

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.–Phys. Manuel Kremer

aus Weilburg

Tag der mündlichen Prüfung: 04. 11. 2009

Einfluß der Träger-Einhüllenden-Phase auf die Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Molekülen

**Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer
Prof. Dr. Andreas Wolf**

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zur Fragmentation von H_2 -Molekülen in ultrakurzen ($6fs$), intensiven Laserpulsen mit stabilisierter Träger-Einhüllenden-Phase (CEP) durchgeführt. Durch die Verwendung eines Reaktionsmikroskops zur Detektion aller entstehenden geladenen Teilchen konnten sowohl die unterschiedlichen Reaktionskanäle getrennt, als auch eine koinzidente Messung von Elektronen und Ionen erreicht werden. Dabei ist es erstmals experimentell gelungen, eine theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der Emissionsrichtung der Protonen von der CEP des Lasers im niederenergetischen Bereich des Dissoziationskanals nachzuweisen, was gleichbedeutend ist mit einer Lokalisierung des gebundenen Elektrons im dissoziierenden H_2^+ , welches vom Laserfeld zwischen den beiden Kernen hin- und hergetrieben wird. Die gleichzeitige Messung von Ionen und Elektronen erlaubte es dabei Aussagen über die Rolle des ersten Ionisationsschrittes ($H_2 \rightarrow H_2^+$), sowie der durch den Laser induzierten Kopplung der beiden ionischen Zustände $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ für die beobachtete Dissoziationsasymmetrie zu treffen. Des weiteren konnten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Simulationen zur Wellenpaketsdynamik die Wichtigkeit der Erzeugung eines kohärenten Wellenpaketes im H_2^+ -Molekülpotential für die maximal erreichbare Dissoziationsasymmetrie zeigen. Neben den Untersuchungen am „Prototyp“-Molekül H_2 konnte die Möglichkeit der gezielten Kontrolle der Fragmentationsprozesse in Multi-Elektronen-Systemen durch die CEP ultrakurzer Laserpulse am Beispiel Kohlenmonoxid demonstriert werden, was einen weiteren Schritt in Richtung der Kontrolle chemischer Reaktionen darstellt.

Abstract:

In this work the fragmentation of H_2 molecules in ultra-short ($6fs$), intense laser pulses with stabilized carrier-envelope-phase (CEP) has been investigated experimentally. The use of a reaction microscope for the detection of all created charged particles allowed a separation of different reaction channels as well as a coincident detection of electrons and ions. For the first time a theoretical predicted dependence of the proton emission direction from the CEP in the low-energy range of the dissociation channel was observed what is equivalent to a localization of the bound electron in the dissociating H_2^+ that is driven back and forth between the two nuclei by the laser field. The coincident detection of ions and electrons allowed it to investigate the role of the first ionization step ($H_2 \rightarrow H_2^+$) and the laser induced coupling of the two ionic states $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ for the dissociation asymmetry. Wave-packet propagation simulations underlined the importance of the creation of a coherent wave packet in the H_2^+ -potential for the achievable asymmetry. In addition to investigations of the prototype molecule H_2 the control of fragmentation processes in multi-electron-systems by varying the CEP was demonstrated on carbon monoxide what points towards future control of chemical reactions.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Atome und Moleküle in intensiven Laserfeldern	9
1.1 Einfachionisation	10
1.1.1 Multiphotonenionisation	10
1.1.2 Tunnelionisation	11
1.2 Doppel- und Mehrfachionisation	12
1.3 Floquet-Darstellung	14
1.3.1 Bond-softening	16
1.3.2 Bond-hardening	17
1.3.3 Zur Anwendbarkeit der Floquet-Darstellung bei sehr kurzen Laserpuls pulslen	18
1.4 Ionisationsmechanismen im H_2	18
1.4.1 Franck-Condon-Übergang	19
1.4.2 Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand R	20
1.4.3 Eigenschaften des Vibrationswellenpaketes im H_2^+	21
1.5 Frühere Experimente zum Einfluß der CEP auf die Dissoziation von D_2 . .	23
2 Erzeugung und Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse	29
2.1 Theoretische Beschreibung	30
2.1.1 Pulspropagation und Dispersion	31
2.1.2 Selbstphasenmodulation	32
2.2 Aufbau des Lasersystems	33
2.2.1 Laseroszillator	33
2.2.2 Chirped-Pulse-Multipass-Verstärker	34
2.2.3 Spektrale Verbreiterung und Spiegelkompressor	34
2.3 Charakterisierung der Laserpulse	35
2.3.1 Messungen der Autokorrelationsfunktion	37
2.3.2 Pulscharakterisierung mit ZAP-SPIDER	38

3	Stabilisierung der CE-Phase	43
3.1	Die CE-Phase ultrakurzer Laserpulse	43
3.2	Eigenschaften der CE-Phase	45
3.3	Methoden zur Bestimmung der CE-Phase	46
3.3.1	f - $2f$ -Interferometer	46
3.3.2	f - $0f$ -Interferometer	47
3.3.3	Stereo-ATI	48
3.4	Phasenstabilisierung des Laseroszillators	51
3.5	Phasenstabilisierung des Multipass-Verstärkers	52
3.6	Charakterisierung der Phasenstabilität	53
4	Experimenteller Aufbau: Reaktionsmikroskop	55
4.1	Besonderheiten bei Experimenten mit phasenstabilen Lasern	55
4.2	Bestimmung der Impulse	56
4.2.1	Rekonstruktion der Ionenimpulse	58
4.2.2	Rekonstruktion der Elektronenimpulse	59
4.3	Impulsakzeptanz und Auflösungsvermögen	59
5	Elektronenlokalisierung im dissoziierenden H_2	63
5.1	Offene Fragen	63
5.2	Messergebnisse	64
5.2.1	Protonenspektren	65
5.2.2	Abhängigkeit von der Molekülorientierung	66
5.2.3	Elektronenspektren	67
5.3	Theoretische Vorhersagen	70
5.4	Rechnungen zur Wellenpaketsdynamik	72
5.4.1	Modell zur Dissoziation	72
5.4.2	Details der Wellenpaketsdynamik-Simulationen	73
5.4.3	Simulationsergebnisse	78
5.5	Diskussion und Interpretation	78
6	Kontrolle über die Fragmentationsdynamik in Mehrelektronensystemen am Beispiel von Kohlenmonoxid	85
6.1	Fragmentationskanäle des CO	86
6.2	Phaseneffekte bei der Fragmentation von CO	87
6.2.1	Abhängigkeit der Einfachionisation von der CEP	88
6.2.2	Abhängigkeit der Doppel- und Dreifachionisation von der CEP	89
6.3	Diskussion und Interpretation	90
	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Anhang	100
	A Atomare Einheiten	101

B Details zur Simulation der Wellenpaketsdynamik	103
B.1 Crank-Nicholson Split-Operator-Methode	103
B.2 Kopplung von $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$	104
Literaturverzeichnis	107

Einleitung

Basierend auf den bereits im Jahre 1917 gelegten theoretischen Grundlagen mit der Vorhersage der stimulierten Emission [Ein17] und damit des Laserprinzips durch Albert Einstein gelang 1960 die erste technologische Realisierung eines Rubinlasers durch T.H. Maiman [Mai60]. Diese Entdeckung sollte sowohl die Wissenschaft als auch die industrielle Landschaft und das Alltagsleben im Allgemeinen revolutionieren.

In der industriellen und anwendungsbezogenen Forschung werden Laser heutzutage in der hochpräzisen Vermessungstechnik, der ultraschnellen Datenübertragung oder der Materialbearbeitung und Fertigungstechnik eingesetzt. Ohne die entsprechende Lasertechnologie wäre beispielsweise die Entwicklung der Halbleitertechnik, auf der nahezu alle unsere heutigen Kommunika-tions- und Rechenverfahren basieren und die den menschlichen Alltag wie vielleicht keine Erfindung zuvor beeinflusste, nicht in diesem Maße möglich gewesen.

Ebenso vielfältig sind die Bereiche in der wissenschaftlichen Forschung, die durch den Laser beeinflusst, bzw. dadurch erst ermöglicht wurden. Die beiden wesentlichen Eigenschaften der Laserstrahlung, nämlich die hohe zeitliche und räumliche Kohärenz sowie die Möglichkeit enorme Energiemengen in kleinsten räumlichen und zeitlichen Regionen zu erzeugen, ließen den Laser zu einem unverzichtbaren Werkzeug für die Grundlagenforschung werden. Als Beispiel für die Ausnutzung der Kohärenzeigenschaften sei an dieser Stelle die sich im Entwicklungsstadium befindliche Laser Interferometer Space Antenna (LISA) [Dan03, Hou07] genannt, welche aus drei identischen Satelliten bestehen soll, die ein Interferometer mit einer Armlänge von fünf Millionen Kilometern darstellen, welches zur Detektion der ebenfalls von Albert Einstein in seiner allgemeinen Relativitätstheorie von 1915 theoretisch vorhergesagten Gravitationswellen dienen soll.

Die zweite Eigenschaft, die Möglichkeit der Erzeugung sehr hoher Energiedichten, revolutionierte das Forschungsfeld der Licht-Materie-Wechselwirkung. Die Perspektiven und das Potential, welches die Lasertechnologie damals boten, regten umfangreiche theoretische Studien zur nichtlinearen Wechselwirkung von Laserstrahlung, bzw. Laserpulsen mit Atomen oder Molekülen an. In seiner Pionierarbeit von 1964 untersuchte Keldysh die Grundlagen laserinduzierter Prozesse [Kel64]. Seine Arbeit, die erstmals eine Entscheidung über die Anwendbarkeit störungstheoretischer Methoden, also des Photonenbildes auf der einen, und des Feldbildes auf der anderen Seite zur Beschreibung nichtlinearer Wechselwirkungsprozesse ermöglichte, hat bis zum heutigen Tage Bestand.

Bereits kurz nach dem ersten Rubinlaser von Maiman wurden, hauptsächlich zur Erzeugung höherer Spitzenintensitäten, erste Laser realisiert, welche in einem gepulsten Modus betrie-

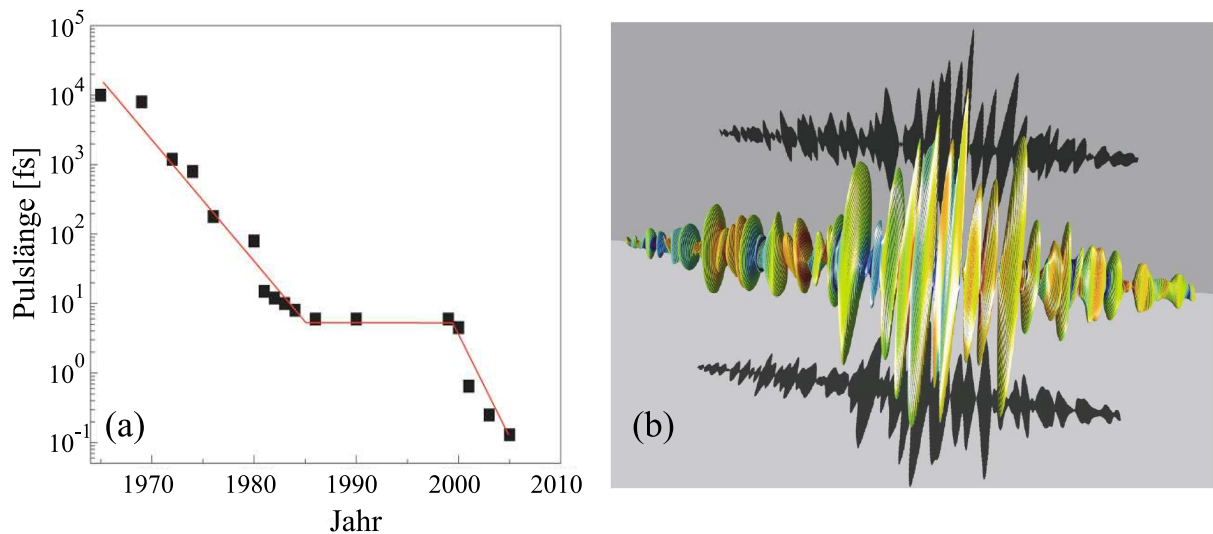


Abbildung 1: (a) Zeitliche Entwicklung der erreichbaren Pulslängen [CK07]. Seit dem Jahre 2000 nimmt die Pulslänge durch die Erzeugung Hoher-Harmonischer-Strahlung und den daraus realisierbaren Attosekunden-Pulsen weiter ab und beträgt aktuell 80as [GSH⁺08]. (b) Beispiel für einen durch Pulsshaping optimierten Laserpuls. Die Länge der Einhüllenden beträgt etwa 3ps , die Feldstärke wird durch die Größe der jeweiligen Ellipsen angegeben und die Farben kodieren die Momentanfrequenz des Pulses [BKP⁺04].

ben werden konnten. Waren die erreichbaren Pulslängen¹ der zunächst auf Güteschaltung basierenden Laser auf den Nano- bis Pikosekundenbereich begrenzt, führte die Entwicklung der Modenkopplung zu einer stetigen Abnahme der Pulslängen bis auf weniger als zehn Femtosekunden, was bei einer Wellenlänge von 800nm nur noch zwei bis drei Schwingungszyklen des elektrischen Feldes des Laserpulses entspricht (siehe Abb. 2). Zur Untersuchung fundamentaler Prozesse wie beispielsweise der Photoionisation von Atomen oder der laserinduzierten Molekülfragmentation werden allerdings weitaus höhere Intensitäten benötigt, als gewöhnliche Laseroszillatoren erzeugen können, welche Pulsenergien im Nanojoule-Bereich liefern. Die Verstärkung solch ultrakurzer Laserpulse ist jedoch problematisch, da die Zerstörschwelle optischer Materialien durch die hohen Leistungsdichten schnell erreicht wird, und daher keine effektive Verstärkung möglich ist. Dieser Umstand sorgte für eine Stagnation in der Laserentwicklung, bis 1985 die chirped-pulse-amplification (CPA) entwickelt wurde, bei der der zu verstärkende Laserpuls zunächst durch Dispersion zeitlich gestreckt wird, bevor er verstärkt und anschließend wieder komprimiert wird. Diese Technik wird heutzutage standardmäßig in Titan-Saphir-Lasern verwendet um Laserpulse mit einer Pulsdauer von etwa 25fs bei einer Pulsenergie um 1mJ bei einer Wiederholrate im Kilohertzbereich zu erzeugen, welche durch spektrale Verbreiterungsmethoden zu noch kürzeren Pulslängen von unter 4fs komprimiert werden können.

In molekularen Reaktionen spielen drei Zeitskalen eine fundamentale Rolle. Zunächst sind

¹Mit der Angabe der Pulsdauer ist jeweils die FWHM der Intensitätseinhüllenden gemeint.

Rotationsbewegungen von Molekülen zu nennen, die typischerweise in Zeitbereichen von Pikosekunden stattfinden. Periodendauern von Molekülvibrationen hingegen treten auf Zeitskalen zwischen zehn und 100 Femtosekunden auf. In zeitaufgelösten Experimenten, welche auf dem Pump-Probe-Schema basieren, wobei ein Laserpuls (Probepuls) eine molekulare Reaktion startet und ein zweiter (Pump-) Puls, welcher eine genau definierte Zeitspanne später kommt, das System „abfragt“, also fragmentiert, können solche Reaktionsabläufe quasi „gefilmt“ werden. Die Pulslänge des zweiten Laserpulses spielt dabei die Rolle einer Belichtungszeit in der klassischen Fotografie. Sie muß kürzer sein als die charakteristische Zeit der zu untersuchenden Reaktion. Auf diese Weise konnte kürzlich beispielsweise die zeitliche Entwicklung eines gebundenen Kernwellenpaketes in den „schnellsten“ Molekülen H_2^+ und D_2^+ gemessen werden (siehe z.B. [ERF⁺06, ERF⁺05]).

Die dritte Zeitskala, die bei molekularen oder atomaren Vorgängen eine Rolle spielt ist durch die Elektronenbewegung bestimmt. Im Bohrschen Atommodell beträgt die klassische Umlaufzeit eines Elektrons auf der innersten $1s$ Bahn etwa 150 Attosekunden, und ist damit zu schnell, um mit den bisher vorgestellten Laserpulsen untersucht oder aufgelöst zu werden.

Seit einiger Zeit ist es jedoch möglich, noch kürzere Laserpulse im Sub-Femtosekundenbereich zu erzeugen (siehe Abbildung 1(a)). Diese Erzeugung sogenannter Hoher-Harmonischer-Strahlung basiert auf der Wechselwirkung atomarer oder molekularer Gastargets oder auch Festkörpern mit Femtosekunden-Laserpulsen. Die damit erreichbaren Pulsdauern liegen heutzutage bereits unter $100as$, bei Wellenlängen im VUV-XUV-Bereich.

Gegen Ende der 1980er Jahre entstand das völlig neue Forschungsgebiet der Femtochemie [Zew88, Zew91, Zew95, Zew96, Zew00a], in welchem die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung chemischer Reaktionen durch Femtosekundenlaserpulse ausgenutzt wird, um die Effektivität bei der Herstellung bestimmter Reaktionsprodukte zu erhöhen, bzw. Produkte, die in gewöhnlichen, feldfreien, Reaktionen nicht auftreten würden, zu gewinnen. Der Pionier auf diesem Feld, Ahmed Zewail, wurde dafür im Jahre 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [Zew00b].

Der enorme Fortschritt, der auf dem Gebiet der Lasertechnologie gerade in den letzten Jahren erzielt wurde, erlaubt es heutzutage durch Benutzung speziell geformter Laserpulse, sog. Tailored Pulses, bei denen sowohl der Feldverlauf, als auch der Polarisationszustand zeitlich derart angepasst werden kann, dass in einer chemischen oder physikalischen Reaktion ein bestimmter Reaktionskanal optimiert, also erhöht wird. Eine solche Optimierung erfolgt durch evolutionäre Algorithmen, welche Laserpulse erzeugen können, wie sie exemplarisch in Abbildung 1(b) dargestellt sind (siehe die Übersichtsartikel [BPG⁺05, WEB05]). Ist diese Methode auch äußerst erfolgreich in der Anwendung, so lassen sich daraus nur schwerlich brauchbare physikalische Erkenntnisse oder Modellvorstellungen gewinnen und ableiten, da die Wechselwirkung solch komplex geformter Laserpulse mit Molekülen weder durch theoretische Rechnungen, noch durch einfache Bilder nachvollzogen werden kann. In der grundlagenorientierten Forschung wird daher, sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite, großer Aufwand bei der Untersuchung des Verhaltens von Atomen oder kleinen Molekülen in intensiven und/oder ultrakurzen Laserpulsen betrieben.

In den vergangenen Jahren konnten dabei große Fortschritte bei der Untersuchung verschie-

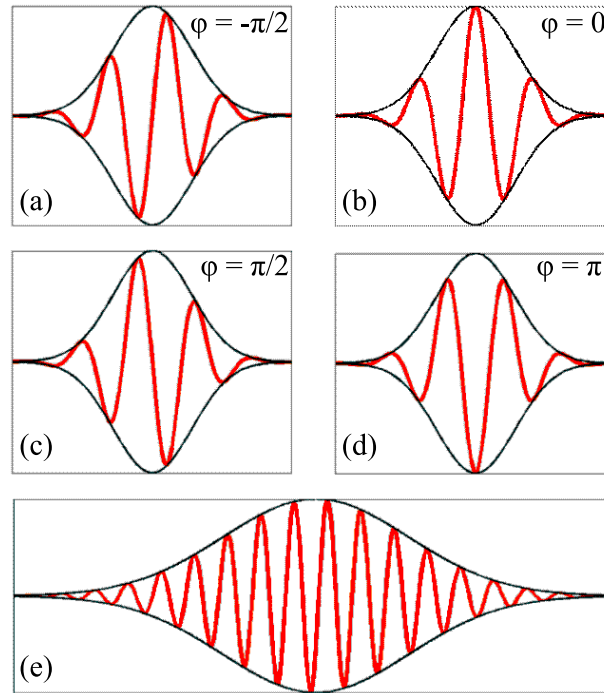


Abbildung 2: Zur Bedeutung der Träger-Einhüllenden-Phase. (a) - (d): Pulse einer Länge von 5 fs mit jeweils gleicher Einhüllenden, aber unterschiedlichen Phasen. (a) $\phi = -\pi/2$, (b) $\phi = 0$, (c) $\phi = \pi/2$ und (d) $\phi = \pi$. Aufgrund ihres Feldverlaufes relativ zum Maximum der Einhüllenden werden die Pulse (a) und (b) auch als *Sinus*-, bzw. *Kosinus*-Pulse bezeichnet. (e) Laserpuls einer Länge von 25 fs . Hierbei spielt die Träger-Einhüllenden-Phase praktisch keine Rolle.

denster Ionisationsmechanismen an Edelgasatomen gemacht und beispielsweise die Wichtigkeit der lange Zeit kontrovers diskutierten Mehrfachionisation durch ein vom Laserfeld zurück zum Ion getriebenes Elektron experimentell geklärt werden [RdJE⁺07, ZRE⁺06, RMS⁺05, RFZ⁺05, dJFZ⁺06, ELR⁺03].

Seit einiger Zeit ist es ebenfalls möglich, die Träger-Einhüllenden-Phase (CEP) ultrakurzer, verstärkter Lichtpulse und damit die Lage des elektrischen Feldes unter der Intensitätseinhüllenden, zu stabilisieren. Dies ist unter anderem hilfreich für die Erzeugung von einzelnen Attosekundenpulsen und hat, wie auch theoretisch vorhergesagt wird, großen Einfluß auf die Ionisations- und Dissoziationsmechanismen bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Molekülen. In Abbildung 2(a) - (d) sind beispielhaft vier Laserpulse mit einer Pulslänge von jeweils 5 fs , aber unterschiedlicher CEP dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 2(e) einen 25 fs Laserpuls, bei dem die CEP keinen großen Einfluß auf den Verlauf der Trägerwelle hat.

Ein entscheidendes Experiment auf diesem Gebiet gelang Kling et al. im Jahre 2006 [KSV⁺06], als demonstriert werden konnte, dass die Emissionsrichtung der Deuteronen und damit die Elektronenlokalisierung in der Dissoziation von D_2 von der Träger-Einhüllenden-

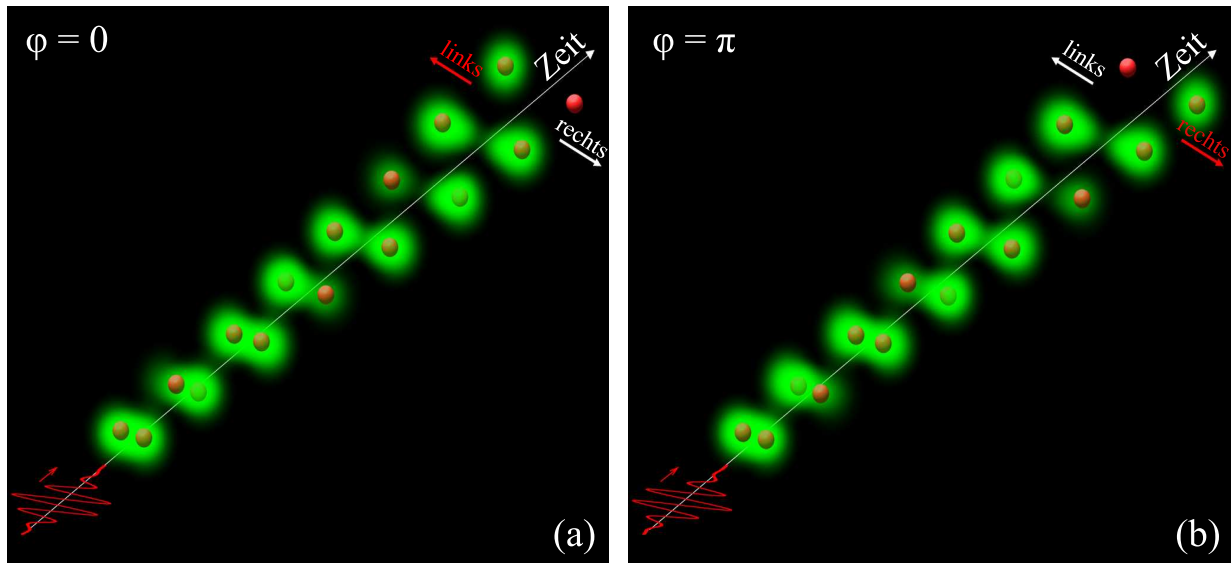


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziation in D_2 von der CE-Phase ϕ . Zunächst wird durch den Laserpuls ein Elektron freigesetzt. Das verbleibende Elektron im D_2^+ wird durch das Laserfeld während der Dissoziation hin- und her getrieben und verbleibt schließlich an einem der beiden Deuterone, wenn die Potentialbarriere zwischen den beiden Kernen zu groß wird um hindurch zu tunneln. Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Matthias Kling, MPQ Garching.

Phase abhängt und durch diese gesteuert werden kann (siehe Abbildung 3). Dieses Experiment stellt damit einen ersten Nachweis der direkten Kontrolle über die Bewegung eines gebundenen Elektrons durch ultrakurze Laserpulse dar.

Auch wenn dieses und einige folgende [KSZ⁺08] Experimente sicherlich einen wichtigen Schritt in Richtung des Verständnisses und der zukünftigen Kontrolle komplexerer chemischer Reaktionen darstellen, so können doch bei weitem nicht alle offenen Fragen zum Dissoziationsprozeß beantwortet werden. Dies liegt zu einem guten Teil im experimentellen Aufbau selbst begründet. Zum Nachweis der erzeugten geladenen Teilchen wurde hierbei ein sogenanntes Velocity-Map-Imaging-Spektrometer (VMI) [EP97] verwendet. Mit diesem können lediglich Ionen und keine Elektronen detektiert werden. Auch ist eine Unterscheidung verschiedener Reaktionskanäle (in D_2 beispielsweise die Coulomb-Explosion $D_2 \rightarrow D^+ + D^+$ oder die Dissoziation $D_2 \rightarrow D^+ + D^0$) nur sehr bedingt möglich.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an. Es werden erstmals kinematisch vollständige Experimente zur Dissoziation von Wasserstoffmolekülen in ultrakurzen, CEP-stabilisierten Laserpulsen durchgeführt, wobei alle erzeugten Ionen und Elektronen mit einem Reaktionsmikroskop koinzident gemessen werden. Vom experimentellen Gesichtspunkt her stellen solche Untersuchungen weitaus höhere Anforderungen an die Langzeitstabilität des Lasers, da kinematisch vollständige Experimente die Notwendigkeit der Untersuchung der Wechselwirkung *einzelner* Moleküle in intensiven Laserfeldern mit sich bringen, während in VMI-Messungen typischerweise sog. *effusive* Targets verwendet wer-

den, bei denen pro Laserpuls hunderte Ereignisse detektiert werden und sich somit die Messzeit auf eine Größenordnung von etwa einer Stunde reduziert. Für die hier durchgeführten Messungen wird eine Langzeitstabilität von einem Tag oder länger benötigt. Des weiteren hängt die Größe der zu beobachteten CEP-Effekte sehr stark von der Länge der verwendeten Laserpulse ab und erfordert eine Komprimierung der Pulse auf $5 - 6\text{ fs}$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst die Pulslänge eines bereits bestehenden Femtosekunden-Lasersystems (siehe [Zro05, Erg06]) durch Verbesserung der spektralen Verbreiterung mit anschließender Pulskompression weiter reduziert, sowie die Pulsenergie um etwa 60% erhöht. Im Vergleich zur Vorgängerarbeit [Gim06] wurde ein neuer Laseroszillator verwendet, welcher bereits Pulse mit einem zur Phasenstabilisierung notwendigen oktavbreiten Spektrum (siehe Abschnitte 2.2.1 und 3.3) emittiert. Des weiteren wurde zur Stabilisierung und Regelung der Träger-Einhüllenden-Phase der ultrakurzen, verstärkten, Pulse ein sog. f - $2f$ -Interferometer neu aufgebaut. Damit können die durch Intensitäts- und Luftfluktuationen bedingten Schwankungen der CEP detektiert und durch Erhöhung oder Verringerung von dispersivem Material im Strahlengang ausgeglichen werden. Dazu wurde ein PI-Regelkreis programmiert, der es sowohl erlaubt die CE-Phase auf einen festen Wert zu stabilisieren, als auch auf nahezu beliebige Weise zu modulieren. Zur Charakterisierung der erzeugten $5 - 6\text{ fs}$ Laserpulse wurde eine sog. ZAP-SPIDER-Apparatur in Betrieb genommen, mit deren Hilfe eine exakte Rekonstruktion des zeitlichen Feld- und Phasenverlaufs möglich ist.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In Kapitel 1 werden zunächst die elementaren Ionisations- und Dissoziationsmechanismen von Atomen und Molekülen in intensiven Laserfeldern, sowie Möglichkeiten zur theoretischen Beschreibung solcher Vorgänge am Beispiel der Floquet-Theorie behandelt. Daran anschließend erfolgt eine Beschreibung der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im Allgemeinen und der hier aufgebauten experimentellen Realisierung im Speziellen. In Kapitel 3 werden zunächst eine Definition und einige wichtige Eigenschaften und Auswirkungen der Träger-Einhüllenden-Phase diskutiert, bevor auf mögliche Messprinzipien sowie eine Charakterisierung der hier erreichten Langzeitstabilität eingegangen wird. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Beschreibung des verwendeten Reaktionsmikroskops, der Rekonstruktion der Teilchenimpulse und -energien, sowie Spektrometerakzeptanz und Auflösungsvermögen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt, wobei zunächst die an H_2 durchgeführten Experimente zur Elektronenlokalisierung diskutiert werden, bei denen erstmals eine theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der Emissionsrichtung der Protonen von der CE-Phase und der Protonenenergie, sowie von der Molekülorientierung relativ zur Polarisationsachse des Lasers beobachtet werden konnte. Die Messergebnisse werden mit im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zur Wellenpaketsdynamik verglichen und zeigen sowohl gute qualitative als auch quantitative Übereinstimmungen mit den theoretischen Rechnungen. Aufbauend auf die an H_2 demonstrierte Möglichkeit der direkten Kontrolle der Bewegung des gebundenen Elektrons folgen in Kapitel 6 die Ergebnisse, die durch Messungen am Molekülsystem Kohlenmonoxid erzielt wurden. Auch hierbei konnte durch vollständig differentielle Messungen mit einem Reaktionsmikroskop erstmals eine Abhängigkeit der Emissionsrichtung der geladenen Kohlenstoffionen von der CEP für unterschiedliche Reak-

tionskanäle und Ladungszustände nachgewiesen werden. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung sowie ein Ausblick, in dem sog. *Pump-Control*-Experimente an H_2 erläutert werden, bei denen ein erster Laserpuls das Molekül ionisiert und der zweite Puls die Kopplung der beteiligten Zustände und damit den Verlauf der Reaktion steuert. Des Weiteren werden neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der direkten (atomphysikalischen) Messung der CE-Phase mittels eines *Stereo-ATI-Spektrometers* vorgestellt, die das Potential haben die CEP für jeden einzelnen Laserschuss direkt zu messen und damit ein vielversprechendes Werkzeug darstellen, welches die im Moment durch das f - $2f$ -Interferometer begrenzte Langzeitstabilität noch deutlich verbessern kann.

Kapitel 1

Atome und Moleküle in intensiven Laserfeldern

Bereits kurz nach der Entwicklung des ersten Masers im Jahre 1954 [GZT54] und darauf folgend des ersten Lasers durch Maiman 1960 [Mai60] wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung von intensiven Lichtfeldern mit Atomen und Molekülen zu einem wichtigen Teilgebiet der modernen Grundlagenforschung. Der große Fortschritt, der in den letzten Jahrzehnten sowohl auf dem Gebiet der Lasertechnik hin zu immer kürzeren und intensiveren Laserpulsen, als auch auf theoretischer Seite mit der Entwicklung neuer Methoden sowie größerer Rechenleistung erzielt wurde, ließ das Gebiet der Licht-Materie-Wechselwirkung schnell anwachsen. Zahlreiche Phänomene wie unter anderem die Einfach- und Mehrfachionisation von Atomen oder Molekülen, die Multiphotonen- oder die Tunnelionisation, die laserinduzierte Molekülfragmentation und -dissoziation oder die Entstehung neuer Molekülbindungen im Laserfeld konnten erfolgreich experimentell nachgewiesen und theoretisch behandelt werden.

In neuerer Zeit liegen die Interessen vor allem auf der Untersuchung des Verhaltens von einfachen Quantensystemen in Wechselwirkung mit hochenergetischer Strahlung (XUV- und Röntgenstrahlung) wie sie an Freie-Elektronen-Lasern erzeugt wird. Des Weiteren werden aktuell große Fortschritte bei der Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen mit stabilisierter Träger-Einhüllenden-Phase, der Erzeugung Hoher-Harmonischer-Strahlung (HHG) und Attosekunden-Laserpulsen, sowie der Effekte, die in der Wechselwirkung solcher neuartiger Lichtquellen mit Materie auftreten, gemacht.

Dieses Kapitel stellt die Grundlagen vor, auf denen die vorliegende Arbeit basiert. Dazu wird zunächst auf das Verhalten von Atomen in intensiven Laserfeldern eingegangen, insbesondere auf die unterschiedlichen Ionisationsmechanismen. Anschließend wird eine Beschreibung von Molekülen (speziell H_2 , bzw. H_2^+) in starken Laserfeldern gegeben und auf einige der entwickelten theoretischen Konzepte näher eingegangen, bevor Phaseneffekte, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, allgemein diskutiert werden.

1.1 Einfachionisation

Abhängig von der Intensität der Laserpulse können die Prozesse, die zur Einfachionisation von Atomen führen unterschiedlich beschrieben werden. Bei kleinen Intensitäten überwiegt die sog. *Multiphotonenionisation*, bei der die Ionisation durch Absorption von n Photonen aus dem äußeren Laserfeld stattfindet. Bei höheren Intensitäten dominiert das Laserfeld über das Atompotential und "verbiegt" dieses, so dass eine Barriere entsteht, durch die das Elektron hindurchtunneln kann. In seiner Arbeit aus dem Jahre 1964 [Kel64] erkannte Keldysh, dass diese beiden unterschiedlichen Mechanismen nur verschiedene Erscheinungsformen eines allgemeineren Prozesses sind, der sog. *nichtlinearen Ionisation*. Der Keldysh-Parameter γ trifft eine Aussage darüber, welches der beiden konkurrierenden Bilder für einen gegebenen Fall anzuwenden ist. Er ist definiert als das Verhältnis von Laserfrequenz ω zur Tunnelfrequenz ω_T eines Elektrons gemäß:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_T} = \sqrt{\frac{I_P}{2U_P}}, \quad (1.1)$$

wobei I_P das Ionisationspotential und $U_P = \frac{I}{4\omega^2}$ die sog. Ponderomotive Energie (gemittelte Zitterenergie) eines Elektrons im Laserfeld mit der Laserintensität I bedeutet. Ändert sich das Laserfeld im Vergleich zur Tunnelzeit $t_T = \omega_T^{-1}$ nur langsam, so dominiert die Tunnelionisation ($\gamma \ll 1$). Ist die Frequenz des Lasers jedoch hoch, so ändert sich das kombinierte Atom-Laser-Potential schnell, das Tunneln wird unterdrückt und die Multiphotonenionisation überwiegt ($\gamma \gg 1$). Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 1.1 gegenübergestellt.

1.1.1 Multiphotonenionisation

Die Ionisationsrate ω_n der Multiphotonenionisation kann durch eine Potenzfunktion beschrieben werden als (siehe z.B. [FPAC82])

$$\omega_n = \sigma_n I^n, \quad (1.2)$$

wobei σ_n ein verallgemeinerter n -Photonen Wirkungsquerschnitt ist. Experimentell ist dieses Verhalten schwer zu verifizieren, da innerhalb eines Laserfokus keine konstante Intensität, sondern immer eine Intensitätsverteilung vorherrscht. Wie in Abbildung 1.1 angedeutet, können auch mehr Photonen absorbiert werden, als zur Überwindung des Ionisationspotentials nötig sind¹. Dieser Prozeß wird auch *Above-Threshold-Ionization* (ATI) genannt und manifestiert sich in einer diskreten Struktur im Energiespektrum der Elektronen [AFM⁺79], worin der Abstand dieser sog. ATI-Peaks gerade der Photonenenergie

¹Auf den ersten Blick scheint dieser Prozeß nicht stattfinden zu dürfen, da freie Elektronen keine Photonen absorbieren können. Durch die Coulomb-Wechselwirkung mit dem verbleibenden Ion kann die Energie- und Impulsbilanz jedoch ausgeglichen werden.

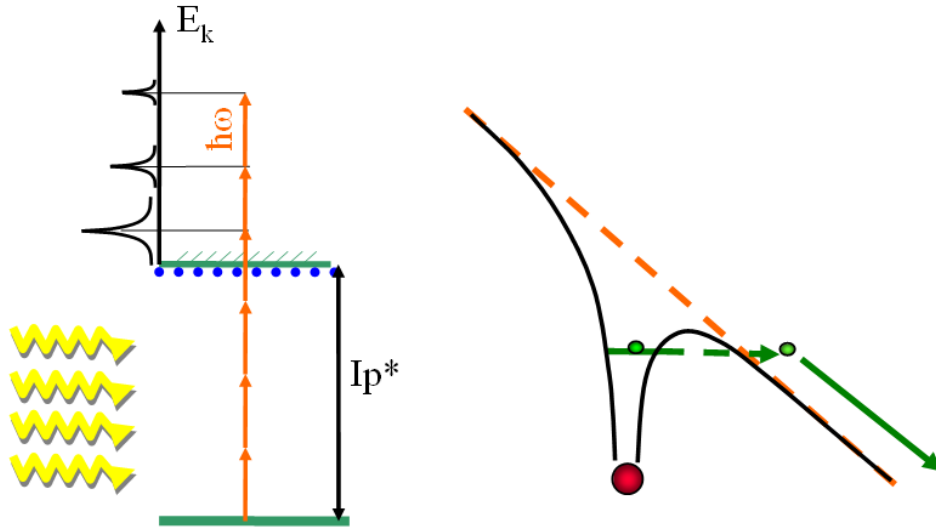


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Multiphotonenionisation (MPI, links) und der Tunnelionisation (rechts).

$\hbar\omega$ entspricht. Die Ionisationsrate wird dann zu

$$\omega_{n+s} = \sigma_n I^{n+s}, \quad (1.3)$$

wenn s zusätzliche Photonen absorbiert werden.

Neben dem beschriebenen Einfluß auf ein quasi-freies Elektron, beeinflusst das elektrische Feld des Lasers auch die gebundenen Elektronen, in dem das Kontinuum verschoben wird. Das Ionisationspotential wird daher intensitätsabhängig und die Energie der freigesetzten Elektronen ergibt sich zu

$$E_K = n\hbar\omega - I_p^*, \quad (1.4)$$

mit dem modifizierten Ionisationspotential $I_p^* \approx I_p + U_p$. Durch das Vorhandensein einer (gaußförmigen) Intensitätsverteilung im Laserfokus und dem intensitätsabhängigen Ionisationspotential können resonante Übergänge (sog. *Freeman-Resonanzen* [FBM⁺87]) bevorzugt auftreten, was zu einer teilweise um Größenordnungen höheren Ionisationswahrscheinlichkeit führt [MBT⁺92, MBT⁺93]. Eine detailliertere Beschreibung der Multiphotonenionisation kann beispielsweise in [Zro05] und [Sta05] nachgelesen werden.

1.1.2 Tunnelionisation

Bei höheren Intensitäten, wenn das elektrische Feld des Lasers von der gleichen Größenordnung wie das Atompotential ist, versagt die störungstheoretische Beschreibung der Multiphotonenionisation, das Tunnelregime ist erreicht und das Laserfeld kann klassisch behandelt werden. Das durch das externe Feld verbogene Atompotential gibt dem Elektron die Möglichkeit durch die Barriere zu tunneln (siehe Abb. 1.1). Die Tunnelrate kann durch

die von Ammosov, Delone und Krainov entwickelte und nach ihnen benannte *ADK-Theorie* [ADK86, DK91] bestimmt werden zu

$$\omega_T(t) = \frac{4(2I_P)^{5/2}}{E(t)} e^{-\frac{2(2I_P)^{2/3}}{3E(t)}}, \quad (1.5)$$

mit der elektrischen Feldstärke $E(t)$. Die Vorhersagen dieser Theorie stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen zur atomaren Einfachionisation bei hohen Intensitäten überein, sie unterschätzt jedoch die Doppelionisation teilweise um Größenordnungen (siehe z.B. [WSD⁺94, LTC98]).

1.2 Doppel- und Mehrfachionisation

Diese Unterschätzung in der Ionenausbeute ist dadurch zu erklären, dass die zur Doppelionisation führenden Schritte als sequenziell angenommen werden, eine Korrelation der beiden beteiligten Elektronen also nicht berücksichtigt wird. In Abb. 1.2 ist links die Ionenausbeute für die Einfach- und Doppelionisation von Neon gegen die Laserintensität aufgetragen. Man erkennt die charakteristische Knie-Struktur in der Doppelionisation. Oberhalb dieses Knies stimmen Messdaten und Rechnung gut überein, der dominierende Ionisationsprozeß ist hierbei *sequenziell*. Unterhalb übersteigt die gemessene Anzahl der Ionen die erwartete jedoch um fast vier Größenordnungen. Lange Zeit war unklar welcher *nichtsequenzielle* Mechanismus dafür verantwortlich ist. Mehrere Szenarien wurden vorgeschlagen und diskutiert wie z.B [DWW⁺02]:

- *Shake-Off*: Wird ein Elektron schnell aus einem Atom oder Molekül entfernt (sog. *sudden-approximation*), so wird die Wellenfunktion des verbleibenden Elektrons auf die veränderten Eigenzustände des neuen Potentials projiziert. Dabei überlappt die Wellenfunktion zumindest teilweise mit den Kontinuums-Zuständen des Ions was zu einer endlichen Wahrscheinlichkeit der Ionisation eines zweiten Elektrons führt. In Ionisationsexperimenten mit hochenergetischen Photonen (im *keV*-Bereich) ist dies der dominierende Mechanismus [BJ67, SJD⁺95, PSR03].
- *Two-Step-One (TS1)*: Hierbei wird (vereinfachend) angenommen, dass ein Elektron ein Photon absorbiert und während der Ionisation mit einem zweiten Elektron in Wechselwirkung tritt, sodass dieses ebenfalls ionisiert wird. Für Ein-Photonen-Prozesse mit Photonenenergien $\hbar\omega \leq 100\text{eV}$ überwiegt der *TS1* den Shake-Off-Mechanismus [Khe01, Sam90].
- *Recollision*: Kuchiev [Kuc87] schlug in seinem *Antenna-Modell* vor, dass das ionisierte Elektron im Feld des Laser getrieben wird und ähnlich einer Antenne Energie von diesem aufnimmt und anschließend in einem Korrelationsvorgang mit den anderen, gebundenen, Elektronen teilt. Später wurde diese Idee von Corkum [Cor93] und Schafer [SYDK93] zum *Three-Step-Model* erweitert: Ein Elektron wird ionisiert in dem es

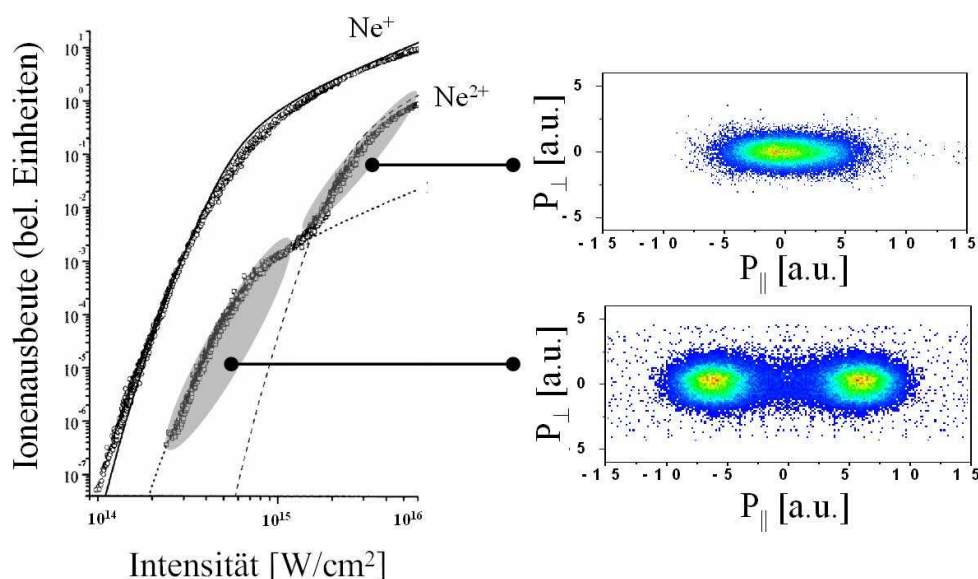


Abbildung 1.2: Einfach- und Doppelionisation von Neon in 25 fs Laserpulsen. Links ist die Gesamtzählrate der Ionen gegen die Laserintensität aufgetragen und rechts die Impulsverteilungen der Ne^{2+} -Ionen für die beiden grau unterlegten Bereiche. $P_{||}$ und P_{\perp} bezeichnen dabei die Impulskomponenten parallel, bzw. senkrecht zur Polarisationsaxe des Lasers.

durch die Potentialbarriere tunnelt. Dann wird es vom Laserfeld zunächst weg beschleunigt, kehrt wieder zum Ion zurück und kollidiert mit diesem wobei es entweder elastisch oder inelastisch ($(e,2e)$ -Stoß) streuen kann, was zu Ionisation eines zweiten Elektrons, bzw. zur weiteren Beschleunigung des ersten Elektrons führt, oder es kann mit dem Ion unter Aussendung eines hochenergetischen Photons rekombinieren.

