

**Fakultät für Physik und Astronomie**  
**Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

**Diplomarbeit**  
**im Studiengang Physik**

vorgelegt von  
**Markus Schürholz**

aus Heidelberg  
Januar 2009



# Pump-Probe Experimente an Molekülen mit intensiven Laserpulsen

Die Diplomarbeit wurde von Markus Schürholz ausgeführt  
am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg  
unter der Betreuung von  
**Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer**



## Zusammenfassung:

Um Einblick in die Physik der Wechselwirkung von Molekülen mit intensiven Laserpulsen zu erhalten, wurden in dieser Diplomarbeit Kohlenstoffdioxid, Wasser und Methanol mit Hilfe eines Pump-Probe-Aufbaus für intensive Femtosekundenpulse und eines sogenannten Reaktionsmikroskops vermessen. Dabei wurden 6 fs bis 7 fs lange Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von ca. 800 nm und einer Intensität in der Größenordnung von  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> zur Anregung verwendet. Mit einem zweiten Puls mit einer variablen zeitlichen Verzögerung von bis zu 3 ps wurden die im ersten Puls angeregten Moleküle abgefragt. Das Reaktionsmikroskop, welches es erlaubt Reaktionen kinematisch vollständig zu untersuchen, wurde um eine Flüssigkeitskammer erweitert, welche die Erzeugung eines Gasstrahls aus der flüssigen Phase erlaubt. Es konnte der Einfluss der Molekülausrichtung auf unterschiedliche Fragmentationskanäle von Kohlenstoffdioxid untersucht werden. Ferner konnten über Fluktuationen der Zählrate von CO<sub>2</sub><sup>2+</sup> im CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion kohärent angeregte Vibrationsniveaus nachgewiesen und im Einklang mit theoretischen Überlegungen interpretiert werden. Die bereits in früheren Experimenten beobachtete Bildung von O<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> und H<sub>3</sub><sup>+</sup> bei der Wechselwirkung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>O mit intensiven Laserpulsen konnte reproduziert werden.

## Abstract:

In this diploma thesis the interaction of intense laser pulses with carbon dioxide, water and methanol molecules was investigated to gain insight into the underlying physical processes. This was achieved with the aid of a pump-probe setup for intense femtosecond pulses, and a reaction microscope. The laser provided 6-7 fs long pulses with a central wavelength of about 800 nm and an intensity in the order of magnitude of  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, which were used for excitation. The reactions were probed with a second pulse which had a variable time delay of up to 3 ps. The reaction microscope, which allows kinematically complete studies, was extended with a liquid chamber, allowing the creation of gas jets from the liquid phase. The influence of molecular alignment on different fragmentation channels of carbon dioxide could be studied. In addition coherently excited vibrational levels in the CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ion were detected, which are in agreement with theoretical predictions. The creation of O<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>3</sub><sup>+</sup> fragments was observed with all three targets in accordance with previous experimental findings.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Moleküle im intensiven Laserfeld</b>	<b>5</b>
1.1	Einfachionisation . . . . .	5
1.1.1	Multiphotonenionisation . . . . .	6
1.1.2	Tunnelionisation . . . . .	8
1.2	ADK-Theorie . . . . .	9
1.3	Dynamik einfacher Moleküle . . . . .	11
1.3.1	Dissoziation von $H_2$ . . . . .	12
1.3.2	Coulomb-Explosion von $H_2$ . . . . .	15
1.4	Molekülausrichtung . . . . .	18
1.4.1	Die Rabi-Formel . . . . .	19
1.4.2	Eindimensionale Ausrichtung . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>27</b>
2.1	Das Lasersystem zur Erzeugung intensiver Femtosekundenpulse . . . . .	27
2.1.1	Das Verstärkersystem . . . . .	27
2.1.2	Die Erzeugung von sub-10 fs Laserpulsen . . . . .	31
2.2	Das Reaktionsmikroskop . . . . .	32
2.2.1	Das Spektrometer . . . . .	33
2.2.2	Der kalte Gasstrahl . . . . .	37
2.2.3	Erzeugung eines Gasstrahls aus der flüssigen Phase . . . . .	39
2.3	Bestimmung der Impulse und Auflösung . . . . .	41
2.3.1	Berechnung der Impulse . . . . .	41
2.3.2	Akzeptanz und Auflösung . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Pump-Probe-Messungen</b>	<b>49</b>
3.1	Fragmentationsdynamik von $CO_2$ . . . . .	49
3.1.1	Das Flugzeitspektrum von $CO_2$ . . . . .	50
3.1.2	Das Koinzidenzspektrum von $CO_2$ . . . . .	54
3.1.3	Winkelverteilung im Kanal $C^+ + O^+ + O^+$ . . . . .	56
3.1.4	Fragmentationskanäle mit zwei Fragmenten . . . . .	59
3.2	Analyse der angeregten Molekülniveaus in $CO_2^+$ . . . . .	62
3.3	Messung von Wasser und Methanol . . . . .	69

3.3.1	Wasser . . . . .	69
3.3.2	Methanol . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>

# Einleitung

Am Ende des 19. Jahrhunderts war die klassische Physik an einem Punkt angelangt, an dem man glaubte alle fundamentalen Gesetzmäßigkeiten der Natur im Wesentlichen verstanden zu haben. Himmelsmechanik und Gravitation schienen durch die Kepler'schen Gesetze vollständig beschreibbar. Die von Maxwell auf die vier Maxwell'schen Gleichungen kondensierten Gesetze des Elektromagnetismus schienen der Schlußpunkt der Erkenntnis in diesem Bereich zu sein [Max65]. Bei Optik und Thermodynamik verhielt es sich ähnlich. Von scheinbar kleinen Makeln wie der von der Theorie leicht abweichenden Periheldrehung des Merkur, des photoelektrischen Effekts [Bec68] und des bis dahin unvollständigen Atommodells [Tho04] wurde angenommen, dass sie in absehbarer Zeit in die bestehende Physik eingefügt werden würden.

Statt diesem Ende der Physik folgte eine Revolution. Die Erklärung der oben angeführten Phänomene durch die Relativitätstheorie [Ein05] und die Quantenmechanik [Hei25] stellt den Urknall der modernen Physik dar. Beide Theorien zeigten, dass alles bisher Bekannte nur ein Grenzfall weitaus fundamentalerer Zusammenhänge war. Sie revolutionierten nicht nur die Physik, sondern auch die Erkenntnis vom „Funktionieren“ unserer Welt selbst.

Was zunächst realitätsfern erschien bildete die Grundlage für die wichtigsten technischen Entwicklungen des 20. Jahrhunderts, Transistoren, Computer und Atomkraftwerke; und den Laser (von engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, deutsch: Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung) [Gou59]. Durch seine Entwicklung wurde es möglich Kontrolle über das Lichtfeld selbst zu erhalten. Verschiedene technisch raffinierte Entwicklungen trieben die Spitzenleistung von Lasern immer weiter nach oben. Mit der Güteschaltung (engl. Q-switching) konnte in den 60er Jahren der Bereich von MW ( $10^6$  W) erschlossen werden. Viele GW ( $10^9$  W) Spitzenleistung wurden dann mit dem Verfahren der Modenkopplung (engl. Mode Locking) erreicht. Die sogenannte „Chirped Pulse Amplification“ (deutsch: Verstärkung gechirpter Pulse), welche auch beim im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeten Lasersystem zum Einsatz kam, ermöglicht seit den 80er Jahren Pulse im TW ( $10^{12}$  W) bis PW ( $10^{15}$  W) Bereich. Gleichzeitig wurde die erreichbare Pulsdauer immer weiter reduziert. Die Entwicklung von Farbstofflasern und schließlich die Pulskompression ermöglichten zunächst Pikosekunden- und

---

schließlich Femtosekundenpulse [FGS81]. Heute hat die Erzeugung hoher Harmonischer (engl. High Harmonic Generation, kurz: HHG) das Vordringen in den Bereich von Attosekundenpulsen möglich gemacht [HKS<sup>+</sup>01], [PTB<sup>+</sup>01]. Gleichzeitig hat die Lasertechnologie die Forschung im Bereich der Atom- und Molekülphysik immer wieder angeregt. Die Wechselwirkung dieser Bausteine der Materie mit intensiven elektromagnetischen Feldern gibt weiterhin große Rätsel auf.

Einen wesentlichen Sprung stellt die Entwicklung des Reaktionsmikroskops 1994 dar, welche es von da an ermöglichte alle Reaktionsfragmente und ihre Impulse einer im Laserfeld stattfindenden Fragmentation von Atomen oder Molekülen zu detektieren [MUU<sup>+</sup>94], [DMJ<sup>+</sup>00], [UMD<sup>+</sup>03]. Jüngster Meilenstein in der Geschichte der Untersuchung der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit intensiven ultrakurzen Laserpulsen ist die Sichtbarmachung eines angeregten Kernwellenpaketes und so die Erstellung eines „molekularen Films“ [Erg06]. Von einer anderen Warte aus betrachtet gleichen die Fragestellungen und Erkenntnisse von Chemikern immer mehr denen der Laserdynamik von Molekülen. Ahmed Hassan Zewail war es, der das Forschungsgebiet der Femtochemie prägte und für seine Arbeiten 1999 den Nobelpreis für Chemie erhielt [Zew88], [Zew96], [Zew00]. Einer der großen Träume der Chemie ist es chemische Reaktionen durch Laserfelder beeinflussen bzw. kontrollieren zu können. Fortschritte auf dem Weg zu diesem Ziel konnten gemacht werden, indem ein durch ein Optimierungsverfahren geformter Laserpuls das Verhältnis der aus unterschiedlichen Reaktionskanälen stammenden Produkte einer chemischen Reaktion maßgeblich beeinflusst. Der Grund für die unterschiedliche Reaktion auf unterschiedliche Laserpulsformen ist dabei aber weitgehend unverstanden. Im Bereich der Nanotechnologie und Oberflächenbeschichtung erhofft man sich große Fortschritte durch die gezielte Ausrichtung von Molekülen (engl. Alignment).

Auf physikalischer Seite bestehen weiterhin große Schwierigkeiten die Dynamik von Molekülen im Laserfeld theoretisch zu beschreiben. Für einfachste Moleküle, wie das einfach geladene Wasserstoffmolekül  $H_2^+$  ist es in den letzten Jahren durch ein fruchtbares Zusammenspiel von experimenteller und theoretischer Physik gelungen, einige der auftretenden Mechanismen zu erklären. Die theoretische Beschreibung der Energieniveaus von Molekülen im Laserfeld durch die Floquet-Methode hat wesentlich zum grundlegenden Verständnis beigetragen. Allerdings bereiten bereits bei etwas komplizierteren Molekülen die vielen auftretenden Freiheitsgrade große Probleme und verhindern quantitative Berechnungen. Trotzdem konnten weniger fundamentale Überlegungen beispielsweise über den CREI-Mechanismus die auftretende Ionisationswahrscheinlichkeit abhängig vom Kernabstand im  $H_2^+$ -Ion erklären [ZB95].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die chemisch einfachen, aber physikalisch bereits komplexen Moleküle Kohlenstoffdioxid, Wasser und Methanol untersucht. Bereits vorher durchgeführte Experimente an diesen Molekülen haben noch nicht zu

---

einem grundlegenden Verständnis ihres Verhaltens im Laserfeld geführt. Die großen Erfolge bei der Untersuchung von Wasserstoffmolekülen und die Wichtigkeit vor allem von Kohlenstoffdioxid und Wasser für das Leben auf der Erde stellten jedoch die Motivation dar das Tor zur Femtochemie ein kleines Stückchen weiter aufzustoßen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich dabei im Wesentlichen in drei Teile. In Kapitel 1 werden die theoretischen Grundlagen des Verhaltens von Molekülen in intensiven Laserpulsen erläutert und insbesondere die ADK-Theorie und die Theorie der Ausrichtung von Molekülen genauer dargelegt. Kapitel 2 enthält eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus bestehend aus Lasersystem und Reaktionsmikroskop und einer Erläuterung der Berechnung der wichtigsten physikalischen Größen aus den aufgenommenen Daten. Schließlich folgt Kapitel 3, welches sich mit den Ergebnissen der durchgeführten Messungen und ihrer Interpretation befasst.

