosekundenbereich ausgedehnt, um seine maximale Intensität moderat zu halten. Bei diesem Prozeß behält der Puls seine spektralen Komponenten, die jedoch durch die zeitliche Verschiebung ihrer Phasenlagen zueinander den Puls verlängern (*linear chirp*). Der *Stretcher* besteht aus einem Teleskop mit Vergrößerung eins und einer Kombination von Gittern. Diese Anordnung bewirkt eine positive Dispersion des Strahls. Das bedeutet, daß die langwelligen spektralen Komponenten eine höhere Phasengeschwindigkeit besitzen und daher den kurzwelligen Komponenten zeitlich vorauslaufen (siehe Abbildung 4.3).

In Abbildung 4.4 ist die Anordnung des verwendeten *Stretchers* dargestellt. Zur Vermeidung chromatischer Aberration werden anstelle von Linsen zwei Konkavspiegel verwendet. Zunächst fällt der Strahl auf das linke Gitter, von welchem er auf den Hohlspiegel reflektiert wird. Nach weiterer Reflexion auf den zweiten Konkavspiegel ist der Strahl nun positiv dispersiv. Durch ein zweites Gitter wird der aufgeweitete Strahl wieder zu einem parallelen Strahlenbündel gemacht. Je nach Abstand der

beiden Gitter kann der Betrag der Dispersion und somit die Pulslänge eingestellt werden.

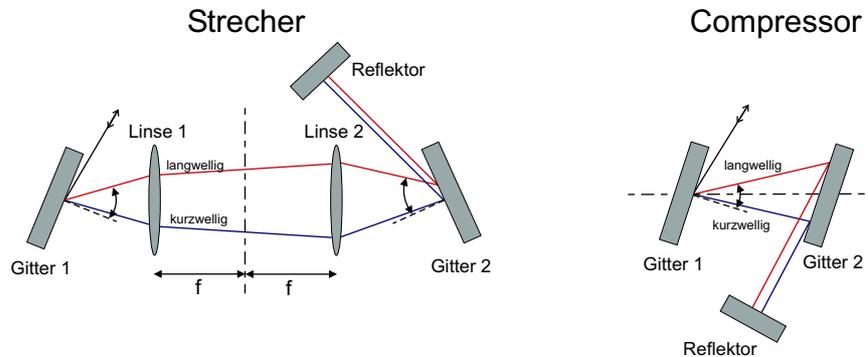


Abbildung 4.3. Schematischer Aufbau von Strecher (links) und Compressor (rechts).

Verstärker

Der zeitlich gestreckte Puls wird nun verstärkt. Dazu passiert der Puls zunächst die *Pockels Cell* (PC). Sie wird in Kombination mit einem Polarisator als sogenannter Puls Picker verwendet, um eine Repetitionsrate von 1 kHz zu erhalten. Ein elektro-optischer Kristall dreht durch Anlegen einer Spannung die Polarisation jedes 75000sten Pulses um 90° und der darauffolgende Polarisator läßt genau die Pulse dieser Polarisation passieren. Ein Isolator gewährleistet, daß keine Pulse zurücklaufen können.

Der Puls durchläuft nun unter leicht verschiedenen Winkel, für die Zeit einiger Pikosekunden einen zweiten Ti:Saphir-Kristall (*multi pass amplifier*). Dieser Kristall wird von zwei Nd:YLF Pumplasern (BMI 621 D/2, 527nm, Positive Light 408-399-7744 Evolution-30) mit einer Frequenz von 1 kHz gepumpt. Die *Pockels Cell* bewirkt, daß für die Zeit einiger Mikrosekunden kein Puls in den Resonator gelangt, so daß das Lasermedium maximal gepumpt werden kann. Der Kristall befindet sich dann für den Durchlauf eines nächsten Pulses in hochbesetztem Inversionszustand, so daß ein hoch energetischer, ultrakurzer Puls entsteht.

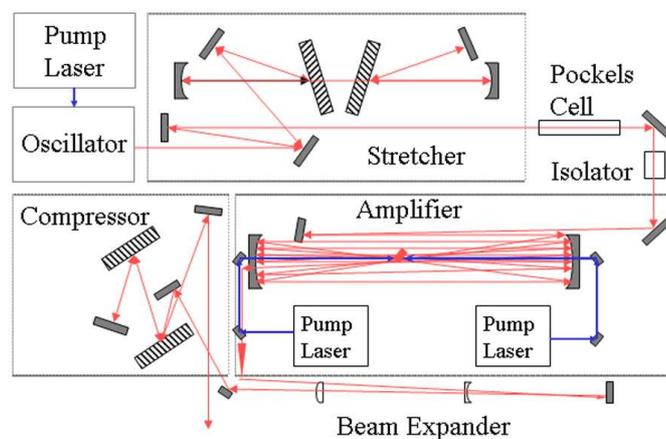


Abbildung 4.4. Gesamter Aufbau des verwendeten Lasersystems. Entnommen aus [29].

Compressor

Im letzten Schritt wird nun der verstärkte Puls im *Compressor* wieder zeitlich komprimiert. Der *Compressor* besteht aus zwei parallel angeordneten Gittern, die auf einen durchlaufenden Puls negativ dispersiv wirken (siehe Abbildung 4.3). Die kurzwelligen Anteile des Pulses besitzen hier eine höhere Phasengeschwindigkeit als die langwelligen, so daß die positive Dispersion des *Stretchers* kompensiert werden kann. Je nach Abstand der Gitter kann auch hier die Pulslänge variiert werden und der Puls kann bis auf eine Länge von 25 fs komprimiert werden. Der komprimierte Puls ist jedoch aufgrund auftretender Effekte bei der Verstärkung, die sein Spektrum etwas verschmälern, stets etwas länger als der Puls aus dem Oszillator.

4.1.4 Hohlfaser

Der aus dem *Compressor* ausgekoppelte 25 fs lange Laserpuls, der eine Energie von etwa 2.5 mJ besitzt, kann durch spektrale Aufweitung in einem nicht-linearen Medium noch weiter komprimiert werden [20]. Dazu wird eine Quarzglas-Hohlfaser von 150 μm Durchmesser und 150 cm Länge verwendet, die von einem Aluminium-Rohr gehalten wird. Dieses Rohr befindet sich in einem mit Edelgas (Argon) gefüllten Metallzylinder, der an seinen beiden Enden Fenster besitzt (siehe Abbildung 4.5). Mittels einer Linse wird der Laserstrahl in die Hohlfaser fokussiert. Dadurch beginnen die Atome aufgrund mehrfacher streifender Reflexionen an den Wänden entlang der Hohlfaser zu propagieren. Dabei wird die Hohlfaser wie ein Resonator in der ersten Mode EH_{11} angeregt. Der optischen Kerr-Effekt im Argongas bewirkt eine Selbstphasenkopplung, die das Spektrum des Pulses verbreitert. Am Ende der Hohlfaser tritt der Puls mit einer Transmissionsrate von etwa 0.6 wieder aus. Um die positive Dispersion des Laserstrahls zu kompensieren und den Puls wieder zu komprimieren, passiert der Puls ein *chirped mirror* Paar. Der so erhaltene Puls ist 8 fs lang und besitzt eine Energie von 0.5 mJ. Durch mehrfache Reflexion des Laserstrahls an den beiden *chirped mirrors* kann der Puls mit negativer Dispersion überkompensiert werden. Damit wird die positive Dispersion ausgeglichen, die der Puls bis zum Erreichen der Vakuumkammer durch zahlreiche optische Bestandteile (Glasfenster, Pump-Probe-Stücke etc.) und die Luft erhält.

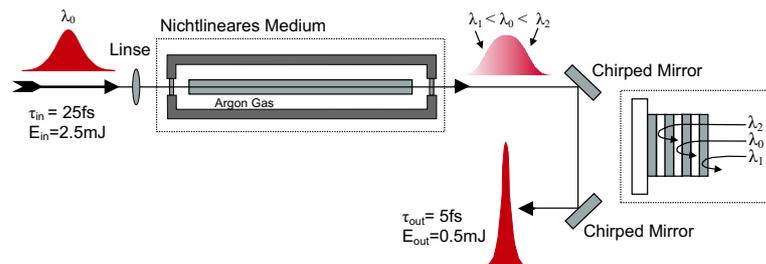


Abbildung 4.5. Schematischer Aufbau des Hohlfaserresonators. Entnommen aus [5].

4.2 Laserfokus

Die Kenntnis der Intensitätsverteilung im Volumen des Laserfokus ist bei der Durchführung der Experimente von entscheidender Bedeutung. Je nach Fokussierung des Lasers auf den Gasjet kann die Ertragsrate von Einfach- und Mehrfachionisationsprozessen beeinflusst werden (siehe Abschnitt 3.2.2). Dabei sollen im Folgenden für die theoretischen Betrachtungen die Propagationsachse des Lasers mit der z-Achse gleichgesetzt werden (siehe Abbildung 4.6).

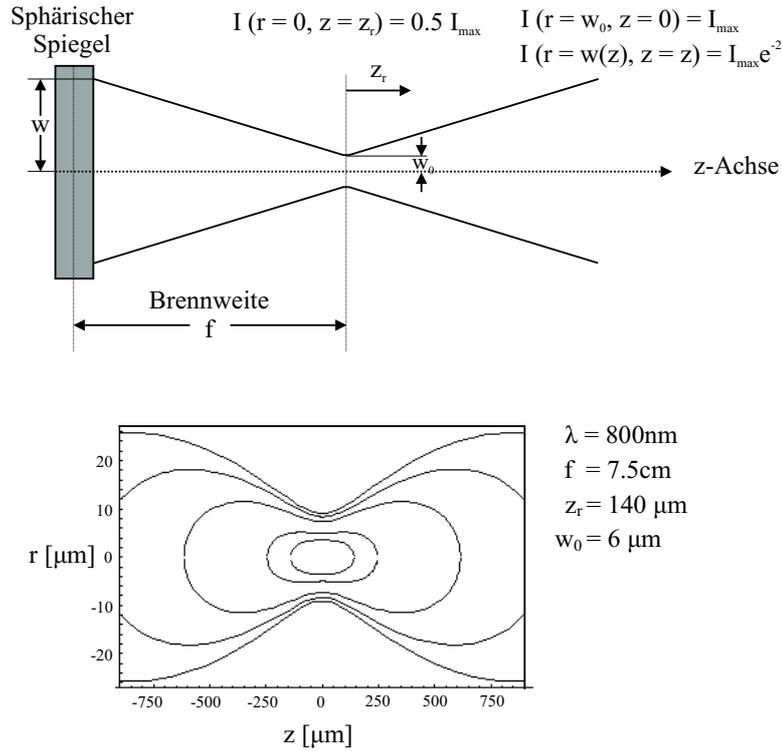


Abbildung 4.6. Nicht maßstabsgetreue Skizze der Fokussierung eines gaußschen Strahls (oben). Intensitätsverteilung im Laserfokus $I(r,z)$ berechnet mit den Versuchsparametern für eine Intensität $I_{max}=10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$. Die Linien beschreiben von innen nach außen die Bereiche gleicher Intensität $I_{max}/(2, 4, 20, 50, 100)$ (unten).

Die Intensitätsverteilung senkrecht zur Strahlachse in einem nicht fokussierten Laserstrahl entspricht einer gaußschen Verteilung

$$I(r) = I_{max} e^{-2r^2/w^2}. \quad (4.4)$$

Hierin ist r der radiale Abstand senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls und w der Radius des Strahls, der definiert ist als der Abstand bei dem die Intensität auf I_{max}/e^2 abgefallen ist, wobei I_{max} die maximale Intensität im Laserfokus ist. Wird der Strahl mit einem Spiegel oder einer Linse mit Brennweite f fokussiert, so kann der kleinstmögliche Radius des Strahl w_0 im Fokus beschrieben werden durch

$$w_0 = \left(\frac{\lambda f}{\pi \omega} \right), \quad (4.5)$$

wobei λ die Wellenlänge des Lichts ist.

Eine weitere wichtige Größe ist die Rayleigh-Länge, die definiert ist als der Abstand entlang der Strahlachse ($r=0$) bei dem die Intensität auf die Hälfte der Maximalintensität abgefallen ist

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (4.6)$$

Die maximale Intensität ergibt sich aus dem Verhältnis der Leistung $P = \frac{E}{\tau}$ pro

Fläche $A = \pi w_0^2$, wobei E die Energie und τ die Pulslänge ist

$$I_{max} = \frac{E}{\tau \pi w_0^2} = \pi P \left(\frac{w}{\lambda f} \right)^2. \quad (4.7)$$

Die räumliche Verteilung der Intensität um den Fokus ist gegeben durch

$$I(r, z) = \frac{I_{max}}{1 + (z/z_R^2)} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega_0^2[1 + (z/z_R)^2]}\right), \quad (4.8)$$

mit den beiden Parametern r , als Abstand zur Strahlachse und z , als Entfernung zum Brennpunkt auf der Strahlachse. Durch Auflösen von Gleichung 4.8 nach $r(z)$ ergibt sich

$$r(z, I) = \left[-\frac{w_0^2}{2} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2} \right) \ln \left(\frac{I}{I_{max}} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2} \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.9)$$

Wird I_{max}/I als fester Parameter gewählt, kann $r(z, I)$ geplottet werden (siehe Abbildung 4.6).

Kapitel 5

Datenanalyse

*Die Wissenschaft nötigt uns,
den Glauben an einfache Kausalitäten aufzugeben.*

F. Nietzsche

5.1 Aufbereitung der Daten

Alle Messungen wurden mit Hilfe eines in Labview geschriebenen Datenaufnahmeprogramms durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem am CERN entwickelten Programm PAW (*Physics Analysis Workstation*).

Mit der COLTRIMS-Apparatur werden ausschließlich Zeiten gemessen, wobei die Bewegung eines einzelnen Ions mit sechs Zeiten beschrieben wird. Dabei werden zwei Zeiten für die Bestimmung der Flugzeit benötigt (von Photodiode und MCP) und vier Zeiten (vom Delayline-Detektor), um die Position des Ions auf der Detektoroberfläche zu ermitteln. Mit diesen Informationen kann dann der Impuls eines Teilchens bestimmt werden. Zuvor müssen jedoch einige Kalibrationen vorgenommen werden, da beispielsweise die Zeiten aufgrund elektronischer Verzögerungen korrigiert werden müssen. Auch das Ortsspektrum muß kalibriert werden, da die Verteilung der detektierten Teilchen meist nicht exakt in der Mitte des Detektors liegt.

5.1.1 Kalibration des Flugzeitspektrums

Als Flugzeit wird die Zeit definiert, die ein Ion vom Ort seiner Entstehung im Laserfokus bis zum Auftreffen auf dem Multi-Channel-Plate (MCP) benötigt. Abbildung 5.1 zeigt das Flugzeitspektrum für einen O₂ Gasjet. Dabei ist auf der Abszisse die Flugzeit des Teilchens in Nanosekunden aufgetragen und auf der Ordinate die Häufigkeit der entsprechenden Flugzeiten dargestellt. Einfachionisierte Moleküle weisen einen scharfen Peak im Flugzeitspektrum auf, während doppelionisierte Moleküle mehrere Maxima besitzen. Die symmetrische Struktur ergibt sich, wenn ein Molekül durch eine Coulombexplosion in zwei Ionen zerfällt, die mit entgegengesetztem Impuls voneinander wegfliegen und so je nach Startrichtung zu unterschiedlichen Zeiten den Detektor erreichen. Moleküle, wie beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff, die auch im zweifach ionisierten Zustand gebunden bleiben können, besitzen auch auf der Symmetrieachse einen Peak (Abbildung 5.1). Bei genauerer Betrachtung lassen sich auch Dissoziationsprozesse und die verschiedenen Doppelionisationsmechanismen in der Struktur der Verteilung ausmachen.

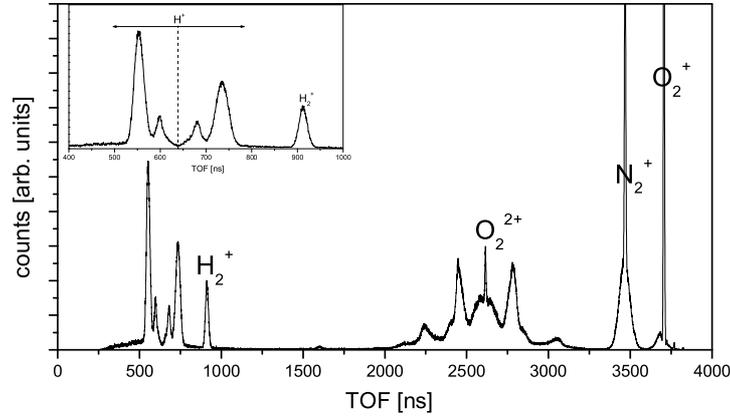


Abbildung 5.1. Flugzeitspektrum eines O_2 Gasjets

Das Startsignal des Laserpulses wird von der Photodiode kurz vor Eintreten des Strahls in die Vakuumkammer aufgenommen und über ein Kabel in die Aufnahmeelektronik geleitet. Das so erhaltene Signal stimmt nicht ganz exakt mit dem Zeitpunkt der Ionisation überein, sondern ist konstant um einige Nanosekunden verschoben. Das Flugzeitspektrum muß also um einen konstanten Betrag t_0 korrigiert werden. Dazu werden zunächst die Flugzeiten der einfach ionisierten Moleküle H_2^+ , N_2^+ und O_2^+ sowie des doppelionisierten O_2^{2+} bestimmt. Die Flugzeit der Protonen wird an der Symmetrieachse des Spektrums abgelesen, da dort der Anfangsimpuls der Protonen minimal ist.