Erst durch differentielle Messungen mit der COLTRIMS-, oder Reaktionsmikroskop-Technik konnte der verantwortliche Mechanismus der nichtsequenziellen Doppelionisation aufgeklärt werden [FMU00, MFS⁺00, WGW⁺00, WWS⁺00a, WWS⁺00b]. Indem nicht nur die Gesamtionenausbeute detektiert, sondern die entstandenen Ionen impuls- und energieaufgelöst gemessen wurden, konnten einige der oben genannten Modelle ausgeschlossen werden. Die deutliche Doppelstruktur in der longitudinalen Impulsverteilung (siehe Abb. 1.2), welche bei zirkular polarisiertem Licht verschwindet², deutet auf den Rekollisionsmechanismus hin. Sowohl der Shake-Off als auch das $TS1$ -Modell würden zu einer um Null zentrierten Verteilung führen.

Kurze Zeit später wurde von *Feuerstein et al.* [FMF⁺01] ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen, bei dem das zurückkehrende Elektron nicht in einem direkten $(e, 2e)$ -Stoß die Ionisation des zweiten bewirkt, sondern das Atom in einen angeregten Zustand versetzt,

²Man kann klassisch zeigen, dass die Trajektorien eines geladenen Teilchen im zirkular polarisierten Feld nicht wieder zum Ausgangsort zurückführen, und folglich keine Rekollision stattfinden kann.

aus dem es im nächsten Maximum des Laserfeldes feldionisiert wird. Dieser als *RESI*³ bezeichnete Prozeß ermöglichte es zumindest teilweise die Atomstrukturabhängigkeit der Doppel- und Mehrfachionisation von Edelgasatome zu verstehen.

1.3 Floquet-Darstellung

Nach diesen einführenden Betrachtungen über das Verhalten von Atomen in starken Laserfeldern sollen nun Prozesse betrachtet werden, die stattfinden können, wenn Moleküle intensivem Laserlicht ausgesetzt werden. Eine Vielzahl neuer Phänomene treten hierbei auf, die eine einheitliche und geschlossene Beschreibung selbst der einfachsten Moleküle (H_2 , bzw. H_2^+) schwierig, bzw. nur unter bestimmten Näherungen möglich machen.

Um ein besseres Verständnis der physikalischen Vorgänge zu erhalten, wurden die verschiedensten theoretischen Modelle entwickelt. Eine der erfolgreichsten und anschaulichsten Beschreibungen liefert dabei die sog. Floquet-Theorie [Shi65, Chu81], die daher im folgenden etwas näher betrachtet werden soll. Im wesentlichen wird dabei den Darstellungen in [Pav04] und [Erg06] gefolgt.

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffmoleküliions H_2^+ in einem periodischen und monochromatischen elektrischen Feld $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega t$ ist gegeben durch

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}, \vec{R}, t)\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t). \quad (1.6)$$

\vec{r} ist dabei der Ortsvektor des Elektrons im Schwerpunktsystem der Kerne und \vec{R} bezeichnet den internuklearen Abstand. Der Hamiltonoperator setzt sich dabei zusammen aus dem Operator der kinetischen Energie der Kerne $\hat{\mathcal{T}}_K$, dem Hamiltonoperator des Elektrons $\hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R})$, sowie dem Wechselwirkungsterm $\hat{\mathcal{V}}(\vec{r}, t)$ zu

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{\mathcal{T}}_K + \hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{\mathcal{V}}(\vec{r}, t). \quad (1.7)$$

In der Dipolnäherung läßt sich die Wechselwirkung mit einem äußeren Feld schreiben als

$$\hat{\mathcal{V}}(\vec{r}, t) = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(t). \quad (1.8)$$

Unter der Annahme die Molekülachse sei parallel zur Polarisationsachse z des Lasers ausgerichtet, vereinfacht sich der Wechselwirkungsterm und läßt sich ausdrücken als

$$\hat{\mathcal{V}}(\vec{r}, t) = -\frac{eE_0z}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = \mathcal{V}_- e^{i\omega t} + \mathcal{V}_+ e^{-i\omega t}, \quad (1.9)$$

wobei \mathcal{V}_- und \mathcal{V}_+ an dieser Stelle lediglich eine Umformung des Wechselwirkungsterms erlauben und später noch eine physikalische Interpretation erfahren werden. Da nur der Wechselwirkungsoperator $\hat{\mathcal{V}}(\vec{r}, t)$ zeitabhängig ist, führt dies auf einen mit $T = 2\pi/\omega$ periodischen Hamiltonoperator

$$\hat{\mathcal{H}}(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{\mathcal{H}}(\vec{r}, \vec{R}, t + T). \quad (1.10)$$

³Recollision Excitation with Subsequent field Ionization

Eine Schrödinger-Gleichung mit einer solchen periodischen Zeitabhängigkeit läßt sich nun mit Hilfe der Floquet-Theorie in einen Satz gekoppelter zeitunabhängiger Gleichungen transformieren. Dazu wird zunächst die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ umgeschrieben zu

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = e^{iEth} \Phi(\vec{r}, \vec{R}, t), \quad (1.11)$$

wobei $\Phi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \Phi(\vec{r}, \vec{R}, t + T)$ eine mit T periodische Funktion ist und E in Analogie zu den Bloch-Funktionen⁴ als Quasienergie bezeichnet wird. Aufgrund der Periodizität kann die Funktion $\Phi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ in eine (diskrete) Fourier-Reihe entwickelt werden. Die Wellenfunktion wird dann zu

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = e^{iEth} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-in\omega t} \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.12)$$

Unter Verwendung dieses Ansatzes transformiert sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in den folgenden Satz zeitunabhängiger, gekoppelter Gleichungen

$$\left[E + n\hbar\omega - \hat{T}_K + \hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{V}_+ \Phi_{n-1}(\vec{r}, \vec{R}) + \mathcal{V}_- \Phi_{n+1}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.13)$$

wobei jeweils die benachbarten Fourierkomponenten miteinander gekoppelt sind. Die in Gleichung 1.9 eingeführten Größen \mathcal{V}_- und \mathcal{V}_+ können nun als Leiteroperatoren interpretiert werden, die die Absorption (\mathcal{V}_+), bzw. Emission (\mathcal{V}_-) eines Photons bewirken. Die Funktionen $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ sind Lösungen des feldfreien Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{T}_K + \hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ und sind mit dem Phasenfaktor $e^{-in\omega t}$ in das Laserfeld quasi eingebettet und werden daher auch als *dressed states* bezeichnet (siehe z.B. [AT55, Lau77, BZ77]).

Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte H_2^+ -Molekül sind die $\Phi_n(\vec{r}, \vec{R})$ die geraden und ungeraden Wellenfunktionen $\phi_g(\vec{r}, \vec{R})$ und $\phi_u(\vec{r}, \vec{R})$ der beiden elektronischen Zustände $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$. Unter Vernachlässigung der Kernbewegung ergeben sich daher die Eigenwertgleichungen für die gerade und die ungerade Wellenfunktion zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \left| \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle &= V_g(\vec{R}) \left| \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \\ \hat{\mathcal{H}}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \left| \phi_{u,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle &= V_u(\vec{R}) \left| \phi_{u,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Dabei sind die $V_g(\vec{R})$ und $V_u(\vec{R})$ die entsprechenden Energie-Eigenwerte, und der Index n kennzeichnet die Anzahl der absorbierten Photonen. Da nur Zustände unterschiedlicher Symmetrie miteinander koppeln können, bedeutet dies, dass Funktionen mit benachbarten Indices (n und $n \pm 1$) zu unterschiedlichen elektronischen Zuständen gehören müssen. Damit wird Gleichung 1.13 zu

$$\begin{aligned} \left[E + n\hbar\omega - V_g(\vec{R}) \right] \left| \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle &= \mathcal{V}_+ \left| \phi_{u,n-1}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle + \mathcal{V}_- \left| \phi_{u,n+1}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \\ \left[E + (n+1)\hbar\omega - V_u(\vec{R}) \right] \left| \phi_{u,n+1}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle &= \mathcal{V}_+ \left| \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle + \mathcal{V}_- \left| \phi_{g,n+2}(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.15)$$

⁴In der Festkörperphysik kann die Schrödinger-Gleichung ganz ähnlich transformiert werden. Die Periodizität ist dabei nicht in der Zeit, sondern im Ort gegeben.

Dieser infinite Satz von Differentialgleichungen kann als (unendlichdimensionale) Matrix geschrieben werden (der sog. Floquet-Block), woraus sich durch Diagonalisierung die entsprechenden Energien berechnen lassen. Diese Matrix kann auf Tridiagonalform gebracht werden, wobei dann auf der Hauptdiagonalen die um die Anzahl der absorbierten Photonen verschobenen Eigenwerte aus Gleichung 1.14, und auf den beiden Nebendiagonalen die Matrixelemente

$$V_{ug}(\vec{R}) = V_{gu}(\vec{R}) \equiv \langle \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) | V_{\pm} | \phi_{u,n}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \frac{E_0}{2} \langle \phi_{g,n}(\vec{r}, \vec{R}) | ez | \phi_{u,n}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \quad (1.16)$$

stehen. Für konkrete Berechnungen muß die Dimension der Matrix reduziert werden. Der einfachste Fall entspricht dann einem 2x2 Floquet-Block. Für $n = 0$ lassen sich damit die Energie-Eigenwerte durch lösen der Gleichung

$$\begin{vmatrix} V_g(\vec{R}) - E & V_{ug}(\vec{R}) \\ V_{gu}(\vec{R}) & V_u(\vec{R}) - E - \hbar\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (1.17)$$

bestimmen. Diese sog. adiabatischen Potentialkurven haben für den einfachsten Fall die Form

$$E_{\pm}(\vec{R}) = \frac{V_g(\vec{R}) + V_u(\vec{R}) - \hbar\omega}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(V_g(\vec{R}) + \hbar\omega - V_u(\vec{R}) \right)^2 + (\hbar\omega_R)^2}, \quad (1.18)$$

wobei ω_R die Rabi-Frequenz bedeutet.

Für den feldfreien Fall verschwinden die in Gleichung 1.16 definierten Matrixelemente und die Determinante liefert die beiden diabatischen Kurven $V_g(\vec{R})$ und $V_u(\vec{R}) - \hbar\omega$, welche sich beim Kernabstand von $R = X_1$, bei dem der Energieunterschied der beiden Potentiale gerade der Photonenenergie entspricht, kreuzen (siehe Abbildung 1.3(a)). Für nichtverschwindende Laserintensitäten koppeln die beiden Potentialkurven an das Laserfeld und bei einem Kernabstand von $R = X_1$ kommt es zu einer sog. *vermiedenen Kreuzung*. Die adiabatischen Potentialkurven entstehen und es bildet sich eine Energielücke, deren Breite proportional zur Wurzel der Laserintensität ist (siehe Abb. 1.3(b)). Diese neu entstandenen *lichtinduzierten* Potentialkurven ermöglichen das Zustandekommen einiger interessanter und wichtiger Phänomene wie die Verringerung der Bindungsenergie (bond softening) [ZBMS90, BZMS90, GSMD⁺95] oder die Ausbildung neuer Potentialmulden (bond hardening) [AS91, ZB93, FPPC99].

1.3.1 Bond-softening

Wie in Abbildung 1.3(b) dargestellt ist, vergrößert sich die Energielücke zwischen den beiden adiabatischen Potentialkurven mit ansteigender Laserintensität. Für Intensitäten von etwa 10^{13} W/cm^2 können die oberen Vibrationszustände bereits durch Absorption eines Photons dissoziieren. Der als X_1 gekennzeichnete Bereich, an dem die $|g, n\rangle$ und $|u, n-1\rangle$ Potentiale koppeln, wird daher auch als 1ω -Kreuzung bezeichnet. Bei noch höheren Intensitäten $\geq 10^{14} \text{ W/cm}^2$ kommt es zu einer Öffnung der sog. 3ω -Kreuzung, bei der die

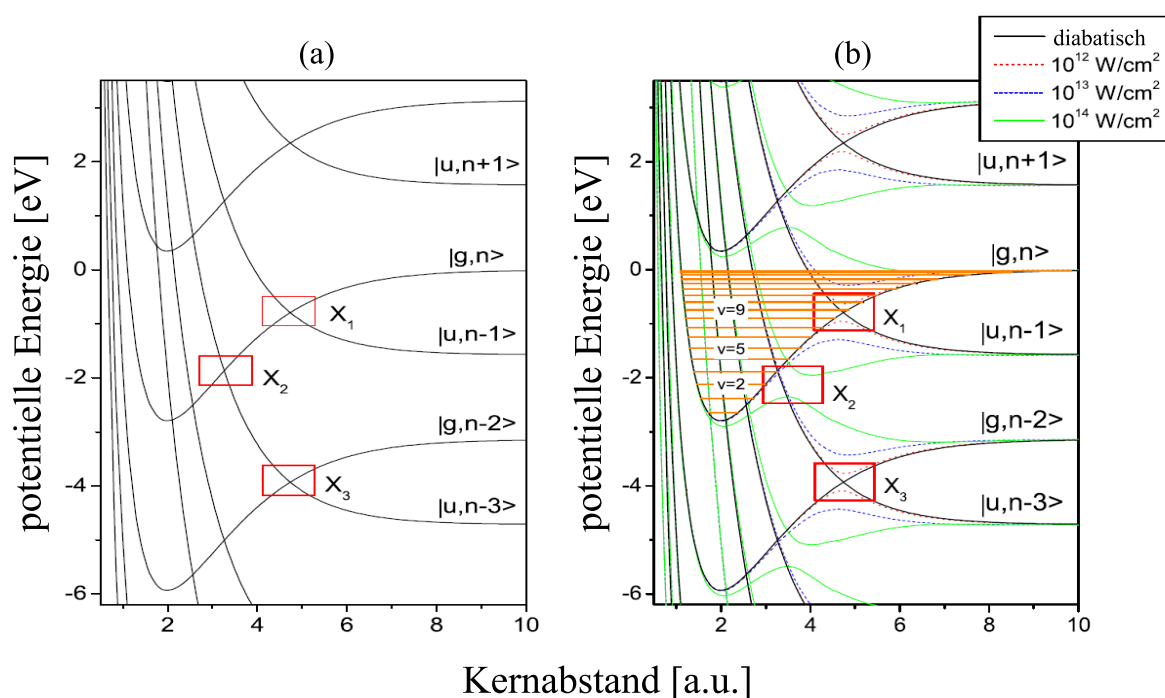


Abbildung 1.3: Lichtinduzierte Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände $1\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ im H_2^+ . (a) Diabatische Potentialkurven, welche durch Absorption eines oder mehrerer Photonen verschoben sind. Die roten Markierungen bezeichnen dabei die Kreuzungspunkte (X_1 , X_2 und X_3). (b) Berechnete adiabatische Potentialkurven für die Laserintensitäten 10^{12} W/cm^2 (rot), 10^{13} W/cm^2 (blau) und 10^{14} W/cm^2 (grün). Für den feldfreien Fall sind die Vibrationsniveaus des H_2^+ eingezeichnet (horizontale Linien). Zur Berechnung wurden 20 Floquet-Blöcke benutzt (Abbildung aus [Pav04]).

Potentiale $|g, n\rangle$ und $|u, n-3\rangle$ durch das Laserfeld gekoppelt werden (Bereich X_2 in Abb. 1.3). Dies führt dazu, dass sämtliche Vibrationszustände dissoziieren können, wobei drei Photonen aus dem Feld absorbiert werden. Dieser Dissoziationspfad führt bei größer werdenden Kernabständen zur als X_3 bezeichneten Kreuzung zwischen den Potentialen $|g, n-2\rangle$ und $|u, n-3\rangle$, an der ein Photon an das Laserfeld zurückgegeben wird und der Prozess daher eine Nettoabsorption von zwei Photonen beinhaltet.

1.3.2 Bond-hardening

Die eben beschriebene Dissoziation über die 3ω -Kreuzung findet nicht zwangsläufig statt. Bei Intensitäten von etwa 10^{14} W/cm^2 bildet sich oberhalb der 3ω -Kreuzung eine Potentialmulde aus (grünen Kurve in Abb. 1.3), die, während der Anwesenheit des Laserfeldes, einen gebundenen Zustand darstellt. Höhere Vibrationszustände können in der ansteigenden Flanke des Laserpulses in diese Potentialmulde gelangen und für die Zeitdauer des Pulses dort gebunden sein. Klingt der Laserpuls ab, so können diese Zustände entweder

mit nahezu Null Energie dissoziieren, oder aber wieder in den gebundenen $1s\sigma_g$ -Zustand zurück kehren.

1.3.3 Zur Anwendbarkeit der Floquet-Darstellung bei sehr kurzen Laserpulsen

Der in Abschnitt 1.3 beschriebene Floquet-Formalismus gilt streng genommen nur für unendlich ausgedehnte Wellenzüge, also für monochromatische, ebene Wellen. Die Anwendbarkeit dieses Mechanismus auf die hier untersuchte Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse, welche nur eine Länge von wenigen optischen Schwingungszyklen aufweisen, mit H_2 -Molekülen ist also zunächst keineswegs gesichert. Zwei Punkte sollen hier daher aufgeführt werden, die Argumente skizzieren, warum der Floquet-Formalismus auch in solchen Situationen zumindest qualitativ anwendbar ist.

- Nahezu jeder experimentell realisierbare ultrakurze Laserpuls hat, neben dem eigentlichen Peak, noch einen oder mehrere Satelliten-Pulse oder ein mehr oder weniger ausgeprägtes Plateau von einigen zehn bis 100fs Länge, welches durchaus eine Stärke von einigen Prozent der Spitzenintensität aufweisen kann. Diese Effekte sind durch den Mechanismus der spektralen Verbreiterung bedingt (siehe hierzu die Unterabschnitte 2.1.2 und 2.2.3), also quasi ein intrinsisches Problem der Selbstphasenmodulation und nur sehr schwer zu unterdrücken oder gar zu vermeiden. Auch wenn der eigentliche Puls daher nur aus wenigen optischen Zyklen besteht, so ist doch immer auch ein im Vergleich zur Zeitskala, auf der sich die meisten hier untersuchten molekularen Prozesse bewegen, langes elektromagnetisches Feld vorhanden, was die Anwendbarkeit der Floquet-Theorie plausibel macht.
- Das zweite Argument ist, dass jeder (ultrakurze) Laserpuls aus einer kohärenten Überlagerung einer Vielzahl spektraler Komponenten besteht. Jede dieser Frequenzkomponenten kann aufgefasst werden als eine zeitlich gesehen unendlich ausgedehnte monochromatische ebene Welle. Im Prinzip könnte nun für jede dieser Frequenzen eine quantenmechanische Rechnung (auf Basis des Floquet-Bildes) durchgeführt, und die Ergebnisse anschließend wieder *kohärent* aufaddiert werden. Dadurch wäre die Anwendbarkeit dieser Methode für jede einzelne spektrale Komponente, und dadurch auch für einen beliebig kurzen Laserpuls gesichert.

1.4 Ionisationsmechanismen im H_2

Dieser Abschnitt beschreibt den zur Bildung von H_2^+ führenden Ionisationsschritt, besonders wird auf die daraus resultierende Besetzung der Vibrationsniveaus des $1s\sigma_g$ -Zustandes eingegangen. Dazu wird zunächst das Franck-Condon-Prinzip erläutert und anschließend auf die Abweichungen von diesem bei der Ionisation von Molekülen in starken Laserfeldern eingegangen und die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand R diskutiert. Abschließend werden noch einige Eigenschaften des im H_2^+ -Potential

erzeugten Vibrationswellenpaketes diskutiert, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente von Bedeutung sind.

1.4.1 Franck-Condon-Übergang

Die genaue Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus nach der Einfachionisation von H_2 wurde lange Zeit als durch das Franck-Condon-Prinzip beschreibbar angenommen (siehe z.B. [TTT⁺97, WIC⁺98, TZL03]). Dabei wird die Verteilung der Vibrationszustände im H_2^+ durch den Überlapp der Grundzustandswellenfunktion⁵ Ψ_{H_2} mit den einzelnen Vibrationsniveaus des H_2^+ berechnet. Im Bild der Potentialkurven bedeutet dies einen vertikalen Übergang vom H_2^- auf das H_2^+ -Molekülpotential. Da sich die Elektronen in diesen Zuständen wesentlich schneller bewegen als die Kerne, kann die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet und die Bewegung der Kerne vernachlässigt werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit \mathcal{P} ist durch den Überlapp der Grundzustandswellenfunktion mit den Vibrationszuständen des H_2^+ gegeben und wird für einen festen internuklearen Abstand \vec{R} mit dem Dipolübergangsmatrixelement \mathcal{D} berechnet durch

$$\mathcal{P} = \left\langle \Psi_{H_2^+} | \mathcal{D} | \Psi_{H_2} \right\rangle. \quad (1.19)$$

Das Übergangsmatrixelement \mathcal{D} hängt dabei nur von den Elektronenkoordinaten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 ab, nicht jedoch vom Abstand der beiden Kerne \vec{R} . Die Wellenfunktionen Ψ_{H_2} und $\Psi_{H_2^+}$ können näherungsweise als ein Produkt aus elektronischer und Kernwellenfunktion geschrieben werden:

$$\Psi_{H_2} = \Psi_{H_2}^{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi_{H_2}^\nu(\vec{R}), \quad (1.20)$$

bzw.

$$\Psi_{H_2^+} = \Psi_{H_2^+}^{el}(\vec{r}_1) \Psi_{H_2^+}^\nu(\vec{R}). \quad (1.21)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird damit zu

$$\mathcal{P} = \left\langle \Psi_{H_2^+}^\nu | \Psi_{H_2}^\nu \right\rangle \left\langle \Psi_{H_2^+}^{el} | \mathcal{D} | \Psi_{H_2}^{el} \right\rangle. \quad (1.22)$$

Das erste Integral in Gleichung 1.22 bezeichnet dabei den sog. *Franck-Condon-Faktor*, der die Gewichtung der Vibrationszustände im H_2^+ angibt, während im zweiten Integral die Auswahlregeln des Überganges enthalten sind.

Die Franck-Condon-Methode sagt sehr erfolgreich die Besetzungen der Vibrationsniveaus für H_2^+ -Ionen voraus, die durch Elektronenstöße und Absorption von hochenergetischen Photonen erzeugt werden, der Vergleich mit Experimenten mit ultrakurzen Laserpulsen weist allerdings deutliche Unterschiede auf [UFSC⁺04, vBD72]. In [Sae00] wird diese Diskrepanz mit der Nichtberücksichtigung der R -Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit erklärt.

⁵Aufgrund des relativ großen energetischen Abstandes zwischen den beiden untersten Vibrationsniveaus $\nu = 0$ und $\nu = 1$ im neutralen H_2 -Molekül von etwa 160meV befindet sich dieses bei Raumtemperatur praktisch vollständig im Vibrations-Grundzustand.

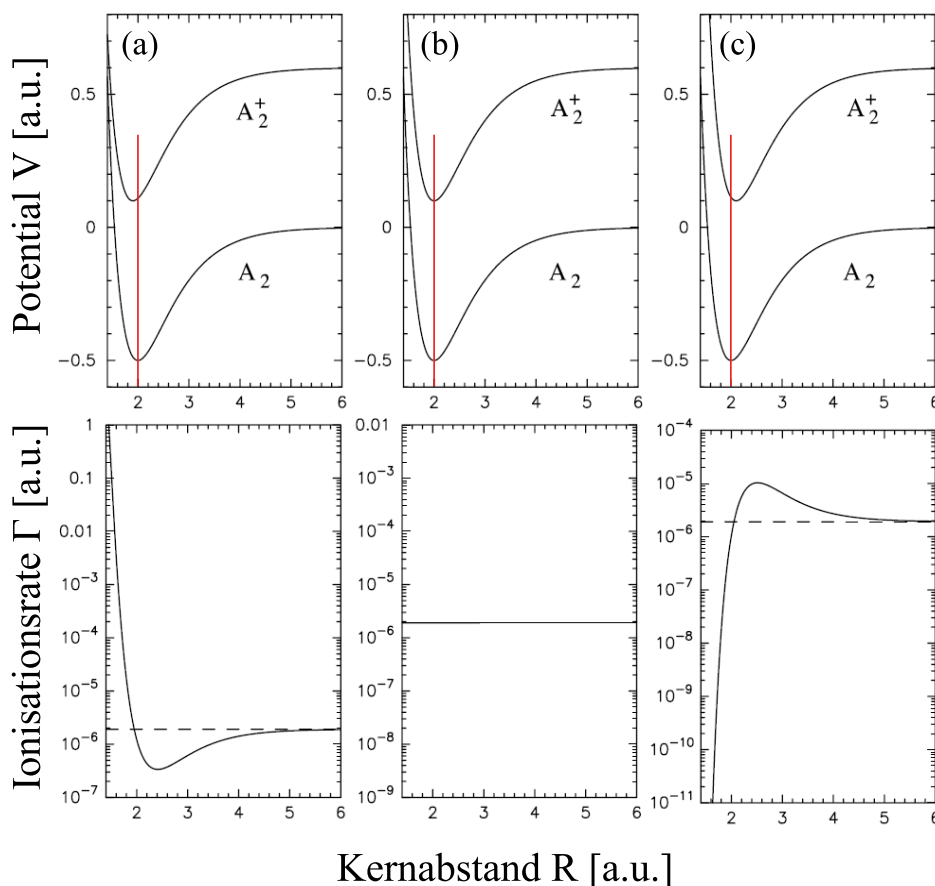


Abbildung 1.4: Obere Reihe: Potentialkurven für Moleküle, deren Gleichgewichtsabstand im ionisierten Zustand (a) kleiner, (b) gleich und (c) größer ist als im Grundzustand. Untere Reihe: Die dazugehörigen R -abhängigen Ionisationsraten. Nur für den Fall gleicher Gleichgewichtsabstände ist diese konstant und das Franck-Condon-Modell anwendbar. [Sae00]

1.4.2 Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand R

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand R , wurden in [Sae00] die Ionisationsraten in Abhängigkeit von R für Moleküle berechnet, bei denen der Gleichgewichtsabstand der Kerne im ionisierten Zustand kleiner, gleich oder größer ist als der des jeweiligen Grundzustandes. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass nur für den Fall, bei dem die Gleichgewichtsabstände identisch sind, die Ionisationsrate Γ unabhängig vom Kernabstand wird. Im allgemeinen variiert die Rate jedoch stark mit dem Abstand über mehrere Größenordnungen.

Das H_2^+ -Molekülion hat im Vergleich zum neutralen H_2 einen größeren Gleichgewichtsabstand (Abb. 1.4(c)). Dadurch werden diejenigen Anteile der Grundzustandswellenfunktion,

welche sich bei größeren Kernabständen befinden, stärker gewichtet, was zu einer Abweichung von der Frank-Condon-Verteilung bei der Besetzung der Vibrationsniveaus im H_2^+ führt.

Die Ergebnisse der von Urbain et al. [UFSC⁺04] durchgeführten Messungen zur Besetzung der Vibrationsniveaus im H_2^+ nach der Ionisation durch einen $45fs$ Laserpuls bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{13} W/cm^2$ sind in Abbildung 1.5 dargestellt. Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand R stimmen die gemessenen Werte sehr gut mit den berechneten überein (Abb. 1.5(a) und (c)). Bei Stoßionisation mit Elektronen mit einer Energie von $100eV$ wird hingegen eine Verteilung der Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus erzeugt, die wesentlich breiter ist (d.h. es werden höhere Vibrationszustände angeregt) und sich gut durch eine Franck-Condon-Verteilung beschreiben lässt. Der Grund dafür, dass das Franck-Condon-Modell für die Beschreibung von Stoßprozessen gute Vorhersagen liefert, liegt an der nur schwachen Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes vom Kernabstand.

1.4.3 Eigenschaften des Vibrationswellenpaketes im H_2^+

Der zur Erzeugung eines Vibrationswellenpaketes im $1s\sigma_g$ -Potential des H_2^+ führende Ionisationsschritt kann als instantan betrachtet werden, so dass anfänglich der Phasenunterschied zwischen den beteiligten Vibrationsniveaus $|\nu\rangle$ Null ist und sie sich daher *kohärent* zu einem Wellenpaket

$$\Psi_{H_2^+}(R, t) = \sum_{\nu} b_{\nu} |\nu\rangle e^{-iE_{\nu}t/\hbar} \quad (1.23)$$

überlagern, wobei die b_{ν} die anteilige Besetzung der Vibrationsniveaus, und E_{ν} die jeweilige Bindungsenergie der $|\nu\rangle$ beschreiben. Wäre das Molekülpotential des H_2^+ harmonisch, so würde sich das Wellenpaket in dieser Form im Potential bewegen. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials kommt es jedoch zu einem Auseinanderlaufen des Wellenpaketes. Man spricht dann von einem sog. *Dephasing*. Nach einer gewissen Zeit T_{rev} können sich die einzelnen Komponenten des Wellenpaketes wieder phasengleich überlagern, was zu einer Rekonstruktion, einem sog. *Revival* des Wellenpaketes führt [Rob04].

Neben dem eigentlichen Revival gibt es noch sog. *Subrevivals*. Diese treten nach Zeiten t auf, für die die Bedingung

$$\frac{t}{T_{rev}} = \frac{p}{q}, \quad \text{mit } p, q \in \mathbb{N}, \quad p/q \text{ irreduzibel} \quad (1.24)$$

gilt. Für die Berechnung dieser Zeiten ist es zweckmäßig die Energieeigenwerte E_{ν} in eine Taylor-Reihe zu entwickeln, wobei man eine Gaußsche Verteilung der Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus annimmt [Rob04]:

$$E(\nu) = E(\nu_0) + \sum_n \frac{1}{n!} \frac{d^n}{d\nu^n} E_{\nu}. \quad (1.25)$$

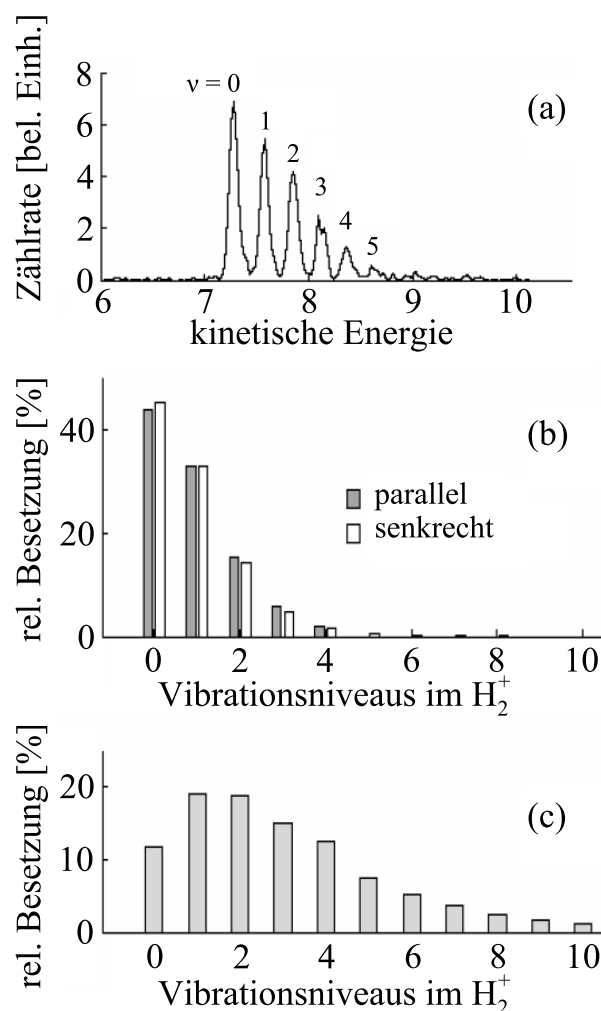


Abbildung 1.5: Zur Besetzung der Vibrationsniveaus im H_2^+ . (a) Gemessene Vibrationsverteilung nach der Ionisation von H_2 in einem 45 fs Laserpuls. (b) Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit vom internuklearen Abstand berechnete Verteilung für parallele und senkrechte Molekülausrichtungen. (c) Gemessene Vibrationsverteilung nach der Ionisation durch 100 eV Elektronen. Für diesen Fall stimmt die Franck-Condon-Verteilung sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein [UFSC⁺04].

Die zeitliche Entwicklung der Eigenzustände aus Gleichung 1.23 ergibt sich dann zu

$$e^{-iE_\nu t/\hbar} = \exp \left\{ -i\omega_0 t - 2\pi i \frac{\nu - \nu_0}{T_{cl}} t - 2\pi i \frac{(\nu - \nu_0)^2}{T_{rev}} t^2 - \dots \right\}. \quad (1.26)$$

Die hier neu eingeführten Größen T_{cl} und T_{rev} bedeuten dabei die klassische und die Revival-Zeit und sind definiert als

$$T_{cl} = 2\pi\hbar \left(\frac{dE_\nu}{d\nu} \right)^{-1} \quad \text{und} \quad T_{rev} = 2\pi\hbar \left(\frac{d^2E_\nu}{2d\nu^2} \right)^{-1}. \quad (1.27)$$

Mittels Pump-Probe-Messungen, bei denen zwei Laserpulse, deren zeitlicher Abstand eingestellt werden kann, können die Dephasierung und die Rekonstruktion des Wellenpaketes gemessen werden. Der erste Laserpuls ionisiert dabei ein neutrales H_2 -Molekül und erzeugt dadurch ein Wellenpaket, welches im Potential des H_2^+ hin- und herläuft. Die relativen Phasen der beitragenden Vibrationsniveaus beginnen sich zu ändern, das Wellenpaket läuft auseinander und wird nach der Revival-Zeit wieder rekonstruiert. Variiert man nun den zeitlichen Abstand zwischen dem ersten Laserpuls und dem für die Fragmentation des Moleküls verantwortlichen zweiten, so läßt sich die zeitliche Entwicklung dieses Wellenpaketes bestimmen. Im Rahmen von [Erg06] wurden umfangreiche Pump-Probe-Messungen an H_2 und D_2 durchgeführt. Ein Ergebnis davon ist in Abbildung 1.6 gezeigt. Hierin ist die gemessene Energie der dissoziierenden Kerne gegen den zeitlichen Abstand der beiden Pulse aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist das Verschwinden der Streifen, welche durch das hin- und herlaufen des Wellenpaketes verursacht werden, bei einer Zeitdifferenz von etwa $100 - 150 fs$. Nach etwa $260 fs$ kommt es zunächst zu einem sogenannten Halbrevival⁶, bevor nach etwa $520 fs$ das Wellenpaket wieder vollständig rekonstruiert wird (siehe auch [VVU93, VVS96]).

1.5 Frühere Experimente zum Einfluß der CEP auf die Dissoziation von D_2

Vor kurzem ist erstmals die direkte Kontrolle der Bewegung eines gebundenen Elektrons und damit der Elektronenlokalisierung im dissoziierenden D_2 Molekül mittels phasenstabilisierter, ultrakurzer Laserpulse gelungen [KSV⁺06]. Es konnte die Emissionsrichtung der D^+ -Fragmente durch Variation der CE-Phase gesteuert werden. Dies stellt damit die erste experimentelle Realisierung einer Sub-Femtosekunden Kontrolle der Elektronenbewegung innerhalb eines Moleküls dar.

Da dieses Experiment Motivation und Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Untersuchungen ist, soll es im Folgenden kurz beschrieben werden.

Kling et al. untersuchten die Dissoziation von D_2 Molekülen in intensiven ($1.2 \cdot 10^{14} W/cm^2$),

⁶Das Halbrevival besitzt die doppelte Frequenz des Revivals

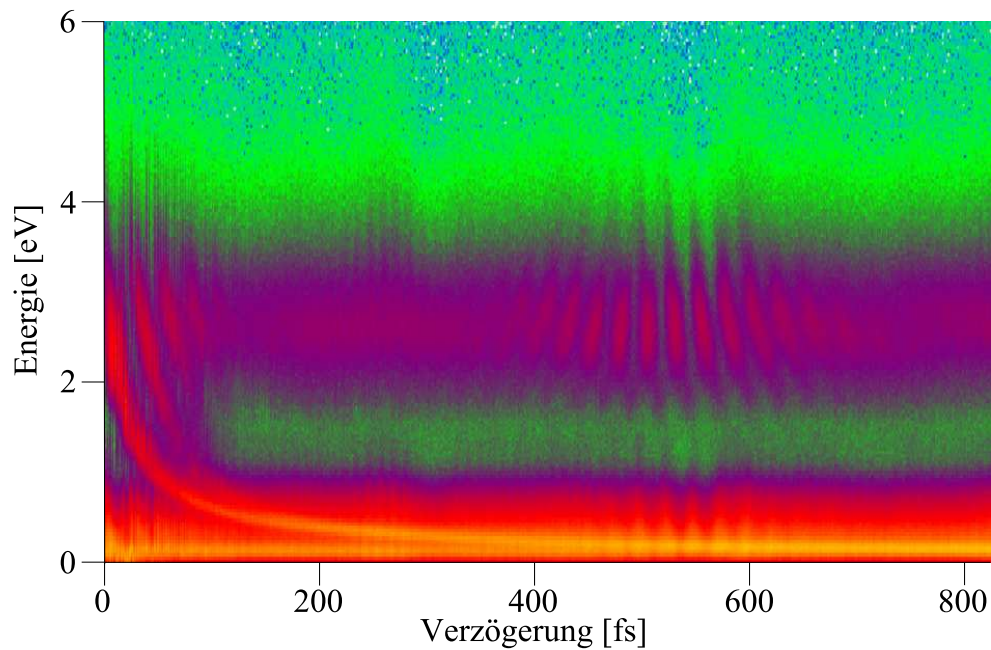


Abbildung 1.6: Ergebnis einer Pump-Probe-Messung an D_2 [Erg06]. Aufgetragen ist die Energie der Deuteronen in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse. Die Pulslänge beträgt jeweils $6 - 7\text{fs}$. Deutlich zu erkennen ist das sog. *Dephasing* nach etwa $100 - 150\text{fs}$, sowie das Halbrevival und das Revival bei 260fs , bzw. etwa 520fs . Siehe hierzu auch [ERF⁺06, ERF⁺05].

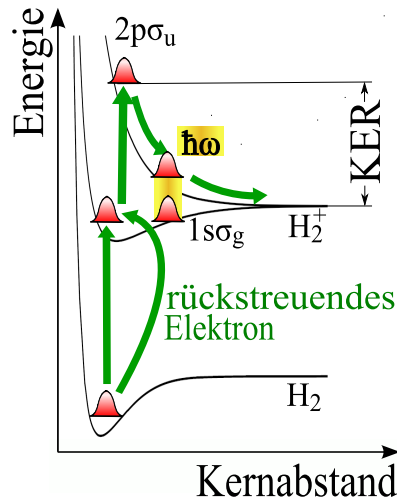


Abbildung 1.7: Einfaches Modell, welches die Dissoziation von D_2 anhand des von Kling et al. [KSV⁺06] vorgeschlagenen Mechanismus dargestellt. Der gelb hinterlegte Bereich symbolisiert den Energieabstand der beiden ionischen Potentialkurven, bei dem der Laser die beiden Zustände effektiv koppeln kann (aus [KFF⁺09]).

ultrakurzen ($5fs$), linear polarisierten, phasenstabilisierten Laserpulsen. Je nach Träger-Einhüllenden-Phase wurde eine Änderung in der Emissionsrichtung des geladenen Fragments, und damit eine Lokalisierung des verbleibenden Elektrons im Molekül, festgestellt und an Hand des in Abbildung 1.7 skizzieren Mechanismus erklärt.

Im ersten Schritt wird zunächst das neutrale D_2 ionisiert. Dabei werden im D_2^+ -Molekülpotential mehrere Vibrationsniveaus kohärent angeregt was zur Ausbildung eines Wellenpakets führt welches sich im bindenden $1s\sigma_g$ -Potential bewegt. Nach einer halben Laserperiode kann, im Falle von linear polarisiertem Laserlicht, das im ersten Schritt emittierte Elektron vom Laserfeld wieder zum Ion zurückgetrieben werden und inelastisch an diesem streuen, wodurch das Wellenpaket auf die repulsive $2p\sigma_u$ -Kurve gehoben wird. In [KSV⁺06] wird dieser Schritt mit einer Wahrscheinlichkeit von 100% angenommen, d.h. nach der Rekollision ist der $1s\sigma_g$ -Zustand vollständig entvölkert. Das Wellenpaket läuft die repulsive $2p\sigma_u$ -Potentialkurve hinab. Wenn der Energieabstand zwischen den beiden ionischen Zuständen in den Bereich der Photonenenergie $\hbar\omega$ des Lasers kommt, kann der Laser diese beiden Zustände sehr effizient koppeln und Population von einem zum anderen transferieren. Der Laser treibt das verbliebene Elektron sozusagen zwischen den beiden Kernen hin- und her. Mit fortschreitender Dissoziation wird schließlich die Barriere zwischen den beiden Deuteronen zu groß, so dass das Elektron nicht mehr hindurchtunneln kann und letztendlich an einem der beiden Kerne verbleibt.

Zur Verdeutlichung können zwei lokalisierte Zustände $|\sigma_+\rangle$ und $|\sigma_-\rangle$ als Linearkombination der beiden ionischen Zustände $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ definiert werden als (siehe auch Abbildung 1.8)

$$|\sigma_{\pm}\rangle = \frac{|1s\sigma_g\rangle \pm |2p\sigma_u\rangle}{\sqrt{2}}. \quad (1.28)$$

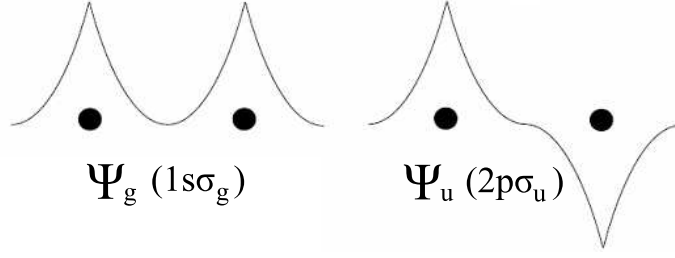


Abbildung 1.8: Zur Verdeutlichung der in Gleichung 1.28 definierten lokalisierten Zustände $|\sigma_+\rangle$ und $|\sigma_-\rangle$. Schematisch dargestellt ist der prinzipielle Verlauf der geraden Wellenfunktion des $|1s\sigma_g\rangle$ und der ungeraden Wellenfunktion des $|2p\sigma_u\rangle$ Zustandes im H_2^+ (D_2^+). Je nachdem, ob diese beiden addiert oder subtrahiert werden, entsteht eine Lokalisierung der Ladung am linken oder am rechten Kern.