---

# Kapitel 1

## Moleküle im intensiven Laserfeld

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem theoretischen Fundament der Prozesse, welche bei Molekülen in ultra-kurzen, intensiven Laserpulsen auftreten. Ionisation findet anders als in schwachen Lichtquellen nicht mehr nur durch Wechselwirkung eines Atoms oder Moleküls mit einem einzelnen Photon statt, sondern über die Multiphotonen- oder Tunnelionisation. Die Wahrscheinlichkeit für letztere Art der Ionisation kann für Atome mit der ADK-Theorie berechnet werden, welche hier kurz beschrieben wird. Auch auf ihre Erweiterung für zweiatomige Moleküle wird eingegangen. Da es noch keine theoretischen Modelle für die Dynamik der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle Wasser, Methanol und Kohlenstoffdioxid im Laserfeld gibt, folgt eine Übersicht über die Modelle, welche zum Verständnis der Dynamik des einfachsten Moleküls,  $H_2$ , geführt haben. Damit wird ein Einstieg in molekülspezifische Prozesse gegeben. Schließlich beschäftigt sich noch ein Teilkapitel mit der Ausrichtung von Molekülen in starken Laserfeldern. Dabei handelt es sich um einen rein molekülphysikalischen Prozess, der bei Atomen nicht auftritt.

### 1.1 Einfachionisation

Die einfachste Möglichkeit ein Atom oder Molekül zu ionisieren besteht darin, es mit Photonen zu bestrahlen deren Energie mindestens der Ionisationsenergie des Zielteilchens (englisch: Target) entspricht. Ein einzelnes Photon wird absorbiert und bringt ein Elektron auf ein Energieniveau im Kontinuum. Solche Experimente werden an Synchrotronstrahlungsquellen und Freie-Elektronen-Lasern (kurz: FEL) durchgeführt.

Mit herkömmlichen Titan:Saphir-Lasern ist es möglich sehr hohe Intensitäten im Infrarotbereich zur Verfügung zu stellen, so dass ausreichend häufig eine Wechselwirkung mit mehr als einem Photon stattfindet. Die theoretische Beschreibung der Wechselwirkung wird dadurch erschwert. Zwei Modelle ermöglichen jedoch den verhältnismäßig anschaulichen Zugang für unterschiedliche Laserfeldintensitäten. Bei

mittleren Intensitäten des Feldes und hohen Frequenzen ermöglicht das Modell der **Multiphotonenionisation** (amerikanisch: Multiphoton Ionization, kurz: MPI) eine Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Bei höheren Intensitäten und längeren Wellenlängen befindet man sich in einem Bereich, der durch die **Tunnelionisation** beschrieben wird.

Aufklärung darüber in welchem Bereich sich eine Messung abspielt gibt der sogenannte Keldysh-Parameter [Kel64]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.1)$$

Hier ist  $I_p$  das Ionisationspotential des Atoms oder Moleküls und  $U_p$  das ponderomotive Potential des Elektrons im Laserfeld. Dieses Potential wird auch als Quiver-Energie (deutsch: Zitterenergie) bezeichnet, da es der mittleren kinetischen Energie eines freien Elektrons, das dem Laserfeld periodisch folgt, entspricht. In atomaren Einheiten gilt

$$U_p = \frac{\mathcal{E}_0^2}{4\omega^2} \quad (1.2)$$

Dabei ist  $\mathcal{E}_0$  die elektrische Feldstärke und  $\omega$  die Frequenz des Laserfeldes [MUSW93], [BRK93].

Ersetzt man das ponderomotive Potential durch Laserintensität und -wellenlänge, so ergibt sich für den Keldysh-Parameter in atomaren Einheiten:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2\omega_{\text{Laser}}^2 I_p}{I_{\text{Laser}}}} \quad (1.3)$$

Damit lässt sich der Keldysh-Parameter für jedes Experiment leicht bestimmen. Er kann interpretiert werden als das Verhältnis von Elektronentunnelzeit und optischer Periodendauer [Lan96]. Ist der Keldysh-Parameter  $\gamma > 1$ , so ist die Tunnelzeit länger als eine Periode des elektromagnetischen Feldes. Tunneln ist in diesem Bereich sehr unwahrscheinlich und der Bereich ist gekennzeichnet durch die Multiphotonenionisation. Ist der Keldysh-Parameter  $\gamma < 1$ , so ist die Tunnelzeit kürzer als die Periode des elektromagnetischen Feldes. Der dominierende Mechanismus der Ionisation ist die Tunnelionisation.

### 1.1.1 Multiphotonenionisation

Um ein Molekül im Bereich  $\gamma > 1$  mit Photonen einer Energie unterhalb von  $I_p$  ionisieren zu können, bedarf es der gleichzeitigen Wechselwirkung mit  $n$  Photonen,

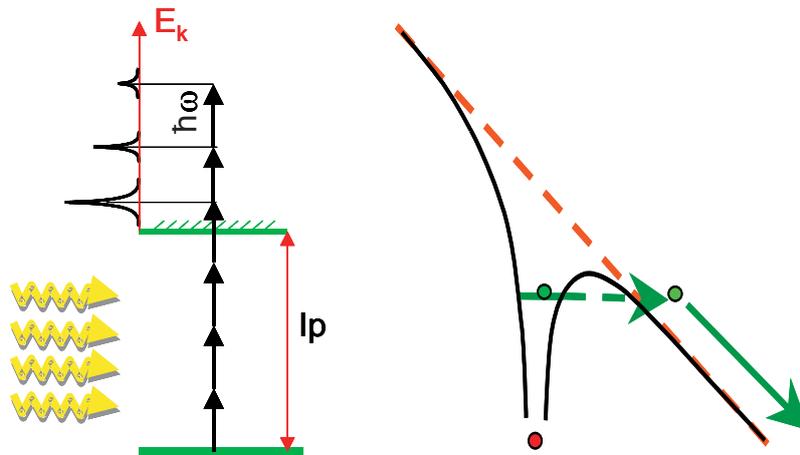


Abbildung 1.1: Links ist das Prinzip der Multiphotonenionisation veranschaulicht. Dabei werden mehrere Photonen gleichzeitig absorbiert, bis die Ionisationsschwelle überschritten ist. Werden mehr Photonen als nötig absorbiert, so spricht man von „Above-Threshold Ionization“ (kurz: ATI, deutsch: Ionisation über der Schwelle). Rechts ist das Prinzip der Tunnelionisation veranschaulicht. Dabei senkt das Laserfeld das Coulombfeld des Kerns, so dass das Elektron die Coulombbarriere mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchtunneln kann. Grafik aus [Ach08]

deren Gesamtenergie

$$E_n = n \cdot \hbar\omega \quad (1.4)$$

mindestens  $I_p$  entspricht. Diese kollektive Absorption von Photonen erfolgt über virtuelle Zwischenzustände mit kurzer Lebensdauer, innerhalb derer das folgende Photon absorbiert werden muss. Die Lebensdauer dieser Zustände wird dabei mit Hilfe der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (1.5)$$

berechnet. Die Energie  $\Delta E$  entspricht der Energie der Photonen. Der virtuelle Zwischenzustand, welcher durch ein Photon der Energie  $\Delta E$  erreicht wird, kann nur für eine Zeit  $\Delta t$  existieren. Diese Lebensdauer liegt im sub-fs Bereich. Damit dieser Prozess in messbarem Maße auftritt, muss die Dichte der Photonen hoch sein, was aktuell nur bei ausreichend hoher Intensität möglich ist. Trifft einer der virtuellen Zwischenzustände einen erlaubten Zustand des Moleküls, kommt es zur resonant verstärkten Multiphotonenionisation (amer. Resonance Enhanced Multiphoton Ionization, kurz: **REMPI**), ansonsten spricht man von nichtresonanter Multiphotonenionisation. Kommt es also zur MPI, erhält das ins Kontinuum transferierte Elektron die Energie

$$E_{\text{kin}} = n \cdot \hbar\omega - I_p \quad (1.6)$$

Des Weiteren können auch mehr als die zur Ionisation nötigen  $n$  Photonen mit dem Elektron wechselwirken. Bei diesem als „**Above-Threshold Ionization**“ (kurz: ATI, deutsch: Ionisation über der Schwelle) bezeichneten Prozess lässt die zusätzliche Photonenenergie das Elektron einen noch höheren Platz im Kontinuum einnehmen.

$$E_{\text{kin}} = (n + m) \cdot \hbar\omega - I_p \quad (1.7)$$

Es hat also mehr kinetische Energie. Nachgewiesen werden kann dieses Verhalten durch eine Untersuchung des Energiespektrums der freiwerdenden Elektronen, welches die ATI-Strukturen als voneinander getrennte Peaks zeigt (erstmalig 1979 beobachtet [AFM<sup>+</sup>79]). Außerdem sei in diesem Zusammenhang auf [AD04] und [Zro05] verwiesen.

### 1.1.2 Tunnelionisation

Bei noch höheren Spitzenintensitäten ist es sinnvoll einen vollkommen anderen Zugang zur Beschreibung der Ionisation zu wählen. Bei  $\sim 10^{15} \text{ W/cm}^2$  erreicht man elektrische Feldstärken von  $\sim 10^9 \text{ V/m}$ , welche in der gleichen Größenordnung liegen wie die elektrischen Felder mit denen Elektronen in Atomen gebunden sind. Das Lichtfeld stellt für das Atom also nicht mehr nur eine kleine Störung dar. Die räumliche Dichte der Photonen ist so hoch, dass man das Laserfeld durch eine klassische elektromagnetische Wellen beschreiben kann. Das Lichtfeld verbiegt das Coulomb-Potential, welches das Elektron nur noch mit einem kleinen Potentialhügel hält. Abhängig von Höhe und Breite dieses Hügels hat das Elektron eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der durch das Kernfeld erzeugten Potentialmulde. Ist die Frequenz der Wellenbewegung des Lichtfeldes klein genug, so passt sich das Elektron dem neuen Potential an und kann vom Kern wegtunneln. Der Keldysh-Parameter ist hierbei  $\gamma \ll 1$ .

Eine Theorie zur Beschreibung der Ionisationswahrscheinlichkeit von Atomen in diesem Bereich wurde 1986 von Ammosov, Delone und Krainov entwickelt [ADK86]. Die nach ihnen benannte ADK-Theorie wurde 2002 für Moleküle erweitert [TZL02]. Auf beide wird in Kapitel 1.2 näher eingegangen.

Schließlich kann die Intensität so hoch sein, dass das Coulomb-Potential des Kerns soweit verbogen wird, dass sich das Elektron energetisch über der Coulombbarriere befindet und sich ohne tunneln zu müssen vom Kern wegbewegen kann. Ein sich langsam änderndes Feld begünstigt diesen als „**Over-the-Barrier Ionization**“ (deutsch: Ionisation über die Barriere) bezeichneten Prozess.

## 1.2 ADK-Theorie

Eine vollständige numerische Lösung für das Problem der Berechnung von Tunnelionisationswahrscheinlichkeiten ist nur für wasserstoffähnliche Systeme in einem intensiven Laserfeld möglich. Simulationen am Rechner erfordern einen großen Arbeitsspeicher und schnelle Prozessoren bzw. viel Zeit. Eine Theorie zur quasiklassischen Beschreibung der Tunnelionisationswahrscheinlichkeit von Atomen ist die ADK-Theorie. Sie beschreibt eine analytische Lösung unter Berücksichtigung mehrerer Vereinfachungen der Problemstellung und liefert Ergebnisse, welche für hohe Intensitäten ( $\geq 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ) mit experimentellen Daten gut übereinstimmen. In diesem Abschnitt sollen diese Theorie und ihre Weiterentwicklung für einfache molekulare Systeme näher vorgestellt werden.

### Atomare ADK-Theorie

Die Energie eines Photons des Laserfeldes wird als klein angenommen im Vergleich zur Bindungsenergie des Elektrons im Atom:  $\hbar\omega \ll I_p$ . Die Näherung einer kleinen Laserfeldstärke  $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_{\text{Atom}}$  scheint zunächst den Feldstärken zu widersprechen, bei denen man sich experimentell im Tunnelionisationsregime befindet, ist aber nötig um im Rahmen der Theorie analytische Ergebnisse zu erhalten. Die Ergebnisse der unter dieser Bedingung aufgestellten ADK-Theorie lassen sich dann auf höhere Laserfeldstärken übertragen. Außerdem wird eine effektive Hauptquantenzahl  $n^*$  und eine effektive Drehimpulsquantenzahl  $l^*$  eingeführt, welche der Tatsache Rechnung tragen, dass das Valenzelektron in Mehrelektronenatomen nur einer durch die anderen Elektronen abgeschirmten Kernladung ausgesetzt ist. Die effektiven Quantenzahlen können mit Hilfe der Slater-Regeln bestimmt werden [BJW03].