In Gleichung 3.10 ist die Flugzeit eines Teilchens für die Flugstrecke D_0 vom Laserfokus zum Detektor angegeben. Bei der Betrachtung gebunden ionisierter Moleküle kann die Startgeschwindigkeit $v_{z,0}$ in z -Richtung vernachlässigt werden, da sie kaum Anfangsimpuls besitzen. Mit der Beziehung $a = \frac{qE}{m}$ ergibt sich

$$t = \sqrt{\frac{2D_0m}{Eq}}, \quad (5.1)$$

wobei E das elektrische Feld, m die Masse und q die Ladung des Ions ist. Dabei stellt einzig die Ladung und die Masse der Fragmente variable Größen dar.

Werden nun die gemessenen Flugzeiten der ionisierten Moleküle gegen die Quadratwurzel ihres Masse-Ladungsverhältnisses aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Wird durch diese Punkte eine Regressionsgerade gelegt, so zeigt sich, daß der Nullpunkt um t_0 verschoben ist. Um die korrekten Flugzeiten zu erhalten, muß die Gerade um t_0 verschoben werden, so daß sie genau durch den Nullpunkt verläuft.

5.1.2 Kalibration des Ortsspektrums

Das Ortsspektrum ist die Projektion der Ionenimpulse auf die xy -Ebene nach einer Flugstrecke D_0 vom Laserfokus entfernt. Das Detektorbild in Abbildung 5.2 ist so ausgerichtet, daß die Laserpropagation in y -Richtung verläuft. Da der Jet in Ausbreitungsrichtung merklich wärmer ist, als in seinen dazu senkrechten Komponenten (siehe Abschnitt 3.2.1), besitzen die Teilchen einen merklichen Impuls in

y-Richtung. Daher hängt die Position des Ions auf dem Detektorbild auch von ihrer Flugzeit ab. Die Projektionen des Ortsspektrums auf die y-Achse in Abbildung 5.2 zeigt eine deutliche Doppelppeakstruktur, mit Maxima für einfach- und doppelionisierten Sauerstoff. Es entsteht eine symmetrische Verteilung um die senkrechte Projektion des Laserfokus auf dem Detektor, die den Ortsnullpunkt bezeichnet.

Bevor nun mit Hilfe der korrigierten Flugzeit und den Positionswerten der komplette Teilchenimpuls berechnet werden kann, müssen die Ortskomponenten kalibriert werden. Zunächst werden die gemessenen Zeiten auf der Grundlage der realen Detektordimensionen in Längen umgerechnet. Zur Kalibration wird der Ortsnullpunkt bestimmt, der aufgrund der Fokussierung des Lasers von der geometrischen Detektormitte abweicht. Dabei wird der Punkt höchster Peak-Intensität abgelesen, so daß ein einfach ionisiertes Ion genau auf dem kalibrierten Nullpunkt auftrifft. Diese Werte werden im Auswertungsprogramm als Parameter angegeben, so daß die Teilchenimpulse um diesen konstanten Betrag korrigiert werden können.

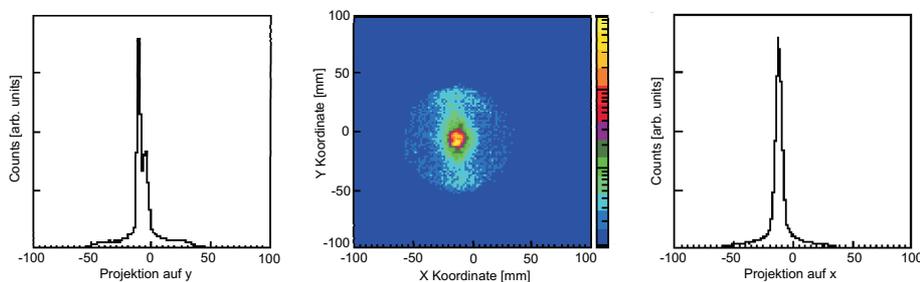


Abbildung 5.2. Detektorbild mit einem in y-Richtung verlaufenden Gasjet und den Projektionen auf die x-Achse (rechts) und die y-Achse (links).

5.1.3 pipico-Spektrum

Das *Photon-Ion-Photon-Ion-Coincidence* Spektrum (pipico-Spektrum) liefert einen schnellen Überblick über die Zerfallskanäle der Moleküle. Bei der Datenanalyse stellt es sich in vielerlei Hinsicht als hilfreich heraus. Zum einen kann es dafür verwendet werden, das elektrische Feld exakt zu bestimmen und zum anderen können durch Setzen von Fenstern (gates) in der Programmroutine auf bestimmte Zerfallskanäle, andere Spektren von zufälligen Koinzidenzen gesäubert werden.

Auf der Abszisse des pipico-Spektrums ist die Flugzeit des ersten Fragments und auf der Ordinate die Flugzeit des zweiten Fragments aufgetragen. Abbildung 5.3 zeigt das Pipicospektrum mit seinen entsprechenden eindimensionalen Flugzeitspektren. Das elektrische Feld lag für diese Messungen bei etwa 27.6 Vcm^{-1} . Obwohl die Zählrate mit 1000 Hz (bei einer Repetitionsrate von 1 kHz) relativ gering ist, weist das Pipico-Spektrum viele Hintergrund-counts auf. Das liegt daran das ein großer Teil der registrierten Teilchen einfachionisierte Moleküle aus dem Hintergrundgas der Kammer sind. Hinzu kommt, daß aufgrund der begrenzten Detektoreffizienz das registrierte Signal nicht unbedingt das erste Teilchen ist. Die Ionen, die aus einem Molekül entstanden sind, liegen aber aufgrund der Impulserhaltung auf einer Koinzidenzkurve, die im Folgenden bestimmt werden soll.

Nach Gleichung 3.9 gilt für die Flugstrecke D_0 Coulomb explodierender Ionen mit den Flugzeiten $t_{1,2}$, den Massen $m_{1,2}$ und den Ladungen $q_{1,2}$ folgende Beziehung

$$D_0 = \frac{E}{2} \frac{q_1}{m_1} t_1^2 + v_0 t_1 \quad (5.2)$$

$$D_0 = \frac{E}{2} \frac{q_2}{m_2} t_2^2 - v_0 t_2, \quad (5.3)$$

wobei für die Beschleunigung $a = \frac{qE}{m}$ gilt. Das später ankommende Ion startet mit einer Anfangsgeschwindigkeit v_0 entgegen der Detektorrichtung. Durch Multiplikation der ersten Gleichung mit $\frac{m_1}{t_1}$ und der zweiten mit $\frac{m_2}{t_2}$ ergibt sich der Impuls der Teilchen zu

$$p_1 = -\frac{E}{2} q_1 t_1 + D_0 \frac{m_1}{t_1} \quad (5.4)$$

$$-p_1 = p_2 = -\frac{E}{2} q_2 t_2 + D_0 \frac{m_2}{t_2} y(t). \quad (5.5)$$

Durch Addition der Gleichungen und Multiplikation mit $2t_1 t_2$ ergibt sich die quadratische Gleichung

$$t_2^2 + \left(\frac{E q_1 t_1^2 - 2D_0 m_1}{E q_2 t_1} \right) t_2 - \frac{2D_0 m_2}{E q_2} = 0. \quad (5.6)$$

Durch Auflösen der Gleichung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen t_1 und t_2 mit den Massen und Ladungen der Ionen als Parameter.

$$t_2 = \left(\frac{2D_0 m_1 - E q_1 t_1^2}{2E q_2 t_1} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{2D_0 m_1 - E q_1 t_1^2}{2E q_2 t_1} \right)^2 + \frac{2D_0 m_2}{E q_2}} \quad (5.7)$$

Diese Gleichung beschreibt die Koinzidenzkurven der verschiedenen Ionen, die aus einem Molekül entstehen. Abbildung 5.4 zeigt die berechneten Kurven für Stickstoff und Wasserstoff. Dabei lassen sich im Experiment immer nur Teilstücke der Kurven beobachten, die die beim Ionisationsprozeß freiwerdende Energie der Ionen widerspiegelt (siehe Abbildung 5.3).

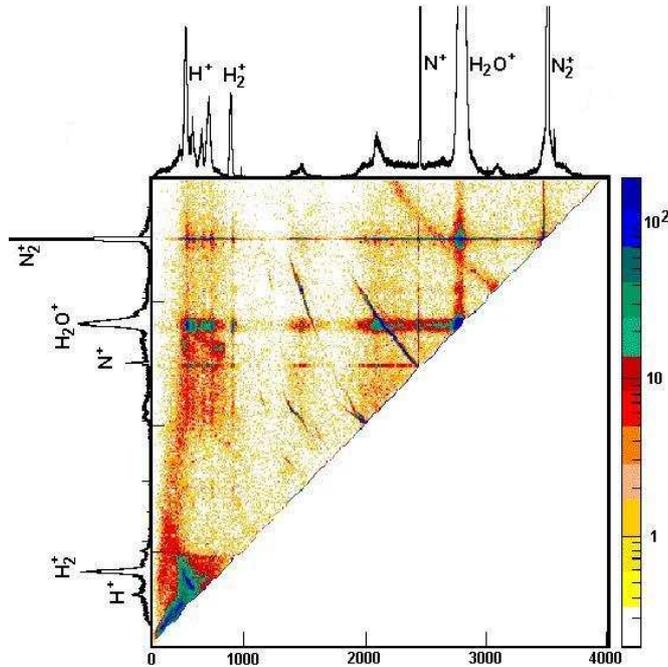


Abbildung 5.3. Pipico-Spektrum für einen Stickstoff Gasjet hoher Intensität

Mit Kenntnis von D_0 kann durch Anpassung der theoretisch berechneten Kurven an die Daten, wie bereits erwähnt, das elektrische Feld bestimmt werden. Durch Änderung der Massen und Ladungen lassen sich die einzelnen Zerfallskanäle identifizieren.

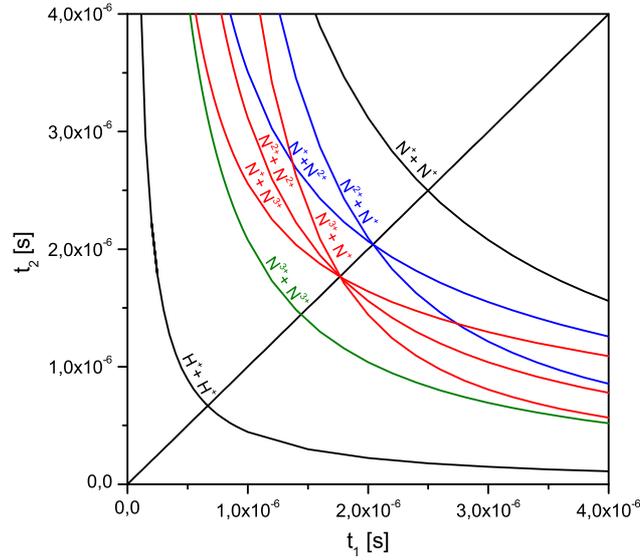


Abbildung 5.4. Berechnete Koinzidenzkurven für Stickstoff und Wasserstoff.

5.1.4 Energie-Impuls-Spektrum

Nach der Kalibration der Orts- und Flugzeitdaten kann der Startimpuls eines Ions im Laserfokus bestimmt werden. Dabei kann die Flugbahn des Fragments im Spektrometer genau wie der schräge Wurf im Gravitationsfeld beschrieben werden. Das Extraktionsfeld des Spektrometers liegt dabei in z -Richtung

$$x(t) = \frac{p_{x0}}{m} t \quad (5.8)$$

$$y(t) = \frac{p_{y0}}{m} t \quad (5.9)$$

$$z(t) = \frac{p_{z0}}{m} t - \frac{q E}{2m} t^2 + D_0. \quad (5.10)$$

Nach der Flugzeit t_1 und der Flugstrecke D_0 trifft das Ion auf dem Detektor auf, so daß $z(t_1)$ Null wird. Für die Impulskomponenten ergibt sich dann

$$p_{x0} = m \frac{x(t_1)}{t_1} \quad (5.11)$$

$$p_{y0} = m \frac{y(t_1)}{t_1} \quad (5.12)$$

$$p_{z0} = -m \frac{D_0}{t_1} + \frac{q E}{2} t_1. \quad (5.13)$$

Ein besonderes Interesse besteht nun an der durch Coulombexplosion freigesetzten Energie der beiden Ionen. Für die Energie der Ionen gilt dann

$$E_1 + E_2 = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2}, \quad (5.14)$$

wobei im Falle doppelionisierter homonuklearer Moleküle $m_1 = m_2$ gesetzt werden kann.

Für die Anwendbarkeit von Gleichung (5.14) muß sichergestellt sein, daß beide Ionen aus der gleichen Coulombexplosion entstanden sind. Um diese Forderung zu erfüllen, wird die Energiesumme zweier Ionen gegen ihre Vektorsumme $|\vec{p}_1 + \vec{p}_2|$ geplottet (Abbildung 5.5). Nach dem Erhaltungssatz addiert sich der Gesamtimpuls zweier aus dem gleichen Molekül stammenden Ionen zu Null, so daß die echten Koinzidenzen in diesem Spektrum am linken Rand liegen. Bei der weiteren Analyse wird häufig ein Fenster (gate) um die echten Koinzidenzen gesetzt und damit die folgenden Spektren von Hintergrund gesäubert.

Von Interesse ist häufig auch die Ausrichtung der molekularen Achse vor der Ionisation. Dabei wird die Winkelverteilung in Bezug zur Polarisationsrichtung gesetzt, die bei diesem Versuch entlang der z-Achse liegt.

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{p}_z}{\vec{p}}. \quad (5.15)$$

Nach dieser Definition wird der auf der Oberfläche einer Einheitskugel liegende Gesamtimpuls auf die Achse der Einheitskugel, entlang der Polarisationsrichtung, projiziert. Für einen Kosinus von eins ist die molekulare Achse vollständig entlang der Polarisationsrichtung ausgerichtet, während für einen Kosinus von Null keine Impulskomponente entlang der Polarisationsrichtung vorhanden ist. Wird nun die Gesamtenergie der Fragmente gegen den $\cos(\theta)$ aufgetragen, so läßt sich eine mögliche Winkelabhängigkeit der Energien darstellen und diese verschiedenen Ionisationsprozessen zuordnen. Die in Abbildung 5.5 erkennbare Lücke um Winkelverteilungen von 90° resultiert aus dem zeitlich begrenzten Auflösungsvermögen des Detektors, denn in diesen Fällen treffen die beiden Fragmente den Detektor zeitgleich und können daher nicht aufgelöst werden.

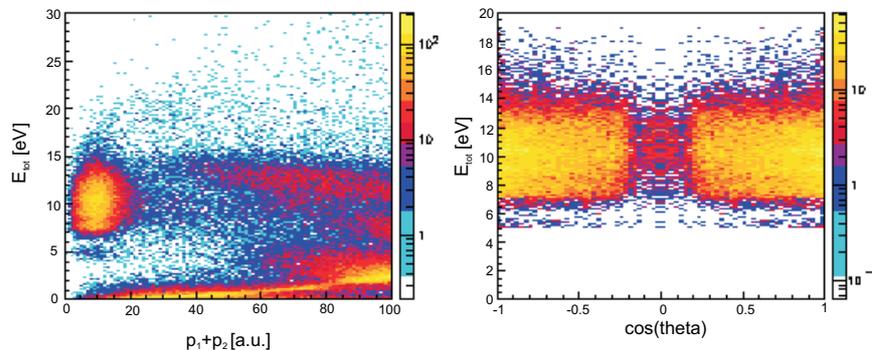


Abbildung 5.5. Energie-Impuls-Spektrum für O_2 (links) und Energie- $\cos(\theta)$ -Spektrum für O_2 (rechts).

5.2 Bestimmung der Intensität

Die Angabe der maximalen Laserintensität ist von entscheidender Bedeutung, wenn es darum geht, experimentelle Daten zu beschreiben und zu interpretieren. Unterschiedliche Methoden sind zur Bestimmung der Intensität angewandt worden, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Dazu wird zunächst mit einem Powermeter die Leistung des Laserstrahls bestimmt.

Zwischen der gemessenen Leistung P und der Intensität des Lasers I besteht, bei konstanter Pulslänge, die lineare Beziehung

$$I = kP, \quad (5.16)$$

wobei k ein Kalibrationsfaktor ist, der bei jeder Messung neu zu bestimmen ist [1]. Dazu wird zunächst mittels der Impulsverteilung von einfach ionisierten Wasserstoffmolekülen in zirkular polarisiertem Licht die Intensität bestimmt. Bei zirkularer Polarisation ermöglicht der Impuls der H_2^+ Ionen eine direkte Bestimmung der Laserintensität, die unabhängig von der Phase des Laserfeldes zum Zeitpunkt der Ionisation ist. Für den Betrag der Geschwindigkeit bei einer Polarisation in der y,z -Ebene ergibt sich nach Gleichung 2.12

$$v = \sqrt{v_y^2 + v_z^2} = \frac{E_0}{\omega}. \quad (5.17)$$

Das bedeutet, daß der Betrag des Impulses der Elektronen und aufgrund der Impulserhaltung auch der Ionen proportional zu E_0 ist. Aus der Beziehung $I = \epsilon_0 c E_0^2$ folgt, daß der Impuls auch proportional zur Wurzel der Intensität \sqrt{I} ist. In atomaren Einheiten gilt

$$I = \omega^2 p^2. \quad (5.18)$$

Im Experiment direkt meßbar ist die Zählrate der Ionen N für verschiedene Impulse \vec{p}

$$\frac{dN}{dp} = \eta \varrho_g W(I) F(I) \frac{dI}{dp}, \quad (5.19)$$

wobei η die Detektoreffizienz, ϱ_g die Targetdichte, $W(I)$ die Ionisationsrate und $F(I) = \int \frac{dV}{dI} dt$ die zeitliche Integration der infinitesimalen Volumenänderung in Abhängigkeit von der Intensität ist. Damit beschreibt $F(I)$ eine Volumenintegration über den Fokus und die Zeit. Dabei läßt sich $\frac{dV}{dI}$ ausdrücken als

$$\frac{dV}{dI} = \frac{1}{3} \pi \omega_0^2 z_R [2I + I_0 f(t)] [I_0 f(t) - I]^{\frac{1}{2}} I^{-\frac{5}{2}}. \quad (5.20)$$

mit der Maximalintensität I_0 und $f(t) = e^{(-4ln2)t^2/\tau^2}$.