Je nach CE-Phase des Laserpulses sind die beiden D_2^+ -Zustände am Ende der Dissoziation unterschiedlich stark bevölkert, was dann zu einer messbaren Richtungsasymmetrie⁷ in den D^+ -Fragmenten führt. Diese läßt sich ausdrücken durch den Asymmetrieparameter $A = A(KER, \phi_{CEP})$, der über die Anzahl der im oberen (unteren) Halbraum detektierten Ionen N^\uparrow (N^\downarrow) definiert ist als

$$A(KER, \phi_{CEP}) = \frac{N^\uparrow(KER, \phi_{CEP}) - N^\downarrow(KER, \phi_{CEP})}{N^\uparrow(KER, \phi_{CEP}) + N^\downarrow(KER, \phi_{CEP})} \quad (1.29)$$

und sowohl vom KER ⁸ als auch von der Träger-Einhüllenden-Phase ϕ_{CEP} abhängt. In Abbildung 1.9 ist das Ergebnis des Experiments dargestellt: Der Asymmetrieparameter als Funktion der kinetischen Energie des Deuterons und der CE-Phase. Deutliche Asymmetrien treten im Bereich zwischen 3 und $8eV$ auf, während höher- oder niederenergetische Ionen praktisch keine Asymmetrie zeigen. Der Energiebereich ist ein Indiz für den zugrunde liegenden physikalischen Prozeß. Wie bereits beschrieben bewegt sich das im bindenden D_2^+ -Potential erzeugte Vibrationswellenpaket hin und her. Wenn nun das Elektron nach einer halben Laserperiode (etwa $1.3fs$) zum Ion zurückkehrt und streut, dann hat sich das Wellenpaket noch nicht weit bewegt und wird daher sehr hoch auf die repulsive $2p\sigma_u$ -Kurve projiziert (siehe Abb. 1.7), was schließlich zu hohen kinetischen Energien im Bereich zwischen $3 - 8eV$ führt.

⁷Hierzu müssen *beide* Zustände bevölkert sein und die relative Phase zwischen beiden entscheidet dann über die Rechts-Links-Asymmetrie.

⁸engl. Kinetic Energy Release, Freigesetzte Kinetische Energie; Im Falle von H_2 (D_2) ist der KER gerade zwei mal der kinetischen Energie eines Protons (Deuterons).

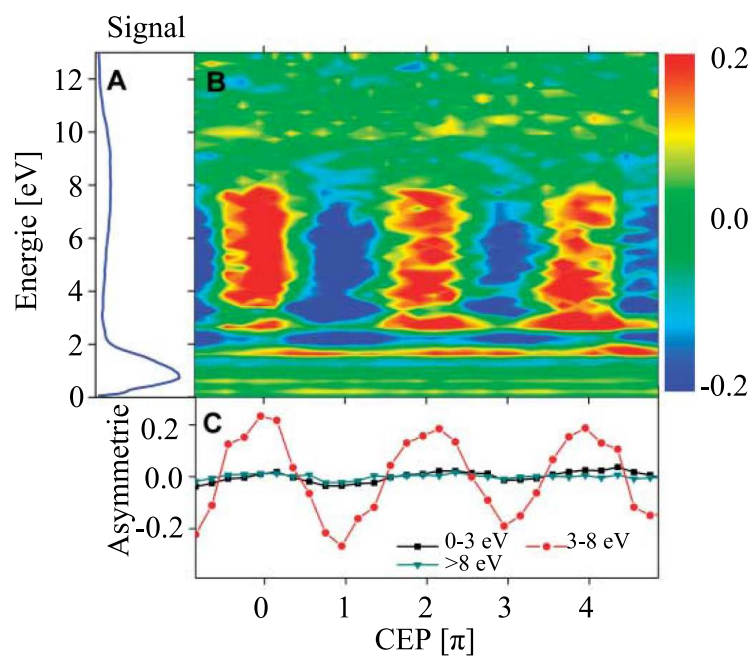


Abbildung 1.9: Resultate aus [KSV⁺06]. In (a) ist die kinetische Energie der gemessenen Deuteronen dargestellt, der Bereich zwischen 3 – 8 eV kommt dabei von Streuung des zurückkehrenden Elektrons am Ion zustande. In (b) ist der Asymmetrieparameter in Abhängigkeit von der kinetischen Energie und der CEP aufgetragen und in (c) einige Projektionen für verschiedene Energiebereiche.

Kapitel 2

Erzeugung und Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse

Zur Untersuchung des Einflusses der Träger-Einhüllenden-Phase (CEP) auf die Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Atomen oder Molekülen spielt die Pulslänge eine entscheidende Rolle. In ultrakurzen Laserpulsen kann der Verlauf des elektrischen Feldes für bestimmte CEP eine räumliche Asymmetrie aufweisen. Diese Asymmetrie sorgt letztendlich für das Auftreten CEP abhängiger Effekte. Je länger nun der verwendete Laserpuls wird, desto weniger ausgeprägt kann diese Feldasymmetrie und dadurch auch die beobachtbaren Effekte sein. Eine Veranschaulichung dieses Verhaltens läßt sich Abb. 2.1 entnehmen. Für Laserpulse deren FWHM größer als etwa 10fs ist, lassen sich kaum noch Effekte messen, da ein solcher Laserpuls bereits aus zu vielen optischen Schwingungszyklen besteht. An dieser Stelle soll jedoch nicht weiter auf das Zustandekommen phasenabhängiger Effekte eingegangen werden, dieses wird Gegenstand von Kapitel 3 sein. Hier soll nur nochmals die Notwendigkeit ultrakurzer Laserpulse hervorgehoben werden.

Eine weitere Anforderung, die atom- oder molekülphysikalische Experimente an die Laserpulse stellen, ist die Intensität. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird eine Laserintensität im Bereich von $10^{14} - 10^{15}\text{W/cm}^2$ benötigt. Aufgrund dieser relativ hohen Intensitäten müssen die in einem Laseroszillator erzeugten ultrakurzen Pulse nachverstärkt und anschließend weiter komprimiert werden um die genannten Anforderungen zu erfüllen.

Das vorliegende Kapitel gliedert sich daher folgendermaßen: Zunächst werden allgemeine Betrachtungen zur Erzeugung und Ausbreitung ultrakurzer Laserpulse angestellt. Darauf folgt eine Beschreibung der technischen Realisierung des Laseroszillators und des Verstärkers (Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2). Anschließend wird die spektrale Verbreiterung mit Hilfe einer gasgefüllten Hohlleiter mit anschließendem Pulskompressor beschrieben. Zum Schluß werden die erzeugten Laserpulse noch charakterisiert. Dies geschieht zum einen durch Messung des interferometrischen Autokorrelationssignals (Abschnitt 2.3.1) und zum anderen mittels einer SPIDER¹-Messung (2.3.2).

¹SPIDER = Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction

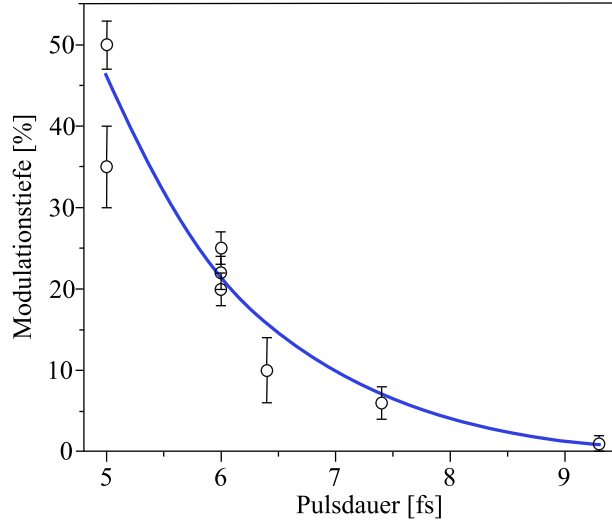


Abbildung 2.1: Gemessene Abhängigkeit der Stärke der Richtungsasymmetrie (siehe Abschnitt 1.5) von der Pulsdauer bei der Dissoziation von D_2 . Aus [KSZ⁺08]

2.1 Theoretische Beschreibung

Ultrakurze Laserpulse mit einer Länge im Bereich weniger Femtosekunden werden durch die sogenannte Modenkopplung [KS08] erzeugt. Dabei müssen alle in einem Laseroszillator schwingenden Longitudinalmoden eine feste Phasenbeziehung zueinander haben. Die zeitabhängige elektrische Feldstärke $E(t)$ des emittierten Pulses ist dann gegeben durch die Summe aller Longitudinalmoden. Mit der Annahme gleicher Amplituden E_0 und einer konstanten Phasendifferenz ϕ erhält man

$$E(t) = \sum_{q=-n}^n E_0 e^{2\pi i[(\nu_0 + q\Delta\nu_{q,q+1})t + q\phi]}, \quad (2.1)$$

worin ν_0 die Frequenz der zentralen Mode und $\Delta\nu_{q,q+1}$ der Frequenzabstand zweier benachbarter Moden ist.

Durch konstruktive und destruktive Interferenz entstehen nun Laserpulse mit einem zeitlichen Abstand $\tau_p = 2L/c$, bei der Resonatorlänge L und der Lichtgeschwindigkeit c .

Je mehr longitudinale Moden zum Laserpuls beitragen, sprich: Je breiter das Spektrum des Lasers ist, desto kürzer kann der Puls werden. Die beiden Größen Pulsdauer τ und spektrale Breite $\Delta\nu$ sind durch die Fouriertransformation miteinander verknüpft. Unter der Annahme eines im Zeit- und Frequenzbereich gaußförmigen Laserpulses gilt der Zusammenhang

$$\tau \cdot \Delta\nu \geq 0,441. \quad (2.2)$$

Gilt in obigem Produkt das Gleichheitszeichen, so ist die Phasendifferenz konstant und man spricht von einem Fourierlimitierten Laserpuls.

2.1.1 Pulspropagation und Dispersion

Die Verknüpfung zwischen Zeit- und Frequenzbereich mittels der Fouriertransformation ermöglicht es die elektrische Feldstärke $E(\vec{r}, t)$ eines Laserpulses zu definieren als [Mor03]:

$$E(\vec{r}, t) = \int \tilde{E}(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (2.3)$$

wobei $\tilde{E}(\vec{r}, \omega)$ das Spektrum des Laserpulses bezeichnet.

Ein sich entlang der z -Koordinate ausbreitender Lichtpuls läßt sich schreiben als

$$E(z, t) = \int \tilde{E}(z, \omega) e^{i\omega t} d\omega = \int E(0, \omega) e^{i\phi(z, \omega)} e^{i\omega t} d\omega. \quad (2.4)$$

In optischen Medien unterscheiden sich die Phasengeschwindigkeit v_{ph} und die Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Diese Eigenschaft optischer Materialien kann mit dem Brechungsindex $n = v_{ph}/c$ beschrieben werden. Aufgrund von Dispersion sind die Phasengeschwindigkeiten der verschiedenen spektralen Komponenten eines Laserpulses unterschiedlich groß, so dass es mit ansteigender Zeit zu einem Auseinanderlaufen des Pulses kommt. Dieses Verhalten kann entweder mittels eines wellenlängenabhängigen Brechungsindex $n = n(\lambda)$ oder einer frequenzabhängigen Wellenzahl $k = k(\omega)$ ausgedrückt werden.

Für die Phase ϕ in Gleichung 2.4 bedeutet dies, dass sie eine Funktion des Ortes und der Frequenz wird:

$$\phi = \phi(z, \omega). \quad (2.5)$$

Diese Funktion kann nun in eine Taylorreihe um eine Zentralfrequenz ω_0 entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \phi(z, \omega) &= \phi_0 + kz = \phi(\omega_0) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\Delta\omega)^i}{i!} \left. \frac{\partial^i \phi}{\partial \omega^i} \right|_{\omega_0} \\ &= \phi_0 + \sum_{i=1}^{\infty} K_i \frac{(\Delta\omega)^i}{i!}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Die (K_i) heißen Dispersionskoeffizienten. Die ersten von ihnen werden physikalisch interpretiert als die *Gruppenverzögerung*² $GD(\omega) \equiv K_1$, die *Gruppengeschwindigkeitsdispersion*³ $GDD(\omega) \equiv K_2$ sowie die *Dispersion dritter Ordnung*⁴ $TOD(\omega) \equiv K_3$.

Durch Einsetzen von Gleichung 2.6 in Gleichung 2.4 werden die Auswirkungen der einzelnen Koeffizienten auf den sich in einem dispersiven Medium ausbreitenden Laserpuls deutlich. Die Gruppenverzögerung hat keine Auswirkungen auf die zeitliche Pulsform, sondern bewirkt lediglich eine Verschiebung des Pulses entlang der Zeitkoordinate. Die Dispersionskoeffizienten höherer Ordnung sorgen hingegen für eine Änderung der Pulsform

²engl.: group delay [fs]

³engl.: group delay dispersion [fs²]

⁴engl.: third order dispersion [fs³]

und damit für ein Zerfließen des Laserpulses. Die GDD erzeugt beispielsweise in allen optischen Medien einen positiven Chirp, d.h. die niedrigeren Frequenzkomponenten eilen den höherfrequenten zeitlich voraus. Um diesen positiven Chirp zu kompensieren und damit den Puls an sein Fourierlimit zu bringen, können sowohl speziell beschichtete dielektrische Spiegel (sog. *chirped mirrors*) als auch spezielle Prismen- oder Gitteranordnungen verwendet werden. Beide Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Dispersionskompensation verwendet und werden im Abschnitt 2.2 noch vorgestellt.

Die Eigenschaften optischer Materialien in Bezug auf die Lichtausbreitung können also durch Angabe der jeweiligen Dispersionskoeffizienten bestimmt werden. In der Praxis werden sie häufig aus der empirisch bestimmten Sellmeiergleichung für unterschiedliche Materialien abgeleitet (siehe z.B. [DK60]).

2.1.2 Selbstphasenmodulation

Für sehr hohe Intensitäten $I(t)$, wie sie durch Femtosekundenlaserpulse erreicht werden können, wird der Brechungsindex intensitätsabhängig und der nichtlineare Brechungsindex n_2 gewinnt an Bedeutung gemäß

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t). \quad (2.7)$$

Ein sich in einem entsprechenden Medium⁵ entlang der z -Achse ausbreitender Lichtpuls

$$E(z, t) = A(z, t)e^{i(\omega_0 t - k_0(\omega_0)z)}, \quad (2.8)$$

mit der Pulseinhüllenden $A(z, t)$ akkumuliert aufgrund der Dispersionsrelation $k(\omega) = n(\omega)\frac{\omega}{c}$ eine nichtlineare Phase

$$\phi_{NL}(z, t) = \frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) z \quad (2.9)$$

und wird zu

$$E(z, t) = A(z, t)e^{i(\omega_0 t - k_0(\omega_0)z - \phi_{NL}(z, t))}. \quad (2.10)$$

Die so erzeugten neuen spektralen Komponenten liegen symmetrisch um die Zentralfrequenz ω_0 . Charakteristisch für den Effekt der Selbstphasenmodulation (SPM, auch zeitlicher Kerr-Effekt genannt) ist, dass sich zwar das Spektrum des Pulses ändert, nicht aber das zeitliche Profil. Die nichtlineare Phase gleicht durch ihren Verlauf die Verbreiterung des Spektrums quasi aus. Die neu hinzugekommenen spektralen Anteile bewirken eine Verringerung des Fourierlimits des Laserpulses, die SPM kann daher zur Verkürzung der Pulsdauer genutzt werden. Eine entsprechende Anordnung bestehend aus einer gasgefüllten Hohlleiter mit darauf folgenden gechirpten Spiegeln wird in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Neben der Selbstphasenmodulation treten bei hohen Intensitäten noch weitere Effekte auf, die für die Ausbreitung intensiver Lichtpulse in optischen Medien von Bedeutung sind.

⁵Für den Effekt der Selbstphasenmodulation muss das optische Medium eine $\chi^{(3)}$ Nichtlinearität aufweisen

- Der *räumliche Kerr-Effekt* entsteht dadurch, dass realistische Laserpulse stets eine (räumliche) Intensitätsverteilung (für die hier erzeugten Pulse in guter Näherung als gaußförmig anzunehmen) aufweisen und dadurch die Änderung des Brechungsindex auf der optischen Achse höher ist als an den Rändern. Durch die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten werden die Phasenfronten eines solchen Laserpulses konkav gekrümmt und es entsteht eine sog. *Kerr-Linse*. Unter bestimmten Bedingungen kann diese Selbstfokussierung zum Auftreten eines Filaments [BKL⁺95, BCI⁺97, KKB⁺97] oder zum Kollaps des Laserpulses führen.
- Die sogenannte *Selbstaufsteilung* kommt dadurch zustande, dass die Gruppengeschwindigkeit für hohe Intensitäten ebenfalls intensitätsabhängig wird. Der Schwerpunkt eines entsprechend intensiven Laserpulses breitet sich langsamer aus als seine Flanken. Dadurch steilt sich der Puls an seinem Rücken auf, während seine Front verflacht. Die so erzeugten neuen spektralen Komponenten sind im Gegensatz zur SPM nun nicht mehr symmetrisch um die Zentralfrequenz ω_0 angeordnet.

2.2 Aufbau des Lasersystems

Dieser Abschnitt beschreibt das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Lasersystem, welches sich in drei Sektionen aufteilen läßt: Der Laseroszillator, der Stretcher mit anschließendem Verstärker und Pulskompressor, sowie der gasgefüllten Hohlleiter zur Verkürzung der Laserpulse. Diese einzelnen Bestandteile werden im Folgenden vorgestellt. Die für die hier durchgeführten Experimente wichtige Stabilisierung der Träger-Einhüllenden-Phase wird Gegenstand von Kapitel 3 sein.

2.2.1 Laseroszillator

Zur Erzeugung der ultrakurzen Pulse wird hier ein kommerziell erhältlicher Femtosekunden-Laseroszillator⁶ verwendet. Dieser Titan-Saphir (*Ti : Sa*)-Oszillator gehört zur Gruppe der *Mirror-dispersion-controlled* Oszillatoren, d.h. die gesamte Dispersion, die ein im Resonator umlaufender Puls erfährt, wird mittels speziell ausgelegter, beschichteter dielektrischer Spiegel [SFSK94, SLS⁺95] kompensiert.

Die Erzeugung der Laserpulse beruht hierbei auf dem Prinzip der *Kerr-Linsen-Modenkopplung*. Hierbei wird die bereits beschriebene Selbstfokussierung ausgenutzt. Durch den intensitätsabhängigen Brechungsindex des Laserkristalls werden die intensiveren Komponenten des Pulses stärker fokussiert als die schwächeren. Wird nun der Überlapp mit dem Pumpelaser richtig eingestellt, so können die bereits intensiveren Anteile des Laserpulses noch höher verstärkt werden, während die schwächeren Anteile nicht, oder nur wenig, Verstärkung erfahren. Im Zeitbereich bedeutet dies, dass die Flanken unterdrückt werden und der Laserpuls nur im Zentrum effektiv verstärkt wird, was zu einer Reduzierung der

⁶FEMTOSOURCE Rainbow seed der Fa. FEMTOLASERS Produktions GmbH, Fernkorngasse 10, 1100 Wien, Österreich

Pulslänge führt.

Die von diesem Oszillator emittierten Pulse haben eine Energie von etwa $2,5nJ$ bei einer Pulslänge von etwa $7fs$ und einer Wiederholrate von etwa $80MHz$ und sind damit zu schwach um mit ihnen die beabsichtigten Photoionisations-Experimente durchführen zu können. Im nächsten Abschnitt wird der Aufbau des Verstärkers beschrieben, mit dem die Pulse etwa um einem Faktor 10^6 verstärkt werden können.

2.2.2 Chirped-Pulse-Multipass-Verstärker

Nachdem die Pulse im Oszillator erzeugt wurden, müssen sie zunächst mittels eines Stretchers⁷ auf mehrere Pikosekunden verlängert werden, da sonst während des Verstärkungsprozesses solch hohe Intensitäten auftreten würden, dass die Zerstörschwelle des Verstärkerkristalls überschritten werden würde. Die nun stark gechirpten Pulse durchlaufen den $Ti : Sa$ Verstärkerkristall insgesamt neun mal. Dabei wird durch eine Pockelszelle die Wiederholrate von etwa $80MHz$ auf $3kHz$ reduziert. Nach dem Verstärkungsprozeß werden die immer noch stark gechirpten Pulse in einem Prismenkompressor wieder an ihr Fourierlimit komprimiert. Dabei ist zu beachten, dass durch *gain-narrowing* im Verstärker das Spektrum deutlich verschmälert wird und nur noch eine Breite von etwa $40nm$ *FWHM* aufweist, so dass die ursprüngliche Pulslänge von $7fs$ nicht mehr erreicht werden kann. Nach der Komprimierung haben die Pulse eine Dauer von etwa $25fs$ bei einer Pulsenergie von $\geq 1mJ$. In Abb. 2.2 sind zur Verdeutlichung die gemessenen Spektren des Laseroszillators sowie am Ausgang des Verstärkers abgebildet.

2.2.3 Spektrale Verbreiterung und Spiegelkompressor

Die aus dem Verstärker emittierten Laserpulse sind mit einer *FWHM* von $25fs$ immer noch deutlich zu lang als dass man mit ihnen Experimente durchführen könnte, die sensitiv auf die Träger-Einhüllenden-Phase sind. Daher wurde ein *Kapillar-Spiegel-Kompressor*, bestehend aus einer mit Neon gefüllten Hohlaser und einem Satz dispersiver Spiegel, aufgebaut [Zro05]. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Pulse werden nach dem Verstärker in eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von $250\mu m$ fokussiert. Dort wird eine Eigenmode angeregt und der Puls propagiert durch die Faser. Mit Hilfe der Hohlaser gelingt es nun den Laserstrahl über eine relativ lange Wegstrecke von etwa $90cm$ zu führen und damit räumlich zu begrenzen. Die hohe Intensität in der Kapillare führt, in Verbindung mit dem sich darin befindlichen Edelgas (Neon oder Argon), zum bereits in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Effekt der Selbstphasenmodulation.

In Abbildung 2.4 ist das Spektrum des Lasers vor (rot) und nach (schwarz) dem Kapillar-Spiegel-Kompressor dargestellt. Das neu entstandene Spektrum besitzt ein Fourierlimit von etwa $5fs$. Mit Hilfe der darauf folgenden Sequenz von sechs dispersiven Spiegeln (M_1 bis M_6 in Abb. 2.3), sowie einem Paar Quarzglaskeile, wird die spektrale Phase

⁷Stretcher bestehend aus einem $55mm$ langen Block aus Quarzglas, der zweimal durchlaufen wird, sowie mehrerer *Third-Order-Dispersion* (TOD)-Spiegel

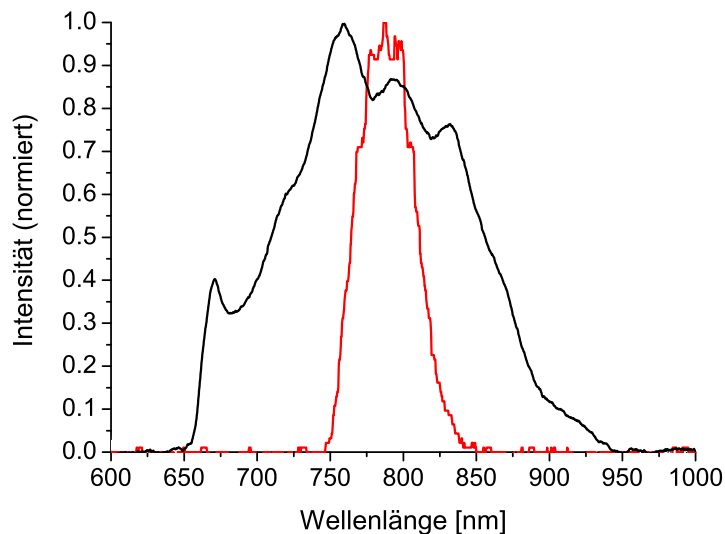


Abbildung 2.2: Spektrum des Laseroszillators (schwarz) und Spektrum nach dem Verstärkungsprozeß (rot). Aufgrund des *gain narrowing* unterstützt das spektrale Profil des Laserpulses nach dem Verstärker (Halbwertsbreite etwa 40nm) nur noch Pulslängen von etwa 25fs .

geglättet und der Puls somit an sein Fourierlimit heran gebracht. Dabei ist zu beachten, dass zusätzlich noch etwa 8m Luftweg zwischen Kapillare und Experiment sowie mehrere Millimeter optisches Material⁸ kompensiert werden müssen. Dazu wurden die geschirpten Spiegel berechnet und speziell angefertigt.

2.3 Charakterisierung der Laserpulse

Zur Charakterisierung der erzeugten ultrakurzen Laserpulse wurde hier zum einen das Autokorrelationssignal gemessen und zum anderen eine Messung mit Hilfe eines SPIDER durchgeführt. Beide Methoden werden im Folgenden kurz erläutert und die erzielten Ergebnisse vorgestellt.

⁸Ein- und Austrittsfenster der edelgasgefüllten Gaszelle: Jeweils $0,5\text{mm}$ Quarzglas (anitreflexbeschichtet), zwei $0,5\text{mm}$ starke breitbandige Strahlteiler aus dem in Abschn. 2.3.1 beschriebenen Mach-Zehnder-Interferometer, sowie ein Schauglas aus $2,5\text{mm}$ CaF_2 welches als Eintrittsfenster für das Reaktionsmikroskop fungiert.

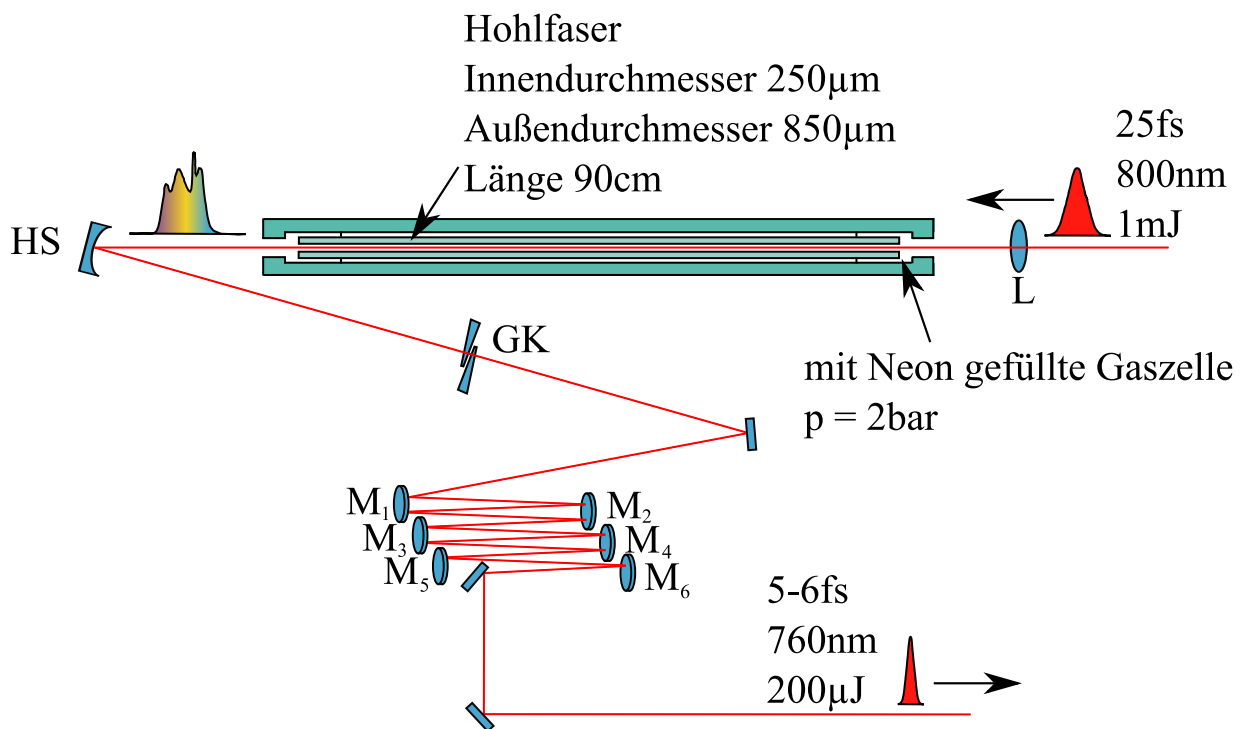


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Kapillar-Spiegel-Kompressors. (L: Fokussierlinse mit $f = 1,5\text{m}$, HS: konvexer Hohlspiegel zur Divergenzanpassung mit $f = 0,5\text{m}$, GK: Keile aus Quarzglas zur Feineinstellung der Dispersion sowie zur Modulation der CE-Phase (siehe Kapitel 3) (Gesamtdicke $3,0\text{mm}$), $M_1 - M_6$: dispersive Spiegel (M_1 und M_4 : „M251“, M_2 und M_5 : „M282“, M_3 und M_6 : „M281“ der Fa. Femtolasers))

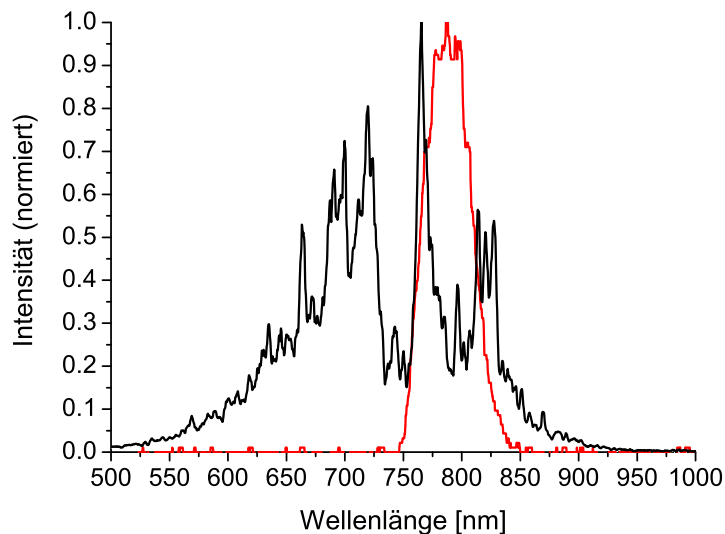


Abbildung 2.4: Spektrum des Lasers nach dem Verstärker (rot) und Spektrum nach dem Kapillar-Spiegel-Kompressor (schwarz). Das neu entstandene Spektrum besitzt ein Fourierlimit von etwa $5fs$.

2.3.1 Messungen der Autokorrelationsfunktion

Eine interferometrische Autokorrelation wurde mit Hilfe eines im Rahmen von [Erg06] zur Durchführung von Pump-Probe-Messungen aufgebauten Mach-Zehnder-Interferometers aufgenommen. Dabei wird der zu vermessende Laserpuls mittels eines breitbandigen und dispersionsarmen Strahlteilers in zwei äquivalente Pulse aufgeteilt. Nachdem die beiden Pulse unterschiedliche Wegstrecken durchlaufen haben, werden sie mit einem baugleichen zweiten Strahlteiler wieder überlagert und das entstehende Interferenzsignal auf eine Photodiode abgebildet. Die Bandlücke der Photodiode ist dabei so gewählt, dass ein Zwei-Photonen-Prozess benötigt wird um ein Signal zu erzeugen. Durch Variation des Laufzeitunterschiedes der beiden Teilpulse kann das Autokorrelationssignal $I(\tau)$ ermittelt werden zu:

$$I(\tau) = \int \{[E(t - \tau) + E(t)]^2\}^2 dt, \quad (2.11)$$

wobei τ der Laufzeitunterschied der beiden Laserpulse ist. Der prinzipielle Aufbau des Interferometers ist in Abb. 2.5 dargestellt. Aufgrund des Zwei-Photonen-Prozesses in der Photodiode wird eine solche Autokorrelation als „Autokorrelation 2. Ordnung“ bezeichnet. Prinzipiell kann jeder nichtlineare Prozeß zur Detektierung verwendet werden. In Abb. 2.6 ist links das Autokorrelationssignal gezeigt welches mit der oben beschriebenen Methode der Zwei-Photonen-Photodiode aufgenommen wurde. Charakteristisch für solche Signale ist das 1 : 8-Verhältnis zwischen den Werten $\tau = 0$ (konstruktive Interferenz) und großen Verzögerungen τ , an denen sich die Pulse zeitlich nicht mehr überlagern. Anhand der Anzahl der Interferenzstreifen läßt sich die Pulslänge zu etwa $6fs$ abschätzen, wobei solche

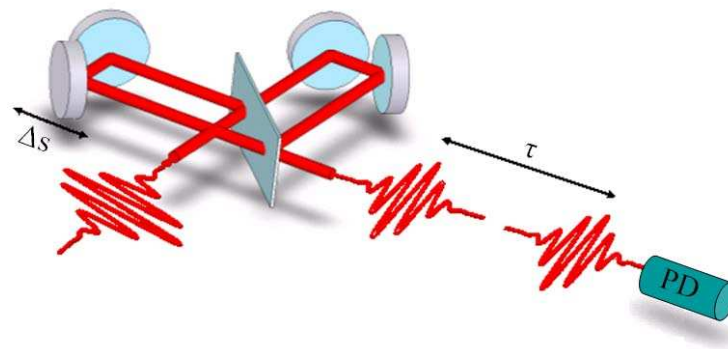


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Autokorrelators. Der einlaufende Laserpuls wird in einem Mach-Zehnder-Interferometer in zwei Pulse geteilt. Durch eine variable Verzögerungsstrecke Δs kann der zeitliche Abstand der beiden Laserpulse τ eingestellt werden. Nachdem die beiden Teilpulse durch einen zweiten Strahlteiler wieder vereint wurden werden sie auf eine Photodiode fokussiert. Abbildung nach [ERMU07]

Bestimmungen immer eine gewisse Pulsform, in diesem Fall gaußförmig, annehmen. Die Bestimmung ist also nicht objektiv und mit kleineren Unsicherheiten behaftet. In Abb. 2.6 wurde rechts für den gleichen Laserpuls eine Autokorrelation höherer Ordnung mit Hilfe des in Kapitel 4 vorgestellten Reaktionsmikroskops aufgenommen. Hierbei wurde die Photoionisation von Argonatomen als Funktion des Pulsabstands τ gemessen. Das Ionisationspotential von Argon beträgt $15,8\text{eV}$ und die Photonenenergie etwa $1,5\text{eV}$, so dass eine Autokorrelation elfter Ordnung aufgenommen wurde. Es ist jedoch zu beachten, dass aufgrund des sehr breiten Spektrums des Lasers die Photonenenergie nicht scharf begrenzt ist. Daher ist die gezeigte Autokorrelation eine Überlagerung verschiedener Ordnungen, was die quantitative Analyse erschwert. Bei Annahme eines Prozesses elfter Ordnung wird die Pulslänge in Übereinstimmung mit der Messung der quadratischen Autokorrelation zu ebenfalls etwa 6fs bestimmt.

2.3.2 Pulscharakterisierung mit ZAP-SPIDER

Im Gegensatz zur Autokorrelation sind Messungen mit FROG⁹[WT96, TDF⁺97] oder SPIDER [IW98] eindeutig, d.h. es läßt sich damit die zeitliche Pulsform exakt bestimmen. Beide Methoden rekonstruieren die Pulsform aus der Interferenz zweier spektral gegeneinander verschobener Kopien des Laserpulses, kommen daher ohne eine externe Referenz aus und sind geeignet um ultrakurze Laserpulse zu vermessen.

Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung des im Rahmen von [Tar07] aufgebauten ZAP-SPIDER¹⁰[BLR04, BR05] gegeben und im Anschluß die Ergebnisse der Charakterisierung der hier erzeugten ultrakurzen Pulse diskutiert.

⁹FROG = **F**requency **R**esolved **O**ptical **G**ating

¹⁰ZAP-SPIDER = **Z**ero **A**dditional **P**hase -**S**PIDER

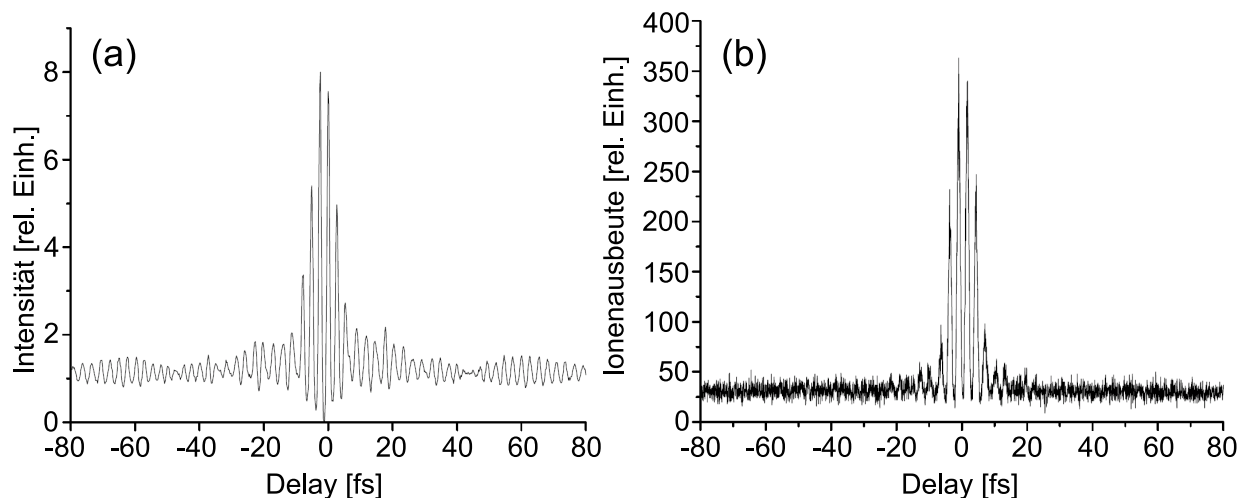


Abbildung 2.6: Gemessene Autokorrelationen der ultrakurzen Laserpulse. (a) Zeigt die interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung und (b) das Ergebnis einer Messung bei der mit Hilfe des Reaktionsmikroskops die Photoionisation von Argon bestimmt wurde. Beide Autokorrelationen entsprechen Pulslängen von etwa 6 fs .

Die prinzipielle Funktionsweise des ZAP-SPIDER ist in Abb 2.7 dargestellt. Der zu vermessende Laserpuls wird zusammen mit zwei sog. Hilfspulsen in einen BBO-Kristall fokussiert und zwischen dem unbekanntem Puls und den beiden Hilfspulsen jeweils das Summenfrequenzsignal gebildet. Die beiden (schwachen) Hilfspulse werden im hier beschriebenen Aufbau mittels eines Strahlteilers vor der spektralen Verbreiterung vom dort 25 fs langen Laserpuls abgezweigt, durch einen 70 mm langen Kristall aus hochbrechendem SF57 auf mehrere Pikosekunden gestreckt und anschließend noch gegeneinander zeitlich verschoben. Durch den starken Chirp, den diese beiden Pulse nun aufweisen, wird bei der Summenfrequenzbildung der zu vermessende Laserpuls mit unterschiedlichen spektralen Komponenten der beiden Hilfpulse überlagert. Diese beiden dadurch erzeugten Pulse werden nun am Eingang eines Spektrometers zur Interferenz gebracht und das entstehende Interferenzmuster mit Hilfe eines Algorithmus [TIK82] ausgewertet. Dieser rekonstruiert die spektrale Phase des unbekanntem Laserpulses. Mit einem zusätzlich aufgenommenen Spektrum dieses Pulses steht nun die vollständige Information (im Frequenzbereich) zur Verfügung und der zu vermessende Puls ist vollständig charakterisiert. Lediglich die Träger-Einhüllenden-Phase ist mit dieser Technik nicht messbar, dafür gibt es jedoch verschiedene andere Messmethoden, von denen einige im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

In Abbildung 2.8 sind sowohl das zeitliche Intensitätsprofil (schwarz) als auch die zeitliche Phase (blau) eines wie oben beschrieben erzeugten Laserpulses dargestellt. Man erkennt eine starke Modulation der Phase, die jedoch nur in dem Bereich relevant ist, in dem auch Intensität vorhanden ist. Im Zeitintervall zwischen -10 fs und $+10\text{ fs}$ ist die zeitliche Phase relativ flach und nur leicht ansteigend, was auf einen nicht vollständig komprimierten Puls und daher auf einen leichten zeitlichen Chip schließen läßt. Die Intensitätseinhüllende hat eine Halbwertsbreite von $5,8\text{ fs}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der im vorigen Abschnitt

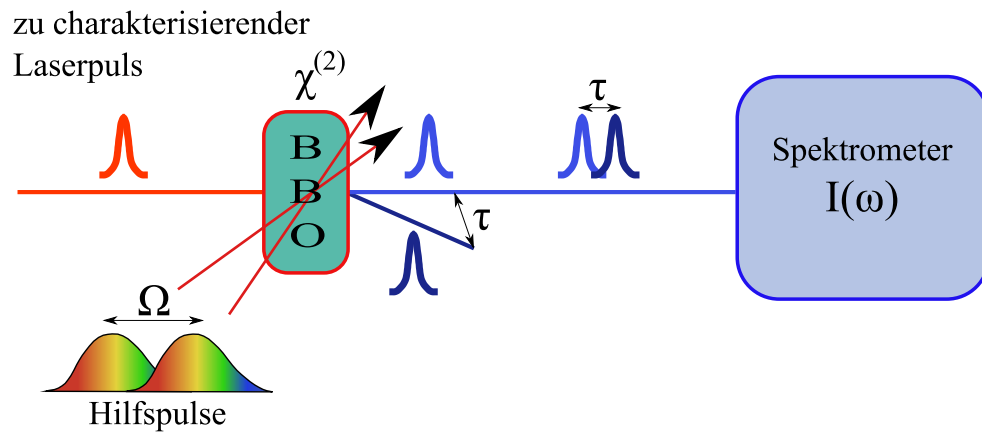


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise des ZAP-SPIDER. Der unbekannte Laserpuls wird mit zwei gechirpten Hilfspulsen in einem BBO überlagert. Die beiden dadurch entstehenden Summenfrequenzsignale werden anschließend am Eingang eines Spektrometers zur Interferenz gebracht. Nach [Tar07]

dargestellten Autokorrelationsmessung überein. Desweiteren sind im zeitlichen Profil dieses Laserpulses nur sehr schwache Satellitenpulse zu erkennen, was auf einen sehr „sauberen“ Puls schließen lässt, wie er für die CEP-abhängigen Messungen benötigt wird.

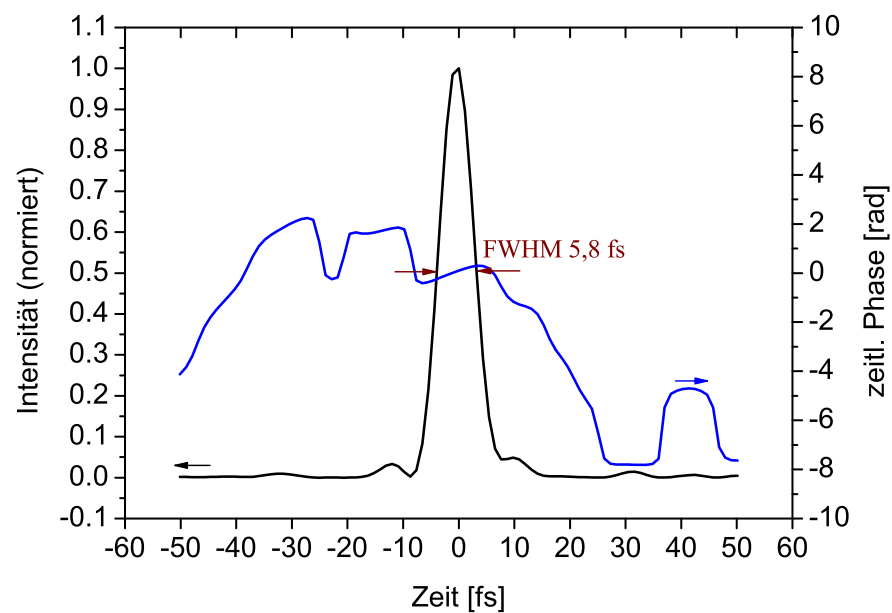


Abbildung 2.8: Zeitliches Intensitätsprofil (schwarz) und zeitliche Phase (blau) eines mit Hilfe der ZAP-SPIDER-Apparatur charakterisierten ultrakurzen Laserpulses. Die im Bereich von -10 bis $+10$ fs leicht ansteigende zeitliche Phase deutet auf einen nicht vollständig fourierlimitierten Laserpuls hin, daher ist die erreichte Pulslänge etwas größer als sie durch das Spektrum möglich wäre.

Kapitel 3

Stabilisierung der CE-Phase

Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Messung und Stabilisierung der Träger-Einhüllenden-Phase (CEP) ultrakurzer Laserpulse. Zunächst wird die CE-Phase definiert und es werden einige wichtige Eigenschaften und Besonderheiten erläutert. Daran anschließend erfolgt ein Überblick über einige der möglichen Methoden der Bestimmung der CEP wie beispielsweise die f - $2f$ - und f - $0f$ -Technik (Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2) oder die sogenannte *Stereo-ATI-Methode* (3.3.3). Danach wird auf die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Phasenstabilisierung des im vorigen Kapitel beschriebenen Lasersystems eingegangen, gefolgt von einer Charakterisierung der hier erreichten Stabilität, vor allem im Hinblick auf das Langzeitverhalten.