Für nähere Informationen über den Weg zur folgenden Wahrscheinlichkeitsformel sei auf [PPT65] verwiesen. In einem linear polarisierten Laserfeld ergibt sich in atomaren Einheiten für die Tunnelionisationsrate abhängig von  $n^*$ ,  $l^*$ ,  $l$  und der Projektionsquantenzahl des Drehimpulses  $m$ :

$$w = C_{n^*l^*}^2 \sqrt{\frac{3\mathcal{E}}{\pi\mathcal{E}_0}} E \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|}(|m|)!(l-|m|)!} \left(\frac{2\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}}\right)^{2n^*-|m|-1} \cdot e^{-\frac{2\mathcal{E}_0}{3\mathcal{E}}} \quad (1.8)$$

Dabei gilt

$$n^* = Z(2I_p)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

$$\mathcal{E}_0 = (2I_p)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

$Z$  ist die Ladung des Atomrumpfs und  $I_p$  das Ionisationspotential. Die Koeffizienten  $C_{n^*l^*}$  lassen sich bestimmen, indem man für die Wellenfunktion des Elektrons

$$\Psi(\vec{r}) = C_{n^*l^*} F_{n^*l^*}(\vec{r}) Y_{lm}\left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (1.11)$$

weit vom Kern entfernt die Wellenfunktion des freien Elektrons übernimmt. Unter weiteren Bedingungen kann man die Entfernung des Elektrons vom Kern in unterschiedliche Bereiche aufteilen. Aus der Anschlussbedingung, dass die sich daraus ergebenden Radialwellenfunktionen ineinander übergehen müssen erhält man die Koeffizienten. Für sie ergibt sich in der quasiklassischen Näherung  $n^* \gg 1$  eines Elektrons in einem sehr hohen Energiezustand

$$C_{n^*l^*}^2 = \left(\frac{4e}{n^{*2} - l^{*2}}\right)^{n^*} \left(\frac{n^* + l^*}{n^* - l^*}\right)^{l^* + \frac{1}{2}} \frac{1}{2\pi n^*} \quad (1.12)$$

Im Grenzfall kleiner Drehimpulsquantenzahlen  $l \ll n$  vereinfachen sich die Koeffizienten zu

$$C_{n^*l^*}^2 = \left(\frac{2e}{n^*}\right)^{n^*2} \frac{1}{2\pi n^*} \quad (1.13)$$

### ADK-Theorie zweiatomiger Moleküle

Die ADK-Theorie für Atome hat in zahlreichen Fällen einfache und näherungsweise mit Experimenten übereinstimmende Resultate erbracht und sich damit als nützlich erwiesen. 2002 wurde sie deshalb von Tong et al. erweitert für den Fall eines zweiatomigen Moleküls [TZL02]. Für Details zum Rechenweg hin zur Formel für die Tunnelionisationsrate sei auf [SC65] verwiesen. Im Falle zweiatomiger Moleküle ergibt sich für die Tunnelionisationsrate

$$\omega = B^2(m) \frac{1}{2^{|m|} |m|!} \cdot \frac{1}{\kappa^{2\frac{Z}{\kappa} - 1}} \left(\frac{2\kappa^3}{\mathcal{E}}\right)^{2\frac{Z}{\kappa} - |m| - 1} \cdot e^{-\frac{2\kappa^3}{3\mathcal{E}}} \quad (1.14)$$

Dabei ist  $\kappa = \sqrt{2I_p}$  und

$$B(m) = \sum_l C_l Q(l, m) \quad (1.15)$$

Hier entsprechen die Normierungsfaktoren  $Q(l, m)$  im Wesentlichen den zugeordneten Legendrepolynomen:

$$Q(l, m) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2(l-|m|)!}} \quad (1.16)$$

Zur Berechnung der Vorfaktoren werden im Rahmen der molekularen ADK-Theorie nun mehrere Vereinfachungen gemacht. In jedem der beiden das Molekül bildenden Atome wird an jeder Stelle ein Zentralpotential mit effektiver Ladung  $Z$  angenommen. Außerdem wird für das Gesamtmolekül in weiter Entfernung ein Gesamtzentralpotential angenommen entsprechend zwei Atomkernen, welche sich am gleichen Ort befinden. Drittens wird das Potential zwischen den beiden Atomen konstant gesetzt.

Unter diesen Annahmen erhält man einen vereinfachten Potentialverlauf, für den dann die entsprechende Wellenfunktion berechnet wird. Aus Anschlussbedingungen und Normierung der Wellenfunktion ergeben sich ähnlich zum Verfahren der atomaren ADK-Theorie die Faktoren  $C_l$  und daraus direkt die Koeffizienten  $B(m)$ .

## 1.3 Dynamik einfacher Moleküle

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Dynamik einfacher zweiatomiger Moleküle in Laserfeldern hoher Intensität. Leider ist es für die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Moleküle Wasser, Methanol und Kohlendioxid noch nicht gelungen vollständige theoretische Modelle zu entwickeln, die quantitativ die im Laserfeld stattfindenden Prozesse beschreiben könnten.

Der Aufbau von Atomen lässt sich im Rahmen der Quantenmechanik nahezu perfekt verstehen. Die Korrekturen durch die fundamentalere Theorie der Quantenelektrodynamik [Fey08] sind im Vergleich zu den durch die Quantenmechanik vorhergesagten Werten klein. Auch der Tatsache, dass die Elektronen im Atom interagieren, kann Rechnung getragen werden. Im starken Laserfeld beobachtet man bei Atomen Ionisationseffekte, welche durch die Bilder der bereits beschriebenen Multiphotonenionisation und Tunnelionisation angegangen werden können. Moleküle theoretisch zu beschreiben ist bereits im feldfreien Fall deutlich schwieriger. Um die Struktur verhältnismäßig kleiner Moleküle zu berechnen sind ressourcenhungrige numerische Kalkulationen notwendig. Die Dynamik solch quantenmechanisch komplexer Strukturen in einem oszillierenden intensiven elektrischen Feld qualitativ zu beschreiben bereitet größte Probleme. Nur für das einfachste denkbare Molekül  $\text{H}_2^+$  ist es bisher gelungen Modelle zu entwickeln, die einen Einblick in die fundamentalen Prozesse geben und experimentell verifizierbare Aussagen liefern. Die aus diesen Modellen gewonnenen Erkenntnisse geben einen Einblick in die komplexe Moleküldynamik in Laserfeldern. Sie bilden eine Grundlage beim Versuch die an drei- und mehratomigen

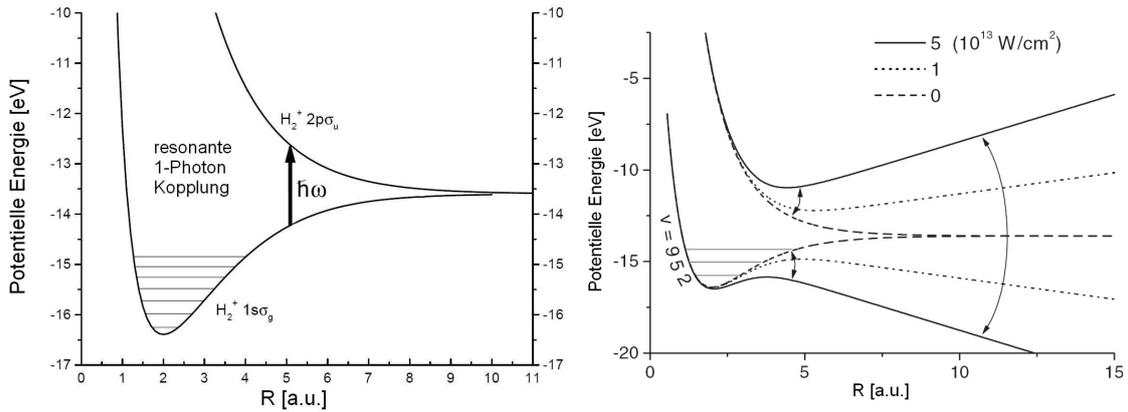


Abbildung 1.2: Links die Potentialkurven von  $H_2^+$  bei niedrigen Feldintensitäten. Bei einem Kernabstand von  $\sim 5 \text{ a.u.}$  ist für Photonen der Wellenlänge  $790 \text{ nm}$  die resonante 1-Photonen-Kopplung zu sehen. Grafik aus [Wie07]. Rechts die Deformation der Potentialkurven für verschiedene Feldintensitäten im quasistatischen Bereich. Die Potentialmulde des  $1s\sigma_g$ -Zustands wird niedriger (Bindungsaufweichung), während der  $2p\sigma_u$ -Zustand überhaupt erst eine Potentialmulde mit steigender Intensität ausbildet (Bindungsverhärtung). Grafik aus [Pos04].

Molekülen durchgeführten Messungen zu verstehen.

### 1.3.1 Dissoziation von $H_2$

Wird ein neutrales Wasserstoffmolekül durch einen Laserpuls einfach ionisiert zu  $H_2^+$ , so kann es durch weitere Interaktion mit dem Laserfeld dissoziieren. Zunächst sei das Augenmerk auf den Bereich eines quasistatischen Laserfeldes gelegt. Damit ist ein Feld gemeint, welches so langsam oszilliert, dass die Kernbewegung verglichen damit sehr schnell abläuft. War das neutrale Wasserstoffmolekül im Grundzustand, so kann es sich nach einfacher Ionisation in den Grundzustand des  $H_2^+$  übergehen. Ist der Übergang schneller als die Kernbewegung, dann befindet es sich allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem angeregten Vibrationszustand. Leicht verstehen lässt sich das mit dem Franck-Condon-Prinzip [Fra26], [Con26], [Con28]. Dieses folgt aus der grundlegenden Born-Oppenheimer-Näherung [BO27], welche davon ausgeht, dass die Geschwindigkeit der Elektronen groß ist im Vergleich zur Geschwindigkeit der Kerne. In dieser Näherung lässt sich die Wellenfunktion des Moleküls wie folgt in einen Kern- und einen Elektronenteil separieren:

$$\Psi_{\text{Mol}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = \Psi_{\text{El}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \cdot \Psi_{\text{Kern}}(\vec{R}_j) \quad (1.17)$$

Dabei sind  $\vec{r}_i$  die Koordinaten der Elektronen und  $\vec{R}_j$  die Koordinaten der Ker-

ne. Auf dieser Näherung und der Dipolnäherung aufbauend resultiert das Franck-Condon-Prinzip. Im Energiediagramm der molekularen Potentialkurven findet der Übergang also vertikal statt. Da der Gleichgewichtsabstand des neutralen gegen den des einfach geladenen Wasserstoffmoleküls verschoben ist, findet der Übergang in Vibrationszustände statt, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beim Gleichgewichtsabstand des neutralen Moleküls hoch ist.

Befindet sich das  $\text{H}_2^+$ -Ion also im elektronischen Grundzustand  $1s\sigma_g$ , welcher bindend ist, so kann es durch Interaktion mit dem Laserfeld in den höher gelegenen antibindenden Zustand  $2p\sigma_u$  gelangen. Aus dem antibindenden Zustand dissoziiert das  $\text{H}_2^+$ -Ion in ein geladenes und ein ungeladenes Wasserstoffatom. Ab einem bestimmten Kernabstand liegen die  $1s\sigma_g$ - und die  $2p\sigma_u$ -Potentialkurve so nah aneinander, dass ein Übergang durch die Absorption eines Photons möglich wird. Man spricht an dieser Stelle von 1-Photonen-Kopplung.

Intensive Laserfelder deformieren mit zunehmender Intensität den Verlauf der molekularen Potentialkurven. Dadurch kommt es zu zwei Effekten, die ähnlich der Tunnelionisation in Kapitel 1.1.2 zu verstehen sind. Zum einen kommt es zu einer Bindungsaufweichung (engl. Bond Softening) des  $1s\sigma_g$ -Zustands [ZBMS90], [BZMS90], [GSMD<sup>+</sup>95]. Das bedeutet, dass die gesenkte Potentialkurve ein niedriges Maximum ausbildet, welches hohe Vibrationszustände gar nicht mehr bindet und niedrigeren Vibrationszuständen ein Durchtunneln mit hoher Wahrscheinlichkeit ermöglicht. Zum anderen kommt es zu einer Bindungsverhärtung (engl. Bond Hardening) des  $2p\sigma_u$ -Zustands. Der Potentialverlauf bildet eine Mulde aus, welche das Molekül an der Dissoziation hindert. Dieser Prozess wird auch als Populationseinfang (engl. Population Trapping) bezeichnet [AS91], [ZB93], [FPFC99]. Beide Effekte sind in Abbildung 1.2 illustriert.