Die Ionisationswahrscheinlichkeit $W(I)$ kann bei den hier betrachteten Intensitäten außerhalb des Sättigungsbereichs mit der ADK-Theorie abgeschätzt werden

$$W(I) \propto I^{C_1} e^{-C_2/\sqrt{I}}, \quad (5.21)$$

dabei sind die beiden Parameter C_1 und C_2 mit Hilfe des molekularen Tunnelionisationsmodells zu bestimmen.

Durch Einsetzen der Gleichung 5.18 in 5.19 ergibt sich

$$\frac{dN}{dp} = 2p\omega^2 \eta \varrho_g W(p^2\omega^2) F(p^2\omega^2). \quad (5.22)$$

In den durchgeführten Experimenten können die Impulse p_x entlang der Laserpropagation und p_z entlang der Spektrometerachse mit viel größerer Präzision ge-

messen werden, als es in Ausbreitungsrichtung des Jets möglich ist. Grund dafür ist, daß das Gas entlang seiner Ausbreitungsrichtung viel wärmer ist (27 K), als in seinen dazu senkrechten Komponenten (etwa 0.01 K). Um Messungenauigkeiten zu vermeiden, wird in Gleichung 5.22 durch Integrierung der Ionenrate in y -Richtung die Impulskomponente p_y eliminiert. Für den Ionenbeitrag als Funktion der z -Impulskomponente ergibt sich nach Integrierung

$$\frac{dN}{dp_z} = \frac{1}{2\pi p} \int \frac{dN}{dp} dp_y. \quad (5.23)$$

Abbildung 5.6 (links) zeigt die berechneten Werte $\frac{dN}{dp}$ in Abhängigkeit des normierten Impuls $\frac{p_z}{p_0}$ für H_2 und He, wobei $p_0 = \sqrt{I_0}/\omega$ der Maximalimpuls ist. Es ist zu erkennen, daß sich die Ionen-Ertragsrate nicht bei maximalem Impuls p_z und gleichbedeutend bei Höchstintensität I_0 maximiert. Mit größer werdendem p_0 verdeutlicht sich dieser Trend und die Ionisationsmaxima rücken näher zusammen, da schon der größte Teil der Ionisation an der ansteigenden Pulsflanke stattfindet. Bei Annäherung an den Sättigungsbereich verschieben sich die Maxima kaum noch, da die Ionisationswahrscheinlichkeit sich nicht mehr sehr stark ändert. Der Vergleich zwischen H_2 und He zeigt, daß beide Gase aufgrund unterschiedlicher Ionisationspotentiale auch andere Sättigungsintensitäten besitzen.

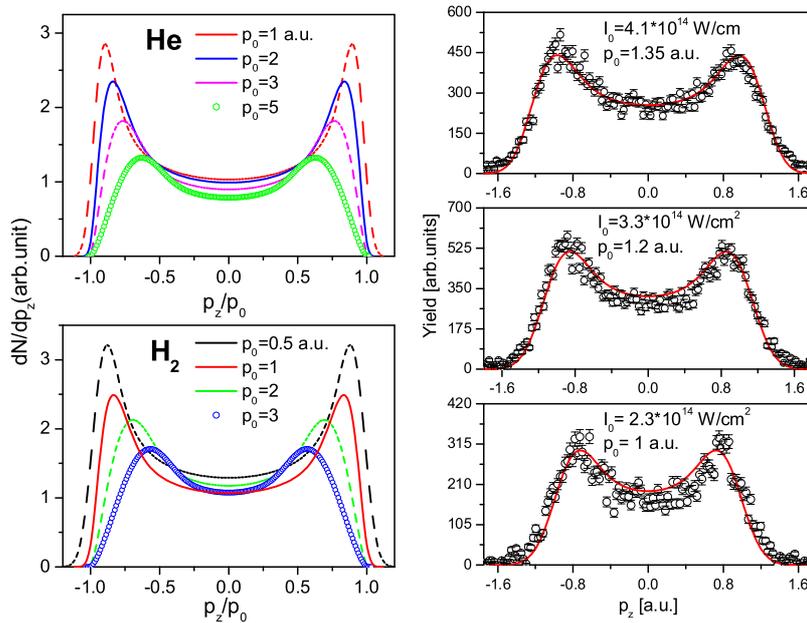


Abbildung 5.6. Ionenertrag als Funktion der z -Impulskomponente $\frac{dN}{dp_z}$ für H_2 und He, berechnet nach Gleichung 5.23. Der Impuls, bei dem der Ionenertrag maximal wird, hängt vom Ionisationspotential ab (links). Durch den Vergleich der gemessenen Impulsverteilungen mit den Berechnungen (rote Linie) läßt sich die Maximalintensität bestimmen (rechts). Entnommen aus [1].

Durch Vergleich der experimentellen Daten des Impuls-Spektrums p_z und der nach Gleichung 5.23 errechneten Spektren für unterschiedliche Intensitäten läßt sich der Kalibrationsfaktor k ermitteln. Abbildung 5.6 (rechts) zeigt ein solches Spektrum für H_2^+ bei zirkularer Polarisation, wobei die rote Kurve die theoretisch ermittelten Daten darstellt.

Eine alternative Methode zur Bestimmung von k liefert die Messung der Ionisationsrate von einfach ionisierten Wasserstoffmolekülen für verschiedene Intensitäten bei linearer Polarisation. Werden die Daten dann mit den aus der ADK-Theorie vorhergesagten verglichen, kann der lineare Zusammenhang zwischen der gemessenen Leistung und der Intensität des Lasers hergestellt werden. In Abbildung 5.7 ist eine solche Meßreihe zusammen mit den theoretischen Werten geplottet, da allerdings die Anpassung der Daten an die Theorie nur nach Augenmaß erfolgt, ist die Skalierung eher vage und die Methode nicht so akkurat wie die erstgenannte.

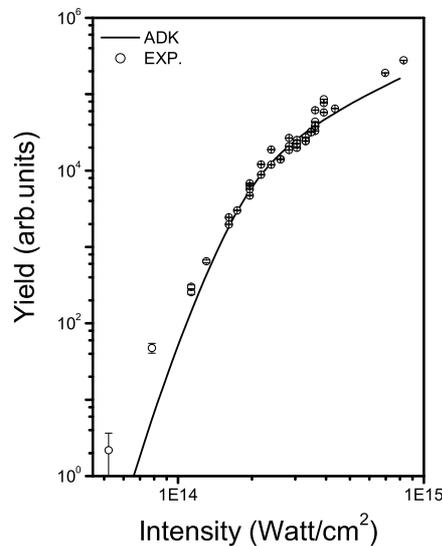


Abbildung 5.7. Ionisationsrate für H_2^+ in Abhängigkeit der Maximalintensität. Durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Daten mit Berechnungen der ADK-Theorie kann die Maximalintensität bestimmt werden. Entnommen aus [1].

Eine weitere Möglichkeit zur Intensitätsbestimmung bei linearer Polarisation liefert das Flugzeitspektrum (siehe Abbildung 5.8). Da die verschiedenen Dissoziations- und Ionisationsmechanismen für H_2 eine starke Intensitätsabhängigkeit besitzen, die sich sehr deutlich im Flugzeitspektrum widerspiegelt, kann aufgrund dieser Charakteristika eine Aussage über die Intensität gemacht werden. Die Struktur des Spektrums ist allerdings auch sehr stark abhängig von der Länge des Pulses. Bei sehr kurzem Puls werden beispielsweise die vom CREI-Mechanismus stammenden Peaks unterdrückt. Abbildung 5.8 zeigt, wie sich das Wasserstoffspektrum bei gleichbleibender Wellenlänge und zunehmender Intensität verändert. Die erhaltenen Intensitäten wurden nach der beschriebenen Methode für zirkuläres Licht bestimmt. Der große Vorteil daran ist, daß aufgrund des Hintergrundgases H_2 in jedem Flugzeitspektrum vorhanden ist und der optische Vergleich der Spektren recht schnell und einfach ist.

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Intensität ist

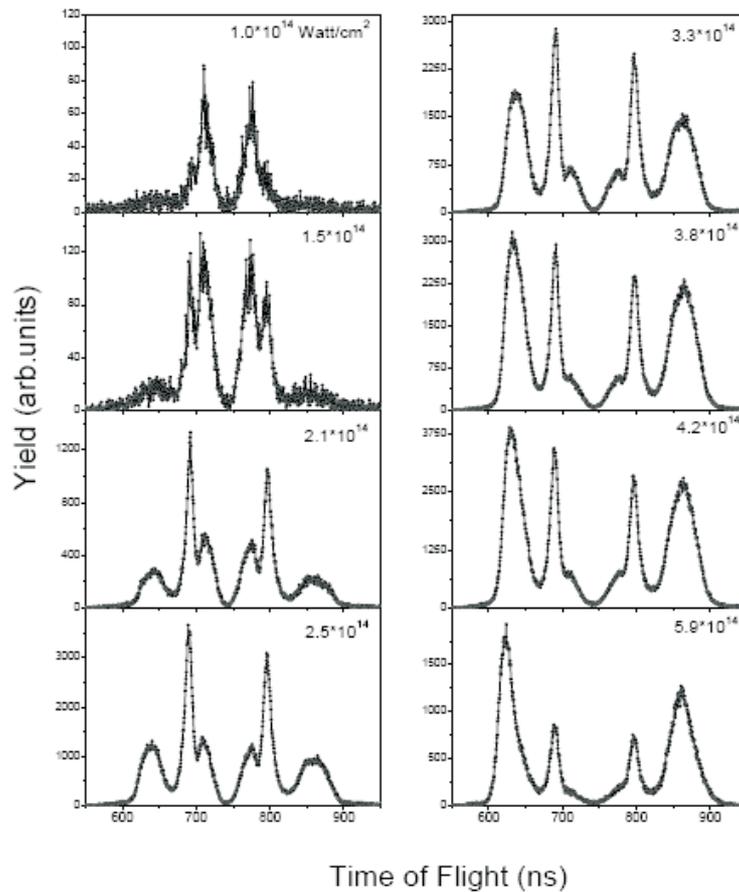


Abbildung 5.8. Flugzeitspektren für H_2 aufgenommen bei unterschiedlichen Intensitäten bei gleicher Pulslänge. Die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Dissoziations- und Ionisationsmechanismen weisen eine starke Intensitätsabhängigkeit auf, so daß sie zur Bestimmung der Maximalintensität verwendet werden können. Entnommen aus [1].

abhängig von der Polarisation

$$I(\text{zirkular}) = \epsilon_0 c E_0^2 \quad (5.24)$$

$$I(\text{linear}) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2. \quad (5.25)$$

Das bedeutet, daß bei zirkularer Polarisation die Intensität verdoppelt werden muss, um die gleiche elektrische Feldstärke zu erhalten.

Die Intensitätsbestimmung bei den durchgeführten Pump-Probe-Versuchen stellt sich als schwierig heraus, da der Laserstrahl durch die beiden Glasplättchen in zwei Strahlen unterschiedlicher Intensität geteilt wird (siehe Abschnitt 3.6). Die Intensität des schwächeren Pump-Pulses läßt sich ermitteln, indem eine Blende hinter das kleine runde Glasstück gestellt wird und soweit geschlossen wird, daß kein Teil des Probe-Pulses die Kammer erreichen kann. Durch Aufnahme eines Flugzeitspektrums läßt sich die Intensität des Pump-Pulses relativ genau bestimmen. Die Intensität des Probe-Pulses wurde in den Versuchen jedoch nur grob abgeschätzt.

5.3 Bestimmung der Pulslänge

Neben der Intensität ist auch die Pulslänge für die Wechselwirkung zwischen Laser und Molekül von essentieller Bedeutung. Die Charakterisierung eines Pulses in der zeitlichen Domäne blieb lange Zeit eine besonders schwierige Herausforderung, da kein kürzeres Ereignis als der Puls selber zur Verfügung steht. Daher wurden viele Jahre ultrakurze Laserpulse erzeugt, ohne daß eine genaue Bestimmung ihrer Pulslänge möglich gewesen wäre.

Mit Hilfe der FROG-Technik (*Frequency-Resolved Optical Gating*) wurde in diesen Versuchen die Pulslänge bestimmt. Dieses System beruht auf der Autokorrelationstechnik, bei der der Puls mit sich selbst abgetastet wird. Anschließend wird das resultierende Signal spektral aufgelöst.

Dazu wird der Strahl zunächst durch einen Strahlteiler in zwei identische Pulse geteilt, um diese dann mit einer relativen Verzögerung τ zueinander in einem nicht linearen Medium zu überlappen (siehe Abbildung 5.9). Ein BBO-Kristall (*Barium Borate*) erzeugt die zweite Harmonische des einfallenden Pulses, welche dann spektroskopiert wird. Die Intensität der Zweiten Harmonischen ist dabei proportional zum Produkt der Intensitäten der beiden einfallenden Pulse. Für das Intensitätsspektrogramm gilt

$$S^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E(t-\tau)e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad (5.26)$$

wobei $E(t)$ das Feld zum Zeitpunkt t ist und $E(t-\tau)$ das um τ verzögerte Feld. Dieses Spektrogramm ist bis auf die spektrale Information $e^{-i\omega t}$ identisch mit der Autokorrelationsfunktion. Wird für jede Verzögerung τ das Spektrum des Feldes aufgenommen, so ergibt sich die FROG-Spur, bei der Wellenlänge, Zeit τ und Intensität I aufgetragen werden (siehe Abbildung 5.10). Mit Hilfe einer speziellen Software können nach Eingabe einiger Parameter, welche hauptsächlich die Auflösung betreffen, Intensitätsspektren rekonstruiert werden. Wenn das gemessene und das berechnete Spektrum eine hohe Übereinstimmung aufweisen, wird der FROG-Algorithmus gestoppt. Er liefert nicht nur das rekonstruierte Spektrogramm, sondern ermittelt iterativ die Intensität in Abhängigkeit der Zeit und die Phase in Abhängigkeit der Zeit. Aus ersterem Diagramm kann durch Ablesen der FWHM die Pulslänge bestimmt werden (siehe Abbildung 5.10).

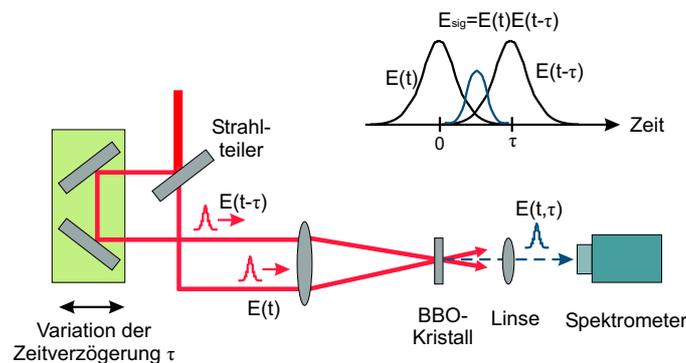


Abbildung 5.9. Strahlführung eines SHG FROG

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. Daher ist sichergestellt, daß ein gemessener Puls frei von systematischen Fehlern ist, wenn er eine hohe virtuelle Übereinstimmung mit einem rekonstruierten Puls besitzt.

Als nachteilig bei einem SHG FROG (*Second Harmonic Generation FROG*) 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.

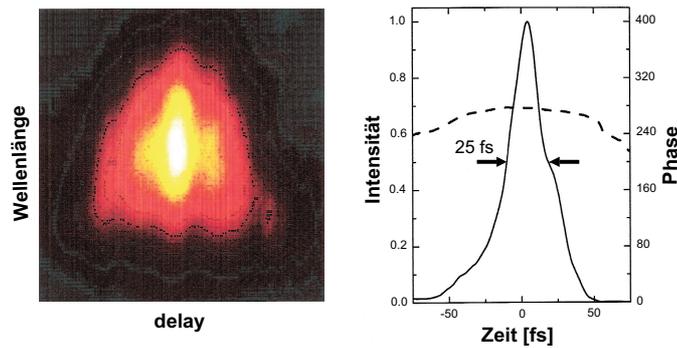


Abbildung 5.10. Beispiel einer FROG-Spur (links) und des dazugehöriges elektrisches Feldes, welches durch den FROG-Algorithmus erhalten wurde. Ablesen der FWHM ergibt eine Pulslänge von 25 fs (links). Messung der KLS-Arbeitsgruppe.

Da die *Enhanced Ionisation* nicht bei kurzen Pulslängen zu beobachten ist, kann auch durch das kinetische Energiespektrum ein erster Aufschluß über den Laserpuls gewonnen werden. Es kann jedoch keine präzise Aussage über die Pulslänge gemacht werden.