3.1 Die CE-Phase ultrakurzer Laserpulse

Bei Experimenten mit ultrakurzen Laserpulsen, die nur noch aus einigen wenigen Schwingungszyklen des elektrischen Feldes bestehen, kommt neben den bekannten charakteristischen Größen wie Feldstärke, Wellenlänge und Intensität noch ein weiterer Parameter hinzu, der einen großen Einfluß auf die laserinduzierte Atom- oder Molekülionisation haben kann: Die Träger-Einhüllenden-Phase. Sie gibt die relative Phasenlage der Trägeroszillation unter der Pulseinhüllenden an, wie in Abb. 3.1 anhand eines gaußförmigen Laserpulses schematisch dargestellt. Aufgrund dieser Definition werden Laserpulse mit einer Phase $\phi_{CE} = 0$ oder $\phi_{CE} = -\pi/2$ als *kosinusförmig*, bzw. *sinusförmig* bezeichnet.

Im Frequenzbereich kann die Rate ν_{CE} , mit der sich die CE-Phase von Puls zu Puls ändert als die Verschiebung des Frequenzkamms¹ eines Pulszuges bezüglich der DC-Komponente (Frequenz $\nu = 0$) definiert werden. Dies ist in Abb. 3.2 gezeigt.

Wie aus dieser Definition ersichtlich wird, kann so jede beliebige Frequenz ν geschrieben werden als

$$\nu = m \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE}, \quad m \in \mathbb{N}^0. \quad (3.1)$$

¹Da der Laser periodisch mit der Frequenz ν_{rep} Pulse emittiert, besteht das Spektrum aus diskreten Linien im Abstand von ν_{rep} .

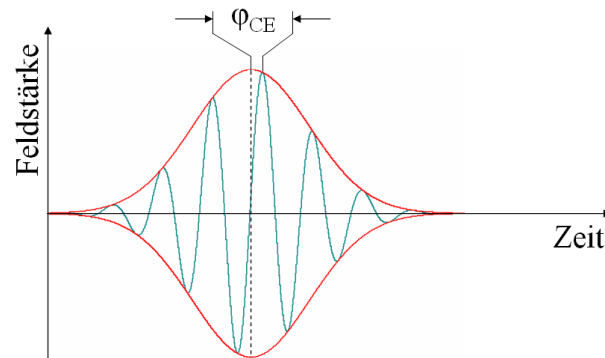


Abbildung 3.1: Zur Definition der Träger-Einhüllenden-Phase ϕ_{CE} im Zeitbereich. Die Phase gibt die relative Lage des elektrischen Feldes unter der Einhüllenden an.

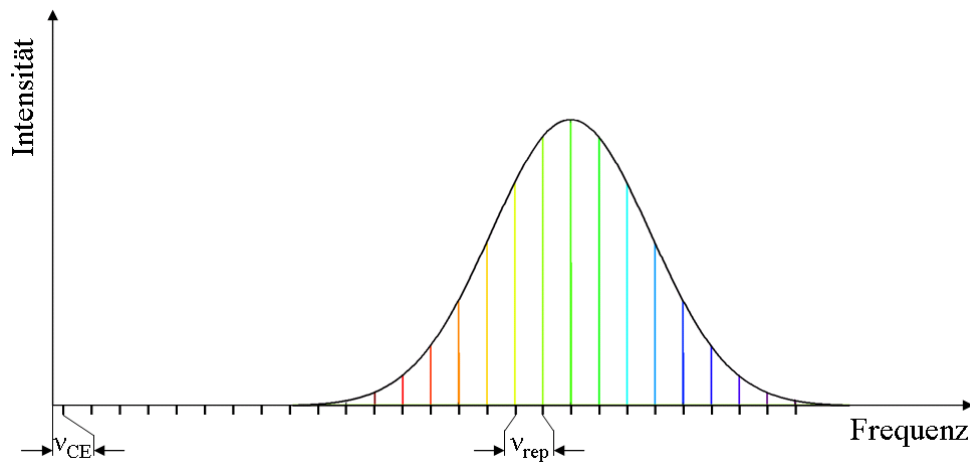


Abbildung 3.2: Die Frequenz ν_{CE} bezeichnet im Frequenzraum die globale Verschiebung des Frequenzkamms eines Pulszuges. Der Abstand der diskreten Frequenznadeln ist durch die Wiederholrate des Lasers ν_{rep} gegeben.

Durch Stabilisierung der CE-Phase [URHH99] können (optische) Frequenzen wesentlich genauer bestimmt werden, was kurz nach der Entwicklung phasenstabiler Lasersysteme zu einer um Größenordnungen verbesserten Auflösung auf dem Gebiet der Laserspektroskopie führte. Diese Erfindung und vor allem die Demonstration der Leistungsfähigkeit anhand der Vermessung des $1s$ - $2s$ -Überganges im atomaren Wasserstoff mit einer relativen Genauigkeit von 10^{-15} [UHH02] wurde im Jahr 2005 mit der Verleihung des Nobelpreises für Physik an John L. Hall [Hal06] und Theodor W. Hänsch [Hän06] gewürdigt.

3.2 Eigenschaften der CE-Phase

Selbst Laserpulse, die von einem idealisierten Oszillator emittiert werden, haben prinzipiell unterschiedliche Träger-Einhüllenden-Phasen, da jeder Laseroszillator notwendigerweise dispersive Materialien beinhaltet. Die Pulseinhüllende breitet sich mit der Gruppengeschwindigkeit v_{gr} aus, während die Trägerwelle mit der Phasengeschwindigkeit v_{ph} propagiert. In dispersiven Materialien verschiebt sich das elektrische Feld daher kontinuierlich unter der Einhüllenden. Man definiert daher die Größe $L_{2\pi}$ als die Länge, die ein Laserpuls in einem dispersiven Medium zurücklegen muß bis sich die CE-Phase um 2π ändert als [Gim06]

$$L_{2\pi} = \frac{2\pi}{\omega_0} \cdot \frac{1}{\frac{1}{v_{gr}(\omega_0)} - \frac{1}{v_{ph}(\omega_0)}}. \quad (3.2)$$

Die materialspezifische Größe $L_{2\pi}$ ist in Tabelle 3.1 für einige im Rahmen dieser Arbeit verwendeten optischen Materialien berechnet und zusammengestellt. Hieraus wird sofort

dispersives Medium	$L_{2\pi}$
Luft	16,8cm
Quarzglas	57,9 μ m
BK7	50,4 μ m
SF57	15,1 μ m

Tabelle 3.1: Anhand von Gleichung 3.2 für verschiedene hier verwendete optische Materialien berechnete Länge $L_{2\pi}$, nach deren Durchlaufen sich die Träger-Einhüllenden-Phase eines Laserpulses mit der Zentralwellenlänge $\lambda_0 = 800nm$ gerade um 2π ändert [Gim06].

ersichtlich wie bereits leichte Strahllageschwankungen zu großen Änderungen in der CE-Phase führen können. Dies stellt eine der wesentlichen Herausforderungen beim Aufbau einer Phasenstabilisierung dar und wird in Kapitel 3.5 noch eingehender beschrieben.

Weitere Effekte, die sich auf die CE-Phase auswirken, und für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen relevant sind, sind:

- Die bereits in Kapitel 2.1.2 beschriebene *Selbstphasenmodulation*. Die nichtlineare Phase $\phi_{NL}(z, t)$, die ein Laserpuls durch die SPM erfährt, addiert sich zur Träger-Einhüllenden-Phase auf. Dadurch wirken sich Intensitätsschwankungen direkt in Änderungen der ϕ_{CE} aus. Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit zum einen zur

Phasenstabilisierung des Laseroszillators ausgenutzt, in dem die Leistung des Pumpasers variiert wird (siehe Abschnitt 3.4), er tritt aber auch bei der spektralen Verbreiterung in der gasgefüllten Hohlfasern auf (2.2.3).

- Der *Gouy-Effekt* [Gou90]. Dieser Effekt bewirkt eine kontinuierliche Verschiebung der Träger-Einhüllenden-Phase eines Laserpulses beim Durchlaufen eines Fokus. Ein sich in z -Richtung ausbreitender Lichtpuls erfährt dabei zwischen $z \rightarrow -\infty$ und $z \rightarrow +\infty$ eine Gesamtphasenverschiebung von π , wobei sich die Phase innerhalb der Rayleighlänge z_R um $\pi/2$ ändert (siehe hierzu auch [LPW⁺04]). Für die hier durchgeführten Messungen wurde der Laser mittels eines Hohlspiegels mit $f = 70\text{mm}$ Brennweite auf den Gasjet fokussiert. Die Rayleighlänge beträgt dabei $z_R \approx 150\mu\text{m}$. Daher wurden Blenden in den Strahlengang des Targets eingebracht, die das Reaktionsvolumen in z -Richtung beschränken um während der Messung nicht über einen zu großen CE-Phasenbereich zu integrieren.

3.3 Methoden zur Bestimmung der CE-Phase

Die Bestimmung der Träger-Einhüllenden-Phase ist durch zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden möglich. Zum einen können (optische) interferometrische Methoden wie die f - $0f$ oder die f - $2f$ -Technik zur Messung der Phase² benutzt werden und zum anderen atomphysikalische Methoden wie die *Stereo-ATI*-Methode. Bei dieser werden Xenonatome tunnelionisiert. Die freigesetzten Elektronen werden anschließend wieder vom Laserfeld zum Ion zurückgetrieben und können dort streuen. Je nach CEP wird dann eine unterschiedliche Anzahl an in den oberen, bzw. unteren Halbraum emittierten Elektronen detektiert. Notwendige Bedingung für die Anwendung der interferometrischen Methoden ist das Vorhandensein eines *oktavenbreiten* Spektrums. Beide im Folgenden vorgestellten Verfahren basieren dann auf der Erzeugung einer Schwebungsfrequenz zwischen dem hoch- und dem niederfrequenten Rand des Spektrums.

3.3.1 f - $2f$ -Interferometer

In einem f - $2f$ -Interferometer wird der niederfrequente Anteil des Laserspektrums frequenzverdoppelt, mit dem hochfrequenten spektralen Rand überlagert und zur Interferenz gebracht. Gemäß Gleichung 3.1 enthält jede Frequenz ν des Lasers genau einmal die CE-Frequenz. Die Erzeugung einer Schwebung $\nu_{\nu-2\nu}$ mit dem frequenzverdoppelten Anteil des Spektrums führt dann auf

$$\begin{aligned} \nu_{\nu-2\nu} &= 2(k \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE}) - (l \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE}) \\ &= (2k - l) \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE} \\ &\stackrel{2k=l}{=} \nu_{CE}, \quad k, l \in \mathbb{N}^0. \end{aligned} \tag{3.3}$$

²genauer: Zur Messung der Frequenz ν_{CE} , mit der sich die CE-Phase ändert.

Die Forderung nach einem oktavbreiten Spektrum kommt in obiger Gleichung in Form der Bedingung $2k = l$ zum tragen, die sicherstellt, daß die beiden Anteile spektral überlappen. Das so erzeugte Schwebungssignal $\nu_{\nu-2\nu}$ liegt im Radiofrequenzbereich und läßt sich daher vergleichsweise einfach detektieren.

3.3.2 $f-0f$ -Interferometer

Ganz ähnlich zu dem eben beschriebenen $f-2f$ -Interferometer basiert auch die $f-0f$ -Technik auf der Erzeugung eines Schwebungssignals $\nu_{\nu-0\nu}$. Hierbei wird jedoch der niederfrequente Bereich des Spektrums mit dem Differenzsignal ν_{DFG} aus hoch- und niederfrequentem Anteil überlagert. Dies läßt sich beschreiben als

$$\begin{aligned}
 \nu_{\nu-0\nu} &= k \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE} - \nu_{DFG} \\
 &= k \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE} - [(l \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE}) - (m \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE})] \\
 &= k \cdot \nu_{rep} + \nu_{CE} - (l - m)\nu_{rep} \\
 &\underset{k=l-m}{=} \nu_{CE}, \quad k, l, m \in \mathbb{N}^0.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Die Bezeichnung $f-0f$ rührt daher, daß im Differenzsignal die Phasenfrequenz ν_{CE} gerade herausfällt.

Beide hier vorgestellten interferometrischen Methoden werden bei der Phasenstabilisierung des Lasersystems angewendet. Die technische Realisierung wird in den Abschnitten 3.4 und 3.5 beschrieben.

Eine Schwierigkeit bei diesen Messprinzipien besteht darin, daß die CE-Phase nur bis auf eine unbekannte Konstante bestimmt werden kann. Dies kommt daher, daß aufgrund von Dispersion und des dadurch entstehenden zeitlichen Chirp die beiden Frequenzen, die das Schwebungssignal erzeugen, zu leicht unterschiedlichen Zeiten auf dem Detektor auftreffen und dadurch ein Interferenzmuster erzeugen. Die Modulationsbreite dieser Interferenz ist durch den Gruppenlaufzeitunterschied der beiden spektralen Komponenten bestimmt. Im Aufbau des Lasersystems kann die Dispersion jedoch nicht genau genug bestimmt werden, da die Stärken der durchlaufenen dispersiven Medien nicht hinreichend exakt bekannt sind. Dies führt zu einer unbekanntem Konstanten im detektierten Schwebungssignal, welche sich aber bei genügend kleinen Strahllageschwankungen zeitlich gesehen nicht ändert. Lediglich nach einer Neujustage nimmt auch diese Konstante einen neuen Wert an, so daß man zwar relative CE-Frequenzen mit den $f-2f$ - und $f-0f$ -Interferometern messen kann, allerdings keine absoluten. Anders ausgedrückt können die interferometrischen Techniken zur Stabilisierung der CE-Phase (durch stabilisieren der CE-Frequenz) genutzt werden, nicht jedoch zur direkten Messung der Träger-Einhüllenden-Phase.

Eine detaillierte Untersuchung der Auswirkungen von Strahllage- und Intensitätsschwankungen auf das detektierte Schwebungssignal kann in [Gim06] nachgelesen werden.

3.3.3 Stereo-ATI

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten interferometrischen Messmethoden, welche es erlauben die CE-Frequenz nur bis auf eine unbekannte Konstante zu bestimmen, ist es mit dem von *Paulus et al.* entwickelten und in [PLW⁺03, MPB03] demonstrierten *Stereo-ATI* prinzipiell möglich die absolute³ CEP zu messen.

Neben der Information über die absolute Phase an sich, bringt der Einsatz einer solchen Messapparatur einen weiteren wichtigen Vorteil mit sich. Langzeitmessungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfordern es die CE-Phase über Stunden und Tage hinweg zu kontrollieren. Wie gezeigt reagieren die optischen Messmethoden äußerst empfindlich auf leichte Änderungen der Laserparameter wie beispielsweise Strahl-lageschwankungen oder Intensitätsfluktuationen. Es besteht dabei die Gefahr, daß sich die absolute Phase ändert und das Schwebungssignal somit eine „falsche“ Phase vermittelt. Solche kleinen Schwankungen der Laserparameter können und werden im hier verwendeten Aufbau innerhalb eines gewissen Rahmens durch aktive Regelsysteme ausgeglichen. Muß jedoch eine Neujustage des Lasersystems vorgenommen werden, so ändert sich der Wert der absoluten Phase und Messungen vor und nach der Justage können nicht miteinander verglichen werden. Vor diesem Hintergrund ist eine Messung der absoluten CE-Phase ein enormer Gewinn hinsichtlich der Langzeitstabilität des gesamten Messaufbaus.

Das Prinzip dieser Messmethode beruht dabei auf der Tunnelionisation von Edelgasatomen und kann ganz analog zum sog. „Three-Step-model“ der Hohen-Harmonischen-Erzeugung [Cor93, Kuc87, TGB99] oder der nichtsequenziellen Doppel- und Mehrfachionisation (NSDI, NSMI) [BDM05, DWW⁺02, HRK⁺08] beschrieben werden: Das Vorhandensein eines starken Laserfeldes verbiegt das Atompotential und Elektronen können hinaustunneln. Ein solches Elektron kann dann in guter Näherung beschrieben werden als ein geladenes Punktteilchen mit der Anfangsenergie Null in einem (klassischen) Laserfeld. Das Feld beschleunigt das Elektron zunächst weg vom Ion. Nach Umkehrung des Vorzeichens des elektrischen Feldes wird das Elektron wieder zum Ion hin beschleunigt und kann für linear polarisiertes Laserlicht am Ion streuen. Ob, und mit welcher Energie das Elektron zum Ion zurückkehrt hängt vom Zeitpunkt des Tunnelns und somit auch von der CE-Phase des Lasers ab.

Dabei können Elektronenenergien bis hin zum zehnfachen des ponderomotiven Potentials U_p für den Fall der elastischen Rückstreuung erreicht werden. Die hohe Nichtlinearität ist dabei verantwortlich für die große Sensitivität dieses Prozesses auf die CEP.

Hier wurde ein im Rahmen der Diplomarbeit von C. Hofrichter [Hof09] neu konstruiert und aufgebautes, vereinfachtes Stereo-ATI-Spektrometer verwendet. Dabei wird ein kleiner Teil der Pulsenergie in eine mit Xenon⁴ geflutete Gaszelle fokussiert. In Richtung der Polarisationsachse befindet sich auf beiden Seiten der Gaszelle jeweils eine 1mm große Öffnung, durch welche die erzeugten Elektronen austreten können. Etwa 3cm von den

³Zur Interpretation solcher Messungen werden die Messergebnisse mit theoretischen Modellrechnungen verglichen, und dadurch auf die CE-Phase zurück geschlossen. In diesem Sinne ist es fraglich, ob die dadurch erhaltene CEP als *absolut* bezeichnet werden darf, da sie letzten Endes doch auf Modellannahmen beruht.

⁴Ionisationspotential $I_p(\text{Xe}) = 12,130\text{eV}$

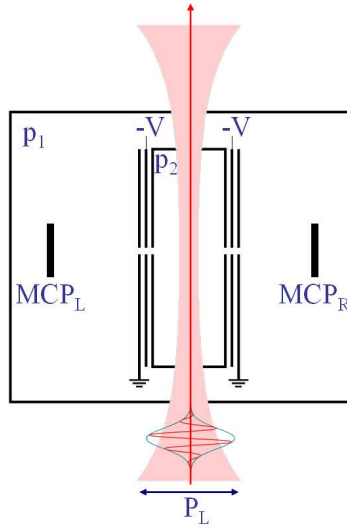


Abbildung 3.3: Aufbau des verwendeten Stereo-ATI-Spektrometers. Laserpulse (6fs , $30\mu\text{J}$) werden in eine mit Xenon geflutete Gaszelle ($p_2 \approx 10^{-3}\text{mbar}$) fokussiert ($f = 200\text{mm}$). Die erzeugten Elektronen treffen auf zwei Channelplate-Detektoren (MCP_L , MCP_R , $p_1 \approx 10^{-5}\text{mbar}$). Eine Gegenspannung V dient der Energieselektion.

Öffnungen entfernt befindet sich auf beiden Seiten ein Microchannelplate zur Detektierung der freigesetzten Elektronen. Je nach Phase des Laserpulses werden mehr Elektronen in die eine oder die andere Richtung emittiert. Durch den vereinfachten Aufbau kann mit der hier benutzten Apparatur keine Flugzeitmessung und damit keine (direkte) Bestimmung der Elektronenenergie durchgeführt werden. Sowohl experimentelle [PLW⁺03] als auch theoretische [MPB03] Untersuchungen zeigen jedoch eine Änderung der Abhängigkeit der links-rechts-Asymmetrie von der Energie der Elektronen. Ein einfaches Integrieren über alle Elektronenenergien würde also zu einer (zumindest teilweisen) Aufhebung des CEP-Effektes führen. Um dies zu vermeiden wurden zwischen Gaszelle und Detektor Elektroden (sog. Repeller) angebracht, an die eine Gegenspannung angelegt werden kann, so daß nur höherenergetische Teilchen zum Detektor gelangen können. Eine schematische Skizze des Stereo-ATI-Aufbaus ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

Aus den beiden Signalhöhen (N_L , N_R) der Microchannelplate-Detektoren wird die Träger-Einhüllenden-Phase bestimmt zu

$$\phi_{CE} = \arcsin \left(A \cdot \frac{N_L - N_R}{N_L + N_R} \right) + \phi_0, \quad (3.5)$$

wobei A ein Skalierungsfaktor ist, der dafür sorgt, daß das Argument des Arcussinus im Bereich zwischen -1 und 1 liegt⁵, und ϕ_0 eine Normierungsphase, die zur Bestimmung der absoluten CE-Phase benötigt wird. Im Intensitätsbereich $3 \cdot 10^{13} - 10^{14}\text{W/cm}^2$ beschreibt

⁵Der Faktor A wird benötigt, weil die beobachtbare Asymmetrie stark abhängig von der Pulslänge ist [CBA04].

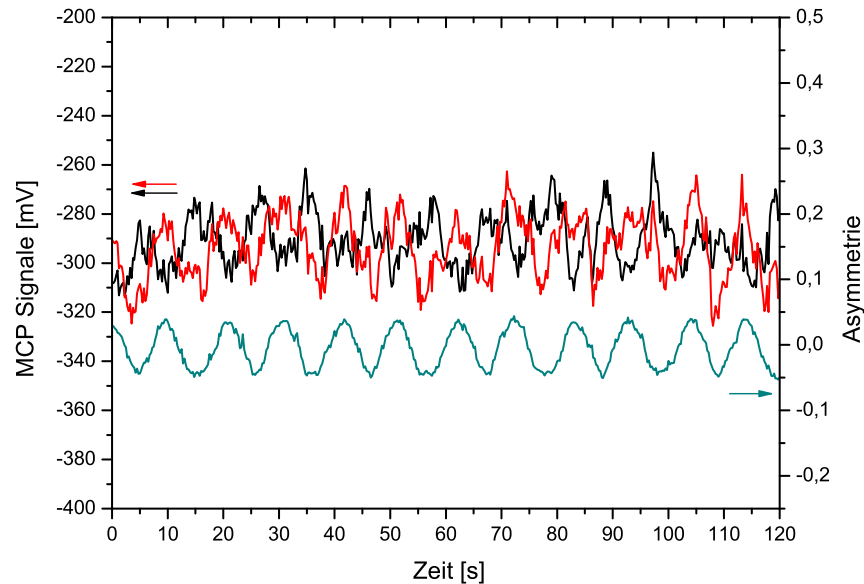


Abbildung 3.4: Messsignale des linken (schwarz) und des rechten (rot) Channelplate-Detektors des Stereo-ATI-Spektrometers, sowie die daraus errechnete Asymmetrie (grün). Gut zu erkennen ist die Gegenphasigkeit der beiden Signale. Die CE-Phase wurde mittels zweier Glaskeile dreiecksförmig moduliert. Gemessen wurde mit einer Repeller-Spannung von 30V.

Gleichung 3.5 die beobachteten Asymmetrien sehr gut und man erwartet an Hand von Simulationen [CBA04] eine minimale Asymmetrie für den Fall $\phi_0 \approx -0,32\pi$.

Für die hier durchgeführten Messungen ist die absolute Phase allerdings nebensächlich, da die eigentlichen Experimente mit einem Reaktionsmikroskop durchgeführt werden und die Kenntnis der CE-Phase im Stereo-ATI-Spektrometer aufgrund von Dispersion und unterschiedlichen optischen Weglängen nicht gleichbedeutend mit der Kenntnis der Phase des Laserpulses im Reaktionsmikroskop ist. Zur Durchführung von Langzeitmessungen ist die vorgestellte Apparatur jedoch außerordentlich nützlich, erlaubt sie es doch auch nach einer Neujustage des Lasersystems die Messungen fortsetzen zu können, wodurch Messungen über Zeiträume von Tagen möglich werden.

In Abbildung 3.4 sind beispielhaft die Signale der beiden Microchannelplate-Detektoren und die daraus errechnete Asymmetrie aufgetragen. Die (relative) CE-Phase wurde dabei mittels eines f - $2f$ -Interferometers bestimmt und mit einem Regelkreis, der durch Verschieben von Glaskeilen die Dispersion im Strahlengang ändert, dreiecksförmig moduliert.

3.4 Phasenstabilisierung des Laseroszillators

Der hier verwendete Laseroszillator liefert Laserpulse mit einer Pulsdauer von etwa $7fs$ und hat ein nahezu oktavbreites Spektrum. Diese Pulse werden in einen PPLN⁶-Kristall fokussiert. Durch Selbstphasenmodulation innerhalb des Kristalls wird das Spektrum noch zusätzlich etwas verbreitert, so daß es nun oktavbreit ist. Der PPLN-Kristall ist dabei so angeordnet, daß die Differenzfrequenz ν_{DFG} aus hoch- und niederfrequentem Teil des Spektrums gebildet wird. Diese Differenzfrequenz und der niederfrequente Teil des fundamentalen Spektrums werden auf einer Photodiode zur Interferenz gebracht und daraus die CE-Phase wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, bestimmt. Der Aufbau dieses $f-0f$ -Interferometers ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Zwischen PPLN und Photodiode ist hierbei noch ein Langpassfilter eingebaut, der das Fundamentallicht blockt und nur die langwelligen Anteile ($\lambda \geq 1300nm$) passieren läßt um ein Sättigen der Photodiode zu verhindern. Der große Vorteil dieser Methode ist es, daß zur Phasenstabilisierung nicht wie in den meisten anderen (wesentlich schmalbandigeren) Oszillatoren üblich, ein Teil des Lichtes abgelenkt und durch mikrostrukturierte Fasern (sog. *photonische Fasern*) [RWS00] das Spektrum verbreitert werden muß, sondern die komplette Ausgangsleistung zur Messung der CE-Frequenz zur Verfügung steht. Auch die sonst problematische Einkopplung in eine solche photonische Faser und ein sich daran anschließendes $f-2f$ -Interferometer entfällt im vorliegenden Fall, so daß eine bessere Langzeitstabilität erreicht werden kann.

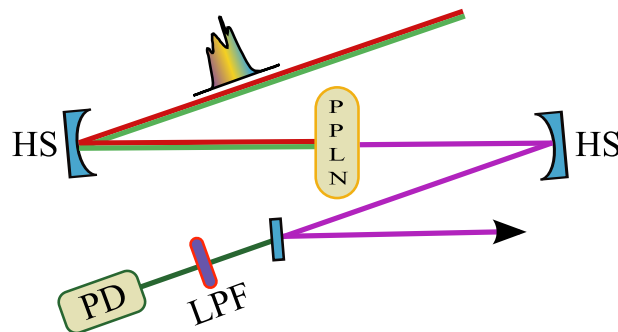


Abbildung 3.5: Skizze des zur Phasenstabilisierung des Laseroszillators verwendeten $f-0f$ -Interferometers. Das emittierte Licht des Oszillators wird mittels eines konvexen Silberspiegels (HS, $f = 60mm$) in einen PPLN-Kristall (Dicke $3mm$) fokussiert. Anschließend wird mit einem weiteren Silberspiegel die Divergenz des Strahls korrigiert, bevor der einen Langpassfilter (LPF, $1300nm$) durchdringende Anteil mit einer Photodiode detektiert wird.

Die Phasenstabilisierung des Laseroszillators erfolgt dadurch, daß die mit dem $f-0f$ -Interferometer gemessene Schwebungsfrequenz auf einen konstanten Wert (hier: ein Viertel der Repetitionsrate) geregelt wird. Dafür wird die angelegte Spannung an einen sich im Strahlengang des Pumplasers befindlichen Akusto-Optischen-Modulator (AOM) geregelt

⁶PPLN: Periodisch gepolter Lithium-Niobat

und damit die Pumpleistung variiert. Eine solche Regelung ist sehr effektiv um kurzzeitige Schwankungen schnell auszugleichen, ist jedoch ungeeignet um größeren Langzeitdrifts entgegenzuwirken. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zusätzliche Regelstrecke (PI-Regler) aufgebaut, die an Hand des an den AOM angelegten Spannungssignals Langzeitdrifts erkennt und diese durch das Verfahren von sich im Laserresonator befindlichen Glaskeilen auszugleichen vermag. Ein Vergleich der Stabilität mit und ohne die zusätzliche Regelung ist in Abbildung ?? gezeigt. Aufgetragen ist dort das an den AOM angelegte Spannungssignal gegen die Zeit. Gut zu erkennen ist dabei das langsame Wegdriften des Regelsignals ohne die zusätzliche Regelung.

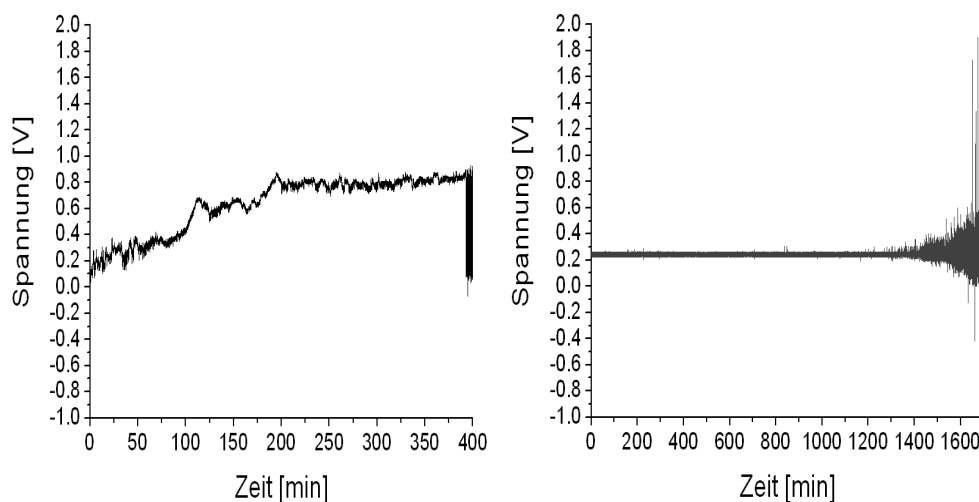


Abbildung 3.6: Langzeitstabilität des Laseroszillators. Aufgetragen ist das Spannungssignal welches an den Akusto-optischen Modulator angelegt wird über die Zeit. (a) zeigt das Ergebnis ohne die langsame Regelung, während in (b) die Regelung eingeschaltet war. Deutlich zu erkennen ist, wie die Regelung das langsame Driften des Oszillators kompensiert. Die starken Schwankungen am Ende bedeuten jeweils den Verlust der Phasenstabilität.

Durch die nachträglich hinzugefügte langsame Regelung der Dispersion im Laseroszillator konnte eine deutliche Verbesserung der Langzeitstabilität erzielt werden. Die Stabilität verbesserte sich dadurch durchschnittlich um einen Faktor drei bis fünf.

3.5 Phasenstabilisierung des Multipass-Verstärkers

Nach Stabilisierung der CE-Frequenz des Oszillators auf ein Viertel der Wiederholrate des Lasers wird die Intensität der Pulse im Multipass-Verstärker erhöht und dabei die Repetitionsrate von etwa 80MHz auf 3kHz reduziert. Das Verhältnis wurde dabei so angepasst, daß es ein ganzzahliges Vielfaches von vier ergibt, so daß am Ausgang des Verstärkers jeder Puls die gleiche CE-Phase aufweist. Hauptsächlich thermische Effekte, welche zu leichten Strahllageschwankungen und Intensitätsfluktuationen führen, sorgen

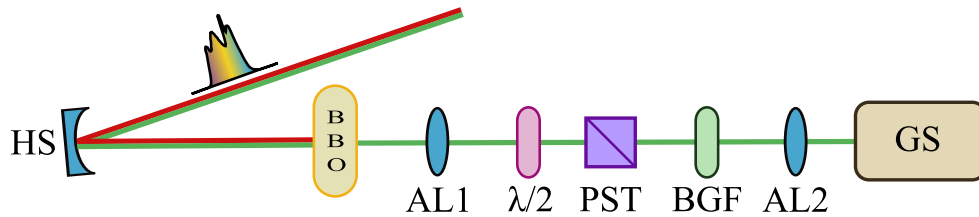


Abbildung 3.7: Schema des zur Stabilisierung der CE-Frequenz der ultrakurzen Laserpulse verwendeten f - $2f$ -Interferometers. Ein konvexer Silberspiegel (HS) fokussiert die Pulse in einen BBO-Kristall (Dicke $300\mu\text{m}$). Die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der fundamentalen und frequenzverdoppelten Komponenten werden durch eine $\lambda/2$ -Platte und einen polarisierenden Strahlteiler (PST, Glan-Thompson) auf eine gemeinsame Polarisationsachse projiziert und anschließend in ein Gitterspektrometer (Ocean Optics, Modell HR4000, Spektralbereich $460 - 580\text{nm}$, $\Delta\lambda = 0,065\text{nm}$) fokussiert. Buntglasfilter (BGF) verhindern ein Sättigen des CCD-Chips des Spektrometers indem sie nur die relevanten Wellenlängen passieren lassen.

jedoch dafür, daß die Träger-Einhüllenden-Phase durch den Verstärkungsprozeß hindurch nicht erhalten bleibt. Aus diesem Grunde wurde hinter dem Kapillar-Spiegel-Kompressor ein f - $2f$ -Interferometer aufgebaut⁷. Die langsamen Schwankungen der CE-Phase werden mit diesem Interferometer detektiert und ein PI-Regler ändert entsprechend die Dispersion im Strahlengang durch aktives Verfahren eines Paares sich hinter der Hohlfaser befindlicher Glaskeile. Der Aufbau des f - $2f$ -Interferometers ist in Abbildung 3.7 skizziert.

Das detektierte spektrale Interferenzsignal wird schließlich über eine Software automatisch in den Zeitbereich fouriertransformiert. Die CE-Phase wird dann zum Zeitpunkt des Amplitudenmaximums bestimmt. In Abbildung 3.8 ist beispielhaft eine mit dem beschriebenen f - $2f$ -Interferometer aufgenommene Interferenz sowie die daraus berechnete Fouriertransformierte gezeigt.

3.6 Charakterisierung der Phasenstabilität

Die erreichte Stabilität der Träger-Einhüllenden-Phase läßt sich anhand von zwei Merkmalen charakterisieren: Der Langzeitstabilität sowie dem Phasenrauschen. Letzteres wird im Allgemeinen durch Angabe der Standardabweichung σ_{CE} des mit einem f - $2f$ -Interferometer detektierten Schwebungssignals angegeben. Dabei gilt jedoch zu beachten, daß das echte Phasenrauschen mit dem hier vorgestellten Aufbau nicht ermittelt werden kann, da das f - $2f$ -Interferometer bereits zur Stabilisierung der CE-Phase verwendet wird und daher nicht gleichzeitig unabhängig die Phase messen kann. Eine solche *in-loop*-Messung ergibt notwen-

⁷Die Erhaltung der CE-Phase während der spektralen Verbreiterung wurde in [Gim06] untersucht und kann in guter Näherung als gegeben hingenommen werden. Aus diesem Grunde wird hier auf eine zusätzliche Messung der CE-Frequenz hinter der Verstärkungseinheit verzichtet und die Messung stattdessen hinter dem Kapillar-Spiegel-Kompressor durchgeführt.

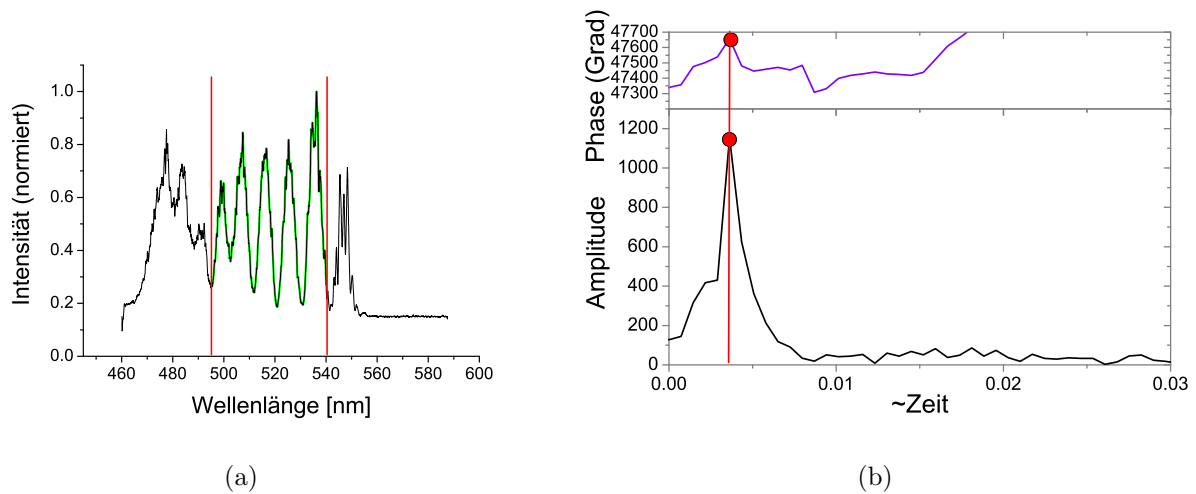


Abbildung 3.8: Beispiel einer (a) gemessenen spektralen f - $2f$ -Interferenz sowie die daraus fouriertransformierte Zeitfunktion (b). Die grün unterlegte Kurve zwischen den beiden Markern bezeichnet den Bereich, der zur Berechnung der Fouriertransformierten herangezogen wurde. Die aktuelle Phase wird dann im rechten Bild am Ort des Amplitudenmaximums abgelesen.

digerweise immer ein kleineres Phasenrauschen als eine unabhängige *out-of-loop*-Messung mit beispielsweise einem zweiten f - $2f$ -Interferometer oder dem bereits vorgestellten *Stereo-ATI*-Spektrometer ergeben würde. Anhand einer solchen Messung können Aussagen über die Stabilität des Regelkreises abgeleitet werden, jedoch keine direkten Informationen zur Phasenstabilität. Die mittels einer *in-loop*-Messung ermittelte Standardabweichung beträgt hier in der Regel $\sigma_{CE} \leq 100\text{mrad}$ und ist damit vergleichbar oder besser als ähnliche Lasersysteme in anderen Arbeitsgruppen (siehe z.B. [Ver06, Rau07]).

Die Langzeitstabilität ist im Moment hauptsächlich beschränkt durch kleinere Strahllageschwankungen welche Auswirkungen auf das f - $2f$ -Signal haben. Aktuell sind Messungen auf eine Dauer von etwa einem Tag beschränkt⁸, jedoch befindet sich aktuell eine aktive Überwachung und Regelung dieser Strahllageschwankungen bestehend aus ortsauflösenden (4-Quadranten)-Photodioden und motorisierten Spiegelhalterungen im Aufbau, welche es ermöglichen sollte, die Langzeitstabilität noch weiter zu verbessern.

Eine kürzlich angebrachte, verbesserte Klimaregelung, welche die Labortemperatur auf etwa $0,2^\circ\text{C}$ konstant hält, erbrachte eine weitere Verbesserung der Langzeitstabilität des Laseroszillators und damit auch der Phasenstabilisierung.

⁸Im Vergleich zur Vorgängerarbeit [Gim06] bedeutet dies bereits eine Verbesserung um etwa eine Größenordnung.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau: Reaktionsmikroskop

Zur Detektion der geladenen Fragmente, die bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Molekülen entstehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein *Reaktionsmikroskop* [UMD⁺03, US03] verwendet. Dieses Kapitel beschreibt zunächst den Aufbau des Reaktionsmikroskops sowie die Besonderheiten, die bei Experimenten mit Lasern auftreten. Anschließend wird die Rekonstruktion der Impulse aller geladener Teilchen sowie das Auflösungsvermögen und die Impulsakzeptanz diskutiert bevor abschließend auf die Datenaufnahme und -verarbeitung eingegangen wird.

Ein Reaktionsmikroskop besteht aus einem Ionen-, sowie einem Elektronenspektrometer. Die (phasenstabilen) Laserpulse werden in einer Ultrahochvakuumkammer (Hintergrund $\approx 10^{-11} \text{ mbar}$) mittels eines sphärischen Goldspiegels auf einen ultrakalten Überschall-Gasjet ($T \approx 1 \text{ K}$) fokussiert. Dieser hat eine sehr kleine Dichte von etwa $10^8 - 10^9$ Teilchen pro cm^3 , so daß sichergestellt wird, daß sich bei jedem Laserpuls im Mittel *ein* Teilchen im Laserfokus befindet. Die entstehenden geladenen Fragmente (Ionen und Elektronen) werden durch schwache elektrische ($\approx 2 \text{ V/cm}$) und magnetische ($\approx 1 \text{ mT}$) Felder auf ortsauflösende Detektoren gelenkt. Durch Bestimmung des Auftreffortes sowie der Flugzeit lassen sich die vollständigen dreidimensionalen Impulse der Ionen und Elektronen rekonstruieren.

4.1 Besonderheiten bei Experimenten mit phasenstabilen Lasern

Ursprünglich wurden Reaktionsmikroskope entwickelt um Stöße von Atomen oder Molekülen mit Ionen zu untersuchen. Bei solchen Experimenten, wie sie an Beschleunigeranlagen oder in Speicherringen durchgeführt werden, stellt die schlechte räumliche Lokalisierung der beiden aufeinander treffenden Strahlen und die dadurch entstehende Ungenauigkeit des Reaktionsortes die größte Fehlerquelle bei der Rekonstruktion der Impulse dar. Um dies zu verbessern wurde eine geschickte Anordnung von Beschleunigungs- und

(feldfreier) Driftstrecke entwickelt, welche eine sogenannte *Zeitfokussierung* bewirkt. Man kann zeigen, daß für die Bedingung $s = 2a$, worin s die Länge der Drift- und a die Länge der Beschleunigungsstrecke bedeuten, die Flugzeit unabhängig vom Anfangsort wird.

Die guten Fokussiereigenschaften von Laserstrahlung machen eine solche Zeitfokussierung unnötig. Der Durchmesser des Fokus beträgt in den hier durchgeführten Experimenten $d \leq 7\mu\text{m}$, was eine ausgezeichnete räumliche Lokalisierung des Reaktionspunktes erlaubt. Daher kann auf eine Driftstrecke verzichtet werden und über die gesamte Strecke vom Reaktionsort bis zum Detektor ein homogenes Extraktionsfeld angelegt werden, wodurch bei gleicher Impulsauflösung die Akzeptanz verbessert wird und auch höherenergetische Ionen nachgewiesen werden können.

Jedoch gilt es bei Experimenten mit *phasenstabilen* Laserpulsen den bereits in Abschnitt 3.2 beschriebenen Gouy-Effekt zu beachten. Das starke Fokussieren des Lasers auf einen kleinen Durchmesser bedingt auch immer eine kleine Rayleighlänge. Die CE-Phase eines ultrakurzen Laserpulses ändert sich allerdings beim Durchlaufen eines Fokus um π . Mehr noch, sie ändert sich innerhalb der Rayleighlänge um $\pi/2$. Durch die kurze Brennweite des verwendeten sphärischen Hohlspiegels ($f = 70\text{mm}$) beträgt die Rayleighlänge hier lediglich $z_R \approx 150\mu\text{m}$. Dies erfordert es, den Reaktionsbereich in Ausbreitungsrichtung des Lasers einzuschränken, da ansonsten über zu viele CEP gemittelt würde und man die zu untersuchenden Effekte nicht beobachten könnte. Dieses Einschränken des Reaktionsortes wurde mittels zweier verschiebbarer Blenden im Gasjet (siehe Abb. 4.1) realisiert, welche das Target auf einen kleinen Bereich etwas außerhalb des Laserfokus beschränken.

Eine detaillierte Beschreibung des hier verwendeten Reaktionsmikroskops kann in [dJRF⁺04] gefunden werden. In Abbildung 4.2 ist die Wirkungsweise der Jetblenden noch einmal skizziert.

4.2 Bestimmung der Impulse

Die Endimpulse und Energien, also diejenigen, die die einzelnen Fragmente nach der Reaktion tragen, lassen sich bei Kenntnis der Flugzeit und des Auftreffortes auf dem Detektor durch Lösen der Bewegungsgleichungen geladener Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern bestimmen.