Verläuft eine Laseroszillationsperiode im Gegensatz zum quasistatischen Bereich schneller ab als die Kernbewegung so spricht man vom dynamischen Bereich. Dabei kommt es zur Ausbildung von Floquet-Zuständen. Um zu verstehen, wie sich die Potentialkurven der Kerne im schnell oszillierenden Laserfeld ändern, verwendet man die Störungstheorie. Als Störungshamiltonoperator setzt man ein linear polarisiertes, monochromatisches, elektrisches Laserfeld in der Dipolnäherung an. Da dieser Störoperator periodisch in der Zeit ist, kann der Satz von Floquet [Chi06] zur Lösung der Schrödingergleichung angewendet werden und ein Teil der angesetzten Wellenfunktion [Shi65], [Chu81]

$$\Psi_{\text{Mol}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j, t) = e^{i\frac{Et}{\hbar}} \mathcal{F}(\vec{r}_i, \vec{R}_j, t) \quad (1.18)$$

aufgrund seiner Periodizität als Fourierreihe entwickelt werden:

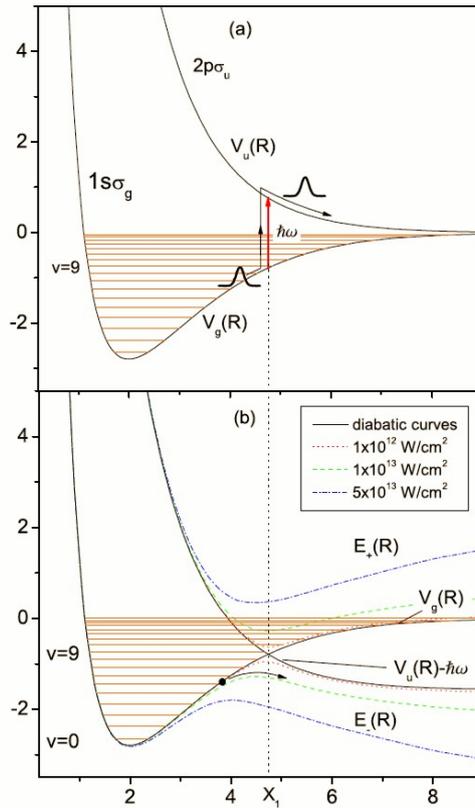


Abbildung 1.3: Oben die feldfreien Potentialkurven von  $H_2^+$ . Unten die diabatischen und adiabatischen Potentialkurven bei unterschiedlichen Intensitäten. An die Stelle der 1-Photonen-Kopplung tritt bei hohen Intensitäten die vermiedene Kreuzung der beiden Kurven. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Berechnung der adiabatischen Kurven auf zwei interagierende Zustände beschränkt. Zieht man noch mehr Zustände hinzu, so wird der Kurvenverlauf komplexer. Grafik aus [Pav04].

$$\mathcal{F}(\vec{r}_i, \vec{R}_j, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-in\omega t} \mathcal{F}_n(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.19)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass hier ein wesentliches Konzept der theoretischen Physik Anwendung findet. An anderer Stelle ist der Satz von Floquet angewandt auf eine räumlich periodische Störung bekannt als das Bloch-Theorem. Damit lassen sich die Elektronenwellenfunktionen in Kristallen berechnen [Hun07]. Setzt man die Wellenfunktion

$$\Psi_{\text{Mol}}(\vec{r}_i, \vec{R}_j, t) = e^{i\frac{Et}{\hbar}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-in\omega t} \mathcal{F}_n(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.20)$$

und den Gesamthamiltonoperator nun in die Schrödingergleichung ein, so ergibt sich ein Satz gekoppelter Differentialgleichungen, die in Matrixdarstellung eine periodische Koeffizientenmatrix bilden:

$$\left\{ E + n\hbar\omega - H_0(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \right\} \mathcal{F}_n(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = V_+ \mathcal{F}_{n-1}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) + V_- \mathcal{F}_{n+1}(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (1.21)$$

Die sich ergebenden Wellenfunktionen sind die Wellenfunktionen  $\mathcal{F}_n$  des ungestörten Systems multipliziert mit einem Phasenfaktor  $e^{-in\omega t}$  abhängig vom Laserfeld. Die Zustände sind praktisch vom Laserfeld eingehüllte Zustände (engl. Dressed States) [AT55], [BZ77], [Lau77]. In den Formeln der entsprechenden Potentialverläufe taucht die Rabi-Frequenz auf, welche in Kapitel 1.4.1 hergeleitet wird. Das liegt daran, dass die Problemstellung den Überlegungen zur Molekülausrichtung ähnlich ist.

Durch graphischen Vergleich, wie in Abbildung 1.3 zu sehen, mit den Potentialkurven des ungestörten Systems ergeben sich nun interessante Einsichten. Man bezeichnet die entsprechenden Potentialverläufe im Laserfeld als adiabatische Verläufe. Die Bezeichnung „adiabatisch“ erscheint dabei zunächst widersinnig, allerdings ist zu bedenken, dass der Energiegewinn durch das Laserfeld ja schon eingerechnet ist und sozusagen Teil des Systems ist. Vergleichen kann man diese intensitätsabhängigen Verläufe mit den diabatischen Verläufen des ungestörten Systems, indem man die Wechselwirkung mit dem Laserfeld einbringt durch ein Herabsenken der entsprechenden Kurven um die Energie eines Photons. Es zeigt sich, dass die im diabatischen Bild entstehenden Potentialverlaufskreuzungen bzw. energetischen Entartungen mit zunehmender Intensität immer stärker vermieden werden. Im Laserfeld koppeln also mehrere feldfreie Zustände zu neuen Floquet-Zuständen.

Der Verlauf der Potentialkurven ist des Weiteren stark abhängig vom Winkel zwischen Polarisationsachse des Laserfeldes und Molekülachse. Die hier diskutierte einfache Herleitung bezieht sich zunächst nur auf eine parallel zur Polarisationsachse ausgerichtete Molekülachse [Erg06].

### 1.3.2 Coulomb-Explosion von H<sub>2</sub>

Außer der oben vorgestellten Dissoziationsdynamik besteht auch die Möglichkeit, dass das Wasserstoffmolekül doppelt ionisiert wird. Es gibt dann keine Möglichkeit mehr ein stabiles Molekül zu formen, da H<sub>2</sub><sup>2+</sup> kein Elektron mehr besitzt, welches die beiden positiv geladenen Kerne zusammenhalten könnte. Über die Coulomb-Wechselwirkung stoßen sich die beiden Kerne mit hoher Energie ab. Diesen Vorgang bezeichnet man als Coulomb-Explosion. Die Energie der entstehenden Fragmente ist dabei empfindlich abhängig vom Abstand der Kerne zum Zeitpunkt des zweiten

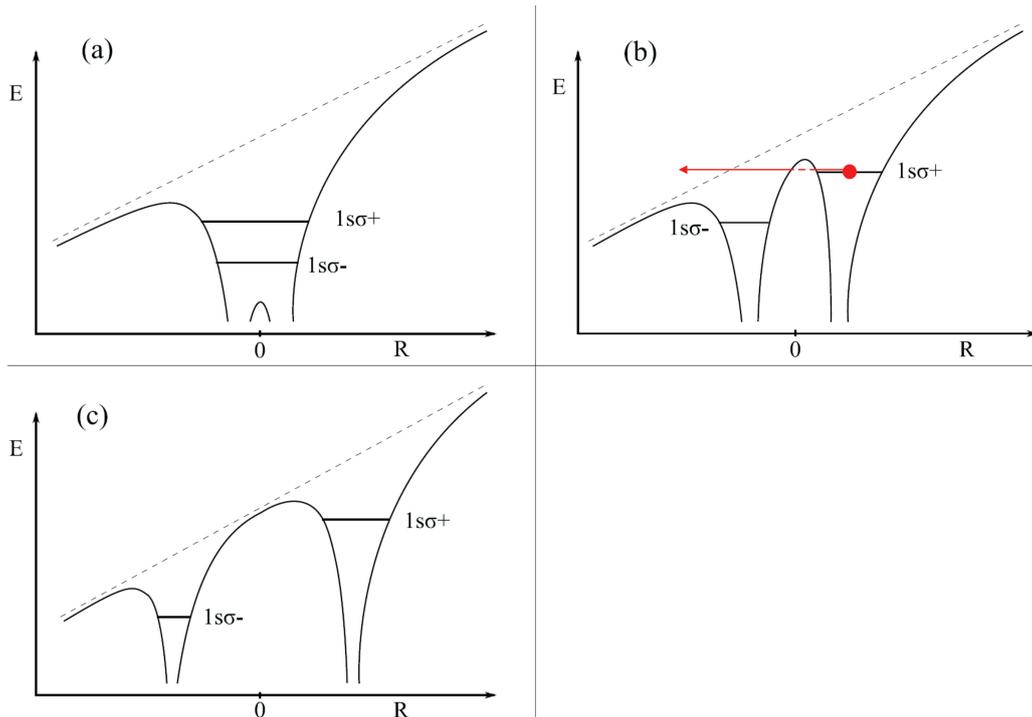


Abbildung 1.4: Das Potential eines Wasserstoffmoleküls bei unterschiedlichen Kernabständen. In Fall (b) kann das Elektron aus dem  $1s\sigma_+$ -Zustand leicht durch die mittlere Potentialbarriere tunneln und dann frei sein. In Fall (c) ist dieses Durchtunneln schwieriger. Fall (c) stellt sowohl die Verhältnisse beim Ionisationsminimum als auch beim zweiten Ionisationsmaximum dar. Letzteres tritt durch eine höhere Besetzungswahrscheinlichkeit des  $1s\sigma_+$ -Zustands auf. Grafik aus [Wie07].

Ionisationsschrittes. Da der Potentialverlauf des zweifach geladenen Wasserstoffmoleküls streng monoton fallend ist, kann der Abstand der Kerne dementsprechend aus der Energie der Reaktionsfragmente zurückgerechnet werden. In einem Experiment mit zwei gegeneinander verschiebbaren Laserpulsen kann der erste Puls das neutrale Molekül beispielsweise in einen bindenden ( $1s\sigma_g$ ) oder antibindenden Zustand ( $2p\sigma_u$ ) ionisieren. Aus diesem Zustand heraus wird das Molekül dann im zweiten Puls weiterionisiert. Diese Ionisation erfolgt in der Born-Oppenheimer-Näherung so schnell, dass der aus der Fragmentenergie zurückgerechnete Kernabstand dem Kernabstand im einfach geladenen Zustand entspricht. Im bindenden Zustand kann die Überlagerung der unterschiedlichen Vibrationsniveaus, das Kernwellenpaket, durch Messung unterschiedlicher Laserpulsabstände in seiner Dynamik beobachtet werden. In diesem Zusammenhang spricht man auch von einer Kamera für Kernbewegungen. Wenn die beiden aus dem Molekül gelösten Elektronen voneinander unabhängig und nacheinander emittiert werden, handelt es sich um **Sequentielle Doppelionisation**. Vergleicht man den Potentialverlauf des ( $2p\sigma_u$ )-Zustands von  $H_2^+$  mit dem von

$\text{H}_2^+$ , so liegt zunächst die Annahme nahe, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit mit wachsendem Kernabstand zunimmt. Dabei hat man jedoch die Auswirkungen des oszillierenden Laserfeldes auf das Molekül nicht beachtet. Tatsächlich beobachtet man zunächst ein Ansteigen der Ionisationswahrscheinlichkeit, welche ein erstes Maximum bei ca.  $6 a.u.$  annimmt. Danach sinkt sie bis zu einem Minimum bei Kernabständen um  $8 a.u.$ , um schließlich ein zweites größeres Maximum bei ca.  $10 a.u.$  auszubilden. Dieses Verhalten wird im Modell der **CREI** (von amer. Charge-Resonant-Enhanced Ionization, deutsch: ladungsresonant verstärkte Ionisation) verständlich [ZB95]. Man betrachtet dabei die beiden energetisch niedrigsten elektronischen Zustände von  $\text{H}_2^+$ , nämlich  $1s\sigma_-$  und  $1s\sigma_+$ . Diese beiden Zustände werden in Anwesenheit eines elektrischen Feldes durch den Stark-Effekt [HW04] verschoben. Abbildung 1.4(a) zeigt dieses Verhalten. Eine Flanke des Laserfeldes deformiert dabei den feldfreien Potentialverlauf des Moleküls massiv und sorgt für Effekte, welche wesentlich vom Kernabstand abhängen. Bei kleinen Kernabständen kann sich das Elektron noch zwischen beiden Kernen hin- und herbewegen. Bei größeren Kernabständen wächst die Potentialbarriere zwischen den Kernen so an, dass der  $1s\sigma_-$ -Zustand an einem Kern lokalisiert wird. Der  $1s\sigma_+$ -Zustand hingegen wird so weit angehoben, dass er nicht nur die Potentialbarriere zwischen den Kernen überschreiten bzw. leicht durchtunneln kann, sondern auf der einen Seite des Moleküls gar nicht mehr gehalten wird. Dies führt zum ersten Maximum der Ionisationswahrscheinlichkeitsverteilung (Abbildung 1.4(b)).