Kapitel 6

Messergebnisse

*Der Blick des Forschers
fand nicht selten mehr,
als er zu finden wünschte.*

G. E. Lessing

Bevor die eigentlichen Resultate der Pump-Probe Versuche dargestellt werden, sollen zunächst einige frühere Ergebnisse gezeigt werden, die weitreichende Fragen aufwarfen und die Idee zu den späteren Pump-Probe Experimenten lieferten.

Für das einfachste aller Moleküle, den diatomaren Wasserstoff, kann der Doppelionisationsprozeß von der Theorie weitreichend erklärt werden (Kapitel 2) und auch die Experimente belegen die Modelle [2]. Dabei sind die Doppelionisationsmechanismen eines Wasserstoffmoleküls stark abhängig von den Laserparametern, wie Polarisation, Pulslänge und Intensität. Zur Identifikation der Ionisationsprozesse wird meist das Energiespektrum (KER Spektrum, *Kinetic Energy Release*) herangezogen. Für dieses Spektrum wird die Summe der kinetischen Energien zweier Ionen bestimmt und ihre Häufigkeitsverteilung gemessen. In dieser Form liefert das Energiespektrum zwar nur eine Aussage über die Coulomb explodierten Fragmente. Die Frage nach dem Ionisationsweg vom neutralen Molekül zum Ion, läßt sich aber trotzdem beantworten. Mit Hilfe der kinetischen Energien, die für H₂ maßgeblich durch den internuklearen Abstand R zum Zeitpunkt der Coulombexplosion bestimmt sind, können die Ionisationsmechanismen zugeordnet werden. Dabei ist die freiwerdende kinetische Energie eines Ionisationsmechanismus nicht zuletzt auch von der Pulslänge und der Intensität abhängig. Das KER Spektrum ist völlig frei von einfachionisierten oder dissoziierten Molekülen.

Abbildung 6.1 zeigt den Vergleich von vier KER-Spektren für verschiedene Polarisationen und unterschiedliche Intensitäten. Dabei ist die Intensität bei zirkularer Polarisation verdoppelt, um nach Gleichung 5.24 gleiche elektrische Feldstärken zu erhalten und einen Vergleich zu ermöglichen. Wie in Kapitel 2 beschrieben, tritt bei zirkularer Polarisation kein *Rescattering* auf. Auch bei sehr hohen Intensitäten ist der *Rescattering* Mechanismus nicht zu beobachten. Der CREI Mechanismus ist bei sehr kurzen Pulsen unterdrückt, da die Moleküle nicht lange genug unter dem Einfluß des Laserfeldes stehen, um dissoziieren zu können.

Anders dagegen sieht es beim Flugzeitspektrum aus, das nicht nur Informationen über Einfach- und Doppelionisation liefert, sondern auch über die Dissoziation von Molekülen. Die gemessenen Zeiten können über die Fluggeschwindigkeit $v_{z0} = \frac{a}{2}t_1 - \frac{D_0}{t_1}$ in Energien umgerechnet werden, die jedoch nicht vollkommen eindeutig sind, da sie nur eine Impulskomponente widerspiegeln. Dadurch kann es im Flugzeitspektrum zur Vermischung energetisch getrennter Fragmente kommen.

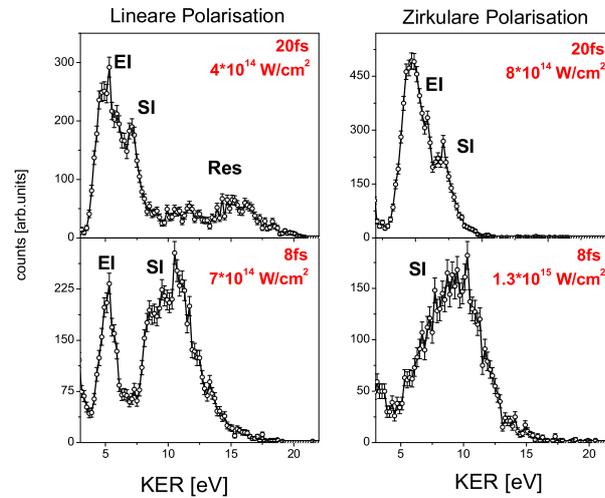


Abbildung 6.1. KER-Spektrum für verschiedene Polarisationen und unterschiedliche Pulslängen. Die Intensitäten sind bei zirkularer Polarisation annähernd verdoppelt. EI (*Enhanced Ionization*), SI (*Sequential Ionization*), RES (*Rescattering*).

Abbildung 7.2 zeigt ein Flugzeitspektrum für H_2 in dem sich neben dem Ionisationsprozesse wie CREI und *Rescattering* (RES) auch die Dissoziationsprozesse wie *Bond Softening* (BS) und *Above Threshold Dissociation* (ATD) wiederfinden. Während im Falle des dimolekularen Wasserstoffes die Identifikation der Dissoziationsprozesse möglich ist, wird es für kompliziertere Moleküle, wie beispielsweise Sauerstoff zunehmend schwieriger. Im Folgenden soll mit Hilfe des Flugzeitspektrums eine Aussage über die unterschiedlichen Dissoziationsenergien von Sauerstoff gemacht werden.

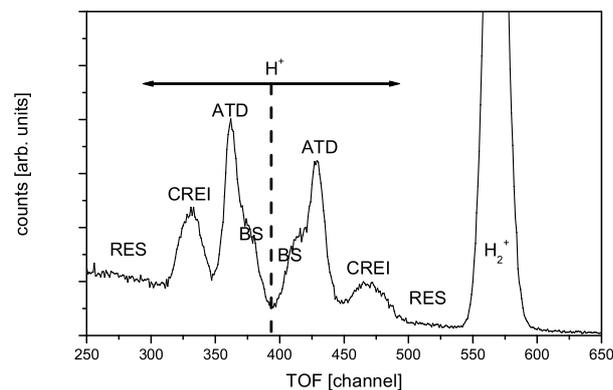


Abbildung 6.2. H_2 -Flugzeitspektrums mit den identifizierten Dissoziations- und Ionisationskanälen.

6.1 Dissoziation

Abbildung 6.3 zeigt den Ausschnitt eines Flugzeitspektrums für O_2 bei einer Intensität von $1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$ und linear polarisiertem Laserlicht. Neben den Peaks die durch Doppelionisation der Moleküle entstehen, befinden sich auch hier Flugzeitpeaks der Dissoziation. Eine detaillierte Diskussion über die Doppelionisationsprozesse für O_2 befindet sich in [28], wobei davon ausgegangen wird, daß den Ionisationsprozessen ähnliche Mechanismen zugrunde liegen, wie für das Wasserstoffmolekül beschrieben. Zur genaueren Analyse der Dissoziationsprozesse werden die Flugzeiten in Energien umgerechnet.

Um sicherzustellen, daß den niederenergetischen Flugzeitpeaks wirklich Dissoziationsprozesse zugrunde liegen und nicht Coulombexplosionen, wird das Energie-Impulsspektrum in Abbildung 6.4 betrachtet. Wie bereits in Kapitel 5 erklärt, liegen die echten Koinzidenzen in diesem Spektrum am linken Bildrand, da sich der Gesamtimpuls zweier aus einem Molekül stammenden Ionen zu Null addiert. Wie daraus ersichtlich wird, reicht die Energieverteilung zweier aus einer Coulombexplosion entstandenen O^+ Ionen etwa von 6 bis 12 eV. Da sich diese Energie zu gleichen Teilen auf die beiden Ionen aufteilt, besitzt ein einzelnes Ion zwischen 3 und 6 eV, wenn es durch einen Doppelionisationsprozeß entstanden ist. Somit kann davon ausgegangen werden, daß alle O^+ Ionen im Flugzeitspektrum mit weniger als 3 eV kinetischer Energie auf Dissoziationsprozesse zurückzuführen sind.

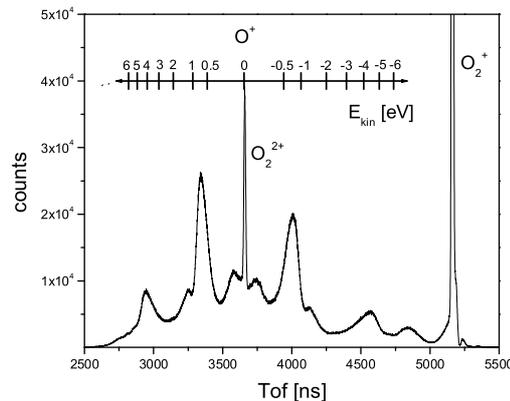


Abbildung 6.3. O_2 -Flugzeitspektrum, 35 fs, $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$, lineare Polarisation mit umgerechneten kinetischen Energien der O^+ Fragmente.

In Abbildung 6.5 ist der linke und rechte Teil des symmetrischen Flugzeitspektrums in den Energien von 0 bis 3 eV dargestellt. Dabei ist aus technischen Gründen die Statistik für Ionen, die nach der Dissoziation in Richtung des Detektors fliegen besser, als für Ionen, die entgegengesetzt starten. Durch die Umrechnung der Flugzeiten in Energien werden die niederenergetischen Peaks verglichen mit dem Flugzeitspektrum stark gestaucht. Die aus der Dissoziation stammenden Peaks sind jedoch in beiden Spektren deutlich bei fast 0 eV und bei etwa $0,75$ eV zu erkennen. Ein kleineres drittes Maximum befindet sich bei $1,5$ eV.

In Abbildung 6.4 Mitte ist die Energie der zuerst ankommenden Ionen gegen deren Winkelverteilung für Energien von 0 bis 10 eV dargestellt. In diesem Spektrum sind die Fragmente nicht mehr wie im Flugzeitspektrum energetisch vermischt. Auch

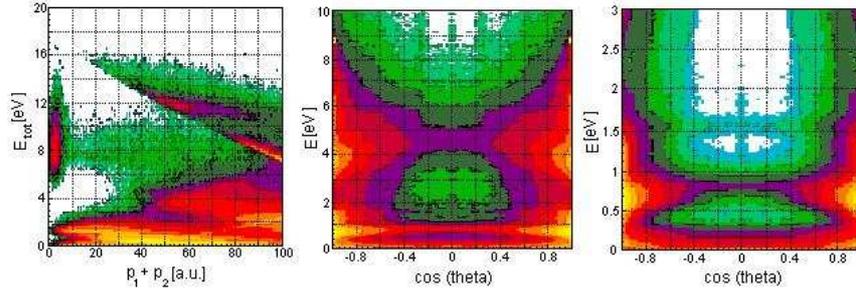


Abbildung 6.4. O_2 , 35 fs, $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$, lineare Polarisation, logarithmische Farbskala. Energie-Impulsspektrum (links), Energie- $\cos(\theta)$ -Spektrum für ein O^+ Ion von 0 bis 10 eV (Mitte) und von 0 bis 3 eV (rechts).

hier lassen sich drei Dissoziationspeaks ausmachen, die mit den im Flugzeitspektrum übereinstimmen. Ein vierter Peak bei ungefähr 4.5 eV resultiert aus Coulomb explodierten Molekülen. Der rechte Plot zeigt nur Energien von 0 bis 3 eV und damit nur Dissoziationsstrukturen.

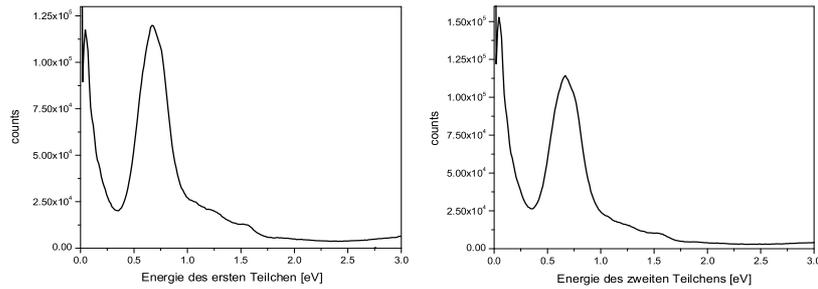


Abbildung 6.5. Energie des in Detektorrichtung startenden Ions, das aus der Dissoziation von O_2^+ entstanden ist (links) und eines später ankommenden Ions (rechts).

Wie beim Wasserstoffmolekül werden also auch für Sauerstoff bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Intensität von $1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$ unterschiedliche Dissoziationsenergien gefunden, wobei die am stärksten vertretene bei 0.75 eV liegt. Die große Anzahl an Potentialkurven, über die eine Dissoziation möglicherweise erfolgen kann macht eine Interpretation für Sauerstoff aber sehr schwer.

6.2 Entstehung höher geladene Zustände

Im Gegensatz zu einem doppelionisiertem Wasserstoffatom, das aufgrund der Abstoßung der beiden Protonen sofort zerfällt, können größere Moleküle, wie Sauerstoff oder Stickstoff, wegen der noch verbleibenden Elektronen in einem zweifach ionisierten Zustand gebunden bleiben. Besitzen solche Moleküle jedoch eine mehrfach positive Ladung, dann können die Elektronen irgendwann die Abstoßung der Kerne nicht mehr kompensieren und die Moleküle zerfallen in zwei geladene Ionen. Tatsächlich werden bei ausreichend hoher Intensität Ionen beobachtet, die mehrfach

positiv geladen sind. Es stellt sich die Frage, wie diese höher geladenen Moleküle ($q > 2$) entstehen. Dabei scheint es sehr wahrscheinlich, daß sie sich aus einem zunächst zweifach geladenen Molekül entwickeln.

Die starke Abhängigkeit der Ionisationsrate vom internuklearen Abstand R_c , die im Falle des H_2^+ als CREI bekannt ist, wurde auch für andere diatomare, homonukleare Moleküle beobachtet [18]. Es stellt sich die Frage, auf welchem Weg komplexere Moleküle überhaupt zu diesem kritischen Kernabstand R_c expandieren. Beim H_2^+ Molekül ist es der *Bond Softening* Prozeß, der eine Dissoziation ermöglicht.

Ferner konnte von Nibarger *et al.* [18] in seinen Untersuchungen der Dissoziationswege von N_2^{5+} festgestellt werden, daß der asymmetrische Zerfallskanal (1,3) bei kleineren internuklearen Abständen erzeugt wird, als der entsprechende symmetrische Zerfallskanal (2,2). Das würde bedeuten, daß die Pulslänge entscheidend bestimmt auf welchem Weg ein Molekül zu einem hoch geladenen Zustand dissoziiert.

Abbildung 6.6 zeigt das Pipico Spektrum für N_2 aufgenommen mit einem 35 fs langem Puls der Intensität $I=3.6 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ bei linearer Polarisation. Dabei lassen sich höher geladene Zustände bis zu N_2^{4+} beobachten. Die einzelnen Zerfallskanäle sind nach Gleichung 5.7 berechnet worden. Das Pipico-Spektrum in Abbildung 6.7 (oben) wurde bei gleicher Pulslänge mit einer Intensität von $I=8 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ bei linearer Polarisation aufgenommen. Hier lassen sich noch höher geladene Zustände bis zu N_2^{6+} erkennen. Die einzelnen Zerfallskanäle wurden jedoch nicht quantitativ miteinander verglichen, so daß keinerlei Aussagen über absolute Häufigkeiten gemacht werden können. Die Ergebnisse 6.7 (unten) für einen 8 fs kurzen Puls bei einer Intensität von $I=5 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ und linearer Polarisation zeigen nur höher geladene Zustände bis zu N_2^{3+} . Das bestätigt die gemachten Annahmen, daß der internukleare Abstand entscheidend ist bei der Entstehung höher geladener Zustände und diese durch einen CREI ähnlichen Mechanismus entstehen.

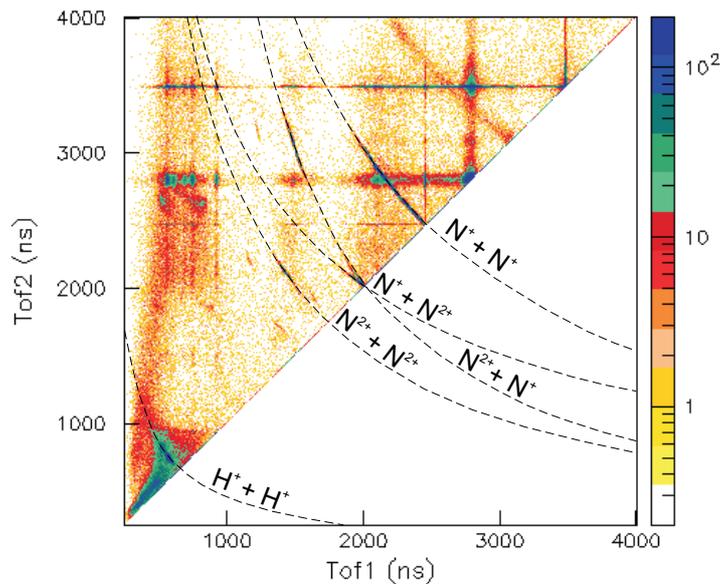


Abbildung 6.6. N_2 Pipico-Spektrum, 35 fs, $I=3.6 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation.

Ein kurzer Puls friert die nukleare Bewegung gewissermaßen ein, so daß trotz hoher Intensität keine sehr hoch geladenen Ionen entstehen können. Die Idee war, mit Pump Probe Experimenten ein zeitaufgelöstes Bild der Entstehung höher geladener Zustände zu gewinnen, um die genaue Abhängigkeit der Ionisation von internuklearen Abstand und der Intensität zu untersuchen.