Die geringe Teilchendichte des Überschall-Gasjets erlaubt es, zusammen mit einer schnellen Ausleseelektronik, die entstehenden Teilchen *koinzident* zu detektieren, d. h. eine Reaktion *vollständig* zu vermessen. Im mitbewegten Koordinatensystem des Jets beträgt der Anfangsimpuls der Moleküle

$$\mathbf{p}_A = 0. \quad (4.1)$$

Werden die nach Ionisation und ggf. Fragmentation entstandenen Teilchen alle detektiert, so ergibt sich aus der Impulserhaltung

$$\sum \mathbf{p}_r + \sum \mathbf{p}_e = -\Delta\mathbf{p}_\gamma, \quad (4.2)$$

wobei $\sum \mathbf{p}_r$ und $\sum \mathbf{p}_e$ die Summe der Impulse der gemessenen Ionen, bzw. Elektronen und $\Delta\mathbf{p}_\gamma$ der Impuls der absorbierten Photonen ist. Im Vergleich zu den Ionen- und Elek-

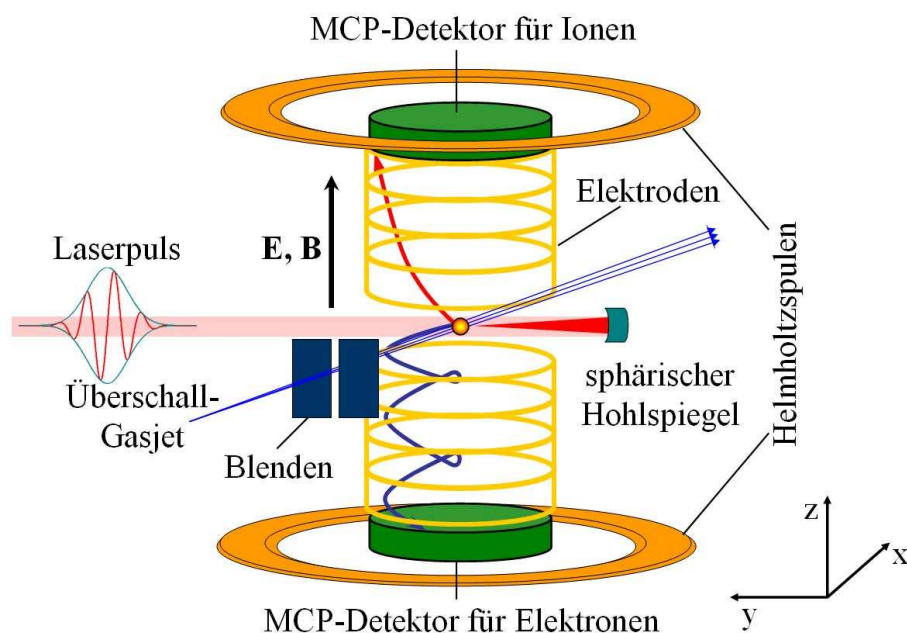


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Reaktionsmikroskops. Der Laserpuls wird auf einen Überschall-Gasjet ($T \approx 1K$) fokussiert und die erzeugten Fragmente mittels schwacher elektrischer ($\approx 2V/cm$) und magnetischer ($\approx 1mT$) Felder auf ortsauflösende Detektoren (Microchannelplate mit dahinter liegender Delay-Line-Anode, $\varnothing 127mm$ für Ionen und $\varnothing 86mm$ für Elektronen) geleitet. Die eingezeichneten Blenden dienen der Beschränkung des Reaktionsortes (Gouy-Effekt, siehe hierzu auch Abb. 4.2).

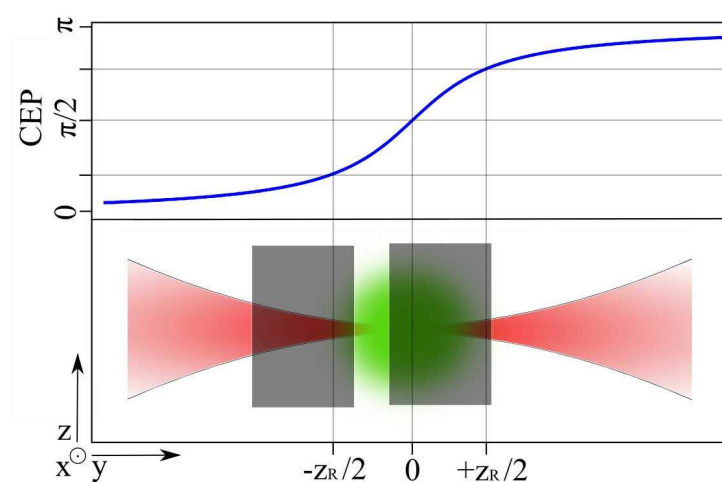


Abbildung 4.2: Einschränkung des Reaktionsortes durch Blenden zur Verringerung des Gouy-Effekts. Für die durchgeführten Messungen wurde jeweils eine der beiden Blenden soweit in den Strahlengang des Jets gefahren, bis die Ionenzählrate auf etwa ein Drittel absank. Die Messung fand also etwas außerhalb des Fokus in einem Bereich statt, in dem sich die CE-Phase nicht stark ändert.

tronenimpulsen ist der Photonenimpuls vernachlässigbar klein, so daß sich Gleichung 4.2 vereinfacht zu

$$\sum \mathbf{p}_r = - \sum \mathbf{p}_e. \quad (4.3)$$

4.2.1 Rekonstruktion der Ionenimpulse

Zur Bestimmung des Longitudinalimpulses (der Impulskomponente parallel zur Laserpolarisation und zur Spektrometerachse) genügt die Messung der Flugzeit. Das angelegte Magnetfeld hat auf diese Impulskomponente keinen Einfluß, es wirkt nur senkrecht dazu (parallel zur Detektorebene).

Nach Ablauf der zu untersuchenden Reaktion haben die Teilchen eine gewisse kinetische Energie in longitudinaler Richtung erhalten. Dies kann durch den Ionisationsprozeß selbst oder durch die anschließende Bewegung der geladenen Teilchen im elektrischen¹ Feld des Lasers geschehen sein. Nach dem Durchlaufen des Extraktionsfeldes gewinnen die Teilchen, abhängig vom Ladungszustand q und der angelegten Spannung U , nochmals eine Energie qU .

Die Flugzeit der geladenen Fragmente ergibt sich dann zu (siehe z.B. [Fis03])

$$t_{\pm}(E_{||}) = f \cdot \sqrt{m} \left[\frac{2a}{\sqrt{E_{||} + qU} \pm \sqrt{E_{||}}} + \frac{s}{\sqrt{E_{||} + qU}} \right], \quad (4.4)$$

wobei der Vorfaktor $f = 719.9 \frac{ns}{cm} \sqrt{\frac{eV}{amu}}$ zur Einheitenkonvertierung dient. Gleichung 4.4 gilt damit für t_{\pm} in ns , a und s in cm , $E_{||}$ und qU in eV , sowie m in atomaren Masseneinheiten (amu). Die Bezeichnung t_{\pm} bezeichnet dabei die beiden möglichen Richtungen in die sich ein Teilchen anfangs bewegt: In Richtung des Detektors (+) oder in die entgegengesetzte Richtung (-). Der zweite Summand in Gleichung 4.4 muß zur Bestimmung der Flugzeit der Elektronen hinzugefügt werden, da hierbei die feldfreie Driftstrecke s nicht verschwindet.

Der Longitudinalimpuls $p_{||} = \sqrt{2mE_{||}}$ kann durch Bildung der Umkehrfunktion zu obiger Gleichung bestimmt werden. Für Ionen ($s = 0$) kann dies analytisch geschehen, die Berechnung des longitudinalen Elektronenimpulses wird numerisch mittels des Newton-Verfahrens durchgeführt.

In die Rekonstruktion des *Transversalimpulses* geht neben der Flugzeit noch der Ort ein, an dem das Teilchen auf den Detektor trifft. Im Gegensatz zur Bestimmung der longitudinalen Impulskomponente muß hierbei jedoch noch der Einfluß des Magnetfeldes berücksichtigt werden, der die geladenen Teilchen auf Zyklotron-Bahnen zwingt. Aufgrund der viel größeren Masse kann dieser Einfluß auf Ionen in guter Näherung vernachlässigt werden und spielt daher nur bei der Rekonstruktion der transversalen Elektronenimpulse eine Rolle.

¹Bei den hier verwendeten Intensitäten genügt die Betrachtung der elektrischen Komponente des EM-Feldes. Erst bei Intensitäten von über $10^{18} W/cm^2$ beginnt das Magnetfeld merkliche Auswirkungen auf die Bewegung der Teilchen zu haben.

Wählt man den Schwerpunkt der Ortsverteilung für einen bestimmten Ladungszustand auf dem Detektor als Ursprung eines Koordinatensystems, so berechnet sich der Transversalimpuls p_{\perp} eines Teilches, welches im Abstand R vom Koordinatenursprung auftritt zu [Erg06]

$$p_{\perp} = g \cdot \frac{R \cdot m}{t}, \quad (4.5)$$

mit dem Vorfaktor $g = 833.3 \frac{ns}{mm \cdot amu}$, sowie des Ortes R in mm , der Masse m in amu und der Flugzeit t in ns . Der Transversalimpuls wird dann projiziert auf die Achse des Gasjets (p_x), sowie die Ausbreitungsrichtung des Lasers (p_y).

4.2.2 Rekonstruktion der Elektronenimpulse

Die Rekonstruktion der Impulse der Elektronen gestaltet sich schwieriger, da das Magnetfeld die Elektronen auf kompliziertere Trajektorien zwingt. Gleichung 4.4 kann, wie schon beschrieben, nicht mehr analytisch gelöst werden, sondern der Longitudinalimpuls wird numerisch mit Hilfe des Newton-Verfahrens berechnet.

Im Magnetfeld bewegen sich die Elektronen auf Zyklotron-Bahnen, wobei die Zyklotronfrequenz ω_Z in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld B gegeben ist durch (siehe z.B. [Dür06])

$$\omega_Z = \frac{qB}{m_e}. \quad (4.6)$$

Der Radius r_Z dieser Zyklotronbewegung hängt vom Transversalimpuls ab und beträgt

$$r_Z = \frac{p_{\perp}}{eB}. \quad (4.7)$$

Vom Reaktionsort bis zum Auftreffen auf dem Detektor hat das Elektron $\omega_Z \cdot t / (2\pi)$ volle Zyklotronperioden im Magnetfeld vollführt. In Abbildung 4.3 ist der Auftreffort (Radius) auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen. Diese charakteristische Struktur kommt daher, daß Elektronen nach einer ganzzahligen Zyklotronperiode wieder zum Ursprungsort (in der Projektion auf die Detektorebene) zurückkehren. Erreicht ein Elektron gerade zu diesem Zeitpunkt den Detektor, so kann sein Transversalimpuls nicht aufgelöst werden, da sich der Radius r_Z dann nicht bestimmen läßt. Das Elektronenspektrometer hat an diesen Stellen keine Auflösung in transversaler Richtung. Das in Abbildung 4.3 gezeigte Spektrum kann jedoch zur genauen Bestimmung des Magnetfeldes herangezogen werden, da die Zyklotronfrequenz ω_Z gemäß Gleichung 4.6 nur von der magnetischen Feldstärke abhängt.

4.3 Impulsakzeptanz und Auflösungsvermögen

Die Akzeptanz des Spektrometers gibt den maximalen Impuls an, den ein Teilchen haben kann, um noch auf den Detektor abgebildet zu werden. Ionen, die sich nach der Reaktion in Richtung des Detektors bewegen, können unbegrenzt detektiert werden. Bewegen sie sich

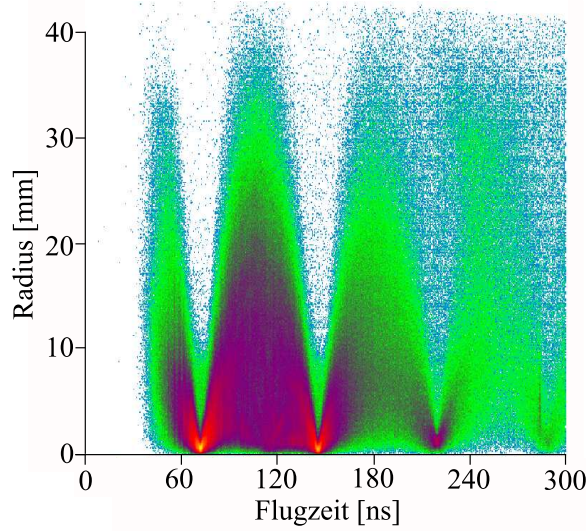


Abbildung 4.3: Auftreffort (Entfernung vom Mittelpunkt) der Elektronen auf dem MCP-Detektor in Abhängigkeit von der Flugzeit (logarithmische Darstellung).

jedoch zunächst in die entgegengesetzte Richtung, so ist der maximale Longitudinalimpuls p_{\parallel}^{\max} in Abhängigkeit von der angelegten Extraktionsspannung U und der Ionenmasse m gegeben durch

$$p_{\parallel}^{\max} \leq \sqrt{2mqU}. \quad (4.8)$$

In transversaler Richtung ist der Maximalimpuls zusätzlich abhängig vom Durchmesser des Detektors sowie der Beschleunigungsstrecke a und ergibt sich zu

$$p_{\perp}^{\max} \leq r_{\max} \frac{\sqrt{2mqU}}{2a}. \quad (4.9)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an molekularem Wasserstoff wurde ein Extraktionsfeld von $2V/cm$ angelegt. Die Spektrometerakzeptanz für Protonen beträgt daher in longitudinaler Richtung $p_{\parallel}^{\max} \leq 92.3a.u.$ und in transversaler Richtung $p_{\perp}^{\max} \leq 9.3a.u.$. In Abbildung 4.4 ist die gemessene Spektrometerakzeptanz dargestellt. Aufgetragen ist die Energie der bei Fragmentation von H_2 entstehenden Protonen gegen den Winkel zwischen der Polarisationsrichtung des Lasers und dem Impulsvektor der Protonen. Für kleine Emissionswinkel ist die Akzeptanz für alle Energien beliebig hoch, während Protonen, die in einem Winkel von 90° zur Polarisationsachse emittiert werden nur bis zu einer Energie von etwa $0.6eV$ nachgewiesen werden können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Phaseneffekte treten allesamt bei der Dissoziation des H_2 -Moleküls auf, also im Kanal $H_2 \rightarrow H^0 + p$. Da jeweils nur eines der beiden Fragmente eine Ladung trägt, kommt es nicht zur Coulomb-Explosion des Moleküls und die Fragmente erhalten keine hohen Energien, so daß die hier verwendete Absaugspannung von $2V/cm$ zum Nachweis ausreicht. Für Experimente zur Fragmentation von größeren Molekülen wie

beispielsweise Methan [Wie07] oder Kohlendioxid, Wasser und Methanol [Sch09] bei denen unter anderem auch die verschiedenen Coulomb-Explosions-Kanäle untersucht wurden, kann das Extraktionsfeld auf bis zu $40V/cm$ erhöht werden, was eine vollständige Detektion aller geladenen Fragmente erlaubt.

Unter einer hohen Absaugspannung leidet allerdings die Impulsauflösung. Diese ist hauptsächlich begrenzt durch die endliche Messgenauigkeit der Flugzeit, bedingt durch die Kanalbreite der verwendeten *Time-Digital-Converter* (TDC) von $\Delta t = 0.5ns$, sowie der Ortsauflösung der MCP- Detektoren ($\Delta l \approx 100\mu m$). Eine Erhöhung der Extraktionsspannung bei gegebener Spektrometergeometrie führt zu einer Verringerung der Flugzeit und damit zu einem größeren relativen Fehler Δp bei der Rekonstruktion der Impulse.

Für die hier durchgeführten Messungen beträgt die Impulsauflösung in longitudinaler Richtung $\Delta p_{\parallel} < 0.01a.u.$. Für die Auflösung des Transversalimpulses muß zwischen der Ausbreitungsrichtung des Jets und der dazu senkrechten Richtung unterschieden werden. In Ausbreitungsrichtung treffen die Teilchen mit Impuls 0 aufgrund ihrer Geschwindigkeit nicht mittig auf den Detektor, sondern etwas verschoben, was den effektiven Durchmesser des Detektors etwas verringert. Daher beträgt die Impulsauflösung in Jetrichtung etwa $\Delta p_{\perp x} = 0.1a.u.$ und senkrecht dazu $\Delta p_{\perp y} = 0.05a.u.$.

Einen weiteren Einfluß auf die erreichbare Spektrometerauflösung hat die Temperatur (die Impulsverteilung) des Überschall-Gasjets, welche parallel zur Ausbreitungsrichtung durch zwei Skimmer stark reduziert und damit vernachlässigbar klein wird, aber in Jetrichtung die mögliche Auflösung deutlich verringert. Dies kann prinzipiell durch einen mittels eines auf die Repetitionsrate des Lasers stabilisierten Chopper-Rades (siehe hierzu [Ach08]) deutlich verbessert werden, allerdings zu Lasten der Targetdichte, was zu einer Verringerung der Ionenzählrate führt und daher deutlich längere Messzeiten bedingt. In Anbetracht der hohen Anforderungen, welche die Stabilisierung der CE-Phase über lange Zeiträume stellt (siehe Abschnitt 3.6), sowie einer unzureichenden Synchronisierung zwischen Wiederholrate des Lasers und Umdrehungsfrequenz des Choppers, wurde für die hier gezeigten Messungen auf das gepulste Target verzichtet.

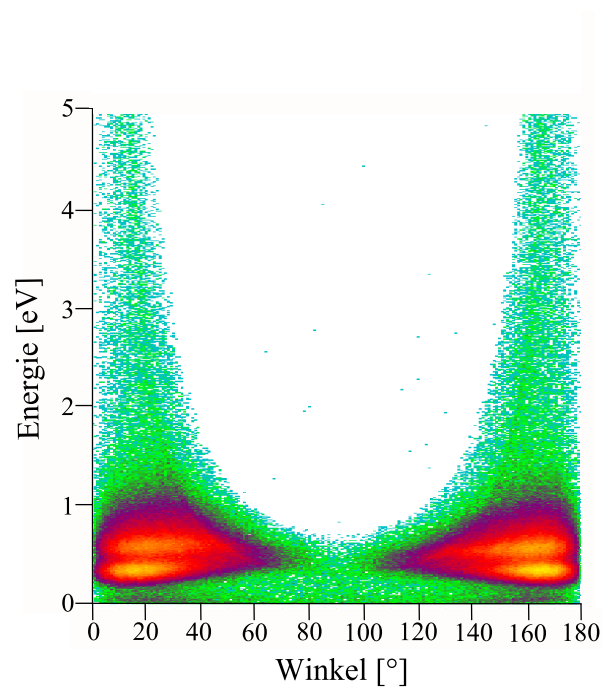


Abbildung 4.4: Spektrometerakzeptanz für die durch Fragmentation von H_2 entstehenden Protonen bei einer Absaugspannung von $2V/cm$, integriert über den Azimutalwinkel (logarithmische Darstellung). Die Polarisationsrichtung des Lasers ist hierbei parallel zur Spektrometerachse und zur longitudinalen Impulskomponente. Die Laserintensität beträgt etwa $0.44PW/cm^2$.

Kapitel 5

Elektronenlokalisierung im dissoziierenden H_2

Wie bereits in Abschnitt 1.5 beschrieben, ist es vor kurzem erstmals gelungen, die Emissionsrichtung der geladenen Fragmente in der Dissoziation von D_2 durch die Träger-Einhüllenden-Phase ultrakurzer Laserpulse direkt zu steuern. In Abbildung 5.1(a) ist nochmals das von Kling et al. vorgeschlagene Rekollisions-Szenario dargestellt. Hierbei wird zunächst in einem ersten Schritt das neutrale D_2 ionisiert und durch die kohärente Anregung mehrerer Vibrationsniveaus im D_2^+ -Molekülpotential ein Vibrationswellenpaket erzeugt, welches sich im $1s\sigma_g$ -Potential bewegt. Im Falle von linear polarisiertem Licht kann nach einer halben Laserperiode das emittierte Elektron vom Laserfeld wieder zum Ion zurückgetrieben werden und mit diesem inelastisch streuen, was zu einer Projektion des Vibrationswellenpaketes auf die $2p\sigma_u$ -Kurve führt. Wenn das Wellenpaket diese repulsive Kurve hinunter läuft und in den Bereich kommt, in dem der energetische Abstand zwischen der $1s\sigma_g$ - und der $2p\sigma_u$ -Kurve gerade der Photonenenergie entspricht, so kann der noch vorhandene Ausläufer des Laserpulses diese beiden Zustände effektiv koppeln, was zu einem Populationstransfer zwischen den beiden Zuständen führt. Durch die in Gleichung 1.28 eingeführten lokalisierten Zustände $|\sigma_{\pm}\rangle$ läßt sich dann die beobachtbare Richtungsasymmetrie erklären. Mit fortschreitender Dissoziation wird schließlich die Barriere zwischen den beiden Deuteronen zu groß, so daß das Elektron nicht mehr hindurchtunneln kann und letztendlich an einem der beiden Kerne verbleibt.

5.1 Offene Fragen

Während dieses Experiment sicherlich einen wichtigen Schritt in Richtung des Verständnisses und der Kontrolle von chemischen Reaktionen in komplexeren Molekülen darstellt, bleiben doch einige wesentliche Fragen offen.

- Welchen Einfluß hat der erste Ionisationsschritt ($H_2 \rightarrow H_2^+$) auf die beobachtete Asymmetrie [TL07], zeigt das emittierte Elektron also ebenfalls eine Abhängigkeit

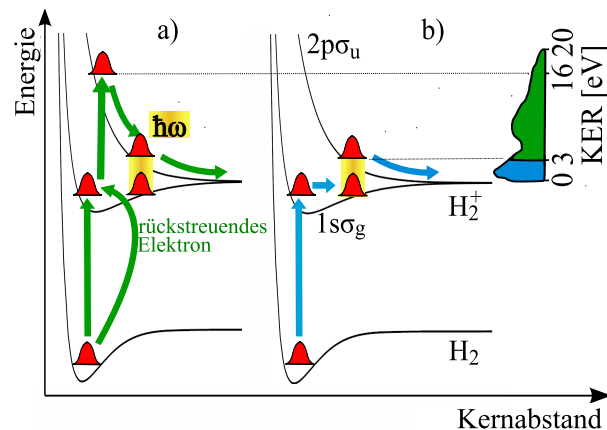


Abbildung 5.1: Einfache Modelle, die die Dissoziation von H_2 , bzw. D_2 verdeutlichen. In (a) ist der von Kling et al. [KSV⁺06] vorgeschlagene Mechanismus dargestellt und in (b) der für die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse verantwortliche Prozeß. Der gelb hinterlegte Bereich symbolisiert den Energieabstand der beiden ionischen Potentialkurven, bei dem der Laser die beiden Zustände effektiv koppeln kann (aus [KFF⁺09]).

von der CE-Phase und, falls ja, ist diese korreliert mit der Asymmetrie der Protonen?

- Wieso wurde (praktisch) keine Asymmetrie im niederenergetischen Teil des Deuteronspektrums beobachtet, wie einige theoretische Rechnungen es erwarten ließen?
- Ist der Rekollisionsmechanismus unbedingt nötig?
- Wie hängt die Elektronenlokalisierung von der Ausrichtung des Moleküls im Laserfeld ab?
- Welche Rolle spielt die Korrelation der beiden Elektronen untereinander [GI07]?

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen Antworten auf zumindest einige dieser für das Verständnis der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse wichtigen Fragen liefern.

5.2 Messergebnisse

Um auf die in Abschnitt 5.1 gestellten offenen Fragen zum physikalischen Vorgang der molekularen Dissoziation in ultrakurzen Laserpulsen Antworten zu finden, wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Messungen durchgeführt. Dabei wurden die Laserpulse (6fs, 760nm) des in Abschnitt 2.2 beschriebenen Lasersystems auf ein dünnes (10^8 Teilchen pro ccm) H_2 -Gastarget in einer UHV¹-Kammer ($2 \cdot 10^{-11}$ mbar) fokussiert und die

¹UHV = Ultrahochvakuum

entstehenden Ionen und Elektronen mittels eines Reaktionsmikroskops (Kapitel 4) nachgewiesen. In Ausbreitungsrichtung des Lasers wurde das Reaktionsvolumen mittels eines verschiebbaren Schlitzes begrenzt, um den Gouy-Effekt welcher zu einem Auswaschen der zu beobachteten Phaseneffekte führt, zu minimieren.

Im Gegensatz zu bisher durchgeführten Messungen dieser Art, bei denen die Detektierung der Fragmente allesamt mit der *velocity-map-imaging* (VMI)-Technik [EP97] realisiert wurde, hat das hier benutzte Reaktionsmikroskop den Vorteil, daß Teilchen *koinzident* gemessen werden können, d.h. verschiedene Fragmente können *einer* Reaktion zugeordnet werden, was die Unterscheidung unterschiedlicher Reaktionskanäle (z.B. Dissoziation und Coulomb-Explosion) erlaubt. Des weiteren konnten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Reaktionsmikroskop-Technik erstmals Elektronen, die bei der Fragmentation in phasenstabilen Laserpulsen emittiert werden, gemessen und analysiert werden.

Gemessen wurde bei einer Spitzenintensität von etwa $0.44 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$, so daß die Coulomb-Explosion gegenüber der Dissoziation unterdrückt ist. Ein Ionen-Flugzeitspektrum ist in Abbildung 5.2(a) gezeigt. Zu erkennen ist der dominierende H_2^+ -Peak bei einer Flugzeit von etwa 8175ns . Die vier Maxima bei kleineren Flugzeiten entsprechen denen der Dissoziation (1750ns und 2100ns) und der Coulomb-Explosion (1500ns und 7400ns), wobei beide Kanäle jeweils zwei Peaks erzeugen, je nach dem ob ein geladenes Teilchen zunächst in Richtung des Ionendetektors oder in die entgegengesetzte Richtung emittiert wird.

In Abbildung 5.2(b) ist die kinetische Energie der detektierten Protonen aufgetragen. Der niederenergetische Anteil dieses Spektrums zwischen 0 und 2eV entsteht dabei durch die in der Dissoziation erzeugten Protonen, während die höherenergetischen Protonen im Bereich von 3 bis 6eV durch Coulomb-Explosion des H_2 entstanden sind. In der Struktur der abfallenden Flanke der Protonen aus Dissoziation lassen sich andeutungsweise außerdem die 1ω - und 3ω - Beiträge erkennen, deren relative Wichtung stark intensitäts- und pulslängenabhängig ist (vergleiche mit [Erg06]).

5.2.1 Protonenspektren

Für die Analyse der Ionendaten wurden zunächst mittels geeigneter Bedingungen nur solche Ereignisse betrachtet, welche aus der Dissoziation des H_2 -Moleküls stammen. Um die oben-unten-Asymmetrie zu berechnen, kann die Anzahl der Ereignisse bei denen das Proton zunächst in Richtung des Detektors emittiert wurde, sowie die Anzahl der Ereignisse mit Protonenemission in entgegengesetzter Richtung, betrachtet werden. Die Abbildungen 5.3(a) und (b) zeigen die Ergebnisse der hier durchgeführten Messungen als Darstellung der Anzahl der Ereignisse in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Protonen und der CE-Phase des Lasers. Abbildung (a) stellt dabei Ereignisse da, bei denen das Proton in Richtung des Ionendetektors emittiert wurde, während (b) den entgegengesetzten Fall zeigt. In (c) ist der nach Gleichung 1.29 berechnete Asymmetrieparameter dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kling et al. [KSV⁺06] sind stark ausgeprägte Asymmetrien im niederenergetischen Bereich des Protonenspektrums zu sehen, wobei hier, anders als in [KSV⁺06] (siehe Abb. 1.9), die Streifen deutlich geneigt sind, also die Asymmetrie vom KER abhängt.

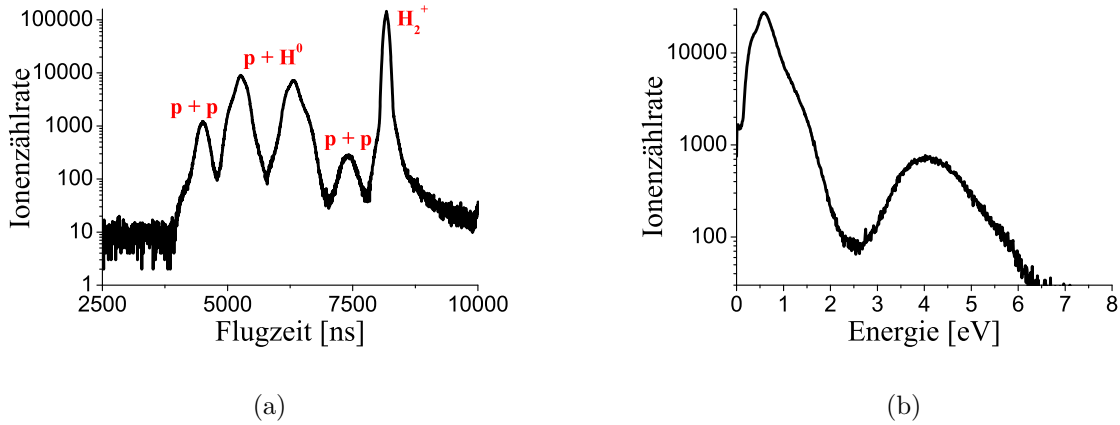


Abbildung 5.2: (a) Gemessenes Flugzeitspektrum der bei der Fragmentation von H_2 entstehenden geladenen Fragmente. (b) Energiespektrum der Protonen. Der niederenergetische Teil zwischen $0 - 2\text{eV}$ stammt aus der Dissoziation $H_2 \rightarrow p + H^0$, während die Ereignisse zwischen $3 - 6\text{eV}$ aus dem Coulomb-Explosions-Kanal $H_2 \rightarrow p + p$ stammen. In der abfallenden Flanke der Dissoziation sind die 1ω - und 3ω -Beiträge zu erkennen (vergleiche mit [Erg06]). Die Laserintensität betrug jeweils etwa $0.44 \cdot 10^{15}\text{W}/\text{cm}^2$.

5.2.2 Abhängigkeit von der Molekülorientierung

Die Verwendung eines Reaktionsmikroskops und die damit verbundene *vollständige* Rekonstruierbarkeit der vektoriellen Impulse aller geladener Teilchen ermöglicht es außerdem, den Winkel α zwischen der Molekülachse und der Laserpolarisation zu berechnen und dadurch festzustellen, wie das Molekül zum Zeitpunkt der Reaktion im Laserfeld ausgerichtet war. In Abbildung 5.4 sind die Anzahl der gemessenen Ereignisse als Funktion der CEP und der kinetischen Energie der Protonen für drei verschiedene Winkel α dargestellt. Die linke Spalte stellt dabei Ereignisse da, bei denen das Proton in Richtung des Ionendetektors emittiert wurde, während die rechte Spalte den entgegengesetzten Prozeß zeigt. Dabei wurde aus Symmetriegründen über den Azimutalwinkel integriert.

Deutlich zu erkennen ist zunächst eine starke Abhängigkeit von der kinetischen Energie, wie sie in [KSV⁺06] nicht beobachtet werden konnte, sowie ein Verschieben der Strukturen für verschiedene Molekülausrichtungen. Anhand dieser Daten läßt sich ebenfalls der Asymmetrieparameter A in Abhängigkeit von Energie und Phase berechnen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 für unterschiedliche Winkel α dargestellt. Auch hierbei läßt sich eine bislang experimentell nicht beobachtete Verschiebung der Richtungsasymmetrie der Protonenemission für verschiedene Molekülorientierungen beobachten.

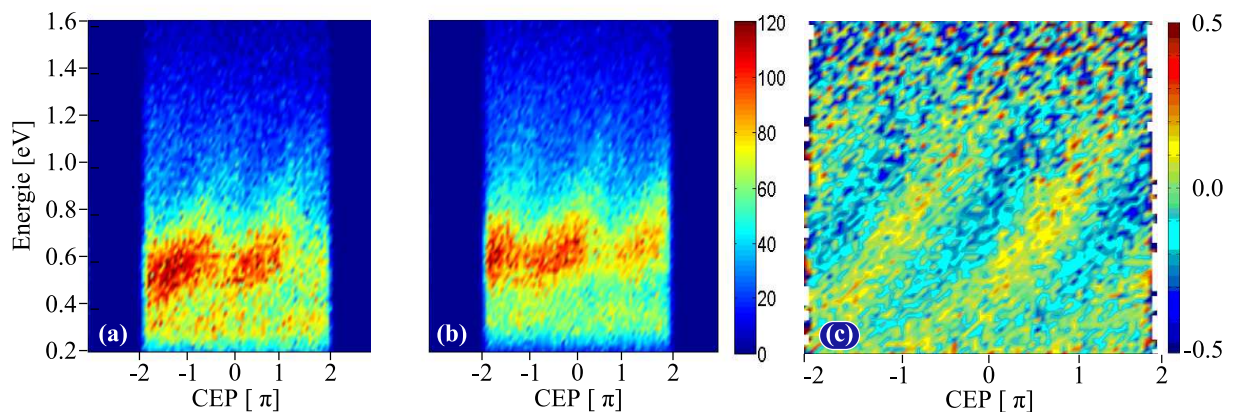


Abbildung 5.3: Anzahl der gemessenen Ereignisse in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Protonen und der Träger-Einhüllenden-Phase des Lasers. Gezeigt sind Protonen, die (a) in Richtung des Detektors und (b) in die entgegengesetzte Richtung emittiert wurden. In (c) ist die nach Gleichung 1.29 berechnete Richtungsasymmetrie abgebildet.

5.2.3 Elektronenspektren

Neben den soeben vorgestellten Ergebnissen der Protonenmessung konnten im Rahmen dieser Arbeit auch erstmals koinzidente Elektronen differentiell gemessen werden, was eine große Hilfe bei der Interpretation der zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse bedeutet.

Die hier betrachteten Elektronen wurden jeweils zusammen mit einem aus der Dissoziation stammenden Proton gemessen und stammen demnach aus dem ersten Ionisationsschritt $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$. Der Effekt der Asymmetrie im Falle der Elektronen ist jedoch sehr klein, so daß eine zweidimensionale Darstellung der gemessenen Elektronen als Funktion der Energie und der CE-Phase nicht aussagekräftig ist, da die Messfehler in der selben Größenordnung sind wie die Asymmetrie selbst. Stattdessen wurde über verschiedene Energiebereiche integriert, wobei jedoch, im Gegensatz zu den Protonen, keine Abhängigkeit der Asymmetrie von der kinetischen Energie festgestellt wurde. Abbildung 5.6 zeigt die Elektronenasymmetrie, wobei über einen Energiebereich von 0 – 20eV integriert wurde.

Es wurde außerdem untersucht, ob sich die Asymmetrie der Protonen (Abb. 5.5) ändert, wenn nur solche Ereignisse betrachtet werden, bei denen das dazugehörige Elektron eine bestimmte Energie besitzt, oder in eine bestimmte Richtung emittiert wurde. Dabei konnte kein Zusammenhang zwischen der Asymmetrie der Elektronen und den Protonen festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß der erste Ionisationsschritt in keinem ursächlichen Zusammenhang mit der schließlich beobachteten asymmetrischen Dissoziation steht.

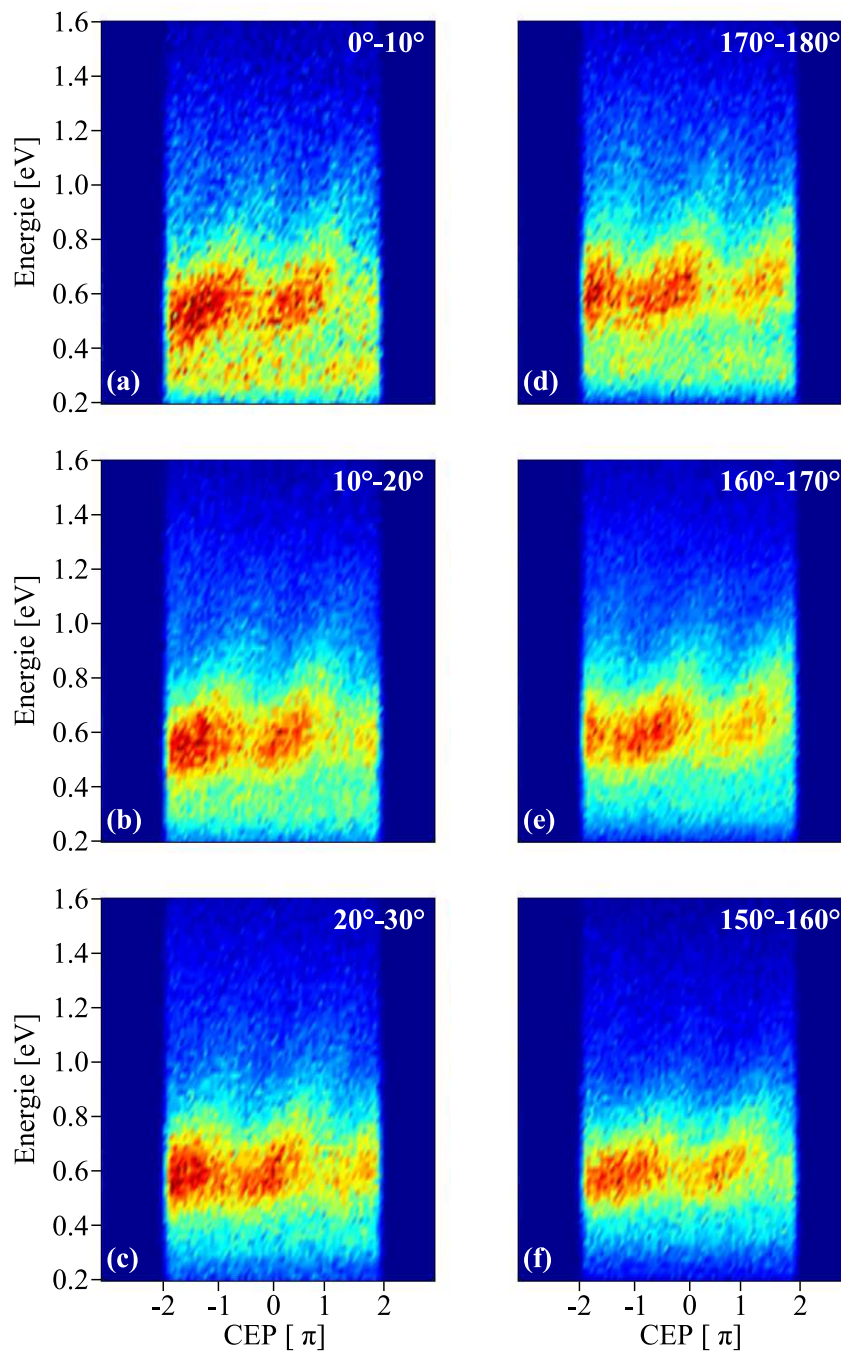


Abbildung 5.4: Anzahl der gemessenen Ereignisse in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Protonen und der Träger-Einhüllenden-Phase des Lasers, jeweils für unterschiedliche Winkel zur Polarisationsachse. Die linke Spalte beinhaltet dabei solche Ereignisse, bei denen das Proton in Richtung des Ionendetektors emittiert wurde und die rechte Spalte solche, bei denen es zunächst in Richtung des gegenüberliegenden Elektronendetektors startete. (a) $0^\circ - 10^\circ$, (b) $10^\circ - 20^\circ$, (c) $20^\circ - 30^\circ$, (d) $170^\circ - 180^\circ$, (e) $160^\circ - 170^\circ$ und (f) $150^\circ - 160^\circ$. Es wurde hierbei jeweils über den Azimutalwinkel integriert.

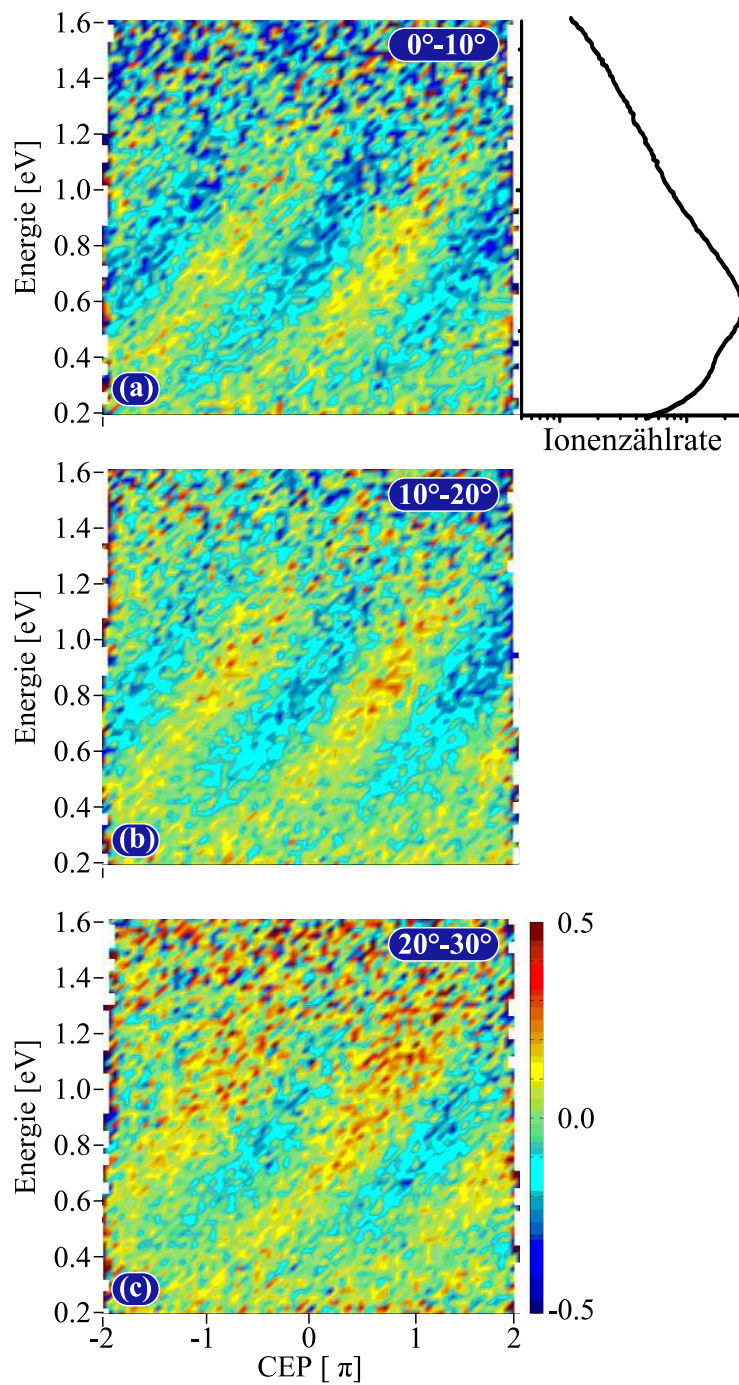


Abbildung 5.5: Gemäß Gleichung 1.29 berechneter Asymmetrieparameter in Abhängigkeit von der CE-Phase des Lasers und der kinetischen Energie der Protonen für unterschiedliche Winkel zur Polarisationsachse. (a) $0^\circ - 10^\circ$, (b) $10^\circ - 20^\circ$ und (c) $20^\circ - 30^\circ$. Eine deutliche Verschiebung der Asymmetriestreifen für verschiedene Ausrichtungswinkel des H_2 -Moleküls ist erkennbar. Siehe auch die Projektionen in Abb. 5.14.

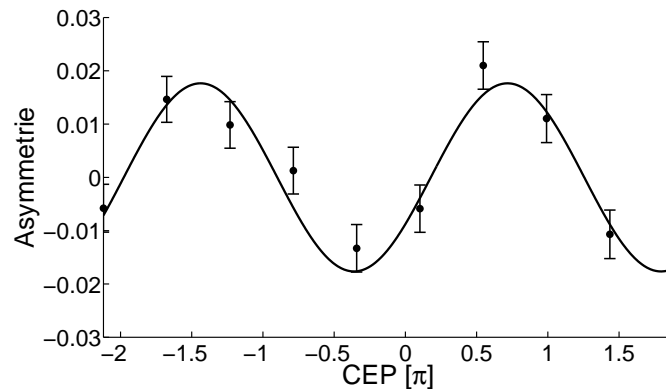


Abbildung 5.6: Elektronen, die in Koinzidenz mit Protonen gemessen wurden. Die Asymmetrie wurde hierbei über einen Bereich von $0 - 20eV$ integriert.

5.3 Theoretische Vorhersagen

Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, sagen theoretische Arbeiten eine starke Abhängigkeit der beobachtbaren Asymmetrie für niederenergetische Fragmente im Bereich zwischen $0 - 3eV$ vorher. Roudnev und Esry haben in [RE07] (siehe auch [REB104] und [HE09]) das Verhalten von H_2^+ -Ionen² in intensiven Laserfeldern besonders im Hinblick auf mögliche CEP-Effekte durch numerisches Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung (TDSE) untersucht. Obwohl sich diese Rechnungen offensichtlich nicht direkt auf die hier durchgeführten Messungen übertragen lassen, zeigen die Simulationsergebnisse in [RE07] und [HE09] einige Übereinstimmungen mit den gewonnenen experimentellen Daten, so daß diese Rechnungen und Ergebnisse hier kurz dargestellt werden sollen.