Bei noch größerem Kernabstand sorgt eine größere Potentialbarriere zwischen den Kernen dafür, dass das Elektron aus dem  $1s\sigma_+$ -Zustand mit gegenüber dem in Abbildung 1.4(b) gezeigten Fall niedrigerer Wahrscheinlichkeit vom Molekül wegtunneln kann. Die Ionisationswahrscheinlichkeit erfährt ein Minimum. Diese Barriere wird bei größerem Kernabstand nicht mehr abgesenkt. Ein anderer Effekt führt stattdessen zum zweiten Maximum. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Niveaus ist abhängig vom Stark-Effekt, welcher proportional zum Abstand der Kerne ist. Bei einem Abstand von ca.  $10 a.u.$  wird eine Resonanz der Besetzungswahrscheinlichkeit getroffen, welche der CREI ihren Namen verleiht. Dabei ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des  $1s\sigma_-$ - und des  $1s\sigma_+$ -Zustands gleich groß und damit für den  $1s\sigma_+$ -Zustand höher als bei anderen Kernabständen. Das somit verstärkte stattfindende Durchtunneln der Potentialbarriere zwischen den Kernen sorgt für das zweite Maximum. In Abbildung 1.4 sind die oben beschriebenen Effekte illustriert.

Des Weiteren kann **Nicht-sequentielle Doppelionisation** stattfinden. Dabei bedingt der zweite Ionisationsschritt den ersten. Das vom Molekül gelöste erste Elektron kann vom Laserfeld zurückbeschleunigt werden und dann in einem Elektronenstoß für eine weitere Ionisation sorgen [Kuc87], [Cor93]. Stattdessen kann es das Molekül auch nur anregen auf die antibindende  $2p\sigma_u$ -Potentialkurve. Wird das Mo-

lekül von dieser Kurve aus nochmal ionisiert, so spricht man von **RESI** (von amer. Recollision Excitation followed by Subsequent Field Ionization, deutsch: Rekollisionsanregung gefolgt von anschließender Ionisation) [dFZ<sup>+</sup>04], [KSV<sup>+</sup>06].

## Größere Moleküle

Die oben besprochenen Aspekte geben einen Einblick in die reichhaltigen Interaktionsmöglichkeiten von Molekülen mit intensiven Laserfeldern. Anhand von H<sub>2</sub> wurden für zweiatomige Moleküle verstandene Mechanismen abgehandelt. Bei diesen einfachsten Molekülen endet bereits das bisher vorhandene Wissen. Für größere Moleküle können bis jetzt nur einzelne Effekte experimentell beobachtet werden und versucht werden im Rahmen einfacher Bilder zu erklären. Die theoretische Molekülphysik steht hier noch vor einer Fülle zu erklärender Phänomene. Bereits der Einblick in die Dynamik des Wasserstoffmoleküls zeigt, dass nicht nur alle Effekte von Atomen in Laserfeldern auftreten, sondern eine ganze Reihe molekülspezifischer Mechanismen auftreten. Dabei kann die Dynamik von H<sub>2</sub> mit Hilfe einer Koordinate, des intermolekularen Abstands, studiert werden. Bei Wasser und Kohlendioxid, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, führt die Koordinatenreduktion schon zu zwei intermolekularen Abständen und einem Winkel. Beispielsweise erwies sich historisch schon die genaue Bestimmung des Bindungswinkels von Wasser im feldfreien Raum als nicht trivial.

## 1.4 Molekülausrichtung

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Mechanismen der räumlichen Ausrichtung (engl. Alignment) von Molekülen in intensiven Laserfeldern. Dabei werden im Molekül unterschiedliche Rotationsniveaus angeregt, deren Überlagerung als positive Interferenz eine sehr wahrscheinliche Ausrichtung zu festen Zeitpunkten hervorruft. Für eine detailliertere Auseinandersetzung mit diesen Effekten sei auf [SS03], [Sei95], [Sei99] und [Sei01] verwiesen. Zunächst wird hier die Rabi-Formel hergeleitet, welche dem Phänomen zugrunde liegt. Die Ausrichtung von Molekülen ist ein aktuelles Forschungsthema in der Laserphysik, da die Bildung von Molekülen bzw. der Reaktionspfad massiv von der Ausrichtung der Edukte zueinander abhängt. Auch im Bereich der Oberflächenstreuung [FPH91], Oberflächenkatalyse [CB91] und Oberflächenbearbeitung [Sei97] spielt die Ausrichtung eine wesentliche Rolle und steht nicht zuletzt aufgrund vielversprechender Anwendungsmöglichkeiten im Fokus der Forschung.

### 1.4.1 Die Rabi-Formel

Wird ein System mit zwei Energieniveaus, welches sich zunächst in Zustand 1 befindet, einem periodisch oszillierenden elektrischen Feld ausgesetzt, so wechselt es nach einer Zeit  $t$  mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit  $P_2$  in Zustand 2. Die hier mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie hergeleitete nach Isidor Isaac Rabi (\*1898; †1988) benannte Formel gibt diese Wahrscheinlichkeit an. Dabei folgt die Herleitung im Wesentlichen der in [AF99].

Das zugrunde liegende Problem ist zeitabhängig und gesucht werden die Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (1.22)$$

Dabei ist  $\Psi$  die Wellenfunktion des Systems und  $H$  der Gesamthamiltonoperator des Systems, welcher sich aus dem Hamiltonoperator des ungestörten Systems  $H^{(0)}$  und einem Störhamiltonoperator  $H^{(1)}(t)$ , der zeitabhängig ist,

$$H^{(1)}(t) = A \cos \omega_0 t \quad (1.23)$$

zusammensetzt:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}(t) \quad (1.24)$$

Im ungestörten System ergeben sich aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H^{(0)}\psi_n = E_n\psi_n \quad (1.25)$$

die Eigenenergien  $E_1$  und  $E_2$  und die entsprechenden Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$ . Durch Anwendung des Zeitentwicklungsoperators  $U(t)$  berechnet sich die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktionen:

$$\Psi_n(t) = \psi_n e^{-iE_n \frac{t}{\hbar}} \quad (1.26)$$

In Anwesenheit der Störung  $H^{(1)}(t)$  wird die Gesamtwellenfunktion durch eine Linearkombination beschrieben:

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) \quad (1.27)$$

Die Gesamtwellenfunktion ist durch die beiden Koeffizienten  $a_n(t)$  normiert und deren Absolutquadrate entsprechen den Wahrscheinlichkeiten das System im Zustand  $n$  zu finden. Diese Gesamtwellenfunktion wird in die zeitabhängige Schrödin-

gleichung eingesetzt und vereinfacht. Man erhält eine gemischte Differentialgleichung erster Ordnung. Dann nutzt man die Orthogonalität der Basisfunktionen und multipliziert die Gleichung mit der konjugiert komplexen Wellenfunktion  $\psi_1^*$  durch. Nach Integration über den ganzen Raum ergibt sich eine Gleichung für  $\dot{a}_1(t) = \frac{da_1(t)}{dt}$  mit den Matrixelementen

$$H_{ij}^{(1)}(t) = \int \psi_i^* H^{(1)}(t) \psi_j d\tau \quad (1.28)$$

Die Diagonalelemente werden als Null angenommen, die Nichtdiagonalelemente definieren die Störung  $\hbar V$  über:

$$H_{12}^{(1)} H_{21}^{(1)} = \hbar^2 V^2 \quad (1.29)$$

$V$  ist deshalb abhängig von der Frequenz  $\omega_0$  des oszillierenden Feldes bzw. von der Verstimmung  $\Delta = \omega_{12} - \omega_0$  und damit der Stärke der Störung. Äquivalent kommt man auf eine Gleichung für  $\dot{a}_2(t)$ . Das System zweier gekoppelter Differentialgleichungen lässt sich nun lösen. Mit der Startbedingung, dass sich das Gesamtsystem vor der Störung in Zustand 1 befand ( $a_{10}(0) = 1$  und  $a_2(0) = 0$ ), ergibt sich für die beiden Koeffizienten:

$$a_1 = \left\{ \cos \Omega t + i \frac{\omega_{21}}{2\Omega} \sin \Omega t \right\} e^{-\frac{1}{2}i\omega_{21}t} \quad (1.30)$$

$$a_2 = -i \frac{V}{\Omega} \sin \Omega t \cdot e^{\frac{1}{2}i\omega_{21}t} \quad (1.31)$$

Dabei gilt:

$$\hbar\omega_{21} = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} \quad (1.32)$$

$$\Omega = \frac{1}{2} (\omega_{21}^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1.33)$$

Das Absolutquadrat von  $a_2(t)$  ergibt somit die als **Rabi-Formel** bekannte Wahrscheinlichkeit das System nach einer Zeit  $t$  im Zustand 2 wiederzufinden:

$$P_2 = \left( \frac{4V^2}{\omega_{21}^2 + 4V^2} \right) \sin^2 \frac{1}{2} (\omega_{21}^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}} t \quad (1.34)$$

Die Wahrscheinlichkeit oszilliert also mit der Frequenz  $(\omega_{21}^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}}$ . Die maximal mögliche Besetzungswahrscheinlichkeit des zweiten Zustands hängt von der relativen Stärke der Störung zur Energiedifferenz der beiden Niveaus ab.

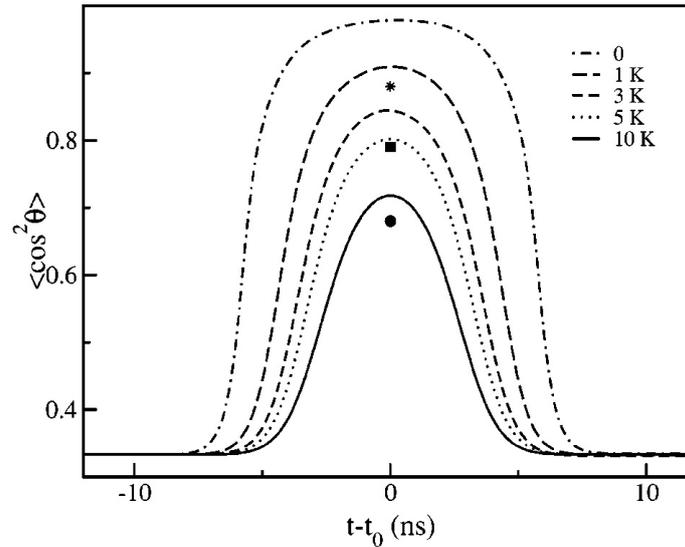


Abbildung 1.5: Zeitlicher Verlauf der Ausrichtung von  $I_2$  Molekülen mit Laserpulsen der Intensität  $10^{12} W/cm^2$  und der Pulslänge  $3, 5 ns$ . Die Kurven zeigen berechnete Verläufe für unterschiedliche Temperaturen und die Symbole Messwerte. Grafik aus [SS03].