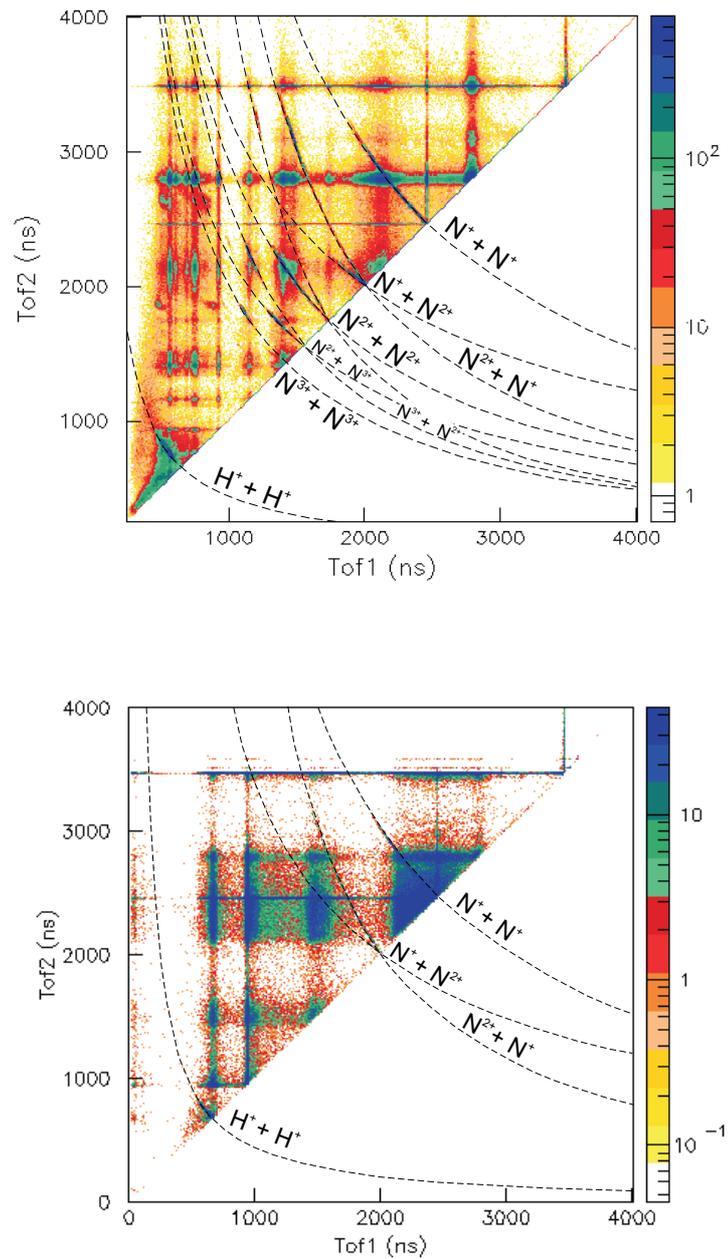


Abbildung 6.7. N_2 Pipico-Spektrum, 35 fs, $I=8 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation (oben).
 N_2 Pipico-Spektrum, 8 fs, $I=5 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation (unten).

6.3 Zeitaufgelöste Ionisation

H₂ Energiespektren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Pump-Probe-Experimente gezeigt, bevor sie im Anschluß genauer diskutiert werden. In diesen Versuchen werden die Moleküle durch zwei im Abstand einiger Femtoskunden aufeinanderfolgender kurzer Pulse schrittweise doppelionisiert. Dabei ist die zeitliche Verzögerung der beiden Pulse in Schritten von 1 fs durchgeführt worden.

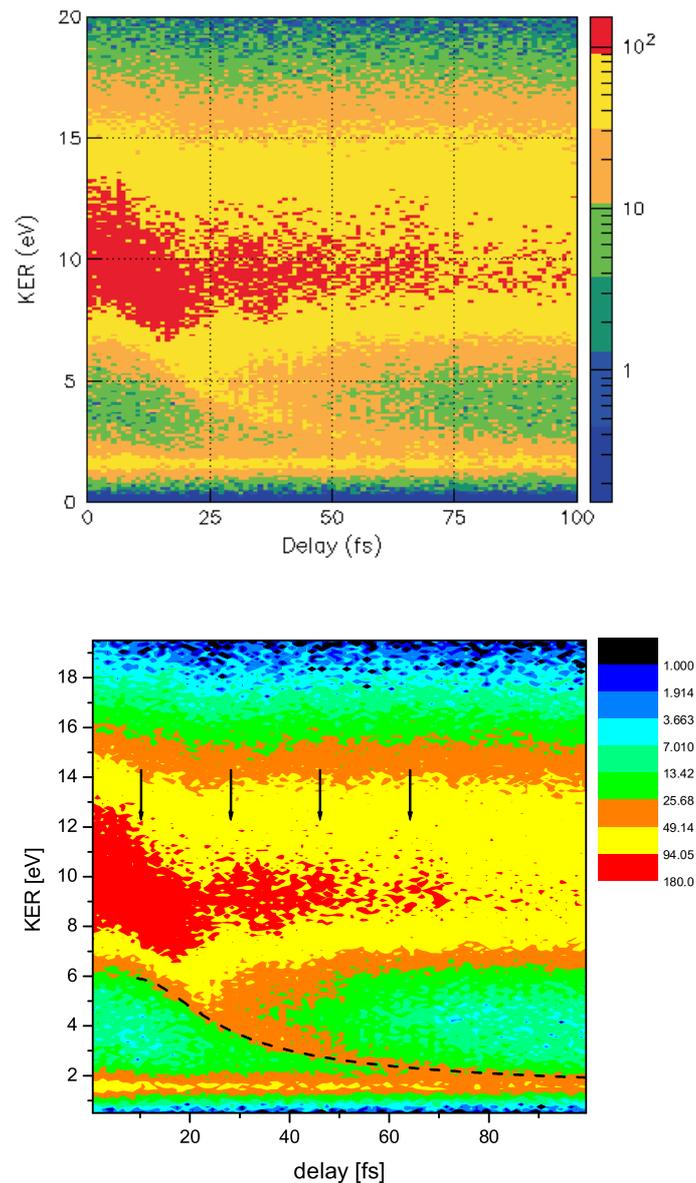


Abbildung 6.8. H₂, 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum in Abhängigkeit der Zeitverzögerung τ (oben) und nach Hintergrundsubtraktion (unten).

Abbildung 6.8 zeigt das KER Spektrum in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung τ zwischen den beiden Laserpulsen von 0 bis 100 fs, bei einer Pulsdauer von 8 fs und einer Intensität von $I=1\cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ für den Pump- und $I=2\cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ für den Probe-Puls.

Die Zählrate in diesem Versuch lag bei etwa 3200 Hz, wobei die Rate bei sehr kleinen Verzögerungen τ , wenn sich die beiden Pulse überlappen, leicht erhöht war. Um unabhängig von der Verzögerung gleiche Zählraten zu gewährleisten, wurde der Elektromotor der Pump-Probe-Apparatur vom Aufnahmesystem so gesteuert, daß immer erst nach Aufnahme einer festgelegten Datenmenge ein größerer Winkel eingestellt wurde. Die Meßzeit des in Abbildung 6.8 gezeigten Spektrums betrug etwa 14 Stunden. Da während dieser Zeit alle Verzögerungen mehrfach eingestellt wurden, konnten eventuelle zeitliche Intensitätsschwankungen des Lasers über das gesamte Spektrum gemittelt werden.

Das Spektrum weist zwei Merkmale auf, die offensichtlich eine starke Zeitabhängigkeit besitzen. Der größte Anteil der durch Doppelionisation entstandenen Ionen besitzt eine kinetische Energie, die zwischen 8 bis 13 eV liegt (rote Fläche im Spektrum), wobei auffällig ist, daß dieser KER mit Fortschreiten der Verzögerung τ ein oszillatorisches Verhalten aufweist. Eine zweite, viel schwächere Struktur bildet die mit der Verzögerung τ monoton fallende Kurve, die bei etwas mehr als 5 eV startet und auf eine kinetische Energie von circa 2 eV abfällt.

Um diese beiden Charakteristika des Energiesspektrums noch deutlicher sichtbar zu machen, wurde der Hintergrund des Spektrums von den Daten subtrahiert (Abschnitt 7.2). Abbildung 6.8 (unten) zeigt das subtrahierte Spektrum. Die Pfeile kennzeichnen die Oszillationsperiode, die bei etwa 15 fs liegt und die gestrichelte Linie markiert die monoton fallende Kurve. In der anschließenden Diskussion wird erläutert wie diese Kurve berechnet wurde.

D₂ Energiespektren

Wie bereits öfter erwähnt ist die freiwerdende kinetische Energie der Fragmente fast ausschließlich bestimmt durch den Kernabstand zum Zeitpunkt der Ionisation. Um zu untersuchen, ob die Strukturen des KER Spektrums im Zusammenhang mit der zeitlichen Entwicklung der internuklearen Abstände stehen, wurden auch Pump-Probe Experimente mit dem schwereren D₂ Molekül durchgeführt.

Da Deuterium aufgrund seiner Masse eine um $\sqrt{2}$ langsamere Kernbewegung besitzt, ist mit einer zeitlichen Streckung des Spektrums um diesen Faktor zu rechnen.

Abbildung 6.9 zeigt das Energiespektrum für Deuterium aufgenommen mit einem 8 fs langen Puls bei hoher Intensität. Die Hauptmerkmale gleichen im Wesentlichen denen, die bei Wasserstoff beobachtet werden konnten. Die Pfeile markieren auch hier die beobachtbare Oszillation, die ungefähr bei einem mittleren KER von 8 eV liegt und eine Periode von nahezu 21 fs besitzt. Besonders auffällig bei der Oszillation in diesem Spektrum ist, daß sie nur aus monoton fallenden Kurven besteht, die sich im Abstand der besagten Periode befinden. Die gestrichelte Linie markiert auch hier den berechneten KER bei der Ionisation der dissoziierten Moleküle.

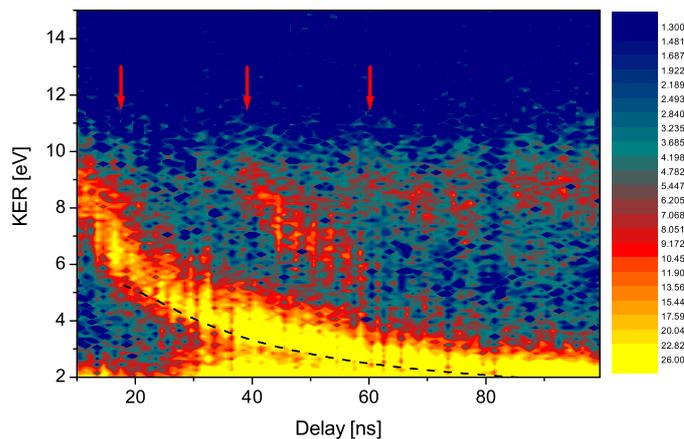


Abbildung 6.9. D₂, 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum in Abhängigkeit der Zeit τ .

Durch Veränderung der Laser Parameter kann die Gewichtung der beiden Hauptstrukturen, der monoton fallenden Kurve und der Oszillation, verschoben werden. Abbildung 6.10 zeigt das Energiespektrum für Deuterium mit einer leicht verlängerten Pulsdauer. Dadurch kann nach Abschnitt 2.2.2 die dissoziative Ionisation erhöht werden. Eine zusätzliche Verminderung der Intensität des Probe-Pulses führt dazu, daß nur Moleküle ionisiert werden können, die bereits einen größeren internuklearen Abstand besitzen.

Wie in Abbildung 6.10 deutlich zu erkennen ist, dominiert die monoton fallende Kurve im Vergleich zu der früher beobachteten Oszillation bei etwa 10 eV. Auffällig ist eine starke Erhöhung der Ionisationsraten entlang dieser Kurve zwischen 20 und 40 fs Verzögerung. Die Projektion der Kurve auf die x-Achse macht das plötzliche Ansteigen der Ionisationsrate noch einmal deutlich.

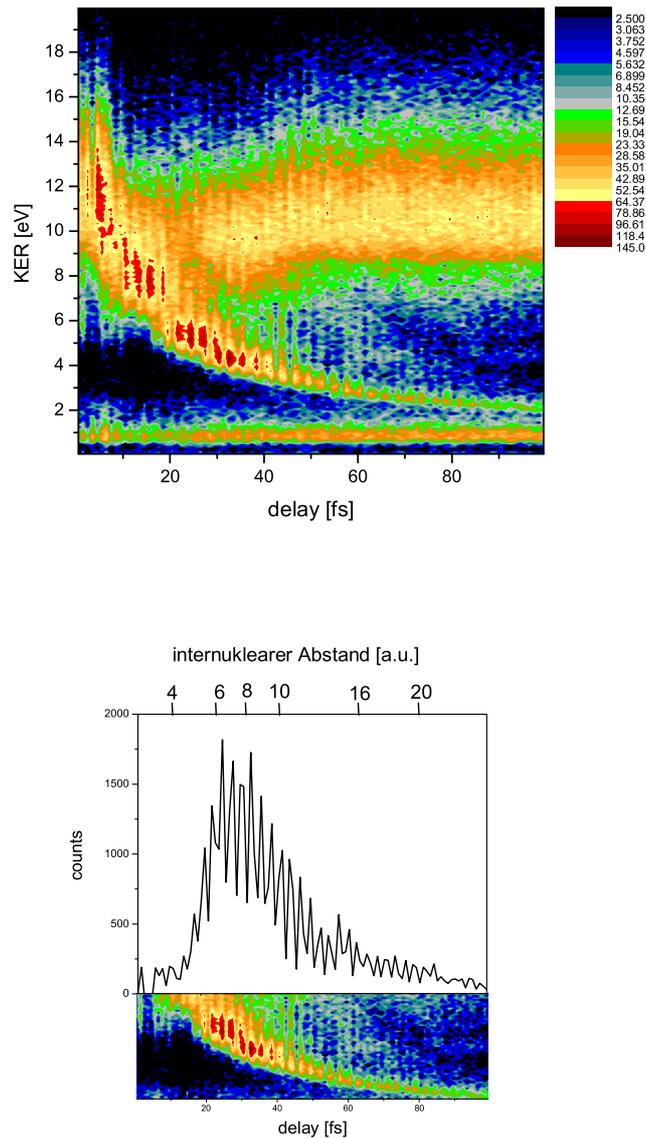


Abbildung 6.10. D₂, 15 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=8 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum (oben) und Projektion der Dissoziationskurve auf die x-Achse (unten).

O₂ Energiespektren

Auch die Ergebnisse für Sauerstoff zeigen die charakteristischen Merkmale, die bei Wasserstoff und Deuterium beobachtet werden konnten. Wie für Deuterium sind auch hier zwei Spektren unterschiedlicher Intensitäten aufgenommen worden. Spektrum 6.11 ist bei sehr hoher Intensität (Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$) aufgenommen worden, so daß fast ausschließlich hohe KER-Werte von ungefähr 10 eV gemessen werden konnten. Für Sauerstoff ist keine klare Oszillation mehr erkennbar. Eine monoton fallende Kurve, die mit etwas mehr als 6 eV bei einer Verzögerung von 40 fs startet, zeigt sich in diesem Spektrum nur sehr schwach.

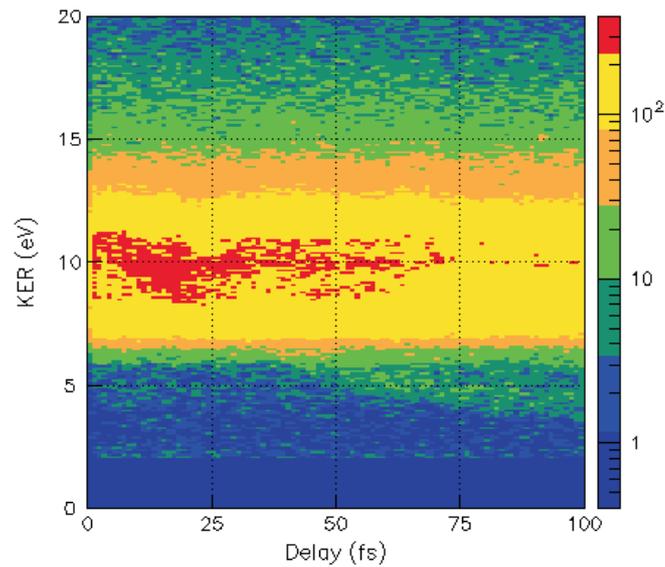


Abbildung 6.11. O₂, 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$.

Für das zweite Spektrum in Abbildung 6.12 wurde die Intensität des Probe-Puls geringfügig vermindert, so daß die beiden Hauptmerkmale ungefähr gleiche Stärke aufweisen. Erst jetzt wird die Struktur der Kurve richtig deutlich. Sie beginnt etwa bei 20 fs mit einer Energie von 8 eV, die auf einen Wert von 3 eV abfällt. Es bleibt fragwürdig, ob die Kurve bei 100 fs bereits ihren asymptotischen Grenzwert erreicht hat.