Der größte Unterschied zwischen den TDSE-Rechnungen und den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist zweifelsohne der Anfangszustand der zu untersuchenden Moleküle. Während in den Rechnungen mit dem H_2^+ -Molekülion begonnen wird, werden die Experimente an neutralem H_2 durchgeführt. In den Simulationen wird dann von einer *inkohärenten* Überlagerung von Vibrationszuständen im $1s\sigma_g$ -Molekülpotential ausgegangen, wie sie vorliegen würde, wenn das Ion zunächst in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß erzeugt würde. Die Inkohärenz dieser Zustände kommt daher, daß die Wechselwirkung mit den ultrakurzen Laserpulsen nicht direkt im Anschluß an die Ionisation erfolgt, sondern das Ion zunächst in den Wechselwirkungsbereich geleitet wird. Der Reaktionszeitpunkt ist dadurch nicht genau genug bestimmbar und es kommt zu einer Integration über verschiedene „Dephasierungsstadien“ der einzelnen Vibrationszustände. Im Wasserstoff benötigt dieses *Dephasing* lediglich etwa $150fs$. In Experimenten an neutralen Gastargets hingegen wird der erste Ionisationsschritt vom selben Laserpuls gestartet, der auch die nachfolgende Dynamik antreibt. Die Ionisation kann daher als instantan angenommen werden und die Vibrationsniveaus sind für die Zeitdauer der Wechselwirkung mit dem Laserpuls „in Pha-

²In einigen dieser Rechnungen wurden anstelle von H_2 die Isotope HD , D_2 oder T_2 untersucht. Dies erzeugt jedoch keine prinzipiell anderen Phaseneffekte, so daß sich im Folgenden auf H_2 beschränkt wird.

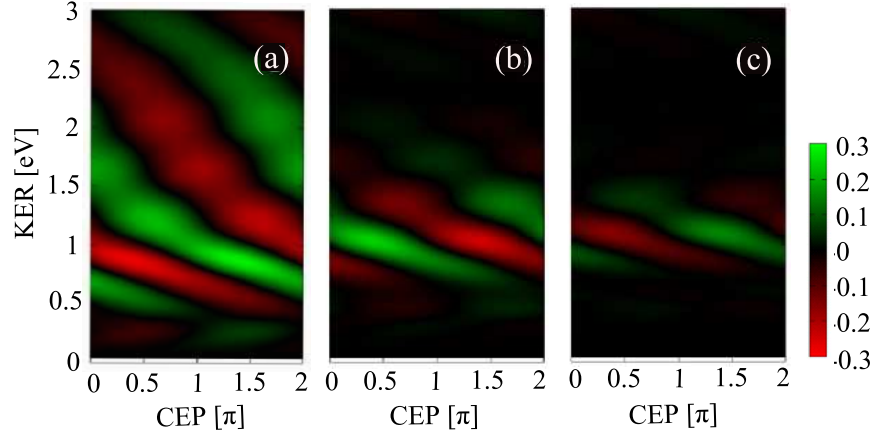


Abbildung 5.7: Von Hua und Esry [HE09] vorhergesagte Asymmetrie in Abhängigkeit von der CE-Phase und dem KER bei Dissoziation von (a) H_2 , (b) D_2 und (c) T_2 in einem 5.9fs Laserpuls bei einer Intensität von $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$.

se“ und daher *kohärent*.

In den Simulationen werden dann jeweils die Besetzungswahrscheinlichkeiten $|\Psi_i|^2$ für jeden einzelnen Vibrationszustand eines parallel zur Laserpolarisation ausgerichteten Moleküls berechnet und diese anschließend inkohärent aufaddiert zur Gesamtbesetzungswahrscheinlichkeit

$$|\Psi_{tot}|^2 = \sum_{i=0}^n Y_i^{FC} |\Psi_i|^2, \quad (5.1)$$

wobei entsprechend den Franck-Condon-Faktoren Y_i^{FC} gewichtet wird. Dabei stellt sich heraus (siehe Abb. 5.8), daß die verschiedenen Vibrationsniveaus eine unterschiedliche Abhängigkeit von der CE-Phase zeigen, so daß eine Überlagerung oder Mittelung über mehrere Vibrationszustände zu einer Verringerung der beobachtbaren Asymmetrie führt. Des weiteren wurde die Intensitätsabhängigkeit der Asymmetrie untersucht und es wurde ein teilweises „Auswaschen“ des CEP-Effektes vorhergesagt, wenn über die Intensitätsverteilung des Lasers im Fokus integriert wird (sog. Focal-Volume-Averaging).

Die Ergebnisse aus [HE09] sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Neben Wasserstoff wurden noch Untersuchungen an schwerem (D_2) und überschwerem (T_2) Wasserstoff durchgeführt. Die verschiedenen Isotope zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten, die Unterschiede kommen durch die kleinere Dissoziationsgeschwindigkeit, welche durch die größeren Massen bedingt wird, zustande. Die Darstellung in Abb. 5.7 ist die gleiche wie die von Kling et al. (Abb. 1.9). Unterschiede sind zum einen in der Energie der Fragmente, als auch in der Abhängigkeit der Asymmetrie von der Energie auszumachen. Während die gemessene Asymmetrie der höherenergetischen Deuteronen in [KSV⁺06] keine Abhängigkeit vom KER zeigt (senk-

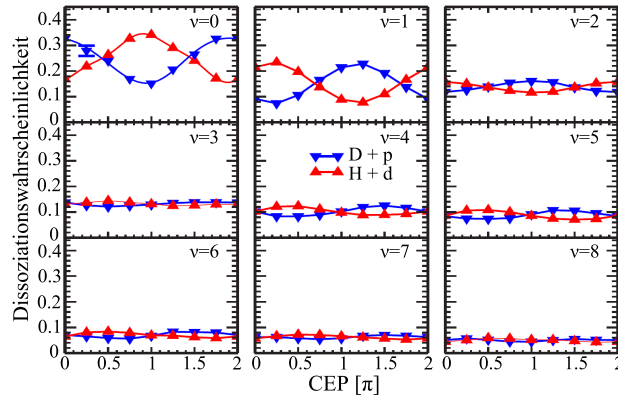


Abbildung 5.8: Berechnete Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeit der Dissoziation aus den verschiedenen Vibrationsniveaus in HD^+ von der CEP. Die beiden Kurven stehen für die Fälle, bei denen das Elektron am Proton (rot) oder am Deuteron (blau) lokalisiert wird. Abb. aus [RE07].

rechte Streifen), zeigen die Simulationen von Hua und Esry eine deutliche Änderung der Asymmetrie mit der Energie.

Da die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen durch lösen der Schrödingergleichung erhalten wurden, ist es nicht möglich, direkte Aussagen über den zu Grunde liegenden physikalischen Prozeß zu treffen.

Im Vergleich mit den gewonnenen experimentellen Daten lassen sich zunächst einige Übereinstimmungen feststellen. Sowohl der Energiebereich, in dem die Asymmetrien auftauchen, als auch die qualitative Abhängigkeit von der kinetischen Energie stimmen in Messung und Theorie überein. Die Modulationstiefe der Asymmetriestreifen läßt sich nicht vergleichen, da die Rechnungen nur für eine spezifische Laserintensität durchgeführt wurden und daher der Effekt des *Focal-Volume-Averaging* nicht berücksichtigt ist. Auch die Form der berechneten Streifen weicht im Detail etwas von der gemessenen ab, bei welcher der Knick weniger stark ausgeprägt ist.

Diese Unterschiede dienen als Motivation für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten, und im folgenden Kapitel vorgestellten, Simulationen, welche dem zu Grunde liegenden physikalischen Prozeß besser Rechnung tragen als das bisher diskutierte Modell aus [RE07, HE09].

5.4 Rechnungen zur Wellenpaketsdynamik

5.4.1 Modell zur Dissoziation

Der Energiebereich von $0 - 3eV$, in dem die Asymmetriestreifen beobachtet wurden, läßt vermuten, daß Bond-Softening dabei eine Rolle spielt und es keine zum Ion zurückkehrenden und dort streuenden Elektronen gibt.

Ausgehend von diesen Vermutungen wurde der in Abbildung 5.1(b) vorgestellte Mechanis-

mus entwickelt und zur Erklärung der Asymmetrie in den niederenergetischen Fragmenten der Dissoziation in ultrakurzen Laserpulsen herangezogen [KFF⁺09]. Der erste Ionisationsschritt erzeugt, genau wie im Modell von Kling et al. ein Vibrationswellenpaket im bindenden $1s\sigma_g$ -Potential, welches sich zunächst in Richtung des äußeren Umkehrpunktes bewegt (siehe z.B. [Erg06]). Ist bei Erreichen des internuklearen Abstandes R , bei dem die Energiedifferenz zwischen dem $1s\sigma_g$ - und dem $2p\sigma_u$ -Zustand gerade der Photonenenergie entspricht, noch genügend Laserintensität vorhanden, so kann es ebenfalls zu einer starken Kopplung dieser beiden ionischen Zustände und einem damit verbundenen Populations-transfer kommen. Da sich in diesem Modell (ganz im Gegensatz zum in 5.1(a) gezeigten Rekollisions-Szenario) zunächst die gesamte Population im $1s\sigma_g$ -Zustand befindet, und die repulsive $2p\sigma_u$ -Kurve unbevölkert ist, haben die letztlich messbaren Fragmente eine niedrigere Energie, da die Kopplung zu einem Zeitpunkt (Kernabstand) stattfindet, an dem die Energiedifferenz der beiden Zustände klein ist und damit die später dissoziierenden Teile des Wellenpaketes nur auf einen niederenergetischen Bereich der $2p\sigma_u$ -Kurve projiziert werden.

Um die Anwendbarkeit dieses Modells, sowie die Bedeutung der Kohärenz für die Asymmetrie in der Dissoziation zu untersuchen, wurden die im nächsten Abschnitt beschriebenen Simulationen durchgeführt.

5.4.2 Details der Wellenpaketsdynamik-Simulationen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Rechnungen basieren weitestgehend auf dem von T. Niederhausen, B. Feuerstein und U. Thumm entwickelten Programmpaket zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe der Crank-Nicholson-Split-Operator Methode (siehe z.B. [FER⁺07, TNF08, NT08]).

Hierbei wird zunächst die Grundzustandswellenfunktion des neutralen H_2 -Moleküls berechnet. Dazu wird eine beliebige Wellenfunktion angenommen und diese dann durch lösen der Schrödingergleichung in imaginärer Zeit propagiert. Die Schrödingergleichung nimmt dabei die Form einer Diffusionsgleichung an und die Wellenfunktion strebt dem niedrigsten Energiewert und damit dem Grundzustand zu.

Die Wellenfunktion des H_2 Moleküls wird dann in einem instantanen Schritt in das Molekülpotential des H_2^+ gesetzt. Bei diesem als *sudden-approximation* bezeichneten Vorgang ist die Wellenfunktion zunächst keine Eigenfunktion des Potentials mehr, sondern muß sich an dieses anpassen. Dabei besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die Wellenfunktion teilweise mit Kontinuums-Zuständen überlappt und es dadurch zu einer Dissoziation kommen kann. Dieser auch als *Grundzustandsdissoziation* bezeichnete Effekt tritt auch im Experiment auf und kommt daher, daß der Gleichgewichtsabstand des H_2^+ etwas größer ist als der des H_2 (siehe Abbildung 1.4). Dadurch wird ein Teil der Wellenfunktion im Bereich kleiner Kernabstände relativ hoch auf die $1s\sigma_g$ -Kurve projiziert. Diese Anteile können genügend Energie haben um zu dissoziieren. Die kinetische Energie der Kerne ist dabei jedoch sehr gering ($\lesssim 100\text{meV}$), so daß Protonen die über diesen Prozeß entstehen leicht im Energiespektrum auszumachen sind.

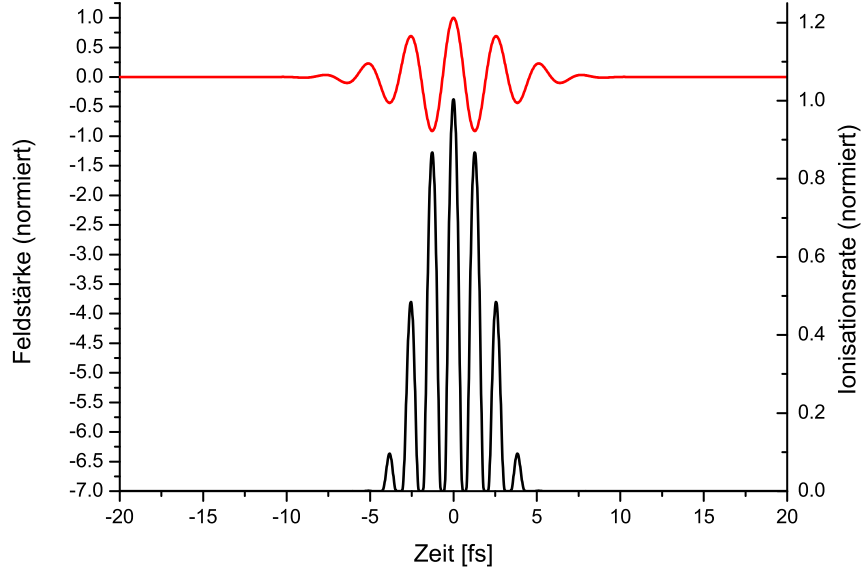


Abbildung 5.9: Berechnung der ADK-Tunnelrate (schwarze Kurve) gemäß Gleichung 5.2 für einen 5 fs Laserpuls (rote Kurve). Das Ionisationspotential von Wasserstoff wurde mit $I_P = 0.9 a.u.$ angenommen. Hieraus wird ersichtlich, daß nur die fünf höchsten Maxima des Laserpulses signifikant zur Ionisation beitragen und übrige Maxima in den Simulationsrechnungen vernachlässigt werden können.

Da prinzipiell zu jedem Zeitpunkt innerhalb der Pulsdauer des Lasers die Ionisation stattfinden kann, müsste eine vollständige Rechnung für alle diese Zeiten sowie für alle möglichen CE-Phasen durchgeführt werden, was allerdings aufgrund der verfügbaren Rechenkapazitäten nicht möglich ist. Anstelle für jeden Punkt im in Abbildung 5.10 links dargestellten *Zeit-Phasen*-Diagramm eine Simulationsrechnung durchzuführen, wurde hier angenommen, daß die Ionisation nur in den jeweiligen Maxima des Laserfeldes stattfinden kann (grüne und rote Diagonalen in Abb. 5.10). Um festzustellen, welche dieser Feldmaxima signifikant zur Ionisationsrate beitragen, wurde die von der Laserfeldstärke $E(t)$ und dem Ionisationspotential I_P abhängige ADK-Tunnelrate $\omega_{ADK}(t)$ berechnet gemäß

$$\omega_{ADK}(t) = \frac{4(2I_P)^{5/2}}{E(t)} e^{-\frac{2(2I_P)^{2/3}}{3E(t)}}. \quad (5.2)$$

Das Ergebnis dieser Berechnungen für einen 5 fs Laserpuls ist in Abbildung 5.9 gezeigt (schwarze Kurve). Daraus läßt sich ersehen, daß nur die fünf höchsten Feldmaxima signifikant zur Ionisation beitragen. Die Tunnelrate der nächst höheren Maxima beträgt lediglich wenige Prozent des Absolutwertes, so daß diese und alle übrigen vernachlässigt werden können.

Die Simulationen wurden dann für die in Abb. 5.10 gezeichneten Geraden durchgeführt,

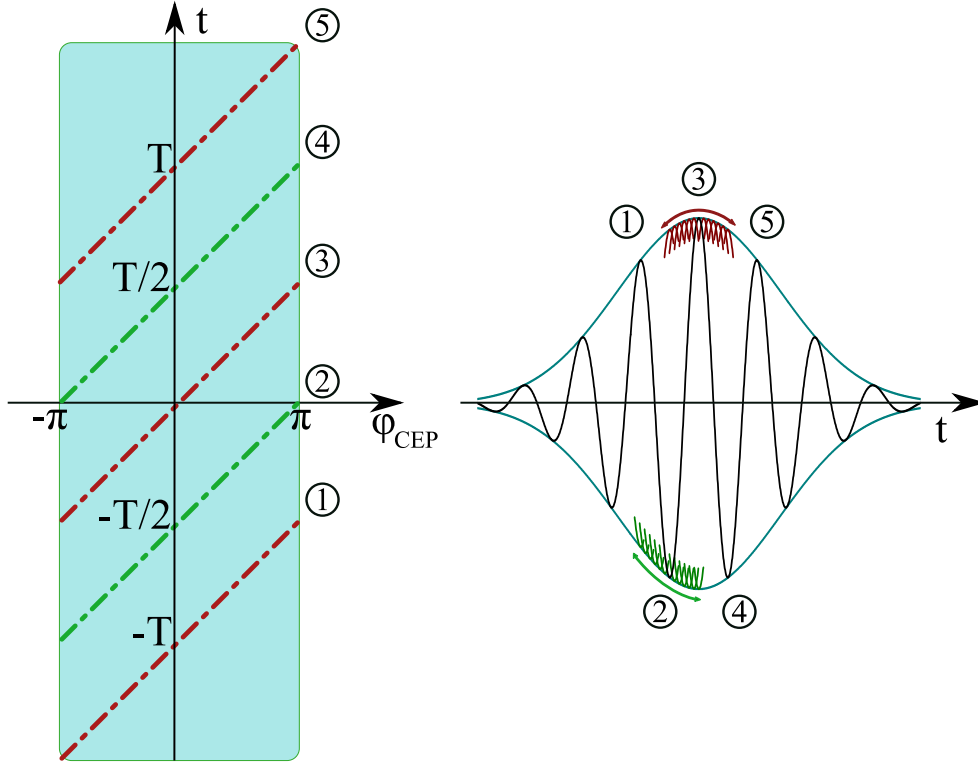


Abbildung 5.10: Zur Berechnung der Wellenpaketsdynamik des H_2^+ . Es wurden für die fünf stärksten Feldmaxima eines $6fs$ Laserpulses die ADK-Ionisationswahrscheinlichkeiten bestimmt und anschließend die (gewichtete) Wellenpaketsdynamik simuliert. Links dargestellt ist ein Phasen-Zeit-Diagramm. Die roten und grünen Linien entsprechen den fünf Feldmaxima (bzw. -minima). Der Ionisationsschritt wurde jeweils für verschiedene Zeiten t berechnet, um die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der Pulseinhüllenden korrekt zu beschreiben. Rechts ist der gleiche Vorgang für einen speziellen Laserpuls dargestellt. Es wurde um jedes Maximum jeweils ein Bereich von $(-\pi, +\pi)$ in Schritten von 30° berechnet.

wobei die CE-Phase zwischen $-\pi$ und π in Schritten von 30° variiert wurde. Um den Effekt der Pulseinhüllenden auf die Ionisationsrate korrekt zu beschreiben, wurde für die unterschiedlichen CE-Phasen der Startpunkt jeweils mit verschoben, so daß die durchgeführten Rechnungen alle auf den unter 45° geneigten grünen und roten Geraden liegen. Im Zeitbereich entspricht dies dem in Abb. 5.10 rechts dargestellten Szenario. Um jedes Maximum des Laserpulses wurde im Bereich von $-\pi$ bis π die Phase und damit der Feldverlauf variiert.

Der Kopplung der beiden elektronischen Zustände des H_2^+ durch den Laser wird dann durch folgende Schrödingergleichung Rechnung getragen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_g(R, t) \\ \Psi_u(R, t) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{gg}(R) & V_{gu}(R) \\ V_{ug}(R) & -\frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{uu}(R) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_g(R, t) \\ \Psi_u(R, t) \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

Hierbei ist $V_{gg}(R)$ die gerade, und $V_{uu}(R)$ die ungerade Potentialkurve des H_2^+ (siehe Abb. 5.11) mit

$$V_{gg}(R) = \underbrace{\langle \Phi_g(R, z) | \hat{\mathcal{H}}_e(R, z) | \Phi_g(R, z) \rangle}_{=I_p^g(R)} + \frac{1}{R} \quad (5.4)$$

und

$$V_{uu}(R) = \underbrace{\langle \Phi_u(R, z) | \hat{\mathcal{H}}_e(R, z) | \Phi_u(R, z) \rangle}_{=I_p^u(R)} + \frac{1}{R}. \quad (5.5)$$

Die Funktionen $\Phi_u(R, z)$ und $\Phi_g(R, z)$ sind dabei die elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_e(R, z)$, welche mit der Kernwellenfunktion $\Phi_k(R)$ nach der Born-Oppenheimer-Näherung die Gesamtwellenfunktion $\Phi_{ges}(R, z)$ ergeben:

$$\Phi_{ges}(R, z) = \Phi_k(R) \cdot \Phi_e(R, z). \quad (5.6)$$

Die Dipolkopplung wird dann beschrieben durch

$$V_{ug}(R) = E_0 \cos \alpha \cdot \underbrace{\langle 1s\sigma_g | e \cdot z | 2p\sigma_u \rangle}_{=d_{ug}}, \quad (5.7)$$

bzw.

$$V_{gu}(R) = E_0 \cos \alpha \cdot \underbrace{\langle 2p\sigma_u | e \cdot z | 1s\sigma_g \rangle}_{=d_{gu}}, \quad (5.8)$$

wobei $E_0 \cos \alpha$ das effektive elektrische Feld des Lasers ist und d_{ug} , bzw. d_{gu} die Matrixelemente für die Übergänge sind.

Zur Veranschaulichung ist es hilfreich das Verhalten bei großen internuklearen Abständen ($R \gg a_0$) zu betrachten. Dann lassen sich die geraden und ungeraden Wellenfunktionen durch die atomaren $1s$ -Orbitale Φ_{1s} ausdrücken gemäß:

$$\begin{aligned} |1s\sigma_g\rangle &= \frac{\Phi_{1s}(z - R/2) + \Phi_{1s}(z + R/2)}{\sqrt{2}} \\ |2p\sigma_u\rangle &= \frac{\Phi_{1s}(z - R/2) - \Phi_{1s}(z + R/2)}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Das Übergangsmatrixelement wird dann zu

$$\begin{aligned} d_{ug} &= \frac{1}{2} \langle \Phi_{1s}(z - R/2) - \Phi_{1s}(z + R/2) | e \cdot z | \Phi_{1s}(z - R/2) + \Phi_{1s}(z + R/2) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \underbrace{\langle \Phi_{1s}(z - R/2) | e \cdot z | \Phi_{1s}(z - R/2) \rangle}_{=R/2} - \frac{1}{2} \underbrace{\langle \Phi_{1s}(z + R/2) | e \cdot z | \Phi_{1s}(z + R/2) \rangle}_{=-R/2} \\ &\quad + \frac{1}{2} \langle \Phi_{1s}(z - R/2) | e \cdot z | \Phi_{1s}(z + R/2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \Phi_{1s}(z + R/2) | e \cdot z | \Phi_{1s}(z - R/2) \rangle \\ &= R/2. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Die Matrixelemente sind, ebenso wie die Potentialkurven $V_{gg}(R)$ und $V_{uu}(R)$, bereits in anderen Rechnungen ermittelt worden und werden für die hier durchgeführten Simulationen aus externen Dateien eingelesen (siehe Abbildung 5.11).

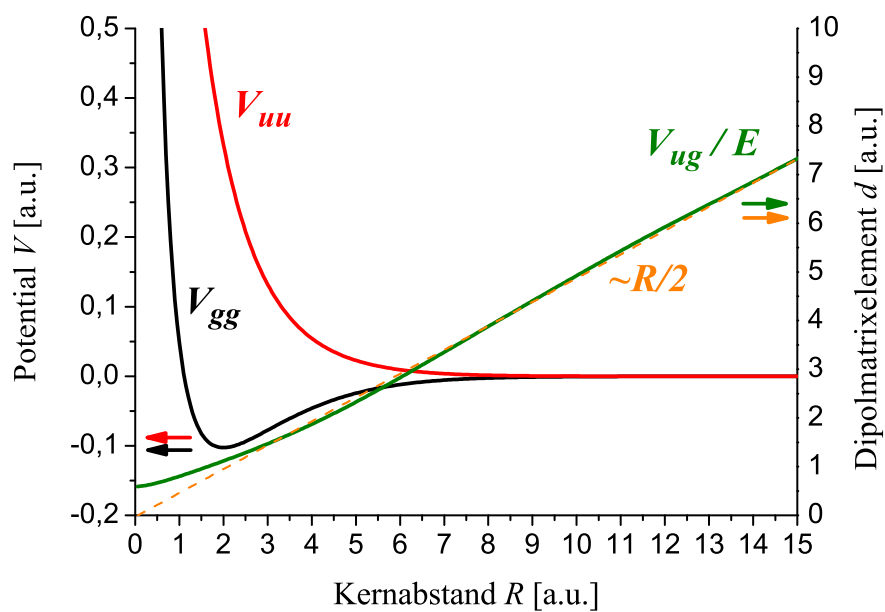


Abbildung 5.11: Zur Simulation der Wellenpaketsdynamik. Die rote und die schwarze Kurve bezeichnen die Diagonalelemente $V_{uu}(R)$, bzw. $V_{gg}(R)$. Das die Kopplung beschreibende Dipolmatrixelement $d = V_{ug}/(E_0 \cos \alpha)$ ist in grün dargestellt. Gestrichelt orange gezeichnet ist ein linearer Fit, welcher das asymptotische $R/2$ -Verhalten wiedergibt.

5.4.3 Simulationsergebnisse

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Nummern 1 – 5 entsprechen dabei den in Abbildung 5.10 bezeichneten Feldmaxima. Die Abbildungen 5.12 (a) - (e) zeigen die Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der CE-Phase des Lasers und der Energie der dissoziierten Fragmente für den lokalisierten $|\sigma_+\rangle$ -Zustand (siehe Gleichung 1.28). Dabei wurde bereits gemäß den ADK-Raten gewichtet. Die Ergebnisse für den $|\sigma_-\rangle$ -Zustand sind in Abb. 5.12 (g) - (k) gezeigt. Die Abbildungen 5.12 (f) und (l) sind die jeweiligen Summen der Ionisationswahrscheinlichkeiten in den fünf Feldmaxima für den $|\sigma_+\rangle$ und den $|\sigma_-\rangle$ -Zustand. Gut zu erkennen ist dabei, daß Ionisationen, die in der ansteigenden Flanke des Laserpulses stattfinden, mehr zur Gesamtrate beitragen, als solche, die in der fallenden Flanke stattfinden, obwohl die ADK-Tunnelrate in beiden Fällen gleich ist. Dies läßt sich dadurch erklären, daß im Falle der Ionisation in der ansteigenden Flanke noch eine größere Feldstärke über einen längeren Zeitraum auf das H_2^+ Molekül wirkt und dadurch die Dissoziation wahrscheinlicher wird.

Aus diesen Beiträgen wurde dann gemäß Gleichung 1.29 die letztendlich experimentell zugängliche Asymmetrie gebildet. Dazu wurden zunächst die Ergebnisse der fünf einzelnen Rechnungen aufaddiert, also $|\Psi_{ges}^+|^2$ und $|\Psi_{ges}^-|^2$ gebildet und daraus die Gesamtasymmetrie berechnet. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.13, wobei (a) - (e) die Teil- und (f) die Gesamtasymmetrie zeigen. Der Verlauf, insbesondere die Abhängigkeit vom KER, ist ähnlich zu dem von Hua und Esry berechneten.

Die bei den hier durchgeführten Simulationen zur Wellenpaketsdynamik gefundene höhere Modulationstiefe der Asymmetrie kann nicht direkt mit der von [HE09] verglichen werden, da dort eine unterschiedliche Normierung angewandt wurde. Durch das Vorhandensein eines *kohärenten* Wellenpaketes und einer dadurch bedingten besseren Lokalisierung im Kopplungsbereich kann jedoch eine größere erreichbare Asymmetrie erwartet werden. Beide Rechnungen können nicht direkt mit dem Experiment verglichen werden, da sie jeweils nur für *eine* Laserintensität durchgeführt wurden und daher den Effekt des Focal-Volume-Averaging nicht berücksichtigen.

5.5 Diskussion und Interpretation

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten lassen sich hervorragend mit dem in Unterabschnitt 5.4.1 vorgeschlagenen Modell erklären. Die Tatsache, daß die Asymmetrie der Elektronen nicht vom KER abhängt, schließt jede mögliche Abhängigkeit der Dissoziationsasymmetrie vom ersten Ionisationsschritt aus. Zusätzlich dadurch, daß die Elektronen direkt gemessen wurden, kann eine mögliche Asymmetrie die durch den ersten Ionisationsschritt verursacht würde direkt im Spektrum der Elektronen untersucht werden. Obwohl ein CEP-Effekt auch bei den Elektronen beobachtet werden konnte (siehe Abb. 5.14), in dem je nach Phase des Lasers mehr Elektronen in die eine oder die andere Hemisphäre emittiert wurden, läßt sich kein KER-abhängiger Zusammenhang zwischen den beiden Prozessen finden. Ebenfalls durchgeführte Experimente an D_2 zeigen nur eine sehr

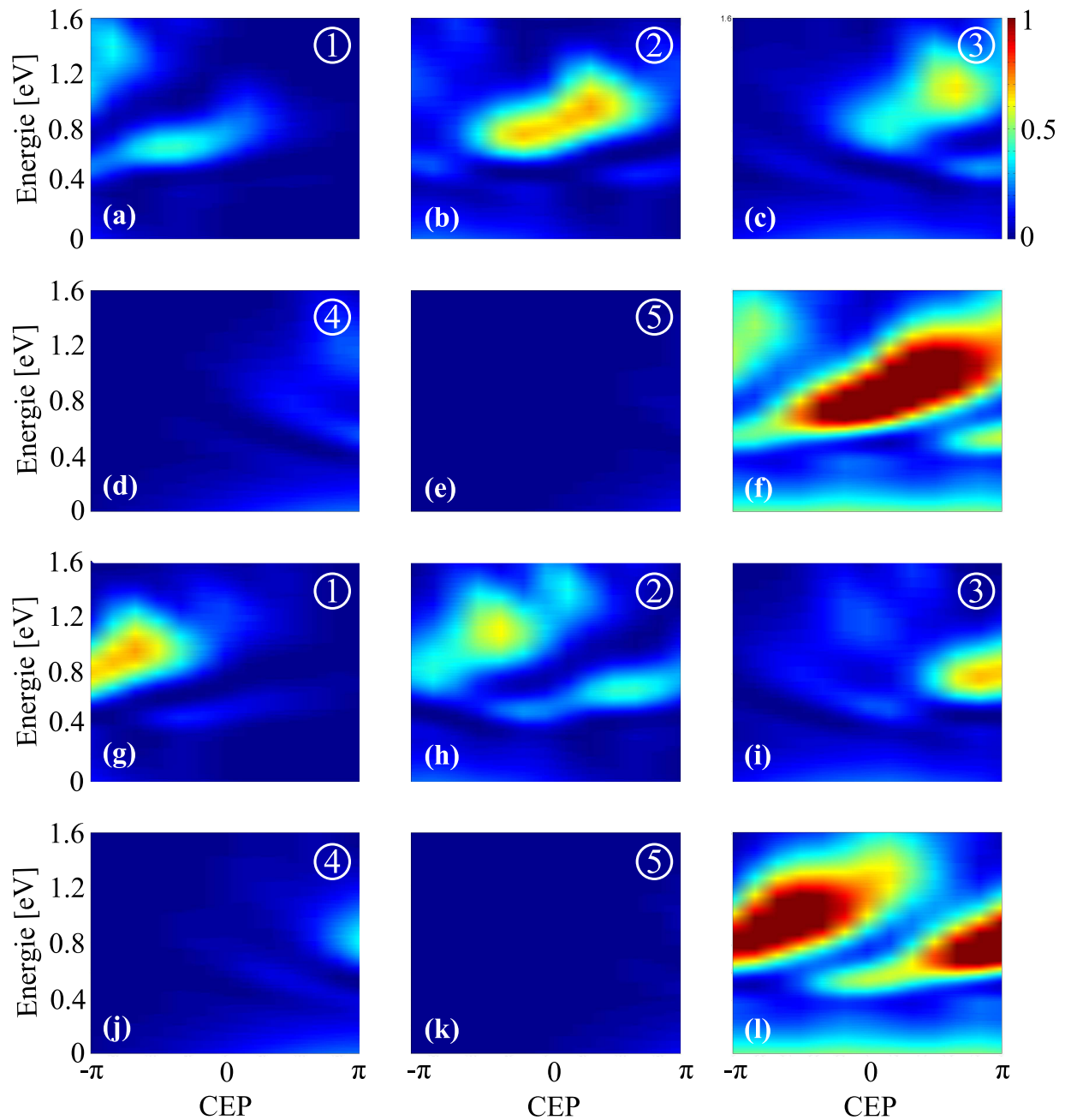


Abbildung 5.12: Ergebnisse der Crank-Nicholson-Split-Operator Rechnungen. Die Nummerierung 1 – 5 folgt dabei der in Abbildung 5.10 für die verschiedenen Feldmaxima. Die Abbildungen (a) - (e) zeigen die Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der CEP-Phase des Lasers und der Energie der dissoziierten Fragmente für den $|\sigma_+\rangle$ -Zustand. Dabei wurde bereits gemäß den ADK-Raten gewichtet. Die Ergebnisse für den $|\sigma_-\rangle$ -Zustand sind in Abb. (g) - (k) gezeigt. Die Abbildungen (f) und (l) sind die jeweiligen Summen der Ionisationen in den fünf Feldmaxima für den $|\sigma_+\rangle$ und den $|\sigma_-\rangle$ -Zustand.

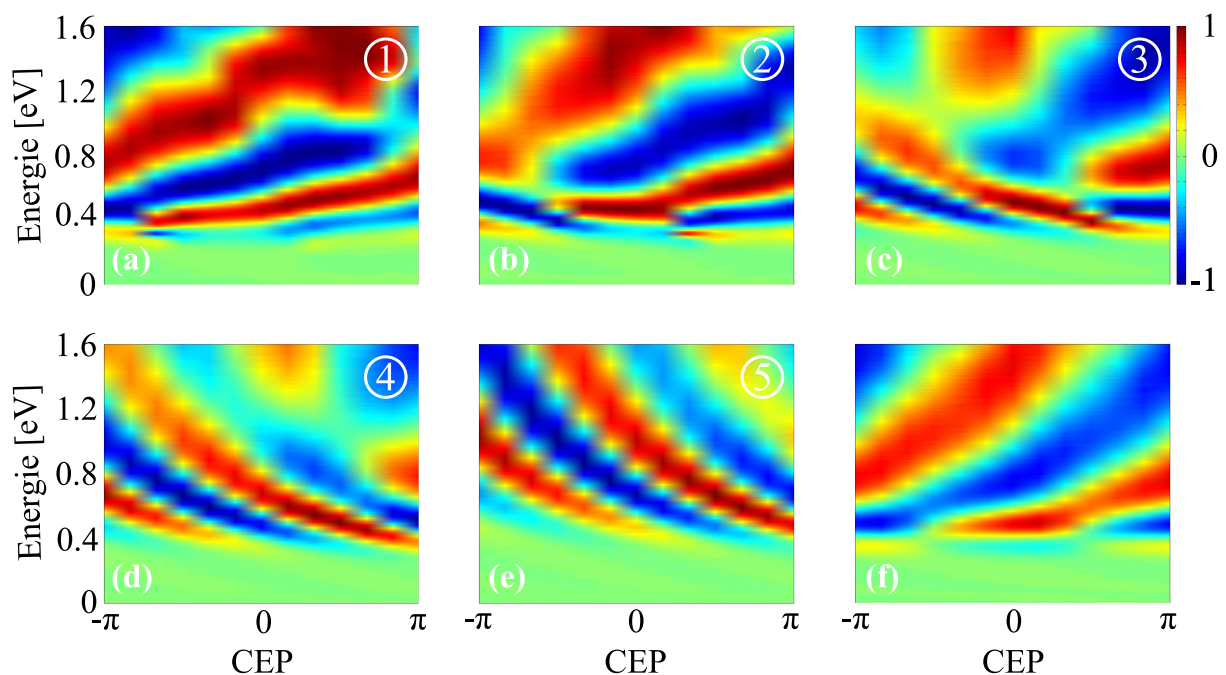


Abbildung 5.13: Die gemäß Gleichung 1.29 aus den in Abbildung 5.12 gezeigten Ergebnissen der fünf Einzelrechnungen gebildete Asymmetrie. Die Nummern 1 – 5 entsprechen dabei denen in Abb. 5.12. (a) - (e) zeigen die (ungewichteten) Einzel- und (f) die Gesamtsymmetrie. Sowohl qualitativ als auch quantitativ ist eine gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen von Hua und Esry [HE09] zu erkennen, wobei die hier angestellten theoretischen Untersuchungen eine größere Modulationstiefe der Asymmetrie vorhersagen.

geringe CEP-abhängige Asymmetrie, was auf die größere Masse und die dadurch bedingte langsamere Ausbreitungsgeschwindigkeit des Wellenpaketes im $1s\sigma_g$ -Potential zurück zu führen ist. Dadurch erreicht das Wellenpaket den internuklearen Abstand R , bei dem der Laser die beiden ionischen Zustände effektiv koppeln kann, zu einer Zeit, wenn der Laserpuls bereits abgeklungen ist. Dies erklärt auch, warum in den Experimenten von Kling et al. der hier gefundene Effekt nicht beobachtet werden konnte. Im dort untersuchten Rekollisions-Szenario hingegen wird das Wellenpaket sehr früh auf die repulsive $2p\sigma_u$ -Kurve projiziert und läuft diese sehr steil abfallende Kurve hinunter, so daß es den Kopplungsbereich bereits nach etwa $5fs$ erreicht, wenn noch genügend Laserintensität vorhanden ist um Population von einem zum anderen Zustand zu transferieren.

Das Verschieben der Asymmetriestreifen für verschiedene Molekülausrichtungen zum Zeit-

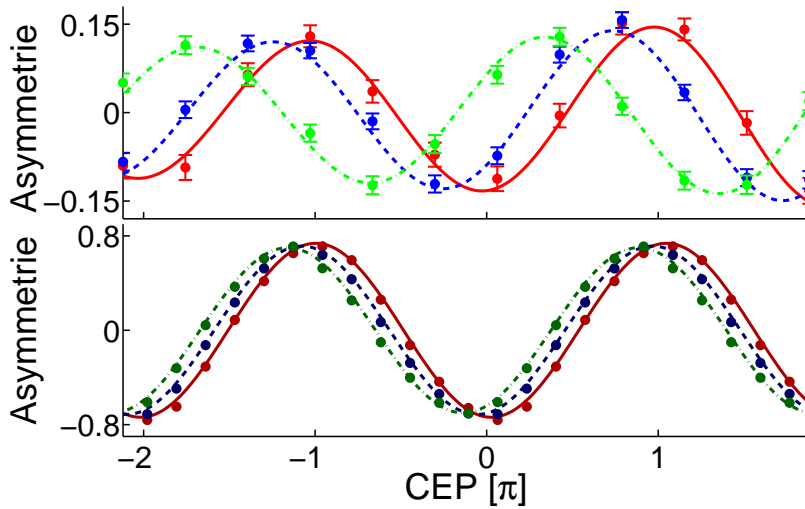


Abbildung 5.14: Projektionen der Asymmetrie für KERs zwischen 1.4 und $1.6eV$. (a) Projektionen aus Abbildung 5.5 für unterschiedliche Emissionsrichtungen der Protonen. Rote, durchgezogene Linie: $0^\circ - 10^\circ$, blaue, gestrichelte Linie: $10^\circ - 20^\circ$ und grüne, strichpunktiierte Linie: $20^\circ - 30^\circ$ zur Polarisationsachse des Lasers. (b) Projektionen der Asymmetrie der TDSE-Rechnungen. Rote, durchgezogene Linie: $I_1 = 0.44PW/cm^2$, blaue, gestrichelte Linie: $I_2 = 0.41PW/cm^2$ und grüne, strichpunktiierte Linie: $I_3 = 0.36PW/cm^2$. Da die CE-Phase nur bis auf eine unbekannte Konstante bekannt ist, wurde die Abszisse von Diagramm (a) so verschoben, daß die Asymmetrie mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmt.

punkt der Reaktion in Abbildung 5.5 und 5.14(a) kann ebenfalls, zumindest qualitativ, mit dem hier entwickelten Modell erklärt werden, da die effektive Kopplungsstärke proportional zu $\cos(\alpha)$ ist. Aus diesem Grunde wurden die in Unterabschnitt 5.4.2 vorgestellten Berechnungen zur Wellenpaketsdynamik nochmals für unterschiedliche Intensitäten durchgeführt. Da das H_2 -Molekül in solchen Simulationen stets als parallel zur Laserpolarisation ausgerichtet angenommen wird, kann durch Verringerung der Laserintensität auf eine Art

Effektivwert eine nicht-parallele Ausrichtung des Moleküls im Laserfeld simuliert werden. Dazu wurden hier Rechnungen für die Intensitäten $I_1 = 0.44PW/cm^2$, $I_2 = \cos^2(15^\circ) \cdot I_1$ und $I_3 = \cos^2(25^\circ) \cdot I_1$ durchgeführt. Die Intensitäten I_2 und I_3 entsprechen dabei etwa den effektiven Intensitäten, denen ein unter 15° , bzw. 25° zur Laserpolarisation ausgerichtetes Molekül ausgesetzt wäre. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 5.14(b) dargestellt. Eine deutliche Verschiebung der Asymmetrie, abhängig von der effektiven Intensität, ist zu beobachten. Auch wenn diese etwas kleiner ausfällt als bei den gemessenen Asymmetrien, so ist doch eine gute qualitative Übereinstimmung zu erkennen. Der Grund, warum die Simulationen kleinere Verschiebungen ergeben, ist wahrscheinlich der, daß in diesen Rechnungen die Möglichkeit der Anregung eines Rotationswellenpaketes nicht berücksichtigt werden kann (siehe hierzu auch [ACE09]). Die Anregung eines solchen Rotationswellenpaketes bei der Fragmentation konnte in Experimenten bereits nachgewiesen werden (u.a. in [Erg06]) und sorgt dafür, daß die gemessene Winkelverteilung etwas kleiner ist, als der tatsächliche Winkel zwischen der Molekülachse und der Laserpolarisation zum Zeitpunkt der Reaktion war. Qualitativ erklärt dies die Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Winkelabhängigkeit der Asymmetrie, für quantitative Aussagen sind jedoch weiterführende Studien (Simulationen) nötig, die eine Abschätzung der Größe des Drehimpulses, welcher das H_2^+ -Molekülion nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls bekommen kann, ermöglichen. Solche Simulationen wurden bereits durchgeführt [WST09], jedoch nicht für die hier verwendeten ultrakurzen und intensiven Laserpulse, so daß ein Vergleich mit diesen Rechnungen nicht direkt möglich ist.

Der Vergleich der hier durchgeführten Simulationen zur Wellenpaketsdynamik mit den TDSE-Rechnungen von Hua und Esry [HE09] zeigt prinzipielle Übereinstimmungen durch die in beiden Simulationsergebnissen vorkommende Abhängigkeit der Asymmetrie vom KER. Jedoch gibt es im Verlauf der Asymmetriestreifen deutliche Unterschiede (siehe Abbildung 5.15). So ist der in [HE09] gefundene starke Knick in der Asymmetrie bei etwa $1.2eV$ in den Rechnungen zur Wellenpaketsdynamik schwächer ausgeprägt. Die Modulationstiefe der Asymmetrie kann für die beiden Rechnungen nicht direkt miteinander verglichen werden, da in [HE09] eine andere Normierung vorgenommen wurde. Ein solcher Vergleich wäre allerdings sehr interessant und nützlich um die Wichtigkeit der *kohärenten* Erzeugung eines Vibrationswellenpaketes im $1s\sigma_g$ -Potential des H_2^+ zu untersuchen. Wie im Ausblick dieser Arbeit (Kapitel 6.3) noch ausführlicher diskutiert wird, sind diesbezüglich sog. *Pump-Control*-Experimente im Gange, die den Unterschied zwischen kohärenter und inkohärenter Überlagerung der beteiligten Vibrationsniveaus aufdecken können.

In den hier durchgeführten Rechnungen mussten ebenfalls einige Annahmen und Näherungen eingebracht werden. So wurden die einzelnen Wellenpakete, die in den verschiedenen Maxima des Laserfeldes im $1s\sigma_g$ -Potential erzeugt werden und anschließend zum äußeren Umkehrpunkt laufen, *inkohärent* aufaddiert, da das im ersten Ionisationsschritt emittierte Elektron in der Simulation nicht explizit betrachtet wurde und daher die Phase dessen Wellenfunktion und damit auch die relativen Phasen der sequenziell gestarteten Wellenpakete nicht bekannt sind. Die Annahme dieser Vereinfachung wird jedoch unterstützt von der Tatsache, daß die Asymmetrie der Protonen nicht vom Longitudinalimpuls der

Elektronen abhängt. Die Phase des Elektrons kann nicht aus seinem Impuls berechnet werden, wie ein kürzlich durchgeführtes Experiment zeigte [GSM⁺09, Gop09]: Jede Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Elektronenimpuls zu messen kann interpretiert werden als Interferenz zwischen (mindestens) zwei Wellenpaketen, die zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten symmetrisch um einen Nulldurchgang des elektrischen Feldes erzeugt werden.