### 1.4.2 Eindimensionale Ausrichtung

Um ein Molekül in einer Dimension auszurichten, benötigt man ein linear polarisiertes Laserfeld

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{e}\mathcal{E}_0 f(t) \cos \omega t \quad (1.35)$$

Hier ist  $\vec{e}$  der Einheitsvektor in Polarisationsrichtung,  $\mathcal{E}_0$  die Feldstärke und  $\omega$  die Frequenz des Feldes. Die Einhüllende  $f(t)$  ist für einen Gauss-Puls mit Halbwertsbreite  $\tau$

$$f(t) = \exp \left[ -\frac{(t - t_0)^2}{\tau^2} \right] \quad (1.36)$$

In einem schwachen Feld kann ein Molekül, das sich zunächst im Rotationsniveau  $J_0$  befindet, über den Rabi-Mechanismus in ein anderes elektronisches Niveau wechseln. Im zweiten Niveau können laut der Dipolauswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  für elektronische Übergänge die Rotationszustände  $J_0$  oder  $J_0 \pm 1$  angeregt werden. Die Wellenfunktionen dieser Zustände überlagern und sorgen so für leichte Ausrichtung des Moleküls.

In einem starken Laserfeld kommt es zu einer Interferenz zwischen noch viel mehr Zuständen. Im oberen elektronischen Energieniveau können von den drei zunächst

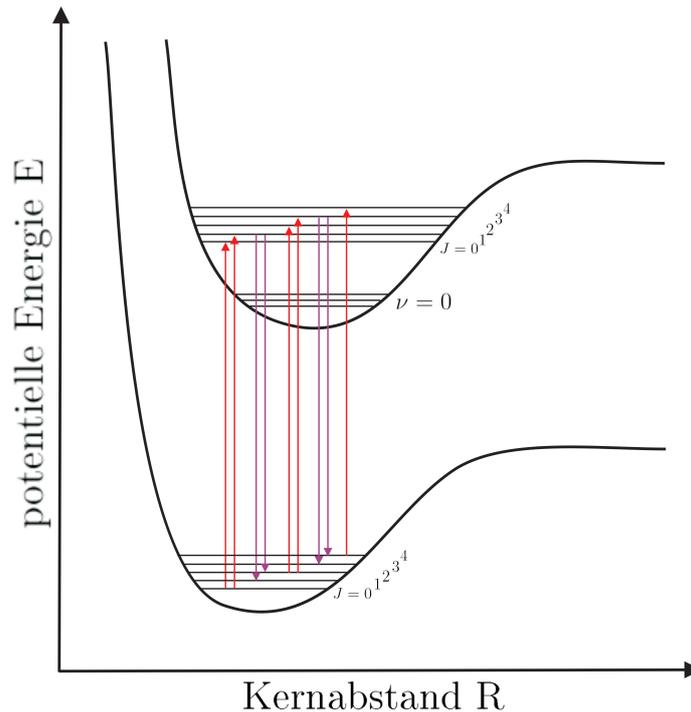


Abbildung 1.6: Anregung mehrerer Rotationszustände eines zweiatomigen Moleküls im starken Laserfeld. In der Abbildung sind nur die Übergänge aufgeführt, welche zu höheren Rotationszuständen führen und beispielsweise nicht solche, bei denen sich die Rotationsquantenzahl nicht ändert.

möglichen Rotationszuständen Übergänge in insgesamt 5 Rotationszustände im unteren elektronischen Niveau stattfinden, nämlich  $J_0$ ,  $J_0 \pm 1$  und  $J_0 \pm 2$ . Entspricht  $J_0$  dem Rotationsgrundzustand, so kann zumindest ein höher gelegener Zustand erreicht werden. Abbildung 1.6 zeigt das Prinzip der Anregung von hohen Rotationszuständen. Durch mehrere dieser Übergänge können eine Vielzahl von Zuständen angeregt werden und ein Rotationswellenpaket bildet sich aus. Aus der Überlagerung vieler Rotationszustände ergibt sich eine stärkere Ausrichtung des Moleküls. An dieser Stelle sei auf das in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 näher erläuterte Prinzip der Überlagerung vieler Lasermoden zur Erzeugung kurzer Pulse hingewiesen. Den gänzlich unterschiedlichen Phänomenen der Laserpulserzeugung und der Molekülausrichtung liegt das gleiche fundamentale physikalische Prinzip zu Grunde.

Die maximal erreichbare Rotationsquantenzahl  $J_{\max}$  ist bei kurzen Pulsdauern  $\tau$  des Laserfeldes begrenzt durch

$$J_{\max} \leq \tau \Omega_{\text{Rabi}} \quad (1.37)$$

Hier ist  $\Omega_{\text{Rabi}}$  die effektive Rabi-Kopplung, bzw. Rabi-Frequenz

$$\Omega_{\text{Rabi}} = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0 W(J|J') T(\xi J | \xi' J') \quad (1.38)$$

Dabei ist  $W$  das Integral über alle Eulerwinkel und  $T$  das Integral über alle dynamischen Koordinaten [Sei95].  $\xi$  und  $\xi'$  sind jeweils elektronische Indizes. Gleichung (1.37) kann dabei so verstanden werden, dass das Inverse der Rabi-Kopplung  $\Omega_{\text{Rabi}}^{-1}$  eine Periodendauer ist und  $J_{\text{max}}$  dadurch begrenzt ist, dass während der Laserpulsdauer nur eine bestimmte Anzahl dieser Periodendurchgänge stattfinden kann. Bei langen Laserpulsen ist  $J_{\text{max}}$  dadurch begrenzt, dass nur Rotationszustände angeregt werden können, deren Übergangsfrequenzen nicht zu weit von der Frequenz des oszillierenden Feldes entfernt sind. Die Verstimmung

$$\Delta \propto \omega_{21} - \omega_{\text{ext}} \quad (1.39)$$

zwischen Übergangsfrequenz und der Frequenz des externen Laserfeldes gibt dabei über

$$\Omega_{\text{Rabi}} \geq \Delta \quad (1.40)$$

eine Bedingung für  $J_{\text{max}}$  an. Die Bevölkung höherer Rotationszustände als  $J_{\text{max}}$  findet in so geringem Ausmaß statt, dass sie vernachlässigt werden kann. Im Falle linearer Moleküle, wie zum Beispiel  $\text{CO}_2$ , ergibt sich damit für die maximal erreichbare Rotationsquantenzahl

$$J_{\text{max}} \approx \sqrt{\frac{\mathcal{E}_0 \mu}{2B_e}} \quad (1.41)$$

Hier ist  $\mu$  das Matrixelement des Übergangsdipoloperators und  $B_e$  die Rotationskonstante des Moleküls. Im Falle langer Pulse reicht die Rabi-Kopplung also nur aus, um eine bestimmte Anzahl von Rotationszuständen zu erreichen, bis deren Übergangsfrequenz nicht mehr in Resonanz mit der Laserfrequenz ist. Die Verstimmung  $\Delta$  zwischen Übergangsfrequenz und Laserfrequenz ist dann zu groß geworden.

Um den Grad der Molekülausrichtung zu bestimmen berechnet man das Quadrat des Kosinus des gemessenen Winkels  $\theta$  zwischen Laserpolarisation und Molekülachse. Der Erwartungswert dieser Größe ist im Falle eines mit der Übergangsfrequenz der zwei elektronischen Niveaus resonanten Laserfeldes:

$$\langle \psi_{JKM} | \cos^2 \theta | \psi_{JKM} \rangle = \frac{1}{3} \left\{ 1 + 2 \frac{[3M^2 - J_{\text{max}}(J_{\text{max}} + 1)] [3K^2 - J_{\text{max}}(J_{\text{max}} + 1)]}{J_{\text{max}}(J_{\text{max}} + 1)(2J_{\text{max}} + 3)(2J_{\text{max}} - 1)} \right\} \quad (1.42)$$

Abhängig ist der Erwartungswert nicht nur von der maximal erreichbaren Ro-

tationsquantenzahl  $J_{\max}$ , sondern auch von den Projektionsquantenzahlen auf die raumfeste z-Achse  $M$  und auf die körperfeste z-Achse  $K$ . Ohne Anregung von Rotationszuständen erhält man  $\frac{1}{3}$ . Das entspricht in einem Ensemble der isotropen Ausrichtung der Molekülachsen.

Alle bisherigen Überlegungen fanden unter der Annahme statt, dass das Laserfeld eine Übergangsfrequenz zwischen zwei elektronischen Niveaus trifft. Ausrichtung ist aber auch im nichtresonanten Fall mittels Raman-Übergängen möglich [Dem05], [Sei01]. In dem Fall gilt die Übergangsauswahlregel  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Beispielsweise ergibt sich im Gegensatz zu Gleichung (1.41) für den nichtresonanten Fall ein anderer Zusammenhang für den maximal angeregten Rotationszustand im Grenzfall kurzer Pulse:

$$J_{\max} \approx \sqrt{\frac{\mathcal{E}_0^2 \Delta\alpha}{8B_e}} \quad (1.43)$$

wobei  $\Delta\alpha$  die Polarisationsanisotropie ist. Sowohl die adiabatische Ausrichtung von Molekülen in langen Laserpulsen [Sei95], als auch die dynamische Ausrichtung in kurzen Laserpulsen inklusive Wiederkehr (engl. Revival) [Sei99] sind hinreichend gut verstanden. Wie man sich Eigenschaften beider Grenzfälle durch geschickte Wahl der Pulsform zunutze macht lässt sich in [YS99] nachlesen. Eine Zusammenfassung über die Besonderheiten dreidimensionaler Molekülausrichtung gibt [SS03].

### Zur Interpretation der quantenmechanischen Ergebnisse

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, dass die Quantenmechanik zwar seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt ist und 1927 von Niels Bohr (\*1885;†1962) und Werner Heisenberg (\*1901;†1976) die Kopenhagener Interpretation formuliert wurde, sie aber trotzdem immer noch Probleme bereitet, da sie vielen alltäglichen Erfahrungen zu widersprechen scheint. Darum sei hier explizit darauf hingewiesen, dass ein Molekül zunächst nicht in seiner Ausrichtung festgelegt ist und dann auch nicht vom Laser zu einer Drehung mit einer bestimmten Frequenz angeregt wird. Vielmehr bedeutet eine Rotationsanregung um eine bestimmte Achse, dass sich die Wellenfunktion des Moleküls, deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist, durch die Anregung zwar ändert, aber dann zeitlich immer noch konstant und um die Rotationsachse isotrop ist. Erst das Zusammenwirken mehrerer angeregter Rotationsniveaus ruft eine zeitliche Änderung hervor. Die Wellenfunktionen der unterschiedlichen Zustände mit unterschiedlichen Frequenzen überlagern sich kohärent und bilden zu periodisch wiederkehrenden Zeitpunkten nichtisotrope Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Zu diesen Zeitpunkten ist es wahrscheinlich das Molekül in eine bestimmte Richtung ausgerichtet zu messen. Danach dreht sich diese Richtung jedoch nicht einfach weiter, sondern

die positive Interferenz zerläuft und die Gesamtwellenfunktion hat wieder eine näherungsweise isotrope Verteilung um die Rotationsachse. Es ist also auch nicht so, dass man in Pump-Probe-Experimenten zu festen Zeitpunkten viele mit fester Frequenz rotierende klassische Rotatoren vorliegen hat, die dann einfach zu bestimmten Zeitpunkten alle gleich ausgerichtet sind. Die Überlagerung findet stattdessen in jedem einzelnen Molekül statt und die Statistik der Messungen zu einem festen Abstand von Pump- und Probepuls spiegelt direkt das Quadrat der Wellenfunktion aller Mitglieder des Ensembles wieder.



# Kapitel 2

## Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel werden der experimentelle Aufbau und die ihm zugrunde liegenden Methoden beschrieben. Zunächst wird auf das Lasersystem eingegangen, welches die intensiven, ultra-kurzen Laserpulse erzeugt, die zur Durchführung von Pump-Probe-Experimenten an Molekülen nötig sind. Auch die dabei eingesetzten Methoden moderner Optik werden kurz dargelegt. Darauf folgt eine Beschreibung des Reaktionsmikroskops, welches das Herz der experimentellen Apparatur bildet. Die Erzeugung eines kalten Überschallgasstrahls und das hochauflösende Spektrometer zur Detektion der Reaktionsfragmente bilden dabei die Schwerpunkte. Schließlich wird noch auf das Auslesen und die Weiterverarbeitung der Detektorsignale eingegangen.