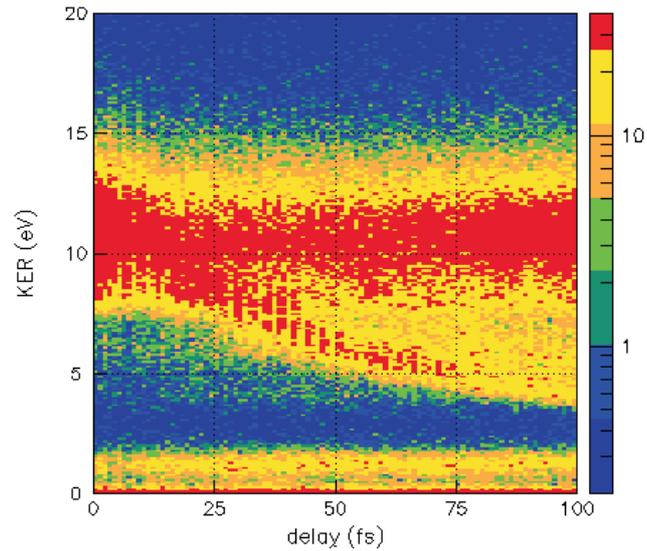


Abbildung 6.12. O₂, 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1\cdot 10^{14}$ Wcm⁻² und Probe-Puls $I=1\cdot 10^{15}$ Wcm⁻².

Kapitel 7

Diskussion

*Überzeugungen sind gefährlichere Feinde
der Wahrheit als Lügen.*

F. Nietzsche

7.1 Interpretation

7.1.1 Zeitaufgelöste Ionisation

H₂ Energiespektren

Die einzelnen Schritte, die zur Doppelionisation des Wasserstoffmoleküls führen, sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Durch einen ersten kurzen Pump-Puls wird zunächst ein Elektron des neutralen H₂ Moleküls entfernt. Das bedeutet, daß das molekulare Wellenpaket durch einen *Frank-Condon* Übergang auf die Potentialkurve des Grundzustandes des H₂⁺ angehoben wird. Das Wellenpaket ist in diesem Zustand nicht stationär, da sich das Potential verändert hat. Zum einen ist der Gleichgewichtsabstand der beiden Kerne für H₂⁺ (2 a.u.) größer geworden, als es für das neutrale Molekül (1.4 a.u.) der Fall ist und zum anderen weist die Potentialkurve eine flachere Krümmung auf. Das Wellenpaket beginnt sich im Grundzustand des 1s_g auszubreiten. Durch den *Bond Softening* Prozeß, der eine Koppelung der beiden Potentialkurven 1s_g und 2p_u bewirkt, kann ein Teil des Wellenpaketes entlang des 2p_u dissoziieren. Dabei wird die Koppelung der beiden Kurven für die verwendete Wellenlänge von 800 nm besonders stark, wenn die Dissoziationskurve 2p_u genau um den Energiebetrag eines Photons verschoben ist. Die beiden Kurven schneiden sich in diesem Fall nahe einem internuklearen Abstand von R=4.6 a.u. Das bedeutet, daß der Teil des Wellenpakets, der nach ungefähr 12 fs diesen Kernabstand R erreicht mit großer Wahrscheinlichkeit dissoziiert [27].

Eine weitere Teilung des Wellenpakets, wenn es nach 15 fs wieder einen internuklearen Abstand von 4.6 a.u. erreicht, findet nicht statt, da kein Laserpuls mehr vorhanden ist und somit die Koppelung der beiden Potentialkurven aufgehoben ist. Der restliche Teil des Wellenpakets wird am Potential reflektiert, um im Grundzustand 1s_g zwischen den beiden Umkehrpunkten R=1.4 a.u. und R=3.5 a.u. mit einer Periode von ungefähr 15 fs zu oszillieren [27]. Dabei verliert das Wellenpaket immer mehr an Kohärenz, so daß es nach einem Zeitraum von drei Perioden nicht mehr gut lokalisierbar ist.

Ein zweiter starker Probe-Puls trifft mit einer Verzögerung τ zum Pump-Puls auf das Molekül. Bei diesem Schritt wird das noch verbliebene Elektron dem bereits dissoziierten Molekül entrißen, so daß es in einem elektronischen Übergang auf die

H_2^+ Coulomb Explosionskurve gelangt. Gleichzeitig ist der Puls so stark, daß auch das Elektron in der $1s\sigma_g$ Potentialkurve ionisiert.

Die gemessene freiwerdende kinetische Energie KER (*kinetic energy release*) der Fragmente wird fast ausschließlich durch den internuklearen Abstand zum Zeitpunkt der Explosion bestimmt und läßt sich in diesen umrechnen. Daher veranschaulicht der KER in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerungen zwischen den beiden Pulsen, die dynamische Entwicklung der beiden molekularen Wellenpakete.

In den experimentellen Daten Abbildung 6.8 kann die Bewegung der molekularen Wellenpakete entlang der $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ Potentiale sehr klar wiedererkannt werden. Das oszillierende Verhalten des Wellenpaket entlang des $1s\sigma_g$ Potentials führt zu einem mittleren KER von 10 eV, der mit einer Periode von nahezu 15 fs oszilliert. Dabei entspricht 10 eV einem internuklearen Abstand von ungefähr 2.7 a.u. und nicht, wie anzunehmen dem Gleichgewichtsabstand (2 a.u.). Das ist darauf zurückzuführen, daß sich die Ionisationsrate für größere internukleare Abstände erhöht und dadurch das Spektrum zu kleineren internuklearen Abständen verschiebt. Das dissoziierende Wellenpaket des $2p\sigma_u$ Potentials zeigt sich in den Daten als monoton fallende Kurve, die bei etwas mehr als 5 eV bei einer Verzögerung von 18 fs startet und auf eine kinetische Energie von ungefähr 2 eV bei 100 fs zurückfällt.

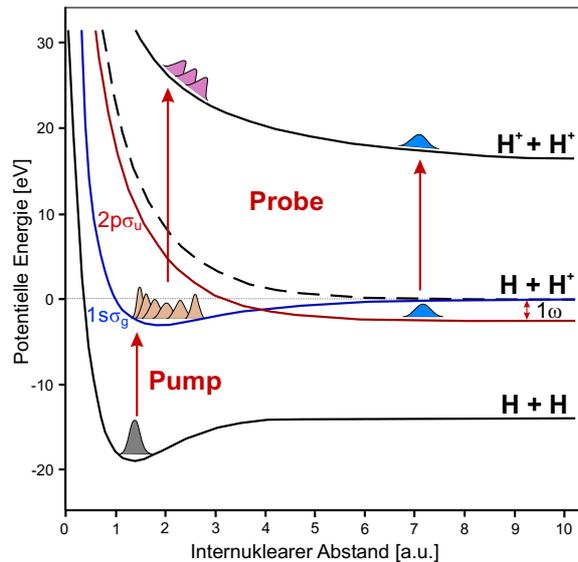


Abbildung 7.1. Schema der Doppelionisation des Wasserstoffmoleküls. Der schwächere Pump-Puls führt zur Einfachionisation des Moleküls. Der zeitverzögerte, stärkere Probe-Puls doppelionisiert das H_2^+ Molekül.

KER vom $2p\sigma_u$ Dissoziationspotential

Um die oben gemachten Annahmen über die Dissoziation des molekularen Wellenpaketes entlang des $2p\sigma_u$ Potentials zu überprüfen, soll im Folgenden mit einer einfachen klassischen Rechnung die in Abbildung 6.8 erhaltene Trajektorie modelliert werden. Dazu wird in Abhängigkeit der Zeit die kinetische Energie ermittelt, die bei der Coulombexplosion eines dissoziierten Wasserstoffmoleküles frei wird. Desweiteren wird angenommen, daß die klassischen Teilchen aus dem Zustand der Ruhe bei einem Kernabstand von 1.4 a.u. mit 0 fs Verzögerung in der $1s\sigma_g$ Kurve ausbreitet und gerade genug Energie besitzt, um das *Bond Softening* Potential zu überwinden. Die kinetische Energie der Fragmente läßt sich dann beschreiben, als die Summe der Energien aus Dissoziation und Coulombexplosion, wobei letztere den weitaus

größeren Beitrag liefert.

Die Kenntnis der potentiellen Energien der Dissoziation $2p\sigma_u$ und der Doppelionisation in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand R ist die Grundvoraussetzung, um die Rechnung durchführen zu können. Da jedoch die zeitliche Entwicklung des Dissoziations- und Ionisationsvorganges von Interesse ist, muß zunächst der internukleare Abstand R explizit zeitabhängig ausgedrückt werden. Das geschieht indem der Kernabstand R über das Produkt aus Geschwindigkeit v mit einem gewählten Zeitschritt Δt definiert wird. Die Geschwindigkeit v mit der die Kernbewegung verläuft wird über die freiwerdende kinetische Energie der Dissoziation definiert

$$\frac{1}{2}m_{red}v^2 = E_{tot} - V_D(R), \quad (7.1)$$

wobei m_{red} die reduzierte Masse des H_2^+ Moleküls und $V_D(R)$ die Dissoziationsenergie zum Zeitpunkt t ist. Deweitern definiert $E_{max} \simeq 19.4$ eV die maximale potentielle Energie, die das Molekül zum Überwinden des durch die adiabatische Koppelung der $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ Kurven geformten Potentials benötigt. Der Prozeß des *Bond Softening*, der das Potential im Laserfeld zu kleineren Energien verschiebt, kann für die Berechnung vernachlässigt werden, da später Differenzen der Dissoziationsenergien gebildet werden.

Da das Molekül zum Zeitpunkt der Dissoziation, von welchem die Berechnung startet, bereits einen beträchtlichen internuklearen Abstand von $R_0 \simeq 4.6$ a.u. besitzt, muß dieser zu dem aus der kinetischen Energie erhaltenen Wert dazu addiert werden.

In der unten stehenden Tabelle sind die einzelnen Schritte zur Berechnung des Dissoziationspotentials in Abhängigkeit der Zeit aufgelistet und die ersten drei Werte angegeben. Da der Kernabstand R , die Geschwindigkeit v und die potentielle Energie V_D gegenseitig voneinander abhängen, folgen die einzelnen Werte sukzessiv auseinander.

Zeit [a.u.]	internuklearer Abstand [a.u.]	Geschwindigkeit [a.u.]	Dissoziations- Potential [eV]
Δt	$R(t) = R_0 + v\Delta t$	$v = 2\sqrt{\frac{E_{max}-V_D(R)}{1836 \cdot 27.2}}$	$V_D(R)$
0	4.6	$1.77 \cdot 10^{-3}$	19.311
20	4.64	$2.35 \cdot 10^{-3}$	19.281
40	4.68	$2.92 \cdot 10^{-3}$	19.243

Unter der Annahme eines *Frank-Condon* Übergangs zwischen der Dissoziationskurve $2p\sigma_u$ und dem Coulombpotential läßt sich auch die potentielle Energie der Doppelionisation durch $R(t)$ ausdrücken.

Die Kenntnis der zeitlichen Entwicklung des Moleküls ist nun die Voraussetzung, um die Umwandlung von potentieller in kinetische Energie zu bestimmen. Dies geschieht indem für die beiden Potentiale die Differenzen der potentiellen Energien gebildet werden. Die $2p\sigma_u$ Kurve liefert nur einen kleinen Beitrag, der bestimmt wird durch die maximale potentielle Energie zum Zeitpunkt der Dissoziation $V_D(R_0)$ ($R_0=4.6$ a.u.) abzüglich der Energie, die das Molekül besitzt bevor es zu einem späteren Zeitpunkt doppelionisiert.

$$V_{\Delta D}(R) = V_D(R_0) - V_D(R) \quad (7.2)$$

Durch die Coulombexplosion gewinnt das Molekül erheblich mehr kinetische Energie, die sich ermittelt aus der Differenz zwischen potentieller Energie zum Zeitpunkt der Ionisation $V_C(R)$ und der verschwindenden potentiellen Energie wenn die Separation der Kerne gegen unendlich geht $V_C(\infty)$.

$$V_{\Delta C}(R) = V_C(R) - V_C(\infty) = \frac{27.2}{R} \quad (7.3)$$

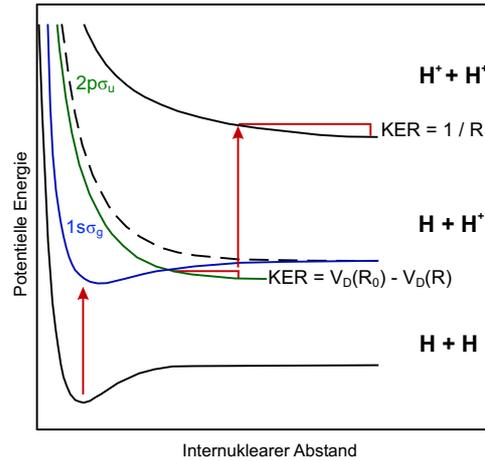


Abbildung 7.2. Modell zur Berechnung des KER bei der Doppelionisation der dissoziierten Moleküle.

Die Summe der beiden Gleichungen 7.2 und 7.3 ergibt für einen beliebigen internuklearen Abstand die gesamte freiwerdende Energie der Fragmente (siehe Abbildung 7.2). Der Kernabstand wiederum ist von der Zeit abhängig, so daß die Ionisationsenergie zeitabhängig ausgedrückt wurde. Da das Wellenpaket aber erst nach einiger Zeit den äußeren Umkehrpunkt des Potentials erreicht, von wo aus es dissoziiert, muß zur Zeit t eine Startzeit von $t_0 \simeq 12$ fs addiert werden.

In der folgenden Tabelle sind die ersten drei Werte der berechneten Zeiten und Energien abgegeben. Dabei sinken der KER mit steigendem Kernabstand und längeren Zeiten. Der Vergleich von Theorie und Experiment in Abbildung 6.8 zeigt eine gute Übereinstimmung. Daß die berechnete kinetische Energie geringfügig kleiner ist als die experimentellen Werte, resultiert aus der oben beschriebenen Annahme, daß die kinetische Energie des Moleküls zum Zeitpunkt seiner Einfachionisation vernachlässigt werden kann.

Das hier für diatomaren Wasserstoff beschriebene Modell läßt sich auch auf Deuteriummoleküle anwenden, wenn in Gleichung 7.1 die reduzierte Masse von Deuterium $m_{red} = 1$ eingesetzt wird. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten 6.9.

Zeit [fs]	Dissoziations-Energie [eV]	Coulomb-Energie [eV]	KER [eV]
$t = t_0 + \Delta t$	$V_{\Delta D} = V(R_0) - V(R)$	$V_{\Delta C} = \frac{27.2}{R}$	$V_{\Delta D} + V_{\Delta C}$
12	0	5.913	5.913
12.5	0.029	5.868	5.897
13	0.067	5.809	5.876

D₂ Energiespektren

Auch in den experimentellen Ergebnissen 6.9 für diatomares Deuterium finden sich die beiden Hauptmerkmale, die Oszillation und die Dissoziation der Wellenpakete in den $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ Potentialkurven wieder. Wie zu erwarten ist die zeitliche Entwicklung der Wellenpakete um den Faktor $\sqrt{2}$ langsamer als es für den molekularen Wasserstoff der Fall ist, was durch die roten Pfeile im Spektrum gezeigt wird und die Wellenpakete weisen eine geringfügig größere Schärfe auf. Besonders auffällig im Spektrum 6.9 zeigt sich, daß sich die Oszillation nur aus monoton fallenden Kurven zusammensetzt, die sich im Abstand einer Periode von ungefähr 21 fs befinden. Das bedeutet, daß nur Wellenpakete beobachtet werden, die gegen größeren internuklearen Abstand R (kleineren KER) propagieren.

Das Modell eines Wellenpakets, das einfach nur zwischen den beiden Umkehrpunkten oszilliert beschreibt die Kernbewegung tatsächlich nur unzureichend. Das wirkliche Verhalten scheint durch die Reflexionen an den beiden Potentialwänden viel komplexer zu sein. Dabei ist es möglich, daß das Wellenpaket eine starke Verbreiterung erfährt nachdem es am äußeren Umkehrpunkt reflektiert wurde, so daß es beim Zurücklaufen keine scharfe Lokalisierung mehr besitzt.

Da die beiden beobachteten Ionisationsprozesse eine sehr starke Abhängigkeit von den Laserparametern aufweisen, läßt sich durch Verändern der äußeren Bedingungen die Häufigkeitsverteilung zwischen den beiden Ionisationskanälen verändern. Durch die Verwendung eines geringfügig längeren Pulses und die Abschwächung des Probe-Pulses wird die dissoziative Ionisation verstärkt. Der Probe-Puls ist dann nicht mehr stark genug auch Moleküle vom $1s\sigma_g$ Potential zu ionisieren. In Abbildung 6.10 ist ein unter diesen Bedingungen aufgenommenes Energiespektrum für D₂ dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Ionisation von der Dissoziationskurve $2p\sigma_u$ den dominierenden Ionisationsprozeß darstellt. Die roten Bereiche im Spektrum spiegeln die am häufigsten gemessenen Energien und somit die größten Ionisationsraten wieder. Im Bereich von etwa 0-10 fs Verzögerung zwischen den beiden Pulsen ist die Erhöhung der Ionisationsraten vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich die Pulse hier überlappen und dadurch die Intensität so verstärkt ist, daß Moleküle sofort doppelionisiert werden.

Die Häufigkeitsverteilung entlang der Dissoziationskurve, die bei etwa 12 fs beginnt, wenn das Wellenpaket die $2p\sigma_u$ Potentialkurve erreicht, spiegelt dagegen sehr deutlich den Einfluß des internuklearen Abstandes auf die Ionisationsrate wieder. Durch Projektion der Dissoziationskurve in einem Energiebereich von 2-7 eV auf die Zeitachse zeigt sich ein Maximum der Ionisationsrate zwischen 25 fs und 40 fs. Unter Anwendung des obigen klassischen Modells lassen sich nun aus dem KER die entsprechenden internukleare Abstände r bestimmen

$$r = \frac{27.2}{KER - V_{\Delta D}}, \quad (7.4)$$

wobei $V_{\Delta D}$ die bei der Dissoziation freigewordene Energie ist, deren Wert in Abhängigkeit von der Zeit der Tabelle entnommen werden kann.