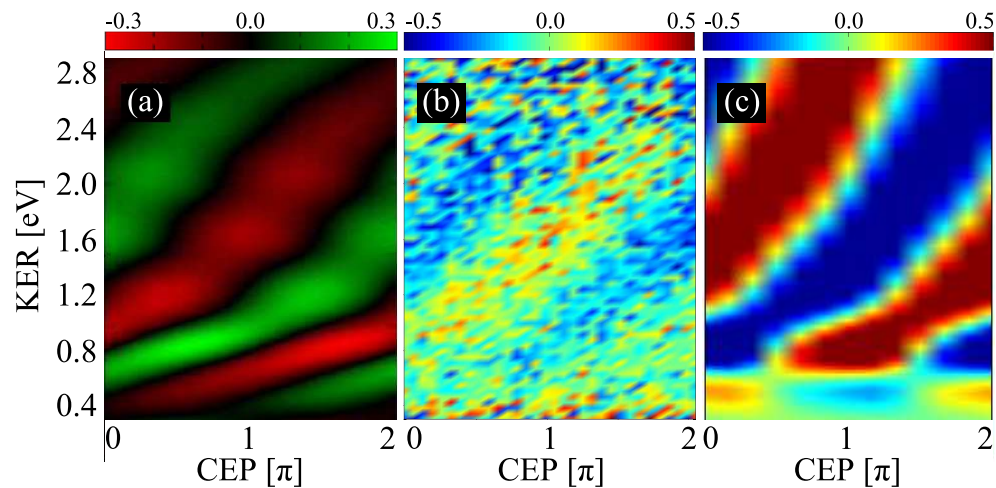


Abbildung 5.15: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Asymmetrieparameter. (a) Simulationen von Hua und Esry [HE09] (Pulslänge $\tau = 5.9 fs$, Intensität $I_0 = 10^{14} W cm^{-2}$), (b) Messergebnisse und (c) Resultate der Rechnungen zur Wellenpaketsdynamik ($\tau = 6.0 fs$, $I_0 = 4.4 \cdot 10^{14} W cm^{-2}$). Der Verlauf der Asymmetriestreifen in den Messergebnissen stimmt gut mit denen der Wellenpakets-Rechnung aus Abb. (c) überein, während der in (a) ersichtliche starke Knick in den Messdaten nicht beobachtet werden konnte. Die Normierungen der beiden theoretischen Modelle sind etwas verschieden, so daß kein direkter Vergleich der Modulationstiefe erfolgen kann. In beiden Rechnungen wurde nicht über das Fokalvolumen integriert.

Kapitel 6

Kontrolle über die Fragmentationsdynamik in Mehrelektronensystemen am Beispiel von Kohlenmonoxid

Nachdem im vorigen Kapitel die Möglichkeit der Kontrolle der Bewegung und Lokalisierung eines gebundenen Elektrons im „Prototyp“-Molekül H_2 demonstriert werden konnte, stellt sich auf natürliche Weise die Frage, ob eine solche Kontrolle mittels phasenstabilisierter Laserpulse auch in komplexeren Systemen möglich ist. Im Wasserstoffmolekül basierte diese Kontrolle auf der von der CE-Phase des Lasers gesteuerten kohärenten Überlagerung der beiden Zustände $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$, was schließlich zu einer Asymmetrie in der Emissionsrichtung der geladenen und neutralen Fragmente führt. Mehrelektronensysteme wie beispielsweise Kohlenmonoxid hingegen weisen eine Vielzahl von Zuständen auf, welche eine Rolle bei der Dissoziation oder der Coulomb-Explosion spielen können. Die Beantwortung der Frage, ob eine gezielte Beeinflussung der Reaktion durch die CE-Phase eines ultrakurzen Laserpulses möglich ist, ist also keineswegs trivial. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher unterschiedliche Fragmentationskanäle im Kohlenmonoxid auf ihre Abhängigkeit von der Träger-Einhüllenden-Phase hin untersucht.

Die hier vorgestellten Resultate stammen aus einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Matthias Kling. Die Experimente wurden von Oktober bis November 2008 an der *AS1*-Beamline am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching durchgeführt. Hierbei wurden Laserpulse mit einer Pulslänge von etwa $4fs$ bei einer Zentralwellenlänge von $740nm$ verwendet, wobei Intensitäten bis hin zu $1.3 \cdot 10^{15}W/cm^2$ erreicht werden konnten. Zur Detektion der geladenen Fragmente wurde ebenfalls ein Reaktionsmikroskop verwendet, welches sich im Detail leicht von dem in Kapitel 4 unterscheidet (eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Dew06]).

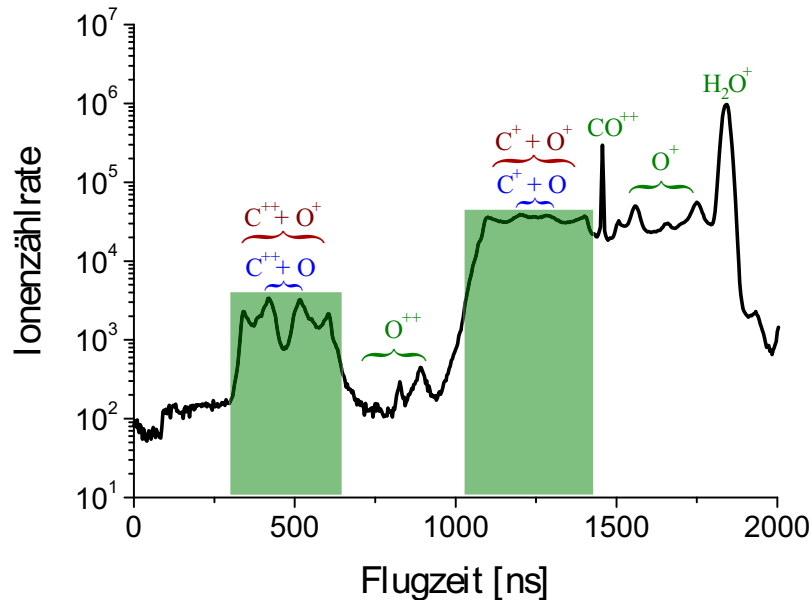


Abbildung 6.1: Bei einer Laserintensität von $1.3 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$ aufgenommenes Flugzeitspektrum von Kohlenmonoxid. Das Zeitfenster der Datenaquisition wurde verschoben, so daß sowohl der für die Untersuchung von Phaseneffekten uninteressante Kanal der Einfachionisation $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+$, als auch Protonen und H_2^+ -Ionen, welche aus dem Restgas stammen, nicht mit aufgenommen wurden.

6.1 Fragmentationskanäle des CO

Aufgrund des deutlich komplexeren Aufbaus verglichen mit H_2 , weist Kohlenmonoxid eine Vielzahl unterschiedlicher Fragmentationskanäle auf, von denen an dieser Stelle zumindest alle diejenigen kurz beschrieben werden sollen, die bei den durchgeführten Messungen auftraten. In Abbildung 6.1 ist ein Flugzeitspektrum von CO gezeigt, welches bei einer Laserintensität von $1.3 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$ aufgenommen wurde. Normalerweise ist der dominierende Kanal in solchen Fällen stets die Einfachionisation $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^+$. Da dieser die anderen Reaktionskanäle teilweise um mehrere Größenordnungen übersteigt, wurde während der Messung das Zeitfenster der Datenaquisition verschoben, so daß die Einfachionisation nicht mit aufgenommen wurde.

Zu sehen sind sowohl die Doppelionisation $\text{CO} \rightarrow \text{CO}^{2+}$ sowie mehrere Dissoziations- und Coulomb-Explosions-Kanäle, welche allesamt eine Abhängigkeit von der CE-Phase zeigen. Die grün hinterlegten Bereiche sind hierbei diejenigen, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll. Zum einen sind dies die beiden Kanäle, bei denen das Kohlenstoffatom

einfach geladen ist:



und zum anderen der Dissoziations- und der Coulomb-Explosions-Kanal, bei dem das C -Atom doppelt geladen ist:



Frühere Untersuchungen zum Verhalten von CO in kurzen ($< 10fs$) und intensiven Laserpulsen zeigten bereits [AMT⁺05], daß das geladene Fragment wesentlich häufiger das C -Atom als das O -Atom ist. In den Ionenzählraten unterscheidet sich die Häufigkeit dieser beiden Kanäle um mehr als eine Größenordnung, was auch in den hier durchgeführten Experimenten beobachtet werden konnte.

6.2 Phaseneffekte bei der Fragmentation von CO

Im Gegensatz zum bisher untersuchten homonuklearen H_2 -Molekül ist zu erwarten, daß der erste Ionisationsschritt für die Emissionsasymmetrie aufgrund der je nach Orientierung des Moleküls im Laserfeld unterschiedlich hohen Ionisationswahrscheinlichkeit eine größere Rolle spielt. So kann bei einer gegebenen CE-Phase beispielsweise ein in der Orientierung „CO“ vorliegendes Molekül leichter ionisiert werden, als eines, welches „OC“ orientiert ist. Zusätzlich haben kürzlich durchgeführte Experimente zusammen mit Simulationsrechnungen [ZvdHZ⁺09] zur Phasenabhängigkeit der Dissoziation von Kohlenmonoxid ergeben, daß der bereits in Kapitel 1.5 am Beispiel von D_2 beschriebene Rekollisionsprozeß einen nicht unwesentlichen Beitrag liefert.

Darüber hinaus kann natürlich auch noch die durch den Laser bedingte Kopplung beteiligter Zustände, wie ausführlich in Kapitel 5 beschrieben, zur Asymmetrie in der Emissionsrichtung beitragen.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen mit zwei unterschiedlichen Laserintensitäten, $6 \cdot 10^{14} Wcm^{-2}$ und $1.3 \cdot 10^{15} Wcm^{-2}$, durchgeführt und jeweils die aus unterschiedlichen Reaktionskanälen stammenden Kohlenstoffionen auf ihre Abhängigkeit von der CE-Phase hin untersucht. Hierbei wurde in der Messreihe, welche mit der niedrigeren Laserintensität durchgeführt wurde, eine Abhängigkeit des Dissoziationskanals $CO \rightarrow C^+ + O$ von der CEP gefunden. Dieser Prozeß entspricht dem der im vorigen Kapitel beschriebenen Untersuchungen an H_2 . Des weiteren konnten, durch Erhöhung der Laserintensität, erstmals signifikante Abhängigkeiten der Doppel- und Dreifachionisation von der Träger-Einhüllenden-Phase nachgewiesen werden.

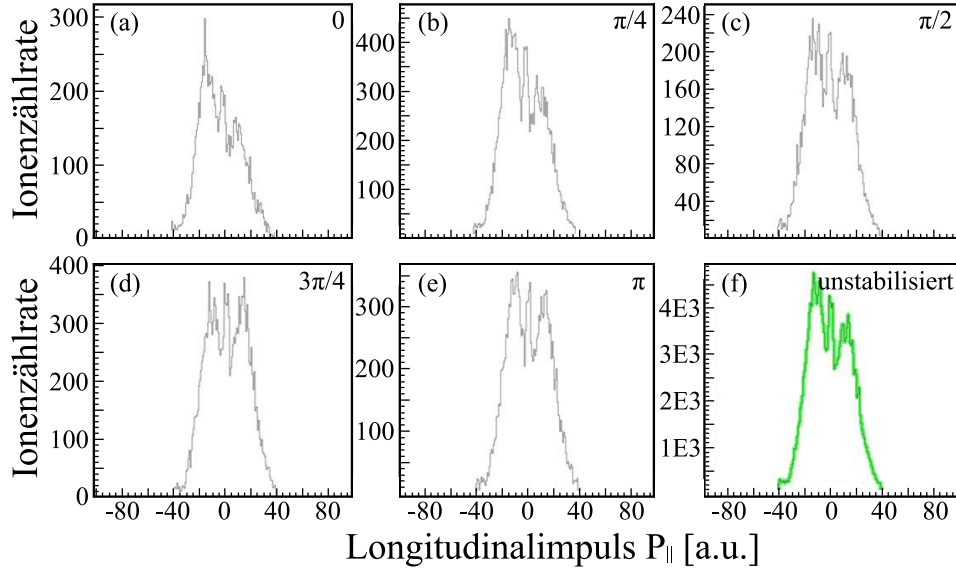


Abbildung 6.2: Gemessene Impulsverteilungen der aus Einfachionisation stammenden C^+ -Ionen parallel zur Polarisationsachse des Lasers für verschiedene CE-Phasen (Eintrag jeweils rechts oben im Bild). Abb. (f) zeigt das Impulsspektrum ohne Stabilisierung der CEP. Die leichte Asymmetrie entstand hierbei durch eine zu gering gewählte Absaugspannung (siehe Text).

6.2.1 Abhängigkeit der Einfachionisation von der CEP

In Abbildung 6.2 sind die parallel zur Laserpolarisation gemessenen Longitudinalimpulsspektren der C^+ -Ionen, welche aus Dissoziation stammen, für verschiedene CE-Phasen gezeigt. Es läßt sich deutlich die Abhängigkeit von der CEP erkennen. Werden bei einer Phase $\phi = 0$ die einfach geladenen Kohlenstoffionen bevorzugt in die linke Hemisphäre emittiert ($P_{||} < 0$), so tritt bei einer Phase $\phi = \pi$ der umgekehrte Fall auf. Zu beachten ist dabei, daß auch ohne Phasenstabilisierung die Impulsverteilung asymmetrisch ist, wie in Abbildung 6.2(f) dargestellt. Dies liegt an einer zu geringen Absaugspannung im Experiment, so daß Ionen, welche mit hoher Energie zunächst weg vom Ionendetektor emittiert wurden, nicht mehr auf den Detektor gelenkt werden konnten und dadurch verloren gingen. Vergleicht man jedoch die mit stabilisierter CEP aufgenommenen Spektren mit dem ohne Stabilisierung, so läßt sich der beschriebene Effekt deutlich erkennen.

Der gemäß Gleichung 1.29 berechnete zugehörige Asymmetrieparameter ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Aufgrund von Instabilitäten des Lasers während der Messung konnte hierbei nur ein Bereich der CEP zwischen 0 und π vermessen werden. Die Modulationstiefe ist in diesem Kanal jedoch relativ groß und beträgt mehr als 10%.

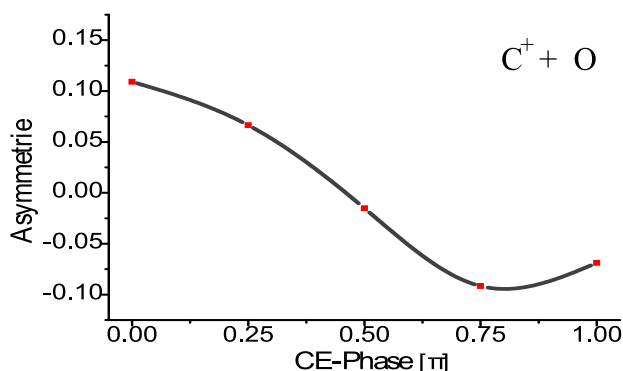


Abbildung 6.3: Der aus den Impulsverteilungen aus Abbildung 6.2 bestimmte Asymmetrieparameter der Einfachionisation als Funktion der Träger-Einhüllenden-Phase.

6.2.2 Abhängigkeit der Doppel- und Dreifachionisation von der CEP

Ähnlich wie im vorigen Abschnitt wird auch hier zunächst die longitudinale Impulsverteilung für verschiedene Träger-Einhüllenden-Phasen in Abbildung 6.4 betrachtet. Dargestellt sind die Impulse der doppelt geladenen Kohlenstoffionen, welche über den Kanal $CO \rightarrow C^{++} + O$ entstanden und einen Longitudinalimpuls von etwa $50a.u.$ aufweisen, sowie die aus der Coulombexplosion $CO \rightarrow C^{++} + O^+$ entstandenen Kohlenstoffionen, welche dabei Longitudinalimpulse von etwa $120a.u.$ erhalten. Auch hierbei ist deutlich zu erkennen, daß eine Änderung der Phase um π die Impulsverteilung gerade spiegelt, die Ionen also bevorzugt in die entgegengesetzte Hemisphäre emittiert werden. Die Messung bei $1.3PW/cm^2$ ermöglicht es außerdem, durch das Auftreten aller in Abbildung 6.1 gezeigten Fragmentationskanäle, die Phasenabhängigkeit der einzelnen Dissoziations- und Coulombexplosionskanäle miteinander zu vergleichen. Dies geschieht mit denen in Abbildung 6.5 aufgetragenen Asymmetrieparametern für die gemessenen Doppel- und Dreifachionisationen. In Abb. 6.5(a) sind die beiden Asymmetrien für die Doppelionisation aufgetragen. In schwarz für den Fall, in dem beide entstehenden Fragmente einfach geladen sind und in rot für den Fall der ungleichen Ladungsverteilung, wenn des Sauerstoffatom neutral und das Kohlenstoffatom zweifach geladen ist. Diese beiden Kanäle unterscheiden sich lediglich in der Modulationstiefe, also der Stärke der CEP-Abhängigkeit. Die Phasenlage der beiden Kurven ist jedoch gleich, d.h. für eine bestimmte CE-Phase wird das C-Ion in beiden Fällen in die gleiche Richtung emittiert.

In Abbildung 6.5(b) hingegen wird das Verhalten der beiden Fragmentationskanäle verglichen, in denen ein doppelt geladenes Kohlenstoffatom entsteht. Einmal zusammen mit einem neutralen, und einmal mit einem einfach geladenen Sauerstoffatom. Der Vergleich dieser beiden Asymmetriekurven offenbart eine deutlich unterschiedliche Abhängigkeit von der Träger-Einhüllenden-Phase. Wird etwa bei einer Phase ϕ das C^{++} -Ion bevorzugt in eine bestimmte Richtung emittiert, so ist im anderen Kanal die Asymmetrie Null, was bedeutet daß es keine Vorzugsrichtung gibt, sondern das Kohlenstoffion in beide Hemisphären mit

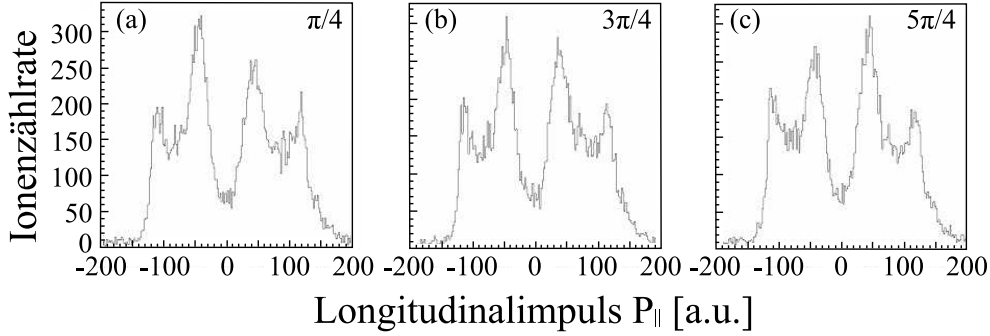


Abbildung 6.4: Impulsspektren der doppelt geladenen Kohlenstoffionen. Die Ereignisse bei etwa $50a.u.$ stammen aus dem Dissoziationskanal $CO \rightarrow C^{++} + O$ und die bei $120a.u.$ aus dem Coulombexplosionskanal $CO \rightarrow C^{++} + O^+$. Aufgetragen sind jeweils die Impulsverteilungen welche mit verschiedenen CE-Phasen (Eintrag jeweils rechts oben im Bild) gemessen wurde.

gleicher Wahrscheinlichkeit emittiert wird. Dies deutet auf eine unterschiedliche Anzahl von Ionisationsschritten oder durch den Laser bedingter Kopplungen von Zuständen hin.

6.3 Diskussion und Interpretation

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals differentielle Daten für die Fragmentation von Kohlenmonoxid in ultrakurzen, phasenstabilisierten Laserpulsen gewonnen und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der CEP untersucht werden. Dabei konnten sowohl für die einfach- als auch für die doppelt- und dreifach geladenen Kohlenstoffionen klare Änderungen in der Emissionsrichtung, und damit eine direkte Kontrolle über die Reaktionsdynamik durch Änderung der CE-Phase erzielt werden. Dies konnte in dieser Deutlichkeit nicht erwartet werden, da die Potentialstruktur des CO -Moleküls weitaus komplexer ist als im vorher untersuchten Wasserstoff und damit die Folgen der durch den Laser induzierten Kopplung von Zuständen nicht überschaubar oder vorhersagbar ist. Wahrscheinlich ist, daß durch die bereits erwähnte asymmetrische Elektronenverteilung der erste Ionisationsschritt einen wesentlich größeren Beitrag zur letztendlich messbaren Asymmetrie liefert als im homonuklearen H_2 , sei es über die direkte Ionisation, oder über einen Rekollisions-Mechanismus, und daß der Effekt der Kopplung des Lasers relativ dazu schwächer ausfällt. Zumal auch die Zeitskalen größer sind als im H_2 , die Wellenpakete sich also langsamer bewegen und der Laserpuls schon fast vollständig abgeklungen ist, wenn eine Region erreicht wird, in der der Energieabstand der Photonenenergie entspricht und der Laser einen effizienten Populationstransfer zwischen verschiedenen Potentialkurven initiieren kann. Diese Deutung wird auch durch theoretische Rechnungen bestätigt, die für die Einfachionisation mit anschließender Dissoziation einen Großteil der Asymmetrie auf den ersten Ionisationsschritt zurückführen [ZvdHZ⁺09]. Ein einfaches und anschauliches Modell der zugrunde liegenden Prozesse ist

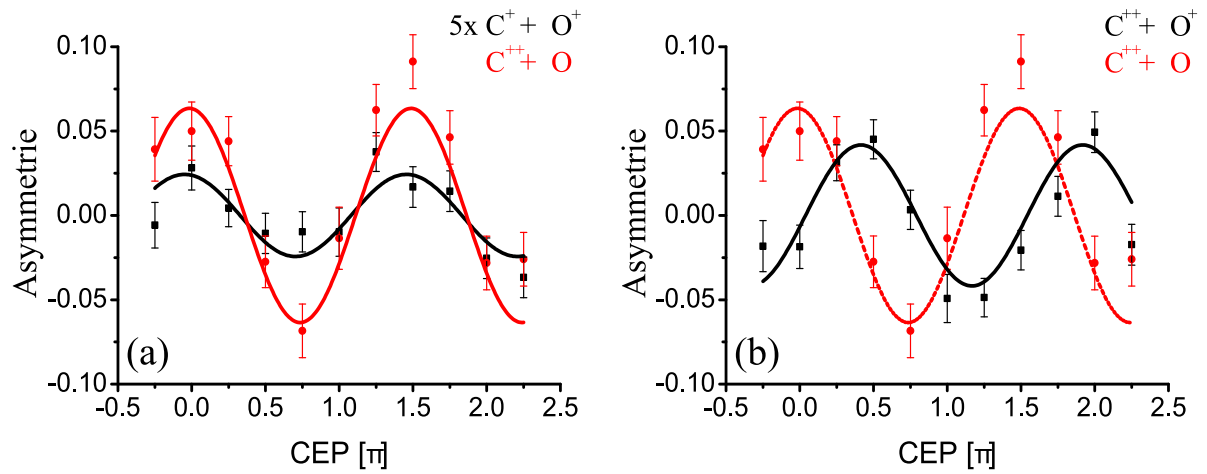


Abbildung 6.5: Asymmetrieparameter als Funktion der CEP. (a) Für die Kanäle $CO \rightarrow C^+ + O^+$ (schwarze Kurve, mit fünf multipliziert) und $CO \rightarrow C^{++} + O$ (rote Kurve). (b) Nochmals zum Vergleich die rote Kurve aus (a), sowie die Dreifachionisation $CO \rightarrow C^{++} + O^+$ (schwarze Kurve).

bei einem solchen, aus physikalischer Sicht, komplexen Molekül wie Kohlenmonoxid nicht möglich. Daher werden im Moment von theoretischer Seite Rechnungen durchgeführt, die durch systematische Untersuchung der Signifikanz einzelner Dissoziations- und Coulomb-explosionskanäle für die Emissionsasymmetrie vielleicht helfen können tiefere Einsichten in die Fragmentationsdynamik von CO in intensiven Laserfeldern zu erhalten und Hinweise geben können, wie die Kontrolle über den Reaktionsablauf mittels ultrakurzer Laserpulse noch weiter erhöht werden kann.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung intensiver, ultrakurzer Lichtpulse mit Molekülen durchgeführt, mit dem Ziel ein besseres Verständnis der laserinduzierten molekularen Fragmentations- und Dissoziationsprozesse zu erhalten. Angetrieben werden diese Experimente von der Vision die Elektronen- und Kerndynamik in Molekülen mittels äußerer Felder kontrollieren zu können und somit zukünftig chemische oder biologische Reaktionen gezielt zu steuern. Die Träger-Einhüllenden-Phase (CEP) von Laserpulsen, die nur noch aus wenigen optischen Schwingungszyklen bestehen, hat sich dabei in ersten Experimenten [KSV⁺06] als wichtiger Parameter erwiesen.

Daher wurde ein bereits bestehendes Lasersystem (siehe [Zro05, Erg06]) umgebaut und erweitert, um die CEP und damit den Feldverlauf zu stabilisieren und zu steuern. Bestehend aus einem Laseroszillator mit oktavbreitem Spektrum, sowie eines *Chirped-Pulse*-Multipass-Verstärkers mit nachgeschaltetem Kapillar-Spiegel-Kompressor liefert das Lasersystem nun Pulse einer Zeitdauer von $6fs$ und einer Pulsenergie bis zu $250\mu J$ bei einer Repetitionsrate von $3kHz$. Die Stabilisierung der CEP des Laseroszillators geschieht dabei mit einem $f - 0f$ -Interferometer und für die verstärkten Pulse mit einem $f - 2f$ -Interferometer. Zur Charakterisierung der erzeugten Laserpulse wurden sowohl interferometrische Autokorrelationen zweiter und zehnter Ordnung aufgenommen, sowie mittels eines sog. *ZAP-SPIDER* der genaue Verlauf der Intensitätseinhüllenden bestimmt.

Die Wechselwirkung dieser Laserpulse mit den zu untersuchenden Molekülen findet dann in einem Reaktionsmikroskop statt, wobei die Pulse in einen durch Überschall-Expansion erzeugten ultrakalten Gasjet fokussiert werden. Die vektoriellen Impulse aller dabei entstehenden, geladenen, Teilchen können koinzident detektiert werden, wodurch es möglich ist, die Fragmente einer *einzelnen* Reaktion zuzuordnen.

Durch die Kombination des Lasersystems mit einem Reaktionsmikroskop konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals detaillierte und tiefgehende Experimente zum Einfluß der Träger-Einhüllenden-Phase auf die Fragmentation kleiner Moleküle durchgeführt werden.

Untersuchungen der Dissoziation des leichtesten und „schnellsten“ Moleküls, H_2 , ergaben eine starke Abhängigkeit der Emissionsrichtung des Protons von der Träger-Einhüllenden-Phase des Laserpulses. Anders ausgedrückt kann mit der CEP die Lokalisierung des gebundenen Elektrons im dissoziierenden H_2^+ , also an welchem der beiden Kerne das Elektron schließlich verbleibt, gesteuert werden. Es konnten große Effekte für Protonen mit kinetischen Energien zwischen 0 und $1.5eV$ beobachtet werden, die mit dem bisher

dazu veröffentlichten Modell der Rekollision [KSV⁺06] nicht in Einklang zu bringen sind. Zur Erklärung konnte ein Modell entwickelt und verifiziert werden (siehe [KFF⁺09]), welches die gefundenen Effekte zu erklären vermag: Zunächst wird das neutrale H_2 -Molekül ionisiert, was zur Erzeugung eines kohärenten Wellenpaketes im bindenden $1s\sigma_g$ -Potential des H_2^+ führt. Dieses Wellenpaket bewegt sich zunächst in Richtung des äußeren Umkehrpunktes, also hin zu größeren internuklearen Abständen. Erreicht es die Region, in der der energetische Abstand zwischen der $1s\sigma_g$ - und der nächsthöheren, angeregten $2p\sigma_u$ -Potentialkurve im Bereich der Photonenenergie des Lasers liegt, so kann dieser die beiden Potentiale sehr effizient koppeln, was zu einem Populationstransfer zwischen dem $1s\sigma_g$ - und dem $2p\sigma_u$ -Zustand führt. Das Elektron wird hierbei vom Laser quasi zwischen den beiden Protonen hin und her getrieben. Mit fortschreitender Dissoziation nimmt jedoch die Potentialbarriere zwischen den beiden Kernen zu und das Elektron kann diese schließlich nicht mehr durchtunneln und bleibt an einem der Protonen lokalisiert. Formal läßt sich dies beschreiben durch die Einführung zweier lokalisierter Zustände $|\sigma_{\pm}\rangle$, welche aus der Addition, bzw. Subtraktion der beiden $1s\sigma_g$ - und $2p\sigma_u$ -Zustände gebildet werden. Die von der CEP abhängige kohärente Besetzung der beiden elektronischen Zustände im H_2^+ bewirkt also letztendlich die Richtungsasymmetrie in der Protonenemission.

Um dieses Modell auch theoretisch zu verifizieren, wurden Rechnungen zur laserinduzierten Wellenpaketsdynamik auf den beiden H_2^+ -Potentialkurven durchgeführt. Durch lösen der eindimensionalen gekoppelten zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe der Crank-Nicholson-Split-Operator-Technik konnten die Besetzungen der beiden Zustände nach der Dissoziation und somit die messbare Richtungsasymmetrie bestimmt werden. Die erhaltenen Simulationsergebnisse stimmen hervorragend mit den Messdaten überein und bestätigen das oben beschriebene Modell.

Zusätzlich konnte durch die Verwendung eines Reaktionsmikroskopes und der damit verbundenen vollständigen vektoriellen Rekonstruierbarkeit der Teilchenimpulse erstmals eine Verschiebung der Asymmetrien in Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls relativ zur Polarisationsachse des Lasers beobachtet werden. Die Protonenasymmetrie als Funktion des KER und der CE-Phase ist für drei verschiedene Winkelbereiche in Abbildung Z1(a) - (c) gezeigt. Erklärbar ist dieses Verhalten mit der nach Gleichung 5.7 gegebenen Abhängigkeit der Kopplungsstärke der beiden elektronischen H_2^+ -Zustände vom Kosinus des Winkels zwischen Molekül- und Polarisationsachse. In den oben beschriebenen Rechnungen zur Wellenpaketsdynamik wird das H_2 -Molekül stets als parallel zur Laserpolarisation ausgerichtet angenommen. Daher wurden weitere Simulationen mit reduzierter Laserintensität durchgeführt um der Abhängigkeit vom Orientierungswinkel und damit von der *effektiven* Feldstärke Rechnung zu tragen. Im Ergebnis dieser Simulationen ist ebenfalls eine Verschiebung der Asymmetriestreifen für größer werdenden Winkel zu beobachten. Das Verhalten stimmt qualitativ mit dem in der Messung beobachteten überein, wobei jedoch die Verschiebung in den Rechnungen kleiner ausfällt als experimentell gefunden. Dies läßt sich wahrscheinlich auf die Erzeugung eines Rotationswellenpaketes zurückführen, welches in den theoretischen Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnte und dafür sorgt, daß der gemessene Winkel etwas kleiner ist als der der tatsächlichen Orientierung des Moleküls

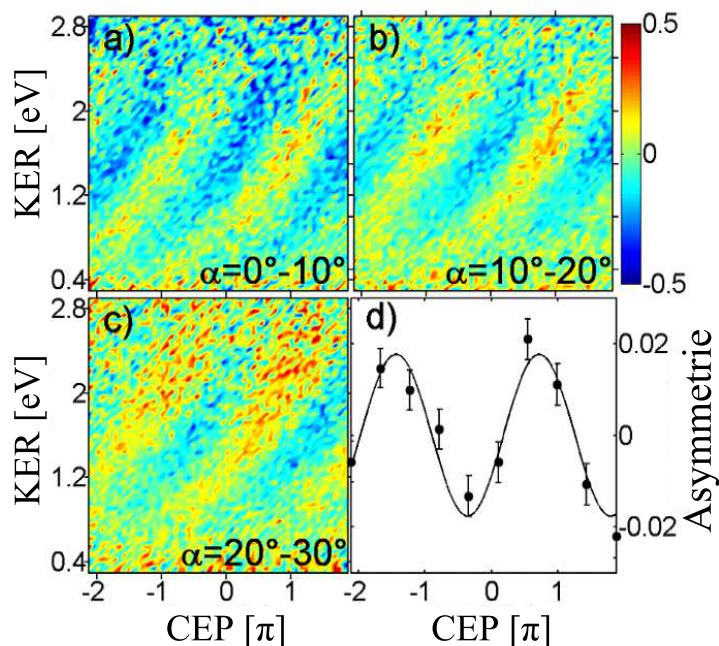


Abbildung Z1: Asymmetrieparameter in Abhängigkeit des KER und der CEP für Molekülorientierungen von (a) $0^\circ - 10^\circ$, (b) $10^\circ - 20^\circ$ und (c) $20^\circ - 30^\circ$ relativ zur Polarisationsachse des Lasers. (d) Asymmetrie der Elektronen, welche koinzident mit aus der Dissoziation stammenden Protonen gemessen wurden. Hierbei wurde über die kinetische Energie der Elektronen von $0 - 20\text{eV}$ integriert. Die Laserintensität betrug $4.4 \cdot 10^{14} \text{W cm}^{-2}$

zum Zeitpunkt der Wechselwirkung. Für einen quantitativen Vergleich der Rechnungen mit dem Experiment müsste der mittlere Drehimpuls, den das H_2 -Molekül durch das Laserfeld erfährt, bestimmt werden. Hierzu liegen bereits theoretische Rechnungen vor [ACE09], wobei darin jedoch längere und weniger intensive Laserpulse betrachtet werden, so daß bisher keine verlässlichen theoretischen Daten für den hier untersuchten Fall vorliegen.

Zusätzlich zu den bisher diskutierten Protonenspektren konnten im Rahmen dieser Arbeit auch erstmals Elektronen koinzident mit den aus Dissoziation stammenden Protonen gemessen und somit eindeutig der Ionisation des neutralen H_2 zugeordnet werden. Auch die Emissionsrichtung der Elektronen hängt leicht von der Träger-Einhüllenden-Phase ab, wie in Abbildung Z1(d) anhand des Asymmetrieparameters der Elektronen dargestellt ist. Im Vergleich zu der Protonenasymmetrie fällt der Effekt bei den Elektronen hingegen mit einer Modulationstiefe von etwa 2% recht klein aus, wobei damit jedoch der Beitrag des ersten Ionisationsschrittes ($H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$) zur Gesamtasymmetrie, wie er in einigen theoretischen Arbeiten [GI07, TL07] bereits diskutiert wurde, untersucht werden kann. Interessant wäre nun ein Zusammenhang zwischen der Asymmetrie des emittierten (ersten) und der Lokalisierung des gebundenen Elektrons, also ob zwischen den beiden Elektronen eine Korrelation besteht und das erste Elektron bereits „weiß“, an welchem Proton

das zweite gebunden bleibt. In den hier durchgeführten Experimenten konnte jedoch kein solcher Zusammenhang festgestellt werden, so daß die beiden Prozesse als unabhängig voneinander angesehen werden müssen.

Nachdem die Möglichkeit der direkten Kontrolle der Elektronenbewegung und damit verbunden des Ablaufes der Dissoziation im H_2 -Molekül mittels der CE-Phase ultrakurzer Laserpulse demonstriert werden konnte, wurden zusätzlich Untersuchungen am, aus physikalischer Sicht komplexen, Mehrelektronensystem Kohlenmonoxid durchgeführt. Basierte die Elektronenlokalisierung im Wasserstoffmolekül auf der durch den Laser erzeugten Kopplung des $1s\sigma_g$ - mit dem $2p\sigma_u$ -Zustand, so ist ein solcher Vorgang aufgrund der Vielzahl zur Dissoziation oder Coulomb-Explosion führender Potentialkurven im Kohlenmonoxid-Molekül nur schwer anhand einfacher Bilder oder Modellen beschreibbar.

Die am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching durchgeführten Experimente weisen trotz allem in vielen Reaktionskanälen eine Abhängigkeit von der Träger-Einhüllenden-Phase auf. So sind deutliche Asymmetrien in der Emissionsrichtung der Kohlenstoffatome in den Doppelionisationskanälen $CO \rightarrow C^+ + O^+$ und $CO \rightarrow C^{++} + O$, sowie in der Dreifachionisation $CO \rightarrow C^{++} + O^+$ zu erkennen. Anhand der Abhängigkeit von der CE-Phase lassen sich unterschiedliche Mechanismen ausmachen. So sind die Asymmetrieparameter der beiden Kanäle, die auf ein doppelt geladenes Kohlenstoffatom führen um $\pi/2$ gegeneinander phasenverschoben, was auf eine unterschiedliche Anzahl von Ionisations- und Kopplungseffekten hindeutet, da, anders als im Falle des H_2 -Moleküls, durch die asymmetrische Elektronenverteilung des heteronuklearen CO bereits der erste Ionisationsschritt einen erheblichen Beitrag zur letztendlichen Asymmetrie liefern kann.

Wie bereits erwähnt erlaubt die Vielzahl der beteiligten Potentialkurven kein anschauliches Bild des Fragmentationsverhaltens. Aus diesem Grunde werden momentan Anstrengungen von theoretischer Seite unternommen um die signifikant zur Dissoziation oder Coulomb-Explosion beitragenden Potentialkurven zu identifizieren und dadurch möglicherweise ein tieferes Verständnis der Reaktionsabläufe im Kohlenmonoxid im Speziellen und in größeren und komplexeren chemischen Molekülen im Allgemeinen zu erhalten.

Durch die mittlerweile erreichte hervorragende Langzeitstabilität des gesamten Laser- und Messaufbaus werden Experimente ermöglicht, bei denen nicht ein einzelner Laserpuls den Ionisationsschritt *und* die Kopplung der elektronischen Zustände bestimmt, sondern bei denen, ähnlich wie im sog. Pump-Probe-Schema (siehe Abb. Z2(a)), ein erster Laserpuls eine Reaktion initiiert, also etwa ein Vibrationswellenpaket im $1s\sigma_g$ -Potential des H_2^+ erzeugt, und ein zweiter Puls, welcher eine genau definierte Zeitspanne später eintrifft, die Reaktion steuert, also beispielsweise die Kopplung der Zustände bestimmt. Solche sog. *Pump-Control*-Experimente sollten es ermöglichen, ein besseres Verständnis der Ionisations- und Dissoziationsdynamik in einfachen Molekülen zu bekommen, sowie eine noch höhere Kontrolle über die ablaufende Reaktion zu erhalten.

Erste Experimente dieser Art wurden bereits durchgeführt und lieferten vielversprechende Ergebnisse. Dabei wurde die Polarisationsrichtung des ersten Laserpulses um 90° gedreht, was es erlaubt diejenigen Ereignisse auszufiltern, bei denen die Dissoziation bereits im

ersten Puls einsetzte, da dabei die Fragmente bevorzugt entlang der Richtung des Laserfeldes emittiert werden. Somit ermöglicht es die Verwendung eines Reaktionsmikroskopes nur diejenigen Ereignisse zu betrachten, die entlang der Feldrichtung des zweiten Laserpulses dissoziierten und bei denen daher die Reaktion von diesem eingeleitet und gesteuert wurde. Die ersten Ergebnisse dazu sind in Abbildung Z2(b) und (c) gezeigt, wobei jeweils der Asymmetrieparameter der Protonen als Funktion des Zeitabstandes zwischen Pump- und Kontroll-Puls, sowie der CEP aufgetragen ist. Deutliche Überhöhungen der Asymmetrie im Abstand von etwa $20fs$ sind zu sehen, was der Umlaufperiode eines Wellenpaketes im $1s\sigma_g$ -Potential entspricht. Es ist daher zu vermuten, daß an denjenigen internuklearen Abständen, an denen der Energieabstand der $1s\sigma_g$ - und der $2p\sigma_u$ -Potentialkurve gerade der Photonenenergie des Lasers entspricht, die Kopplung besonders effektiv wird und damit die Asymmetrie stärker zum Vorschein kommt.

Im Gegensatz dazu müssten Messungen, bei denen der Zeitabstand zwischen den beiden Laserpulsen so eingestellt wird, daß die einzelnen Komponenten des Vibrationswellenpaketes nicht mehr in Phase zueinander sind, einen (zumindest qualitativen) Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen von B.D. Esry erlauben. Einzig die Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus, welche dort als durch die Franck-Condon-Verteilung gegeben angenommen werden, unterscheidet das Experiment dann von den *inkohärenten* Simulationen [RE07, HE09].

Einen gänzlich anderen Zugang zur Untersuchung von Effekten der Träger-Einhüllenden-Phase auf die Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Molekülen bietet das im Rahmen von [Hof09] neu konzipierte und aufgebaute Stereo-ATI-Spektrometer. Hierbei wird die von der CEP abhängige Asymmetrie in der Emissionsrichtung der durch Rekollision am Xenon-Ion gestreuten Elektronen mittels zweier MCP-Detektoren gemessen. Durch Bestimmung der Flugzeit kann, ähnlich wie im Reaktionsmikroskop, die Asymmetrie der Elektronen als Funktion der Energie und der CE-Phase ermittelt werden. Trägt man nun die Asymmetrie zweier unterschiedlicher Energiebereiche gegeneinander auf, so bilden die beiden Signale eine Lissajous-Figur, wobei die absolute Phase des Lasers als Punkt auf einer Ellipse erscheint (siehe hierzu auch [WHH⁺09]). Beispiele für solche CEP-Ellipsen sind in Abbildung Z3 dargestellt. Hierbei sind auf der Abszisse und der Ordinate jeweils die Asymmetrien für zwei unterschiedliche Energiebereiche aufgetragen. Der Flächeninhalt der Ellipse ist dann ein Maß für die Länge des Laserpulses und wird umso größer, je kürzer der Puls ist.

Durch die Verwendung eines effusiven Targets lassen sich pro Laserpuls mehrere hundert Elektronen detektieren, was ausreicht um, in Verbindung mit einer hinreichend schnellen Datenaufnahme, die CEP für jeden einzelnen der mit einer Wiederholrate von $3kHz$ auftretenden Laserpulse zu ermitteln. In den Abbildungen Z3(a) - (c) wurde über eine unterschiedlich große Anzahl von Laserpulsen integriert, wobei die CE-Phase mit Hilfe eines f - $2f$ -Interferometers gemessen und langsam dreiecksförmig variiert wurde. In (a) wurde über hundert, in (b) über zehn und in (c) über einen Laserschuß gemittelt. Die Abbildungen Z3(d) - (f) stellen jeweils die Radialverteilungen mit der entsprechenden Standardabweichung dar. Gut zu sehen ist, daß für kleiner werdende Mittelungen die Standardabweichung

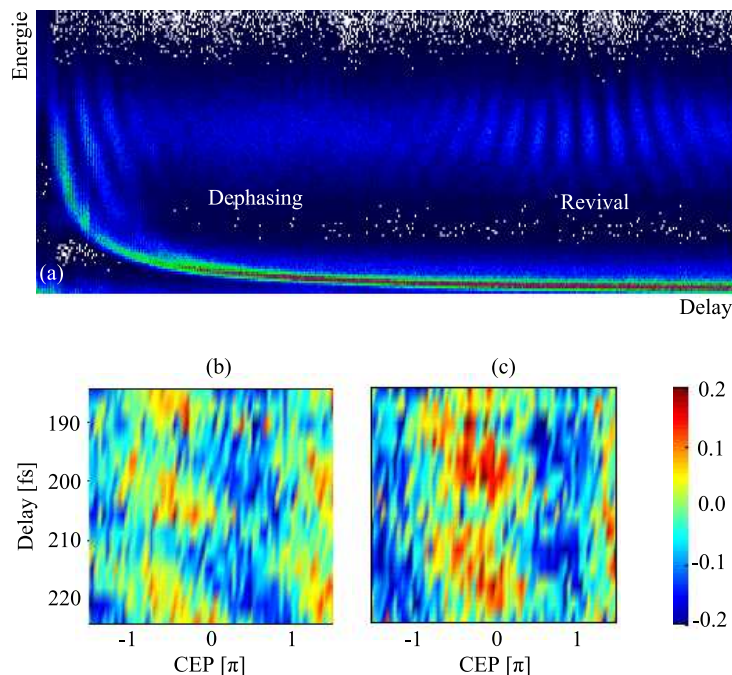


Abbildung Z2: (a) Ergebnis eines Pump-Probe-Experiments [Erg06]. Aufgetragen ist der KER gegen die Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Gut zu erkennen sind der sog. *Dephasing*-Bereich, in dem die einzelnen Komponenten des Vibrationswellenpaketes im H_2^+ Molekülpotential nicht mehr in Phase sind, sowie der sog. *Revival*-Bereich, in dem sich die Komponenten wieder phasenrecht aufaddieren und ein sich im Potential bewegendes Wellenpaket kreieren. (b) Resultat einer ersten „Pump-Control“-Messung mit stabilisierter Träger-Einhüllenden-Phase. Die Asymmetrie wurde hierbei gebildet aus Protonen, welche Energien zwischen 0.8eV und 1.2eV aufweisen. (c) Darstellung wie in (b), jedoch für Protonenenergien zwischen 1.2eV und 1.6eV . Die Messungen in (b) und (c) fanden im Bereich des *Revival* statt.

chung recht groß wird, was im kleiner werdenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis begründet ist. Durch Erhöhung der Targetdichte wird es möglich sein, noch mehr Elektronen pro Laserschuss freizusetzen und zu detektieren und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis soweit zu verbessern, daß eine Messung der CE-Phase für jeden einzelnen Laserpuls möglich wird. Dann wird die aufwendige und im Moment noch die Langzeitstabilität begrenzende Stabilisierung der Träger-Einhüllenden-Phase mit $f - 2f$ -, bzw. $f - 0f$ -Interferometern unnötig, was nochmals deutlich längere Messzeiten ermöglichen wird.