### 2.1 Das Lasersystem zur Erzeugung intensiver Femtosekundenpulse

Für die Untersuchung molekularer Prozesse, die sich im Bereich von Femtosekunden abspielen, ist es unerlässlich ein Werkzeug zur Verfügung zu haben, das es erlaubt Ereignisse auf solch kurzen Zeitskalen aufzulösen. Dieses Werkzeug stellen intensive Femtosekundenlaserpulse dar. Zu ihrer Erzeugung ist ein experimenteller Aufbau vonnöten, der die Pulse eines Titan:Saphir-Laserszillators verstärkt und weiter komprimiert. Die so optimierten Pulse müssen dann noch mit Hilfe eines Interferometers geteilt und zeitlich gegeneinander versetzt werden, um in Pump-Probe-Experimenten als Anregungs- bzw. Testpuls zur Verfügung zu stehen. Für eine detailliertere Besprechung der Physik von Kurzpulslasern sei auf [KS05] und [ST08] verwiesen.

#### 2.1.1 Das Verstärkersystem

Die Basis des verwendeten Lasersystems ist ein kommerzielles Lasersystem der Firma „Femtolasers“ [PG]. Das System beruht auf der Methode der sogenannten „Chirped

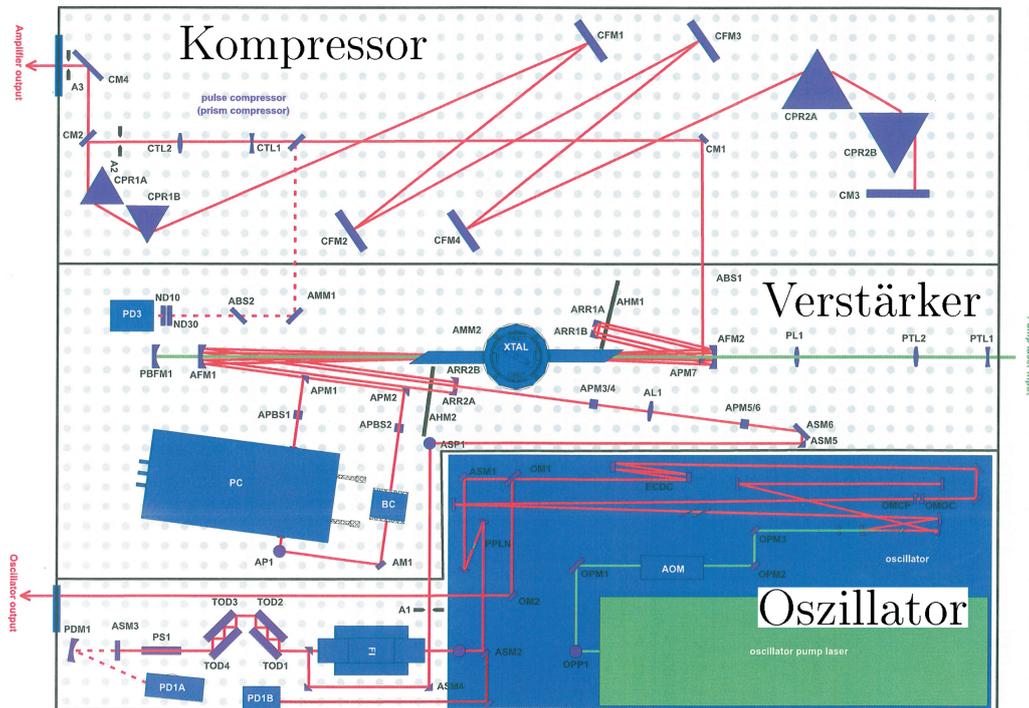


Abbildung 2.1: Der Gesamtaufbau des Verstärkersystems. Dabei stellen die grünen Linien die Strahlengänge der beiden Pumplaser dar. Rechts unten ist der Oszillatorbereich blau markiert. In der Mitte ist der Verstärkerbereich zu sehen und oben der Prismenkompressor. Grafik aus [Fem]

Pulse Amplification“ (deutsch: Verstärkung gechirpter Pulse) [SM85], bei welcher negativdispersive Spiegel zum Ausgleich der Dispersion verwendet werden. Mit einer Wiederholungsrate von 3 kHz werden 25 fs lange Pulse erzeugt, deren mittlere Wellenlänge  $\sim 800$  nm beträgt und die eine Energie von  $\sim 800 \mu\text{J}$  besitzen.

## Oszillator

Die Erzeugung der Laserpulse findet im Oszillatorbereich statt. Dort befindet sich eine Laserkavität aus mehreren Spiegeln, von denen der Endspiegel halbdurchlässig ist. Diese Anordnung erlaubt prinzipiell die Ausbildung von stehenden Wellen, deren Wellenlänge bzw. deren ganzzahliges Vielfaches genau in den Abstand der Spiegel passt. Für die Frequenz der  $N$ -ten Mode gilt

$$\nu_N = N \frac{c}{2L} \quad (2.1)$$

wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $L$  der Abstand der beiden Spiegel ist. Um

die im Kristall und der Luft auftretende Dispersion auszugleichen, benutzt man sogenannte „Chirped Mirrors“ (deutsch: Gechirpte Spiegel). Dabei handelt es sich um optische Elemente mit faktisch negativem Brechungsindex. Solch ein Spiegel besteht aus mehreren optischen Schichten, deren Dicke nach außen hin abnimmt. Dadurch wirkt er für einfallendes Licht wie ein Beugungsgitter. Kurzwelliges Licht wird knapp unter der Oberfläche des Spiegels reflektiert, während langwelligeres Licht erst an den dickeren inneren Schichten reflektiert wird. Unterschiedliche Wellenlängen erfahren dadurch in der Form einen Laufzeitunterschied, dass der Spiegel als Ganzes einen negativen Brechungsindex hat. Da die negative Dispersion der Spiegel nicht gesteuert werden kann, benutzt man zwei Glasscheiben mit positiver Dispersion im Strahlengang, um durch Feinabstimmung eine verschwindende Gesamtdispersion zu erhalten. In dieser Kavität befindet sich als laseraktives Medium der oben erwähnte Titan:Saphir-Kristall, welcher von einem 3 W Nd:YVO-Laser (kurz für Neodym-dotierter Yttrium-Vanadat-Laser) mit einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt wird. Der Kristall hat eine Fluoreszenzbande von 670-1070 nm. Die Oszillatormoden, welche in diesem Bereich liegen und angeregt werden, überlagern. Durch kurzes Anstoßen eines Kavitätsspiegels bilden sich räumlich und zeitlich Intensitätsfluktuationen aus. Um genau diese dann als Laserpulse nutzen und auskoppeln zu können, benötigt man eine Kerr-Linse, welche Bereiche hoher Intensität stark fokussiert und Bereiche niedriger Intensität weniger fokussiert. Diese Linse nutzt dazu den elektrooptischen Kerr-Effekt. Der Brechungsindex ist dabei wie folgt intensitätsabhängig:

$$n(I) = n_0 + n_2 \cdot I \quad (2.2)$$

Dabei ist  $n_0$  der Brechungsindex bei Abwesenheit von Licht,  $n_2$  der Kerr-Koeffizient und  $I$  die Intensität. Bei einem Titan:Saphir-Laserszillator [SLSK94] fungiert der laseraktive Kristall dabei praktischerweise gleichzeitig auch als Kerr-Linse. Die so erzeugten Pulse haben eine Repetitionsrate von 80 MHz bei einer durchschnittlichen Leistung von 200 mW. Sie sind zwar schon unter 10 fs kurz, allerdings beträgt die Pulsenergie nur 2,5 nJ. Bevor die Pulse weiter verstärkt werden können, müssen sie erst durch ein hochdispersives Element zeitlich gedehnt werden. Dadurch sinkt die Spitzenintensität und die Zerstörschwelle des Verstärkermediums wird nicht überschritten. Das dispersive Element besteht aus 10 cm SF57 Glas.

### Verstärker

Im Verstärkersystem durchlaufen die Laserpulse mehrfach einen Titan:Saphir-Kristall, welcher mit einem Nd:YAG-Laser gepumpt wird. Die Strahlengänge der beiden Laser müssen dabei möglichst gut zur Deckung gebracht werden. Die Repetitionsrate des Pumplasers ist mit 3 kHz bei einer Pumpulsdauer von 120 ns viel niedriger als die

Repetitionsrate des Oszillators von 80 MHz. Um nur verstärkte Pulse mit gleicher Energie zu erhalten, werden die nicht verstärkten Pulse mit Hilfe einer Pockels-Zelle aussortiert. Eine Pockels-Zelle besteht aus einem Kristall, welcher durch Anlegen eines elektrischen Feldes doppelbrechend wird und die Polarisationsrichtung des Lichts dreht. Ein um  $90^\circ$  gedrehter Polarisationsfilter hinter der Pockels-Zelle sorgt dafür, dass Licht nur bei angelegtem elektrischen Feld durchgelassen wird. Ändert man das anliegende elektrische Feld mit einer Frequenz von 3 kHz, so werden pro Pump-laserpuls nur die Laserpulse durchgelassen, welche vorher bereits vom Pump-laser verstärkt wurden. Stellt man außerdem das Aktivierungsfenster der Zelle klein genug ein, so wird nur genau der am meisten verstärkte Puls durchgelassen. Die Pockels-Zelle funktioniert also als ein schneller elektrooptischer Schalter für Licht. Die die Verstärkereinheit verlassenden Laserpulse haben eine Pulsenergie von  $800 \mu\text{J}$  und eine spektrale Breite von  $\sim 70 \text{ nm}$ , wobei diese durch die Wellenlängenakzeptanz des Verstärkerkristalls eingeschränkt wird.

## Pulskompressor

Nach dem Oszillator sind die Laserpulse im Verstärkersystem einer Dispersion ausgesetzt, welche sich für kein optisches Element vermeiden lässt. Diese dispersiven Effekte und die Streckung der Pulse vor dem Verstärker müssen durch eine Anordnung mit insgesamt negativer Dispersion wieder ausgeglichen werden. Dafür benutzt man einen Prismenkompressor, welcher langwellige und kurzwellige Spektralkomponenten der Laserpulse durch eine geschickte Anordnung von Prismen mit jeweils positiver Dispersion wieder überlagert. Die Wellenlängenakzeptanz des Kompressors schränkt dabei die Breite des Pulsspektrums auf 40 nm Halbwertsbreite (engl. Full Width at Half Maximum, kurz: FWHM) ein. Diese Breite schränkt die zeitliche Länge der Pulse nach unten ein. Man nennt die untere Grenze auf die die Pulse komprimiert werden können die Fouriergrenze. Die Breite des Frequenzspektrums  $\Delta\nu_{\text{FWHM}}$  hängt mit der zeitlichen Länge  $\tau_{\text{FWHM}}$  in folgender Weise zusammen:

$$\Delta\nu_{\text{FWHM}} \cdot \tau_{\text{FWHM}} \geq c_B \quad (2.3)$$

Für ein Gauß'sches Strahlprofil ist  $c_B$  dabei 0,441 [DR96]. Ist die Phasenbedingung aller Frequenzen erfüllt, so gilt das Gleichheitszeichen und der Puls ist so kurz wie möglich. Unter diesen Annahmen ergibt sich eine Pulslänge von 24 fs nach dem Pulskompressor.

### 2.1.2 Die Erzeugung von sub-10 fs Laserpulsen

Nach dem Durchlauf durch Verstärkersystem und Pulskompressor besitzen die Pulse bereits eine hohe Energie, sind allerdings mit 24 fs noch zu lang. Für eine weitere Verkürzung der Pulse ist es nötig das Frequenzspektrum des Laserlichts zu verbreitern. Dafür macht man sich den nichtlinearen Effekt der Selbstphasenmodulation zunutze. Der Laserstrahl wird dafür in eine ca. 80 cm lange Hohlleiter eingekoppelt, welche mit Neongas bei einem Druck von 3-4 bar gefüllt ist. Das Einkoppeln erfordert aufgrund des Innendurchmessers der Hohlleiter von  $250 \mu\text{m}$  einigen technischen Aufwand. Bei hohen Intensitäten wie sie hier auftreten macht sich dabei die Nichtlinearität des Brechungsindex gemäß Gleichung (2.2) bemerkbar. Die lineare Abhängigkeit von der Intensität  $I(t)$  bewirkt eine nichtlineare Phasenkomponente, die ebenfalls linear von der Intensität abhängt:

$$\phi(t, z) \propto I(t) \quad (2.4)$$

Dabei ist  $z$  die Ausbreitungsrichtung des Pulses. Die Phase ist also zeitlich nicht mehr konstant, sondern folgt wie die Intensität einem Gaußprofil. Dadurch ergeben sich neue spektrale Anteile

$$\Delta\omega = -\frac{d\phi(t, z)}{dt} \quad (2.5)$$

In der ansteigenden Flanke des Pulses wird die Frequenz  $\omega_0$  des Pulses erniedrigt, während sie in der abfallenden Flanke erhöht wird. Nach dem Austritt der spektral verbreiterten Pulse aus der Hohlleiter werden sie mit einem Spiegelkompressor auf 6 – 7 fs komprimiert, was nahe ihrer neuen Fouriergrenze von 4 – 6 fs liegt. Die Pulse haben dann eine Energie von  $200 \mu\text{J}$  und durch Fokussierung kann eine Spitzenintensität von  $10^{14} - 10^{16} \text{ W/cm}^2$  erreicht werden. Die Dispersion im noch folgenden Mach-Zehnder-Interferometer und auf dem Weg ins Reaktionsmikroskop wird mit dem Spiegelkompressor aus negativ dispersiven Spiegeln vorkompensiert. Mit Glaskeilen positiver Dispersion lässt sich die Gesamtdispersion präzise einstellen. Die Pulslänge kann durch Messung der interferometrischen Autokorrelation qualitativ bestimmt werden, wobei zwei Pulskopien in einem nichtlinearen Medium überlagert und zeitlich gegeneinander verschoben werden. Für tiefergehende Informationen zur Selbstphasenmodulation und zur Autokorrelation sei auf [Zro05] und [Erg06] verwiesen.