Die zweite Skalierung in Abbildung 6.10 zeigt, daß das Ionisationsmaximum innerhalb eines internuklearen Abstandes von 6 bis 10 a.u. liegt und ist somit in ganz guter Übereinstimmung mit den für *Enhanced Ionization* beschriebenen Peaks (Kapitel 2).

O₂ Energiespektren

Das mit Sauerstoff aufgenommene Spektrum 6.11 zeigt die gleichen Hauptmerkmale, wie sie für H₂ und D₂ beobachtet wurden. Zum einen eine monoton fallende Kurve, die bei etwa 25 fs und einer kinetischen Energie von 7.5 eV startet und auf einen Wert von 3.7 eV zurückfällt. Zum anderen eine weitere Ionisation von kleineren internuklearen Abständen, die zu einem mittleren KER von 11 eV führt. Damit zeigt sich, daß die Doppelionisation von O₂ für diese hohen Intensitäten nach ganz ähnlichen Mechanismen verläuft, wie es für Wasserstoff der Fall ist. Nach der Einfachionisation durch den Pump-Puls verbleibt das Wellenpaket zunächst im gebundenen Potential, bis es nach einiger Zeit die Potentialbarriere erreicht, die von einem kleinen Teil überwunden wird. Der zweite Puls ist intensiv genug, um sowohl das dissoziierte als auch das in der Potentialkurve gebundene Wellenpaket zweifach zu ionisieren. Da die zeitliche Entwicklung der molekularen Wellenpaketen noch langsamer ist, als es für D₂ der Fall ist, ist der asymptotische Grenzwert der Dissoziationskurve bei 100 fs Verzögerung vermutlich noch nicht erreicht.

Abbildung 6.11 zeigt ein Sauerstoffspektrum für sehr hohe Intensitäten (Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$) und sehr kurzen Puls, so daß nur ein sehr geringer Anteil der Doppelionisation von dissoziierten Molekülen herrührt und die Ionisation von kleinen internuklearen Abständen aus dem gebundenen Potential überwiegt.

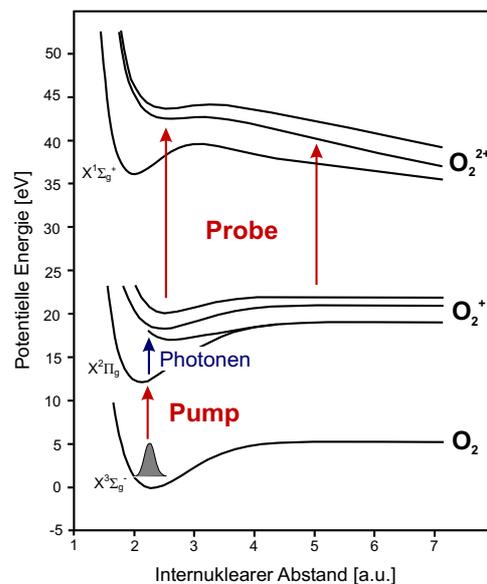


Abbildung 7.3. Mögliches Schema der Doppelionisation des Sauerstoffmoleküls durch den Pump und Probe Puls.

Es erweist sich als extrem schwierig den genauen Ionisationsweg zum doppelionisierten Sauerstoff zu ermitteln. Dabei ist es möglich, daß das zunächst einfach ionisierte Molekül durch einen Multiphoton Mechanismus in einen angeregten Zustand gelangt, bevor es dissoziiert oder direkt doppelionisiert. Aufgrund der großen Komplexität des Sauerstoffmoleküls blieb unklar welche Zustände bei der dissoziativen Ionisation beteiligt sind, so daß das obige Modell zur Berechnung der freiwerdenden kinetischen Energie nicht erfolgreich auf Sauerstoff übertragen werden konnte.

7.2 Laserbedingte Effekte

Bei genauer Betrachtung der Spektren, fallen einige Effekte auf, die unabhängig des verwendeten Gases immer zu finden sind. Besonders auffällig ist die ausgeprägte Streifen Struktur, die sich in einigen Spektren (beispielsweise 6.10) bis zu sehr großen Verzögerungszeiten τ fortsetzt. Dabei entspricht die Oszillationsperiode dieser Streifen mit 2.7 fs der Periode eines Laserpulses. Da Pump- und Probe-Puls kohärent sind, wäre es denkbar, daß die Phase des Laserfeldes des Pump-Pulses im $1\sigma_g$ Wellenpaket bewahrt wird und die Effizienz des Probe-Pulses besonders groß wird, wenn die zeitliche Differenz zwischen den beiden Ionisationen genau ein ganzzahliges Vielfaches der Periode des Lasers ist. Es ist aber genauso möglich, daß die Pulse eine sehr langsam abklingende Flanke aufweisen und sich auch nach längeren Verzögerungszeiten noch überlappen, wodurch die Intensität in Abständen einer Laserperiode verändert würde. Dabei geht die Stärke der Streifen Struktur mit dem Erreichen höherer Verzögerungen mehr und mehr verloren, wie es auch in den Spektren beobachtet wird.

Alle Spektren weisen neben den beiden Hauptmerkmalen, der Doppelionisation eines Molekül aus einem gebundenen und einem dissozierenden Potential, ein sehr starkes Hintergrundspektrum auf. Das liegt daran, daß nicht alle Moleküle im Laserfokus durch den ersten Puls einfachionisiert werden, so daß neutral gebliebene Moleküle im verzögerten, intensiveren Probe-Puls direkt doppelionisiert werden können. Um die eigentlich beschriebenen Strukturen der Spektren besser zur Geltung zu bringen und die Daten von den zufälligen Ereignissen zu befreien, wurden bei einigen Spektren dieser Hintergrund subtrahiert. Dazu wurde die Zählrate für jede kinetische Energie (von 0-20 eV) über eine Verzögerung von 0-5 fs gemittelt. Für diese kleinen Zeiten kann angenommen werden, daß das Energiespektrum von einem einzelnen, kurzen und sehr intensiven Puls erzeugt wurde, da sich die beiden 8 fs langen Pulse bei kleinen delays sehr stark überlappen. Die gemittelten Werte können, mit einem Faktor multipliziert, vom gesamten Energiespektrum subtrahiert werden. Dadurch sollen die wesentlichen Merkmale des Spektrums verstärkt werden, ohne sie wesentlich zu verändern. Abbildung 6.8 zeigt das Rohdatenspektrum (oben) und das subtrahierte Spektrum (unten).

7.3 Fehlerbetrachtung

Systematische Fehler können sich durch alle Kalibrierungen ergeben, die an der Apparatur sowie bei der anschließenden Datenanalyse gemacht werden. Während die Kalibration der Pump-Probe-Apparatur sich auf die Verzögerungszeit τ zwischen den beiden Pulsen auswirkt, haben die Kalibrationen der Flugzeit und des Ortspektrum Fehler in Impuls- beziehungsweise Energiebestimmung zur Folge.

Nullpunkt der Verzögerungszeit τ zwischen den beiden Pulsen

Die Ausrichtung der Pump-Probe-Stücke erfolgt nach Augenmaß und erfordert einiges Geschick. Ein Kriterium für eine gut ausgerichtete Apparatur ist das Übereinanderliegen der Reflexionen, die von den beiden Glasstücken von der Kammer weg reflektiert werden. Trotzdem ist dadurch eine ganz exakt parallele Ausrichtung nicht unbedingt gegeben. Für den Fehler der Zeitverzögerung τ ergibt sich, bei einer Ungenauigkeit der Nullpunktsbestimmung von $\Delta\theta$ nach Gleichung 3.17

$$\Delta\tau = \frac{\partial\tau}{\partial\theta} \Delta\theta. \quad (7.5)$$

In Abbildung 7.4 (links) ist die Zeitverzögerung τ in Abhängigkeit des Winkels θ nach Gleichung 3.17 dargestellt. In den Grenzen von 0 bis $\pi/8$ beschreibt diese Gleichung annähernd eine Parabel, so daß sich nach Gleichung 7.5 der Fehler linear mit der Zeitverzögerung fortpflanzt. Unter der Annahme, daß die beiden Glasstücke bis auf $\pm 1^\circ$ parallel zueinander stehen, ergibt sich ein in Abbildung 7.4 (rechts) dargestellter Fehler. Wie zu erkennen wirkt sich die Ungenauigkeit bei der Ausrichtung stärker auf große Verzögerungen aus, als es für kleiner Winkel der Fall ist. Das hat zur Folge, daß die Zeitachse der Spektren leicht gestreckt beziehungsweise gestaucht wird.

Ein weiterer schwer abschätzbarer Fehler könnte sich dadurch ergeben, daß die Höhe der Glasstücke nicht exakt ausgerichtet ist, so daß Teile des Laserstrahls durch beide Glasstücke gehen. Dies galt es zu vermeiden.

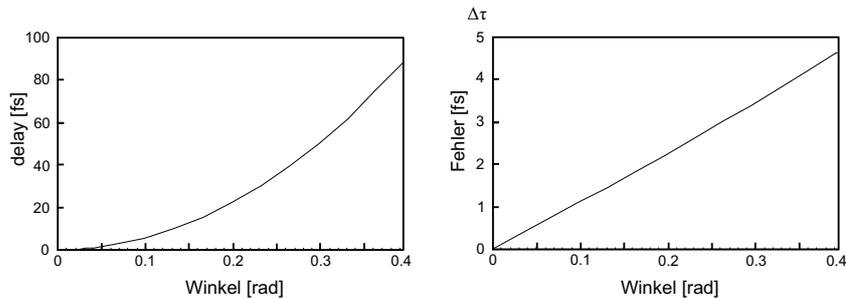


Abbildung 7.4. Zeitverzögerung τ in Abhängigkeit des Winkels θ (links). Fehlerfortpflanzung bei einer Nullpunktausrichtung von $\tau = 0 \pm 1^\circ$ (rechts).

Impuls- und Energiefehler

Da sich der Impuls der Teilchen nach Gleichung 7.11 aus dem Auftreffort der Teilchen und ihrer Flugzeit berechnet, werden zunächst die Fehler dieser Größen abgeschätzt. Die Kalibration der Flugzeit erfolgt, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, über lineare Regression. Da in den Versuchen immer mehrere scharfe Flugzeitpeaks für die Bestimmung von t_1 genutzt werden können, liegt der Fehler Δt_1 nicht über ± 2 ns.

Der Ortsfehler wird gleich durch zwei Größen bestimmt. Zum einen durch den Skalierungsfaktor C , mit dem die gemessenen Zeiten t_x und t_y der Delay-Lines in Positionen umgerechnet werden und zum anderen den Ortsnullpunkt (t_{x0}, t_{y0}) . Die Position berechnet sich nach

$$x = C(t_x - t_{y0}) \text{ und } y = C(t_y - t_{y0}). \quad (7.6)$$

Damit ergibt sich der Ortszeitfehler für x- und y-Richtung zu

$$\Delta x, y = \sqrt{((t_{x,y} - t_{x,y0}) \Delta C)^2 + (C \Delta t_{x,y0})^2}. \quad (7.7)$$

Dabei kann der Fehler des Skalierungsfaktors mit 2% zu $C = 0.5 \pm 0.01 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ bestimmt werden. Für die Ortsungenauigkeit wird ein Fehler von $\pm 2 \text{ ns}$ angenommen. Nach Gleichung 7.11 gilt für die Berechnung des Impulses

$$p_x = m \frac{x}{t_1} \quad (7.8)$$

$$p_y = m \frac{y}{t_1} \quad (7.9)$$

$$p_z = -m \frac{D_0}{t_1} + \frac{qE}{2} t_1. \quad (7.10)$$

Nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt damit für den Gesamtfehler der einzelnen Impulskomponenten, wenn die Fehler in der Bestimmung des elektrischen Feldes E und der Flugstrecke D_0 nicht berücksichtigt werden

$$\Delta p_x = \sqrt{\left(\frac{m}{t_1} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{m x}{t_1^2} \Delta t_1\right)^2} \quad (7.11)$$

$$\Delta p_y = \sqrt{\left(\frac{m}{t_1} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{m y}{t_1^2} \Delta t_1\right)^2} \quad (7.12)$$

$$\Delta p_z = \left(\frac{m D_0}{t_1^2} + \frac{qE}{2}\right) \Delta t_1. \quad (7.13)$$

Für den Fehler des Gesamtimpulses gilt $\Delta |\vec{p}| = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$. Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung gilt für die daraus resultierende Unsicherheit in der Energie

$$\Delta E_{kin} = \frac{p}{m} \Delta p. \quad (7.14)$$

Im Folgenden soll der Fehler der kinetischen Energie für Wasserstoffionen abgeschätzt werden, die in einem 45° Winkel zur Laserpolarisation auf den Detektor zu fliegen. Dabei werden die entsprechenden Versuchsparameter und die oben abgeschätzten Fehler verwendet.

$E = 2760 \text{ V m}^{-1}$	Elektrische Feldstärke,
$D_0 = 0.053 \text{ m}$	Flugdistanz,
$C = 0.5 \pm 0.01 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$	Skalierungsfaktor,
$\Delta t_1 = \pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	Fehler bei der Bestimmung der Zeit.

E_{kin} [eV]	p 10^{-23} $\left[\frac{kg\ m}{s}\right]$	t 10^{-7} [s]	r [mm]	Δr	Δp	ΔE_{kin}	$\frac{\Delta E}{E}$
1.5	2.84	6.35	7.62	1.01	0.36	0.38	25%
2.0	3.27	6.30	8.73	1.02	0.36	0.44	22%
3.0	4.01	6.22	10.5	1.02	0.37	0.55	18%
5.0	5.18	6.10	13.3	1.04	0.38	0.74	15%
8.0	6.54	5.95	16.5	1.05	0.40	0.97	12%

Die Fehlerabschätzung zeigt, daß der relative Fehler mit steigender Energie der Fragmente kleiner wird.

Kapitel 8

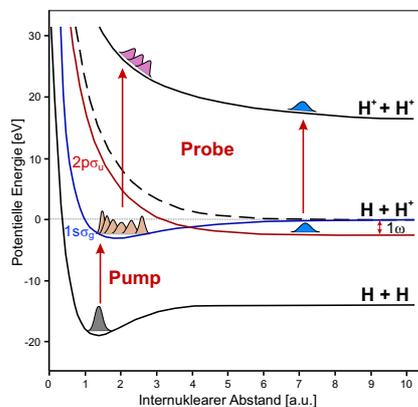
Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die zeitaufgelöste Doppelionisation von diatomaren Molekülen in intensiven Laserpulsen untersucht. Dabei waren neben den einfachsten aller Moleküle, Wasserstoff und Deuterium, auch Sauerstoffmoleküle Gegenstand der Untersuchungen.

Mit Hilfe der Pump-Probe-Methode konnte die Doppelionisation der Moleküle schrittweise herbeigeführt werden. Dazu wurde das Molekül zunächst von einem ersten schwachen Laserpuls (8 fs) einfachionisiert, bevor es nach einer Zeitverzögerung τ von einem intensiveren zweiten Puls (8 fs) doppelionisiert wurde. Die Zeit zwischen den beiden Pulsen konnte in Schritten einer Femtosekunde von 0 bis 100 fs variiert werden.

Die COLTRIMS-Technik lieferte den gesamten Impuls der beiden Coulomb explodierten Fragmente, so daß auch die freigesetzte kinetische Energie (KER) der Ionen bestimmt werden konnte. Diese ist hauptsächlich bestimmt durch den internuklearen Abstand der Kerne zum Zeitpunkt der Ionisation. Das KER Spektrum in Abhängigkeit der Verzögerung der beiden Pulse veranschaulicht somit die Bewegung des molekularen Wellenpaketes. Dabei konnte die Entwicklung des Wellenpakets entlang zweier verschiedener Potentialkurven in H_2^+ und D_2^+ beobachtet werden. Zum einen die Oszillation im gebundenen Potential $1s\sigma_g$ und zum anderen die Dissoziation auf der durch das Laserfeld verschobenen Dissoziationskurve $2p\sigma_u$.

Mit einem einfachen klassischen Modell konnte die freiwerdende kinetische Energie der durch dissoziative Ionisation entstandenen Ionen bestimmt und mit den Daten verglichen werden. Dabei konnte sowohl für H_2^+ als auch für D_2^+ eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Wie zu erwarten zeigte sich, daß die Kernbewegung im Deuterium Molekül, aufgrund der höheren Masse, um den Faktor $\sqrt{2}$ langsamer verläuft.



Durch Verwendung eines geringfügig längeren Pulses und eine leichte Minimierung der Laserintensität des Probe-Pulses konnte die dissoziative Ionisation verstärkt werden und der in der Literatur vielfach beschriebene CREI Prozeß direkt nachgewiesen werden.

Auch im Falle des Sauerstoffs konnten die Entwicklung von Wellenpaketen in gebundenen und dissozierenden Potentialen beobachtet werden. Das spricht dafür, daß der Doppelionisation von Sauerstoffmolekülen ein ganz ähnlichen Prozeß zugrunde liegt, wie es für diatomaten Wasserstoff der Fall ist. Die Frage nach dem genauen Ionisationsverlauf konnte jedoch nicht endgültig geklärt werden.