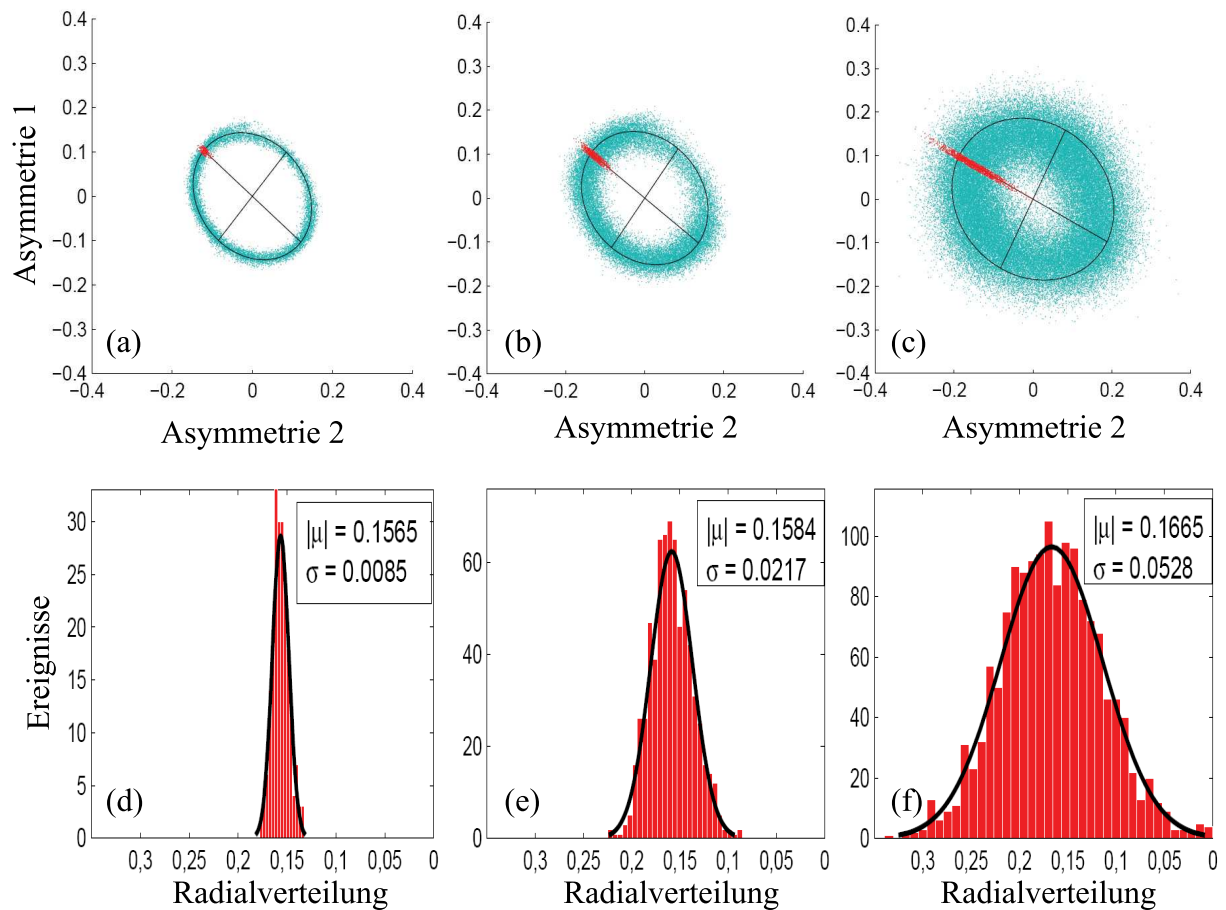


Abbildung Z3: Ergebnisse der Messungen mit dem Stereo-ATI-Spektrometer. In Abb. (a) - (c) wurde jeweils die Asymmetrie aus zwei unterschiedlichen Energiebereichen des Elektronenspektrums gegeneinander aufgetragen und über eine unterschiedliche Anzahl an Laserschüssen gemittelt. Mittelung über (a) hundert, (b) zehn und (c) einen Schuß. In (d) - (f) sind die dazugehörigen Radialverteilungen inklusive der berechneten Standardabweichung dargestellt.

Anhang A

Atomare Einheiten

In der Atomphysik werden häufig die *atomaren Einheiten* verwendet. Die Basiseinheiten dieses Systems richten sich nach den entsprechenden Größen für ein Elektron im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Demnach ergeben sich die folgenden Basisgrößen und Naturkonstanten:

Basiseinheiten und Naturkonstanten

$r_e = 1a.u. = 5.2918 \cdot 10^{-11}m$	Bohrscher K-Schalenradius des Wasserstoff
$m_e = 1a.u. = 9.1095 \cdot 10^{-31}kg$	Ruhemasse des Elektrons
$q_e = e = 1a.u. = 1.6022 \cdot 10^{-19}As$	Elektronenladung
$\hbar = m_e v_e r_e = 1a.u.$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
$c = e^2/(\hbar\alpha) = 137a.u.$	Lichtgeschwindigkeit

Hilfreich ist oft die Kenntnis der Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren Einheiten und anderen gängigen Einheiten:

Umrechnungsfaktoren

Energie	$E[eV] = 27.2 \cdot E[a.u.]$
Impuls	$p[Ns] = 1.995 \cdot 10^{-24} \cdot p[a.u.]$
Zeit	$t[s] = 4.134 \cdot 10^{16} \cdot t[a.u.]$
Geschwindigkeit	$v_e = 1a.u. = 2.1877 \cdot 10^6 m/s$
max. E-Feldstärke im Laserpuls	$1a.u. \hat{=} 35.1 \cdot 10^{15} W/cm^2$

Anhang B

Details zur Simulation der Wellenpaketsdynamik

In diesem Kapitel werden kurz die Grundlagen der hier durchgeführten Simulationsrechnungen der Wellenpaketsdynamik auf den beiden Potentialkurven $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ des H_2^+ skizziert. Eine detailliertere Darstellung findet sich in [Nie07].

B.1 Crank-Nicholson Split-Operator-Methode

Die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ wird bestimmt durch die Schrödingergleichung

$$i \frac{d}{dt} \Psi(x, t) = \hat{\mathcal{H}} \Psi(x, t). \quad (\text{B.1})$$

Die formale Lösung kann geschrieben werden als

$$\Psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\hat{\mathcal{H}}\Delta t} \Psi(x, t), \quad (\text{B.2})$$

wobei der Ausdruck $\exp\{-i\hat{\mathcal{H}}\Delta t\}$ als Zeitentwicklungsoperator bezeichnet wird. Für die Bewegung eines freien Teilchens in einem externen Potential wird der Hamiltonoperator zu

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}, \quad (\text{B.3})$$

wobei $\hat{\mathcal{T}} = \hat{p}^2/2m$ der Operator der kinetischen Energie und $\hat{\mathcal{V}} = V(x)$ das Potential sind. Da die beiden Operatoren nicht vertauschen, also $[\hat{\mathcal{T}}, \hat{\mathcal{V}}] \neq 0$, kann der Zeitentwicklungsoperator nicht als ein Produkt aus zwei Exponentialfunktionen geschrieben werden. Stattdessen kann die *Baker-Campbell-Hausdorff-Formel* angewendet werden und es gilt

$$e^{-i(\hat{\mathcal{T}}+\hat{\mathcal{V}})\Delta t} = e^{-i\hat{\mathcal{V}}\Delta t/2} e^{-i\hat{\mathcal{T}}\Delta t} e^{-i\hat{\mathcal{V}}\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (\text{B.4})$$

Es lässt sich zeigen, daß diese als *Split-Operator-Methode* bezeichnete symmetrische Anordnung der Operatoren bis zum quadratischen Term in Δt korrekt ist.

Der Crank-Nicholson-Ansatz ersetzt den Zeitentwicklungsoperator durch

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}\Delta t} = \frac{\hat{1} - i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2}{\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2}. \quad (\text{B.5})$$

Die dadurch notwendig werdende und numerisch aufwendige Maxtrix-Invertierung

$$\underline{A}^{-1} \equiv \left(\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2\right)^{-1} \quad (\text{B.6})$$

lässt sich umgehen durch die Einführung einer Hilfsfunktion $\Phi(t)$, welche aus der Wellenfunktion zum Zeitpunkt t gebildet wird durch

$$\Phi(t) = 2 \left(\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2\right)^{-1} \Psi(t). \quad (\text{B.7})$$

$\Phi(t)$ wird dann bestimmt durch lösen des linearen Gleichungssystems

$$\frac{1}{2} \left(\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2\right) \Phi(t) = \Psi(t). \quad (\text{B.8})$$

Die propagierte Wellenfunktion $\Psi(t + \Delta t)$ kann dann ermittelt werden aus

$$\begin{aligned} \Psi(t + \Delta t) &= \frac{\hat{1} - i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2}{\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2} \Psi(t) \\ &= \left(2 \left(\hat{1} + i\hat{\mathcal{H}}\Delta t/2\right)^{-1} - \hat{1}\right) \Psi(t) \\ &= \Phi(t) - \Psi(t). \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Wie sich leicht zeigen lässt nimmt, durch Diskretisierung der Ableitungen, also

$$\frac{d}{dt} \Psi(x, t) = \frac{\Psi(x, t + \Delta t) - \Psi(x, t)}{\Delta t} \quad (\text{B.10})$$

und

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x, t) = \frac{\Psi(x - \Delta x, t) - 2\Psi(x, t) + \Psi(x + \Delta x, t)}{\Delta x^2} \quad (\text{B.11})$$

der Operator der kinetischen Energie $\exp\{-i\hat{\mathcal{T}}\Delta t\}$ eine Tridiagonalform an, wobei nur die Elemente der Hauptdiagonalen für jeden Zeitschritt Δt neu berechnet werden müssen und die beiden Nebendiagonalen mit den Konstanten $-i\Delta t/(4\Delta x^2)$ besetzt sind, was die numerischen Berechnungen stark vereinfacht.

B.2 Kopplung von $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$

Im vorherigen Abschnitt wurde die Crank-Nicholson Split-Operator-Methode für ein sich in einem externen Potential bewegendes Teilchen erläutert. Nimmt man nun zwei Wellen-

funktionen $\Psi_g(x, t)$ und $\Psi_u(x, t)$ an, welche sich auf zwei unterschiedlichen Potentialkurven $V_j(x, t)$ (der $1s\sigma_g$ - und der $2p\sigma_u$ -Kurve des H_2^+ -Moleküls) bewegen, so läßt sich die Schrödingergleichung schreiben als

$$i \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \Psi_g(t) \\ \Psi_u(t) \end{pmatrix} = \left(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_c \right) \begin{pmatrix} \Psi_g(t) \\ \Psi_u(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{B.12})$$

wobei $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}$ der Hamiltonoperator des ungekoppelten Systems ist und die Kopplung durch den Operator $\hat{\mathcal{H}}_c$ beschrieben wird. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurde eine Dipolkopplung verwendet, welche im Vorhinein in Abhängigkeit vom Kernabstand berechnet wurde und hier lediglich als Multiplikation in die Rechnung eingeht.

Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, bildet die Matrix des Hamiltonoperators eine Tridiagonalform. Durch Einführung der Kopplungsterme entsteht eine Blockmatrix, bei der die Diagonalblöcke tridiagonal und die Nebendiagonalblöcke diagonal sind:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_c \\ &= \begin{pmatrix} \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \\ \text{---} & | & \text{---} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Die Propagation der beiden Wellenfunktionen $\Psi_j(x, t) \rightarrow \Psi_j(x, t + \Delta t)$ erfolgt dann wieder durch Anwendung der Split-Operator-Methode

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}\Delta t} = e^{-i\hat{\mathcal{H}}_c\Delta t/2} e^{-i\hat{\mathcal{H}}_0\Delta t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}_c\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (\text{B.14})$$

wobei der Operator des ungekoppelten Systems wieder nach der Crank-Nicholson-Methode entwickelt wird, wie bereits beschrieben.

Literaturverzeichnis

- [ACE09] F. Anis, T. Cackowski, and B.D. Esry. Rotational dynamics of dissociating H_2^+ in a short intense laser pulse. *J. Phys. B*, 42(9):091001, 2009. 82, 95
- [Ach08] A. Achtelik. Aufbau eines gepulsten Überschall-Gasjet-Targets für hochauflösende Rückstoßionen-Impulsspektroskopie. Master's thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2008. 61
- [ADK86] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and N.B. Krainov. Tunnel Ionization of Complex Atoms and of Atomic Ions in an alternating Electromagnetic Field. *Soviet Physics JETP*, 64(6):1191, 1986. 12
- [AFM⁺79] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N.K. Rahman. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42(17):1127–1130, 1979. 10
- [AMT⁺05] A.S. Alnaser, C.M. Maharjan, X.M. Tong, B. Ulrich, P. Ranitovic, B. Shan, Z. Chang, C.D. Lin, C.L. Cocks, and I.V. Litvinyuk. Effects of orbital symmetries in dissociative ionization of molecules by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. A*, 71:031403(R), 2005. 87
- [AS91] S.W. Allendorf and A. Szöke. High-intensity multiphoton ionization of H_2 . *Phys. Rev. A*, 44(1):518–534, 1991. 16
- [AT55] S.H. Autler and C.H. Townes. Stark Effect in Rapidly Varying Fields. *Phys. Rev.*, 100(2):703–722, 1955. 15
- [BCI⁺97] A. Brodeur, C.Y. Chien, F.A. Ilkov, S.L. Chien, O.G. Kosareva, and V.P. Kandidov. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air. *Opt. Lett.*, 22:304–306, 1997. 33
- [BDM05] A. Becker, R. Dörner, and R. Moshhammer. Multiple fragmentation of atoms in femtosecond laser pulses. *J. Phys. B*, 38:S753–S772, 2005. 48
- [BJ67] F.W. Byron and C.J. Joachain. Multiple ionization processes in helium. *Phys. Rev.*, 164(1):1–9, 1967. 12

- [BKL⁺95] A. Braun, G. Korn, X. Liu, D. Du, J. Squier, and G. Mourou. Self-channeling of high-peak-power femtosecond laser pulses in air. *Opt. Lett.*, 20:73–75, 1995. 33
- [BKP⁺04] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese, and T. Baumert. Quantum Control by fast Polarization Shaping. *Phys. Rev. Lett.*, 92(20):208301, 2004. 2
- [BLR04] P. Baum, S. Lochbrunner, and E. Riedle. Zero-additional-phase spider: full characterization of visible and sub-20 fs ultraviolet pulses. *Opt. Lett.*, 29:210–212, 2004. 38
- [BPG⁺05] T. Brixner, T. Pfeifer, G. Gerber, M. Wollenhaupt, and T. Baumert. *Optimal Control of Atomic, Molecular and Electron Dynamics with Tailored Femtosecond Laser Pulses*. Springer Verlag, Femtosecond Laser Photoelectron Spectroscopy, 2005. 3
- [BR05] P. Baum and E. Riedle. Design and calibration of zero-additional-phase spider. *J. Opt. Soc. Am. B*, 22:1875–1883, 2005. 38
- [BZ77] P.R. Berman and J. Ziegler. Generalized dressed-atom approach to atom-strong-field interactions – application to the theory of lasers and Bloch-Siegert shifts. *Phys. Rev. A*, 15(5):2042–2052, 1977. 15
- [BZMS90] P.H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H.G. Muller, and D.W. Schumacher. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64(16):1883–1886, 1990. 16
- [CBA04] S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, and Alexander Apolonski. Measurement of the carrier-envelope phase of few-cycle laser pulses by use of asymmetric photoionization. *Opt. Lett.*, 29(13):1557–1559, 2004. 49, 50
- [Chu81] S.-I. Chu. Floquet theory and complex quasivibrational energy formalism for intense field molecular photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 75(5):2215–2221, 1981. 14
- [CK07] P.B. Corkum and F. Krausz. Attosecond Science. *Nature Physics*, 3:381–387, 2007. 2
- [Cor93] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13):1994–1997, 1993. 12, 48
- [Dan03] K. Danzmann. LISA - An ESA cornerstone mission for the detection and observation of gravitational waves. *Advances in Space Research*, 32:1233–1242, 2003. 1

- [Dew06] S. Dewald. *Erzeugung intensiver Lichtfelder mit einem Laseroszillator und deren Wechselwirkung mit Atomen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006. 85
- [dJFZ⁺06] V.L.B. de Jesus, B. Feuerstein, K. Zrost, D. Fischer, A. Rudenko, F. Afaneh, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Atomic Structure Dependence of Nonsequential Double Ionization of He, Ne and Ar in Strong Laser Fields. *J. Phys. B*, 37, 2006. 4
- [dJRF⁺04] V.L.B. de Jesus, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Reaction microscopes applied to study atomic and molecular fragmentation in intense laser fields: non-sequential double ionization of helium. *J. electron spectroscopy and related phenomena*, 141:127, 2004. 56
- [DK60] A. Dalgarno and A.E. Kingston. The refractive indices and verdet constants of the inert gases. *Proc. of the Royal Soc. of London A*, 259(1298):424, 1960. 32
- [DK91] N.B. Delone and N.B. Krainov. Energy and Angular Electron Spectrum for the Tunnel Ionization of Atoms by strong low-frequency Radiation. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(6):1207, 1991. 12
- [Dür06] M. Dürr. *Electron Induced Break-up of Helium: Benchmark Experiments on a Dynamical Four-Body Coulomb System*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006. 59
- [DWW⁺02] R. Dörner, Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, M. Hattass, R. Moshhammer, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. Multiple ionization in strong laser fields. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 48:1, 2002. 12, 48
- [Ein17] A. Einstein. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physik. Zeitschr.*, 18:121, 1917. 1
- [ELR⁺03] E. Eremina, X. Liu, H. Rottke, A. Sandner, F. Dreischuh, F. Lindner, F. Grasbon, G.G. Paulus, H. Walther, R. Moshhammer, B. Feuerstein, and J. Ullrich. Laser Induced Non-Sequential Double Ionization Investigated at and Below the Threshold for Electron Impact Ionization. *J. Phys. B*, 36, 2003. 4
- [EP97] A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:3477, 1997. 5, 65
- [ERF⁺05] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Time-Resolved Imaging and Manipulation of H_2 Fragmentation in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 95:093001, 2005. 3, 24

- [ERF⁺06] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Ultrafast mapping of H_2^+ (D_2^+) nuclear wave packets using time-resolved Coulomb explosion imaging. *J. Phys. B*, 39:S493–S501, 2006. 3, 24
- [Erg06] Th. Ergler. *Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Fragmentationsdynamik von H_2 (D_2) in ultra-kurzen Laserpulsen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006. 6, 14, 23, 24, 37, 59, 65, 66, 73, 82, 93, 98
- [ERMU07] Th. Ergler, A. Rudenko, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Eine Filmkamera für Moleküle. *Physik in unserer Zeit*, 38:230–236, 2007. 38
- [FBM⁺87] R.R. Freeman, P.H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher, and M.E. Geusic. Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 59(10):1092–1095, 1987. 11
- [FER⁺07] B. Feuerstein, Th. Ergler, A. Rudenko, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, T. Niederhausen, and U. Thumm. Complete Characterization of Molecular Dynamics in Ultrashort Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 99(15):153002, 2007. 73
- [Fis03] D. Fischer. *Mehr-Teilchen-Dynamik in der Einfach- und Doppelionisation von Helium durch geladene Projektile*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2003. 58
- [FMF⁺01] B. Feuerstein, R. Moshhammer, D. Fischer, A. Dorn, C. D. Schröter, J. Deipenwisch, J. R. Crespo Lopez-Urrutia, C. Höhr, P. Neumayer, J. Ullrich, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, and W. Sandner. Separation of recollision mechanisms in nonsequential strong field double ionization of ar: The role of excitation tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 87(4):043003, 2001. 13
- [FMU00] B. Feuerstein, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Nonsequential multiple ionization in intense laser pulses: interpretation of ion momentum distributions within the classical ‘rescattering’ model. *J. Phys. B*, 33(21):L823, 2000. 13
- [FPAC82] F. Fabre, G. Petite, P. Agostini, and M. Clement. Multiphoton Above-Threshold Ionisation of Xenon at 0.53 and 1.06 μ m. *J. Phys. B*, 15:1353, 1982. 10
- [FPPC99] L.J. Frasinski, J.H. Posthumus, J. Plumridge, and K. Codling. Manipulation of Bond Hardening in H_2^+ by Chirping of Intense Femtosecond Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 83(18):3625–3628, 1999. 16
- [GI07] S. Graefe and M.Y. Ivanov. Effective Fields in Laser-Driven Electron Recollision and Charge Localization. *Phys. Rev. Lett.*, 99(16):163603, 2007. 64, 95

- [Gim06] H. Gimpel. *Erzeugung und Anwendung intensiver ultrakurzer Lichtpulse mit stabiler Träger-Einhüllenden-Phase*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2006. 6, 45, 47, 53, 54
- [Gop09] R. Gopal. *N.N.* PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009. 83
- [Gou90] L.G. Gouy. Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 110:1251, 1890. 46
- [GSH⁺08] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V.S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A.L. Aquila, E.M. Gullikson, D.T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Kleineberg. Single-Cycle Nonlinear Optics. *Science*, 320:1614–1617, 2008. 2
- [GSM⁺09] R. Gopal, K. Simeonidis, R. Moshhammer, Th. Ergler, M. Dürr, M. Kurka, K.-U. Kühnel, S. Tschuch, C.D. Schröter, D. Bauer, J. Ullrich, A. Rudenko, O. Herrwerth, Th. Uphues, M. Schultze, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, M. Lezius, and M. Kling. Three-Dimensional Momentum Imaging of Electron Wave Packet Interference in Few-Cycle Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 103:053001, 2009. 83
- [GSMD⁺95] A. Giusti-Suzor, F.H. Mies, L.F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang. Dynamics of H_2^+ in intense laser fields. *J. Phys. B*, 28(3):309–339, 1995. 16
- [GZT54] J.P. Gordon, H.J. Zeiger, and C.H. Townes. Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH_3 . *Phys. Rev.*, 95:282, 1954. 9
- [Hal06] J.L. Hall. Nobel lecture: Defining and measuring optical frequencies. *Rev. Mod. Phys.*, 78:1279, 2006. 45
- [HE09] J.J. Hua and B.D. Esry. The role of mass in the carrier-envelope phase effect for H_2^+ dissociation. *J. Phys. B*, 42:085601, 2009. 70, 71, 72, 78, 80, 82, 83, 97
- [Hän06] T.W. Hänsch. Nobel lecture: Passion for precision. *Rev. Mod. Phys.*, 78:1297, 2006. 45
- [Hof09] C. Hofrichter. Working Title: Carrier-Envelope-Phase measurement of few-cycle laser pulses using a stereo-electron emission phase meter. Master's thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009. 48, 97
- [Hou07] J. Hough. Long baseline gravitational wave detectors - status and developments. *Journal of Physics: Conference Series*, 66:012003, 2007. 1

- [HRK⁺08] O. Herrwerth, A. Rudenko, M. Kremer, V.L.B. de Jesus, B. Fischer, G. Gademann, K. Simeonidis, A. Achtelik, Th. Ergler, B. Feuerstein, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Wavelength dependence of sub-laser-cycle few-electron dynamics in strong-field multiple ionization. *New J. Phys.*, 10:025007 (16pp), 2008. 48
- [IW98] C. Iaconis and C. Walmsley. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *Opt. Lett.*, 23:792–794, 1998. 38
- [Kel64] L.V. Keldysh. Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave. *Soviet Physics JETP*, 20:1307, 1964. 1, 10
- [KFF⁺09] M. Kremer, B. Fischer, B. Feuerstein, V.L.B. de Jesus, V. Sharma, Ch. Hofrichter, A. Rudenko, U. Thumm, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Electron Localization in Molecular Fragmentation of H_2 in Carrier-Envelope-Phase stabilized Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, submitted, 2009. 25, 64, 73, 94
- [Khe01] A. Kheifets. On different mechanisms of the two-electron atomic photoionization. *J. Phys. B*, 34(8):L247, 2001. 12
- [KKB⁺97] O.G. Kosareva, V.P. Kandidov, A. Brodeur, C.Y. Chien, and S.L. Chien. Conical emission from laser plasma interactions in the filamentation of powerful ultrashort laser pulses in air. *Opt. Lett.*, 22:1332–1334, 1997. 33
- [KS08] F.K. Kneubühl and M.W. Sigrist. *Laser*. Vieweg + Teubner, 2008. 30
- [KSV⁺06] M.F. Kling, Ch. Siedschlag, A.J. Verhoef, J.I. Khan, M. Schultze, Th. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M.J.J. Vrakking. Control of electron localization in molecular dissociation. *Science*, 312:246–248, 2006. 4, 23, 25, 27, 64, 65, 66, 71, 93, 94
- [KSZ⁺08] M.F. Kling, Ch. Siedschlag, I. Znakovskaya, A.J. Verhoef, S. Zherebtsov, F. Krausz, M. Lezius, and M.J.J. Vrakking. Strong-field control of electron localisation during molecular dissociation. *Mol. Phys.*, 106:2:455–465, 2008. 5, 30
- [Kuc87] M.Y. Kuchiev. Atomic antenna. *JETP*, 45(7):404, 1987. 12, 48
- [Lau77] A.M.F. Lau. Radiative-dressed molecules: Ab initio theory and single/multiphoton dissociation with electronic transitions. *Phys. Rev. A*, 16(4):1535–1542, 1977. 15
- [LPW⁺04] F. Lindner, G.G. Paulus, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius, and F. Krausz. Gouy phase shift for few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92:113001, 2004. 46

- [LTC98] S. Laroche, A. Talebpour, and S.L. Chin. Non-sequential Multiple ionization of Rare Gas Atoms in a Ti:Sapphire Laser Field. *J. Phys. B*, 31:1201, 1998. 12
- [Mai60] T.H Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187:493, 1960. 1, 9
- [MBT⁺92] E. Mevel, P. Breger, R. Trainham, G. Petite, P. Agostini, J.-P. Chambaret, A. Migus, and A. Antonetti. Contrasted behaviour of stark-induced resonances in multiphoton ionization of krypton. *J. Phys. B*, 28:L401, 1992. 11
- [MBT⁺93] E. Mevel, P. Breger, R. Trainham, G. Petite, P. Agostini, A. Migus, J.-P. Chambaret, and A. Antonetti. Atoms in strong optical fields: Evolution from multiphoton to tunnel ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 70(4):406–409, 1993. 11
- [MFS⁺00] R. Moshhammer, B. Feuerstein, W. Schmitt, A. Dorn, C. D. Schröter, J. Ullrich, H. Rottke, C. Trump, M. Wittmann, G. Korn, K. Hoffmann, and W. Sandner. Momentum Distributions of Ne^{n+} Ions Created by an Intense Ultrashort Laser Pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 84(3):447–450, 2000. 13
- [Mor03] U. Morgner. *Erzeugung und Propagation optischer Laserpulse - Optische Nachrichtentechnik IV*. Universität Karlsruhe, 2003. 31
- [MPB03] D.B. Milošević, G.G. Paulus, and W. Becker. High-order above-threshold ionization with few-cycle pulses: a meter of the absolute phase. *Opt. Express.*, 11:1418, 2003. 48, 49
- [Nie07] T. Niederhausen. *Quantum Dynamics in Laser-Assisted Collisions, Laser-Molecule Interactions, and Particle-Surface Scattering*. PhD thesis, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2007. 103
- [NT08] T. Niederhausen and U. Thumm. Controlled vibrational quenching of nuclear wave packets in D_2^+ . *Phys. Rev. A*, 77(1):013407, 2008. 73
- [Pav04] D. Pavicic. *Coulomb Explosion and Intense-Field Photodissociation of Ion-Beam H_2^+ und D_2^+* . PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004. 14, 17
- [PLW⁺03] G.G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius, and F. Krausz. Measurement of the phase of few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 91:253004, 2003. 48, 49
- [PSR03] T. Pattard, T. Schneider, and J.M. Rost. On the role of shake-off in single-photon double ionization. *J. Phys. B*, 36(12):L189, 2003. 12
- [Rau07] J. Rauschenberger. *Phase-stabilized Ultrashort Laser Systems for Spectroscopy*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007. 54

- [RdJE⁺07] A. Rudenko, V.L.B. de Jesus, Th. Ergler, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Correlated Two-Electron Momentum Spectra for Strong-Field Non-Sequential Double Ionization of He at 800nm. *Phys. Rev. Lett.*, 99:263003–1, 2007. 4
- [RE07] V. Roudnev and B.D. Esry. HD^+ in a short strong laser pulse: Practical consideration of the observability of carrier-envelope phase effects. *Phys. Rev. A*, 76:023403, 2007. 70, 72, 97
- [REBI04] V. Roudnev, B.D. Esry, and I. Ben-Itzhak. Controlling HD^+ and H_2^+ Dissociation with the Carrier-Envelope Phase Difference of an Intense Ultrashort Laser Pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 93(16):163601, 2004. 70
- [RFZ⁺05] A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, B., V.L.B. de Jesus, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Multiple Ionization of Atoms by 25 and 7 fs Laser Pulses. *Proc. of the 14th International Conference on Ultrafast Phenomena*, page 894, 2005. 4
- [RMS⁺05] A. Rudenko, R. Moshhammer, C.D. Schröter, K. Zrost, B. Feuerstein, V.L.B. de Jesus, and J. Ullrich. Multiple Ionization in Strong Fields. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 183, 2005. 4
- [Rob04] R.W. Robinett. Quantum wave packet revivals. *Phys. Rep.*, 392(1-2):1–119, 2004. 21
- [RWS00] J.K. Ranka, R.S. Windeler, and A.J. Stentz. Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Opt. Lett.*, 25(1):25–27, 2000. 51
- [Sae00] A. Saenz. On the influence of vibrational motion on strong-field ionization rates in molecules. *J. Phys. B*, 33(20):4365–4372, 2000. 19, 20
- [Sam90] James A. R. Samson. Proportionality of electron-impact ionization to double photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 65(23):2861–2864, 1990. 12
- [Sch09] M. Schürholz. Pump-Probe Experimente an Molekülen mit intensiven Laserpulsen. Master’s thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2009. 61
- [SFSK94] R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, and F. Krausz. Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers. *Opt. Lett.*, 19:201–203, 1994. 33
- [Shi65] J.H. Shirley. Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time. *Phys. Rev.*, 138(4B):B979–B987, 1965. 14

- [SJD⁺95] L. Spielberger, O. Jagutzki, R. Dörner, J. Ullrich, U. Meyer, V. Mergel, M. Unverzagt, M. Damrau, T. Vogt, I. Ali, Kh. Khayyat, D. Bahr, H. G. Schmidt, R. Frahm, and H. Schmidt-Böcking. Separation of photoabsorption and compton scattering contributionsto he single and double ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 74(23):4615–4618, 1995. 12
- [SLS⁺95] A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, R. Szipöcs, and F. Krausz. Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, 20:602–604, 1995. 33
- [Sta05] A. Staudte. *Subfemtosecond Electron Dynamics of H₂ in Strong Fields or The Quest for the Molecular Clock*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt, 2005. 11
- [SYDK93] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70(11):1599–1602, 1993. 12
- [Tar07] P. Tarantilis. Aufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Charakterisierung der spektralen Phase und des zeitlichen Profils von ultrakurzen Lichtimpulsen, ZAP-SPIDER. Master’s thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007. 38, 40
- [TDF⁺97] R. Trebino, K.W. DeLong, D.N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krummbügel, and D.J. Kane. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:3277–95, 1997. 38
- [TGB99] G. Tempea, M. Geissler, and T. Brabec. Phase sensitivity of high-order harmonic generation with few-cycle laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(4):669–673, 1999. 48
- [TIK82] M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi. Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer based topography and interferometry. *J. Opt. Soc. Am.*, 72:156–160, 1982. 39
- [TL07] X.M. Tong and C.D. Lin. Dynamics of Light-Field Control of Molecular Dissociation at the Few-Cycle Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 98(12):123002, 2007. 63, 95
- [TNF08] U. Thumm, T. Niederhausen, and B. Feuerstein. Time-series analysis of vibrational nuclear wave-packet dynamics in D_2^+ . *Phys. Rev. A*, 77(6):063401, 2008. 73
- [TTT⁺97] M.R. Thompson, M.K. Thomas, P.F. Taday, J.H. Posthumus, A.J. Langley, L.J. Frasinski, and K. Codling. One and two-colour studies of the dissociative

- ionization and Coulomb explosion of H_2 with intense Ri:sapphire laser pulses. *J. Phys. B*, 30:5755–5772, 1997. 19
- [TZL03] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Probing Molecular Dynamics at Attosecond Resolution with Femtosecond Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 91(23):233203, 2003. 19
- [UFSC⁺04] X. Urbain, B. Fabre, E. M. Staicu-Casagrande, N. de Ruelle, V. M. Andrianarijaona, J. Jureta, J. H. Posthumus, A. Saenz, E. Baldit, and C. Cornaggia. Intense-Laser-Field Ionization of Molecular Hydrogen in the Tunneling Regime and Its Effect on the Vibrational Excitation of H_2^+ . *Phys. Rev. Lett.*, 92(16):163004, 2004. 19, 21, 22
- [UHH02] T. Udem, R. Holzwarth, and T.W. Hänsch. Optical frequency metrology. *Nature*, 416:233–237, 2002. 45
- [UMD⁺03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L.Ph.H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking. Recoil-Ion and Electron Momentum Spectroscopy: Reaction Microscopes. *Rep. Prog. Phys*, 9:1463–1545, 2003. 55
- [URHH99] T. Udem, J. Reichert, R. Holzwarth, and T.W. Hänsch. Absolute optical frequency measurement of the cesium d_1 line with a mode-locked laser. *Phys.Rev. Lett.*, 82:3568–3571, 1999. 45
- [US03] J. Ullrich and V.P. Shevelko. *Many-Particle Quantum Dynamics in Atomic and Molecular Fragmentation*. Springer, Berlin, 2003. 55
- [vBD72] Friedrich von Busch and Gordon H. Dunn. Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : Experiment. *Phys. Rev. A*, 5(4):1726–1743, 1972. 19
- [Ver06] A. Verhoef. *Absoulte phase control of intense few-cycle pulses and steering the atomic-scale motion of electrons*. PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006. 54
- [VVS96] M.J.J. Vrakking, D.M. Villeneuve, and A. Stolow. Observation of fractional revivals of a molecular wave packet. *Phys. Rev. A*, 54(1):R37, 1996. 23
- [VVU93] S.I. Vetchinkin, A.S. Vetchinkin, and I.M. Umanskii. Gaussian wavepacket dynamics in an anharmonic system. *Chem. Phys. Lett.*, 215(1,2,3):11, 1993. 23
- [WEB05] M. Wollenhaupt, V. Engel, and T. Baumert. Femtosecond Laser Photoelectron Spectroscopy on Atoms and Small Molecules: Prototype Studies in Quantum Control. *Annual Review of Physical Chemistry*, 56:25–56, 2005. 3

- [WGW⁺00] Th. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer, and R. Dörner. Correlated electron emission in multiphoton double ionization. *Nature*, 405:658, 2000. 13
- [WHH⁺09] M. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M.G. Schätzel, X. Gu, A.L. Cavalieri, G.G. Paulus, and R. Kienberger. Single-shot carrier-envelope phase measurement of few-cycle laser pulses. *Nature Physics*, 5:357–362, 2009. 97
- [WIC⁺98] T.D.G. Walsh, F.A. Ilkov, S.L. Chin, F. Châteauneuf, T.T. Nguyen-Dang, S. Chelkowski, A.D. Bandrauk, and O. Atabek. Laser-induced processes during the Coulomb explosion of H_2 in a Ti-sapphire laser pulse. *Phys. Rev. A*, 58(5):3922–3933, 1998. 19
- [Wie07] U. Wiedemann. Zeitaufgelöste Experimente zur Fragmentationsdynamik von CH_4 in intensiven, ultra-kurzen Laserpulsen. Master’s thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2007. 61
- [WSD⁺94] B. Walker, B. Sheehy, L.F. DiMauro, P. Agostini, K.J. Schafer, and K.C. Kulander. Precision measurement of strong field double ionization of helium. *Phys. Rev. Lett.*, 73(9):1227–1230, 1994. 12
- [WST09] M. Winter, R. Schmidt, and U. Thumm. Internuclear distance- and angle-resolved quantum-beat spectroscopy of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, submitted, 2009. 82
- [WT96] I.A. Walmsley and R. Trebino. Measuring fast pulses with slow detectors. *Opt. Phot. News*, 7:23–29, 1996. 38
- [WWS⁺00a] Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Vollmer, H. Giessen, and R. Dörner. Recoil-ion momentum distributions for single and double ionization of helium in strong laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 84(3):443–446, 2000. 13
- [WWS⁺00b] Th. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, F. Afaneh, G. Urbasch, M. Vollmer, H. Giessen, and R. Dörner. Sequential and Nonsequential contributions to double Ionization in strong Laser Fields. *J. Phys. B*, 33(4):L127, 2000. 13
- [ZB93] A. Zavriyev and P.H. Bucksbaum. Light-induced vibrational structure in H_2^+ and D_2^+ in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(8):1077–1080, 1993. 16
- [ZBMS90] A. Zavriyev, P.H. Bucksbaum, H.G. Muller, and D.W. Schumacher. Ionization and dissociation of H_2 in intense laser fields at $1.064\mu m$, $532nm$, and $355nm$. *Phys. Rev. A*, 42(9):5500–5513, 1990. 16
- [Zew88] A.H. Zewail. Laser Femtochemistry. *Science*, 242(4886):1645–1653, 1988. 3

- [Zew91] A.H. Zewail. Femtosecond transition-state dynamics. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 91:207–237, 1991. 3
- [Zew95] A.H. Zewail. Coherence - A Powerful Concept in the Studies of Structures and Dynamics. *Laser Physics*, 5:417, 1995. 3
- [Zew96] A.H. Zewail. Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and their Transition States. *J. Phys. Chem.*, 100:12701–12724, 1996. 3
- [Zew00a] A.H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *J. Phys. Chem. A*, 104:5660–5694, 2000. 3
- [Zew00b] A.H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 39:2586, 2000. 3
- [ZRE⁺06] K. Zrost, A. Rudenko, Th. Ergler, B. Feuerstein, V.L.B. de Jesus, C.D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich. Multiple Ionization of Ne and Ar by Intense 25 fs Laser Pulses: Few-Electron Dynamics Studied with Ion Momentum Spectroscopy. *J. Phys. B*, 39, 2006. 4
- [Zro05] K. Zrost. *Wechselwirkung von Atomen und kleinen Molekülen mit intensiven, ultra-kurzen Laserpulsen*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2005. 6, 11, 34, 93
- [ZvdHZ⁺09] I. Znakovskaya, P. van den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M.J.J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M.F. Kling. Attosecond control of electron dynamics in a multi-electron molecule. *Phys. Rev. Lett.*, submitted, 2009. 87, 90

Danksagung

Zum Schluß möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren tatkräftig unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Robert Moshhammer für die vielfältige Hilfe und Geduld sowohl auf experimenteller als auch auf theoretischer Seite, vor allem aber für seine stete Motivation und seinen unerschöpflichen Optimismus, von dem ich hoffe dass er wenigstens ein bißchen auf mich abgefärbt hat, danken.

Joachim Ullrich danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie dem steten Interesse, den vielen hilfreichen Gesprächen und Ideen. Die in der „Ullrich-Gruppe“ herrschende besondere Atmosphäre und das Arbeitsklima haben die vergangenen drei Jahre aus physikalischer Sicht durch die Arbeit auf einem äußerst interessanten und spannenden Gebiet sehr lehrreich gestaltet. Menschlich und privat war die Doktorandenzeit auch außerhalb der Physik eine sehr schöne, die ich nicht missen möchte.

Meine Mit-Doktorandin im Laserlabor Bettina Fischer, mit der ich fast die gesamte Zeit zusammen gearbeitet habe, ist mir in den letzten Jahren zu einer guten Freundin und der besten Kollegin geworden, die man sich denken kann. *Vielen Dank für alles.*

Bei Siva Ramakrishnan und Vandana Sharma sowie „meinen“ alten und neuen Diplomanden Oliver Herrwerth, Markus Schürholz, Andreas Achtelik und Christian Hofrichter möchte ich mich für die wundervolle und fruchtbare Zusammenarbeit am und um den Femtosekundenlaser bedanken.

Ganz besonderer Dank gebührt auch der „alten Garde“ Artem Rudenko, Thorsten Ergler, Karl Zrost und Hartmut Gimpel die, gerade zu Anfang, den Neuling in die Geheimnisse des Lasers und des Reaktionsmikroskops einweiheten und mit Rat und Tat unterstützten. Meinem Villmarer Mitbürger Bernold Feuerstein danke ich für die Hilfe bei der Interpretation der Messdaten sowie der Durchführung der Simulationen, vor allem aber für die vielen Gespräche über Physik und die Welt.

Für die vielfältige Unterstützung bei den H_2 -Messungen und Auswertungen und das Einbringen des brasilianischen Lebensgefühls ins Labor während seiner Besuche am MPI danke ich Vitor de Jesus.

Den Ultrakurzpuls-Experten Thomas Pfeifer, Konstantin Simeonidis und Guiseppe Sansone bin ich für die vielen interessanten Gespräche sowie hilfreichen Tipps und Anregungen dankbar.

Ohne die vielseitige Unterstützung auf technischer Ebene durch Claus Dieter Schröter, Helga Krieger und Bernd Knappe wäre der Laboralltag um einiges schwieriger, wenn nicht

sogar an manchen Stellen nicht zu bewerkstelligen gewesen. Vielen Dank dafür.

Für das hervorragende Klima und die fruchtbare Zusammenarbeit während und nach der Strahlzeit am MPQ in Garching möchte ich mich bei Matthias Kling, Matthias Lezius, Sergey Zhrebtsov und Adrian Wirth bedanken.

Uwe Thumm von der Kansas State University möchte ich für die Unterstützung bei den Simulationsrechnungen sowie der Diskussion der Messergebnisse danken.

Andreas Wolf danke ich für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen beiden Mitbewohnern von Büro 304, Helga Rietz und Ram Gopal, sowie allen anderen Mitarbeitern der Gruppe Ullrich, sei an dieser Stelle für die vielen schönen Diskussionen, Gespräche und Hilfestellungen gedankt, sowie besonders Renate Hubele für die unermüdliche Versorgung des Laserlabors mit Süßigkeiten.

Bei meinen beiden ehemaligen Friedberger Kommilitonen Sven Frank und Severin Massa möchte ich mich für das Korrekturlesen der Arbeit und die vielen gemütlichen Kaffeetreffen bedanken.

Michael Lenger gebührt ebenfalls mein Dank fürs Korrekturlesen und die schönen Abende während unserer Clausthaler Zeit.

Bei Martin Müller möchte ich mich für die vielen, wie er es einst nannte, „langen Nächte im Auftrag der Wissenschaft“ herzlich bedanken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie Peter, Helga und Andreas Kremer sowie Helene Weidner für die stete Unterstützung in allen Lebenslagen.