Für H_2^+ und D_2^+ konnte ein sehr detailliertes Bild der Bewegung der Wellenpakete entlang der Potentialkurven gewonnen werden, das die quantenmechanische Natur der Wellenpakete widerspiegelt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energiespektren der Elektronen mit ATI Peaks für Xenon bei einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1064$ nm für Intensitäten von $I=2 \cdot 10^{12}$ Wcm^{-2} (links) und $I=10^{13}$ Wcm^{-2} (rechts). Entnommen aus [6].	4
2.2	Eindimensionale Darstellung des Potentials des Wasserstoffatoms ohne Feldüberlagerung (links) und mit einem elektrostatischen Feld der Intensität $I=10^{12}$ Wcm^{-2} (rechts). Das gebundene Elektron kann durch Absorption mehrere niederenergetischer Photonen ionisieren.	5
2.3	Eindimensionale Darstellung des Wasserstoffatoms mit einem überlagerten Feld der Intensität $I=10^{13}$ Wcm^{-2} (links) und $I=1.4 \cdot 10^{13}$ Wcm^{-2} (rechts). Bei kleineren Intensitäten kann das Elektron durch den Tunnelprozess ionisieren, ab einer kritischen Intensität I_{OTBI} unterschreitet die Barriere die potentielle Energie des Elektrons.	6
2.4	<i>Dressed states</i> für H_2^+ im Laserfeld bei 532 nm Wellenlänge. Je nach Dissoziationsweg werden unterschiedliche Energien frei. Entnommen aus [31].	8
2.5	Schema der <i>Charge Resonant Enhanced Ionization</i> für H_2 (links). Nach der Einfachionisation dissoziiert das H_2^+ Molekül zunächst und erreicht größere Kernabstände bevor es doppelionisiert. Bei der <i>Sequentiellen Ionisation</i> (rechts) erfolgt nach der ersten Ionisation I_1 ein zweiter Ionisationsschritt vom gebundenen Potential aus. Der internukleare Abstand zum Zeitpunkt der zweiten Ionisation ist abhängig von der Intensität und der Pulslänge.	9
2.6	Eindimensionale Darstellung des Potentials von H_2^+ mit den beiden niedrigsten Levels $1\sigma_+$ und $1\sigma_-$ im effektiven Potential bei einer Intensität von 10^{14} Wcm^{-2}	11
2.7	Schema des <i>Rescattering</i> Prozess für H_2 . Durch den Tunnelprozeß wird das Molekül zunächst einfachionisiert. Durch das Laserfeld wird das Elektron zum Ion zurückbeschleunigt und doppelionisiert das H_2^+	11
2.8	Eindimensionale Darstellung der Elektronentrajektorie im Laserfeld für unterschiedliche Anfangsphasen φ_0 . Die y-Achse beschreibt die zeitabhängige Entfernung des Elektrons von seinem Entstehungsort $y = 0$. Während ein Elektron mit hoher Startphase nicht mehr zum Ion zurückkehrt, kann ein Elektron mit Startphase 0 im konstanten Laserfeld beliebig oft zurückkehren.	13
2.9	Kinetische Energie des Elektrons zum Zeitpunkt seiner ersten Rückkehr zum Ion in Abhängigkeit von seiner Startphase φ_0 . Die maximale Energie von $3.17 U_p$ erreicht ein Elektron mit einer Anfangsphase von 17°	13
2.10	Charakteristische Merkmale eines HHG- Energiespektrums.	14
2.11	Potentialkurven für O_2^- , O_2 und O_2^+ . Entnommen aus [22].	15

3.1	Aufbau der Vakuumkammer von vorne (links), von der Seite (Mitte) und von oben (rechts). Pumpen (P-), Vakuummeßzellen (Ion Gauge IG), Fokus Spiegel (FS), Kühlfalle (KF),Spektrometer (S), Ventile (V). Entnommen aus [29].	18
3.2	Skizze eines Überschallgasjets	19
3.3	Detektorbild der H_2O^+ Restgas-Moleküle (links) und Detektorbild der D_2^+ -Moleküle aus dem Gasjet (rechts).	20
3.4	Projektion des Detektorbildes auf die y-Achse für H_2O^+ (oben links) und für D_2^+ (unten links) und Geschwindigkeitsverteilung der D_2^+ -Ionen (schwarze Kurve) mit Maxwell-Boltzmann Fit (rote Kurve).	21
3.5	Koordinatensystem des Spektrometers.	21
3.6	Zählrate in Abhängigkeit von der Position des sphärischen Spiegels für Jets unterschiedlicher Dicke. Die Voltangabe beschreibt die am piezoelektrischen Kristall angelegte Spannung. Während -10 V einer Öffnungsbreite von 1.5 mm entspricht ist bei 123 V eine Jetdicke von etwa $80 \mu\text{m}$ erreicht (links). Das Verhältnis von $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ in Abhängigkeit der Position des Spiegels für Jets unterschiedlicher Dicke (rechts).	22
3.7	Geometrie des Spektrometers	23
3.8	Skizze eines Mikro-Channel-Plates. Entnommen aus [30].	25
3.9	Skizze der Delay-Lines. Entnommen aus [30].	26
3.10	Schaltskizze der Signalverarbeitung.	27
3.11	Pump-Probe Experiment	28
3.12	Schema des Pump-Probe-Aufbaus. Der Pump -Puls entsteht aus dem Teil des Laserstrahls der durch das vordere Glasstück und das Loch hindurchläuft. Der Probe-Puls passiert nur die hintere Glasplatte. Die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen entsteht durch Rotation der großen Glasscheibe um den Winkel θ	29
4.1	Emissionsspektrum eines Titan-Saphir-Kritalls.	32
4.2	Schematischer Aufbau des Oszillators. Dispersionsspiegel (DS), Auskoppler (AK), Kompensationsplatte (KP).	33
4.3	Schematischer Aufbau von Strecher (links) und Compressor (rechts).	34
4.4	Gesamter Aufbau des verwendeten Lasersystems. Entnommen aus [29].	34
4.5	Schematischer Aufbau des Hohlfasersonators. Entnommen aus [5].	35
4.6	Nicht maßstabsgetreue Skizze der Fokussierung eines gaußschen Strahls (oben). Intensitätsverteilung im Laserfokus $I(r,z)$ berechnet mit den Versuchsparametern für eine Intensität $I_{max}=10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$. Die Linien beschreiben von innen nach außen die Bereiche gleicher Intensität $I_{max}/(2, 4, 20, 50, 100)$ (unten).	36
5.1	Flugzeitspektrum eines O_2 Gasjets	40
5.2	Detektorbild mit einem in y-Richtung verlaufenden Gasjet und den Projektionen auf die x-Achse (rechts) und die y-Achse (links).	41
5.3	Pipico-Spektrum für einen Stickstoff Gasjet hoher Intensität	42
5.4	Berechnete Koinzidenzkurven für Stickstoff und Wasserstoff.	43
5.5	Energie-Impuls-Spektrum für O_2 (links) und Energie-cos(θ)-Spektrum für O_2 (rechts).	44
5.6	Ionenertrag als Funktion der z-Impulskomponente $\frac{dN}{dp_z}$ für H_2 und He , berechnet nach Gleichung 5.23. Der Impuls, bei dem der Ionenertrag maximal wird, hängt vom Ionisationspotential ab (links). Durch den Vergleich der gemessenen Impulsverteilungen mit den Berechnungen (rote Linie) läßt sich die Maximalintensität bestimmen (rechts). Entnommen aus [1].	46

5.7	Ionisationsrate für H_2^+ in Abhängigkeit der Maximalintensität. Durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Daten mit Berechnungen der ADK-Theorie kann die Maximalintensität bestimmt werden. Entnommen aus [1].	47
5.8	Flugzeitspektren für H_2 aufgenommen bei unterschiedlichen Intensitäten bei gleicher Pulslänge. Die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Dissoziations- und Ionisationsmechanismen weisen eine starke Intensitätsabhängigkeit auf, so daß sie zur Bestimmung der Maximalintensität verwendet werden können. Entnommen aus [1].	48
5.9	Strahlführung eines SHG FROG	49
5.10	Beispiel einer FROG-Spur (links) und des dazugehöriges elektrisches Feldes, welches durch den FROG-Algorithmus erhalten wurde. Ablesen der FWHM ergibt eine Pulslänge von 25 fs (links). Messung der KLS-Arbeitsgruppe.	50
6.1	KER-Spektrum für verschiedene Polarisierungen und unterschiedliche Pulslängen. Die Intensitäten sind bei zirkularer Polarisation annähernd verdoppelt. EI (<i>Enhanced Ionization</i>), SI (<i>Sequential Ionization</i>), RES (<i>Rescattering</i>).	52
6.2	H_2 -Flugzeitspektrums mit den identifizierten Dissoziations- und Ionisationskanälen.	52
6.3	O_2 -Flugzeitspektrum, 35 fs, $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$, lineare Polarisation mit umgerechneten kinetischen Energien der O^+ Fragmente.	53
6.4	O_2 , 35 fs, $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^2$, lineare Polarisation, logarithmische Farbskala. Energie-Impulsspektrum (links), Energie- $\cos(\theta)$ -Spektrum für ein O^+ Ion von 0 bis 10 eV (Mitte) und von 0 bis 3 eV (rechts).	54
6.5	Energie des in Detektorrichtung startenden Ions, das aus der Dissoziation von O_2^+ entstanden ist (links) und eines später ankommenden Ions (rechts).	54
6.6	N_2 Pipico-Spektrum, 35 fs, $I=3.6 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation.	55
6.7	N_2 Pipico-Spektrum, 35 fs, $I=8 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation (oben). N_2 Pipico-Spektrum, 8 fs, $I=5 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, lineare Polarisation (unten).	56
6.8	H_2 , 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum in Abhängigkeit der Zeitverzögerung τ (oben) und nach Hintergrundsubtraktion (unten).	57
6.9	D_2 , 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum in Abhängigkeit der Zeit τ	59
6.10	D_2 , 15 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=8 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. Energiespektrum (oben) und Projektion der Dissoziationskurve auf die x-Achse (unten).	60
6.11	O_2 , 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=2 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$	61
6.12	O_2 , 8 fs, Intensität Pump-Puls $I=1 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ und Probe-Puls $I=1 \cdot 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$	62
7.1	Schema der Doppelionisation des Wasserstoffmoleküls. Der schwächere Pump-Puls führt zur Einfachionisation des Moleküls. Der zeitverzögerte, stärkere Probe-Puls doppelionisiert das H_2^+ Molekül.	64
7.2	Modell zur Berechnung des KER bei der Doppelionisation der dissoziierten Moleküle.	66
7.3	Mögliches Schema der Doppelionisation des Sauerstoffmoleküls durch den Pump und Probe Puls.	68

- 7.4 Zeitverzögerung τ in Abhängigkeit des Winkels θ (links). Fehlerfortpflanzung bei einer Nullpunktausrichtung von $\tau = 0 \pm 1^\circ$ (rechts). . . 70

Literaturverzeichnis

- [1] A. S. Alnaser, X. M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, B. Shan, Z. Chang and C. L. Cocke, *Laser-peak-intensity calibration using recoil-ion momentum imaging*, Phys. Rev. A **70** (2004).
- [2] 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** (2004).
- [3] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **91**, (1986), 2008-2013, [Sov. Phys. JETP **64**,1191 (1986)].
- [4] A. D. Bandrauk, Comments At. Mol. Phys. **(3)D**, 97 (1999).
- [5] T. Brabec and F. Krausz, *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics*, Rev. Mod. Phys. **72**, 545 (2000).
- [6] B. H. Bransden and C. J. Joachain *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall, (2003).
- [7] K. Burnett, V. C. Reed, and P. L. Knight, J. Phys. B. **26** 561, (1993).
- [8] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and Schumacher, Phys. Rev. Lett. **64** 1883 (1990)
- [9] P. B. Corkum *Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994-1997 (1993).
- [10] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, Phys. Rep. **330**, 95 (2000).
- [11] F. H. M. Faisal, *Theory of Multiphoton Processes*, Plenum, 1987.
- [12] S. Guerin, F. Monti, J.-M. Dupont, and H. R. Jauslin, J. Phys. A **30**, 7193 (1997).
- [13] A. Iwamae, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, J. Phys. B **33**, 223 (2000).
- [14] I. Kawata, H. Kono, Y. Fujimura, and A. D. Bandrauk, Phys. Rev A **62**, 031401(R) (2000).
- [15] L. K. Keldysh, Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965).
- [16] K. C. Kulander, J. Cooper, and K. J. Schafer, *Laser-assisted inelastic rescattering during above-threshold ionization*, Phys. Rev. A **51** (1995), no.1, 561-568.
- [17] F. Legare, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, F. Qur, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett **91** (2003), 093002.
- [18] J. P. Nibarger, S. V. Menon, and G. N. Gibson *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. A **63**, 053406-1 (2001).

-
- [19] H. Niikura, F. Legare, R. Hasbani, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, *Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs*, Nature **421**, 826-829 (2003).
- [20] M. Nisoli, S. De Silvestri, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania and F. Krausz, *Compression of high-energy laser pulses below 5 fs*, Opt. Lett. **22** (1997), 522-524.
- [21] J. Posthumus, *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields*, Cambridge, 2001.
- [22] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, second ed., MIP Press, Cambridge, 1985.
- [23] T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 2819.
- [24] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Correlation dynamics between electrons and ions in the fragmentation of d2 molecules by short laser pulses*, Phys. Rev. A **68** (2003), 043412.
- [25] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Probing molecular dynamics at attosecond resolution with femtosecond laser pulses*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003), 233203.
- [26] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, *Theory of molecular tunneling ionization*, Phys. Rev. A **66** (2002), 033402-11.
- [27] X. M. Tong et al., private communication (2004).
- [28] 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 release spectra and angular distributions from double ionization of nitrogen and oxygen by short laser pulses*, J. Phys. B **37**, 4239-4257 (2004)
- [29] S. Voss, *Orientierungseffekte bei der Doppelionisation von kleinen Molekülen*, Master's thesis, Goethe Universität Frankfurt, (2004).
- [30] M. Weckenbrock, *Erforschung von Korrelationseffekten bei Multiphoton-Ionisation*, Master's thesis, Goethe Universität Frankfurt, (2001).
- [31] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, H. G. Muller, and D. W. Schumacher *Ionization and dissociation of H₂ in intense laser fields at 1.064 μm, 532 nm, and 355 nm*, Phys. Rev. A **42**, 5500 (1990).
- [32] T. Zuo and A. D. Bandrauk *Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers*, Phys. Rev. A **52**, R2511 (1995).

Special thanks to ...

- *Prof. Dr. Lew Cocke* my American Professor, for the opportunity of doing research in his group in Manhattan, Kansas. He gave us students a very good education under excellent conditions, was always in charge of everything and never left us alone with unsolvable problems. At the same time I had all freedoms I could think of so it was also a very exciting year besides physics.
- *Dr. Ali Alnaser* for his contribution to this work. He was the one who taught me all basics for doing a successful experiment and always offered me his help and advice. Due to his skill, knowledge and endless enthusiasm it was always a pleasure working together.
- *Prof. Dr. Igor Litvinyuk* for the good cooperation, his helpful ideas and the improvements of our experimental equipment.
- *Dr. Timur Osipov, Chakra Mahrajan and Predrag Ranitovic* for working together and being a good team.
- *Stefan Voss* for the time together and his help and support throughout all these years of studying.
- *Dr. B. Shan* and all the other members around the Laser facility under guidance of *Prof. Z.Chang*, for the organization of our beam time and their friendly support in modifying and adjusting the laser beam.
- *Dr. X. M. Tong and Prof. C. D. Lin* for providing us with theoretical background information and calculations.
- *Peggy Matthews, Treva Singleton and Deanna Selby*, for their kindness in helping me with all non physical problems like paperwork etc. *Mike Wells, Al Rankin, Bob Gearing, Scott Chainey* and *Charles Fehrenbach* for repairing all kinds of broken equipment as well as for teaching me some practical basics.
- *Dr. Kevin Chainey and Vince Needham* for their patience in answering my countless computer related questions.
- *Thomas* for helping me with many computer related problems and for all our outstanding trips to New York, Grand Canyon etc. *Zoya* for the time together and, like *Smita* for the very best roomates.
- *Prof. Kenneth and Anne Carpenter*, my Amercian guest family, for their wonderful friendship and the nice time together.

Mein besonderer Dank gilt ...

- *Prof. Dr. Reinhard Dörner* für die freundliche Aufnahme in der Frankfurter Arbeitsgruppe und die Möglichkeit ein Jahr in den USA studieren zu können, sowie die gute Betreuung meiner Diplomarbeit. Die Begeisterung und das Interesse an meiner Arbeit haben mich sehr motiviert.
- *Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking* für sein großes Engagement, das ich während meines gesamten Studiums erfahren durfte und die Motivation die seine große Begeisterungsfähigkeit vermittelt.
- *Mirko Hattaf, Till Jahnke* und *Sven Schössler* mit denen ich meine erste Strahlzeit in Hamburg am DESY verbringen durfte und die mir meine ersten Schritte in die experimentelle Physik sehr angenehm gestaltet haben.
- *Lutz Fokular, Lothar Schmidt, Markus Schöffler* und *Jasmin Titze* für die schöne Zeit in Berkeley, die leider zeitweise auch sehr nervenaufreibend sein konnte, weil eigentlich fast alles schiefging.
- *Katharina Kreidi* und *Nadine Neumann* für die vielen Stunden gemeinsamen Lernens und den ganzen Rest, den wir im Laufe unseres Studiums so durchgemacht haben.
- *der gesamten Frankfurter Arbeitsgruppe* für die große, bedingungslose Hilfsbereitschaft, die die Arbeitsatmosphäre hier so angenehm macht.
- *meiner Familie* für die Ermöglichung meines Studiums und die fortwährende Unterstützung.