#### Mach-Zehnder-Interferometer

Um Pump-Probe-Experimente durchführen zu können, benötigt man zwei intensive Femtosekundenpulse deren zeitlichen Versatz man genau kontrollieren kann.

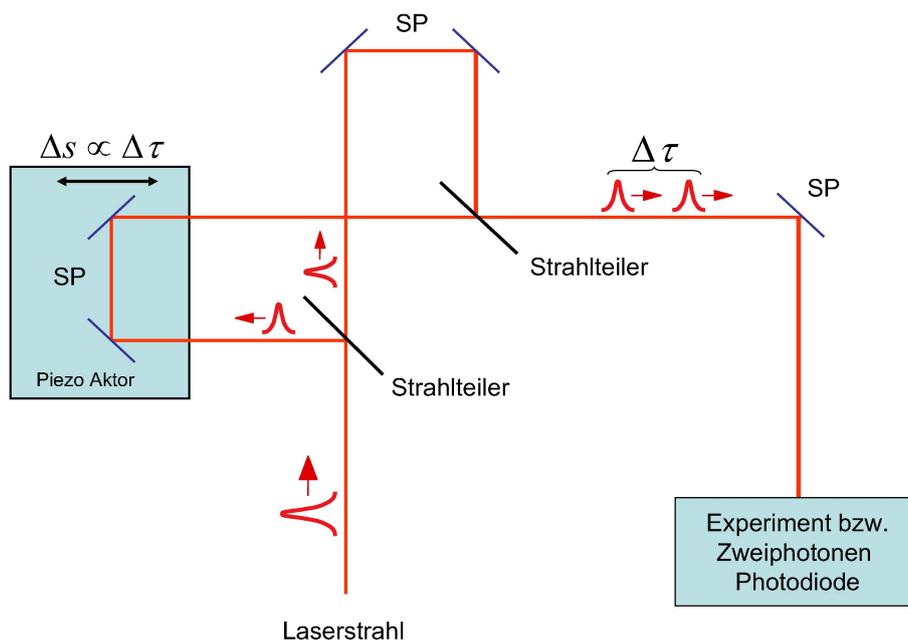


Abbildung 2.2: Aufbau des Interferometers zur zeitlichen Verzögerung des Probepulses gegen den Pumpuls. Die Spiegel sind mit SP bezeichnet. Grafik aus [Erg06]

Hohe Ansprüche werden an die Stabilität gestellt, um Messreihen von mehreren Tagen durchführen zu können. Dafür benutzt man ein Mach-Zehnder-Interferometer [Zeh91], [Mac92]. Mit Hilfe eines Strahlteilers wird der eintreffende Laserpuls in zwei identische Pulse aufgeteilt, welche jeweils einen der beiden Arme des Interferometers durchlaufen. Die optische Weglänge ist in beiden Armen zunächst gleich, wobei sie in einem Arm durch einen von Piezoelementen gesteuerten Verschiebetisch variiert werden kann. Die Bahnen der beiden Pulse werden nach dem Durchlaufen der Interferometerarme mit einem weiteren Strahlteiler wieder überlagert. Danach können die gegeneinander verzögerten Pulse für Pump-Probe-Experimente genutzt werden. Um die ca. 6 fs langen Pulse mit einer Schrittweite von 200-300 as gegeneinander verschieben zu können, benötigt man einen Piezotisch, der in Schrittweiten von 50 nm ansteuerbar ist.

## 2.2 Das Reaktionsmikroskop

In diesem Abschnitt wird das Kernstück des Experiments, das Reaktionsmikroskop beschrieben. Die Zahl der mit Reaktionsmikroskopen durchgeführten Experimente steigt seit ihrer Einführung 1994 [MUU+94], [UMD+03] und umfasst vielfältige Bereiche der Atom- und Molekülphysik. Die Weiterentwicklung, insbesondere der Lasertechnologie, verspricht für die Zukunft ein zunehmendes Vordringen in den Be-

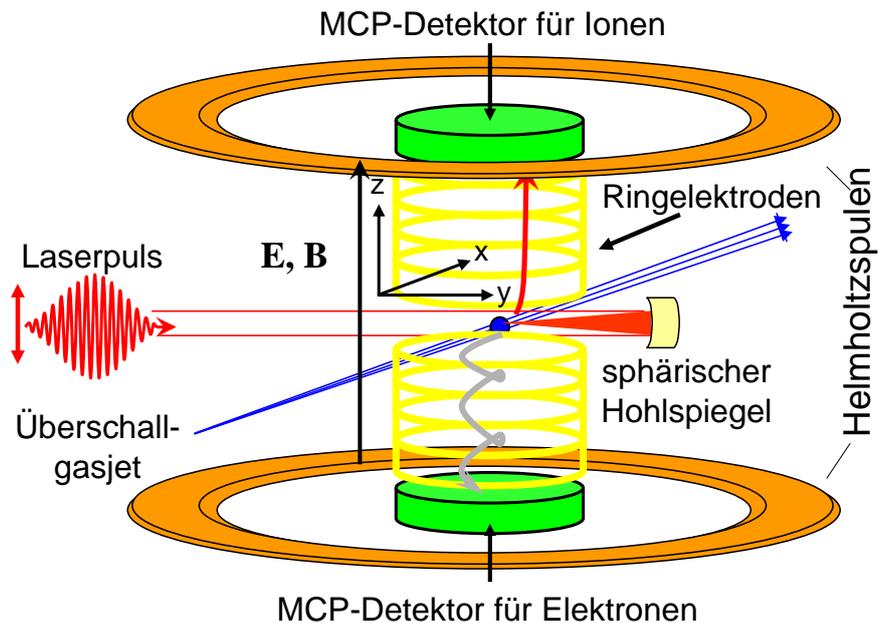


Abbildung 2.3: Aufbau eines Reaktionsmikroskops. Ein Laserpuls trifft senkrecht auf einen kalten Gasstrahl der Targetteilchen und ionisiert diese. Mit Hilfe zu beiden senkrecht stehender elektrischer und magnetischer Felder werden die geladenen Fragmente der Reaktion auf zwei Detektoren geleitet. Das Laserfeld ist dabei in Richtung der Spektrometerachse polarisiert. Grafik aus [Erg06]

reich der Attosekunden, aber auch Experimente mit phasenstabilen Pulsen. Das Augenmerk dieses Abschnitts liegt des Weiteren auf der Erzeugung des kalten Überschallgasstrahls, welcher das Target bildet. Außerdem wird darauf eingegangen wie der experimentelle Aufbau im Rahmen dieser Diplomarbeit erweitert wurde, um Messungen an Stoffen, die in flüssiger Form vorliegen, durchzuführen.

### 2.2.1 Das Spektrometer

Das Reaktionsmikroskop ist eine Kombination von Rückstoßionenimpulsspektrometer (siehe engl. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy, kurz: COLTRIMS) und Elektronenspektrometer. Mit einem COLTRIMS-Spektrometer wurden ursprünglich die Impulsüberträge bei Ion-Atom-Stößen vermessen. Um ein Elektronenspektrometer erweitert, welches zusätzlich die Impulse der Elektronen misst, ist es möglich Reaktionen kinematisch vollständig zu erfassen.

Im Reaktionsmikroskop wird der Gasstrahl, dessen Erzeugung in Kapitel 2.2.2 näher erläutert wird, mit dem gepulsten Laserstrahl gekreuzt. Der mit Hilfe eines sphärischen Hohlspiegels fokussierte Laserstrahl, welcher ein näherungsweise Gauß'sches Profil besitzt [ST08], ermöglicht einen Fokusbereich  $d \leq 7 \mu\text{m}$  und eine Fokus-

länge  $l \leq 100 \mu\text{m}$ . Damit ergibt sich ein sehr kleines Reaktionsvolumen von  $V_{\text{Reak}} \leq 4000 \mu\text{m}^3$ . Der Gasstrahl hat eine Targetdichte von weniger als  $10^8$  Teilchen/ $\text{cm}^3$ . Unter der Annahme, dass sich die Targetteilchen innerhalb der Laserpulsdauer von wenigen Femtosekunden nicht bewegen, ergibt sich damit, dass sich bei durchschnittlich jedem zweiten Laserpuls ein Targetteilchen im Reaktionsvolumen befindet. Um diese Zahl noch weiter zu senken kann mit einem x-y-Schlitzpaar vor der Reaktionskammer die weitere Dezimierung der Strahlteilchen kontrolliert werden und gewährleistet werden, dass nur selten die gleichzeitige Ionisation von zwei Targetteilchen stattfindet, was eine eindeutige Zuordnung von z.B. Elektron und Ion erschweren würde.

Sowohl senkrecht zum Gasstrahl, als auch senkrecht zum Laserstrahl befindet sich die im Folgenden als z-Achse bezeichnete Spektrometerachse zwischen dem Ionendetektor auf der einen und dem Elektronendetektor auf der anderen Seite. In Richtung der Spektrometerachse wird mit Hilfe von äquidistant angeordneten durch  $100 \text{ k}\Omega$  getrennte Ringelektroden ein schwaches homogenes E-Feld erzeugt, welches die durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld erzeugten Ionen absaugt und auf den Ionendetektor leitet. Der Ionendetektor befindet sich in einem Abstand von  $30,8 \text{ cm}$  vom Laserfokus und die Stärke des E-Feldes wird je nach Target so angepasst, dass auch schwere Ionen den Detektor noch treffen. Bei Messungen an  $\text{CO}_2$  wurde eine Feldstärke von  $\sim 20 \text{ V/cm}$  gewählt. Dasselbe E-Feld wird auch dazu genutzt die emittierten Elektronen auf den vom Reaktionspunkt  $20,3 \text{ cm}$  entfernten gegenüberliegenden Elektronendetektor zu führen.

Die Elektronen, welche einen ähnlich großen Impuls wie die Rückstoßionen haben, besitzen aufgrund ihrer mindestens um den Faktor  $10^3$  kleineren Masse eine um den entsprechenden Faktor höhere Geschwindigkeit als die Ionen. Deshalb erzeugt man ein parallel zum E-Feld gerichtetes magnetisches Feld von  $\sim 10 \text{ Gs}$  (in SI-Einheiten  $1 \text{ mT}$ ), welches die Elektronen mit Hilfe der Lorentz-Kraft auf Spiralbahnen zum Detektor zwingt. Ein Helmholtz-Spulenpaar erzeugt das nahe der Spektrometerachse nahezu homogene B-Feld, welches die Ionen aufgrund ihrer ungleich größeren Masse kaum beeinflusst. Die Beschleunigungsstrecke der Elektronen ist dabei nur  $9,6 \text{ cm}$  lang, darauf folgt eine  $10,7 \text{ cm}$  lange Driftstrecke. Auf Ionenseite befindet sich keine Driftstrecke. Die von den Ionen im Extraktionsfeld aufgenommene Energie  $qU$  ist abhängig vom Reaktionsort und damit ist über Gleichung (2.17) auch die Flugzeit abhängig vom Reaktionsort. In Stoßexperimenten mit einem großen Wechselwirkungsbereich muss diese Abhängigkeit vom Reaktionsort kompensiert werden. Dazu macht man sich das Prinzip der Flugzeitfokussierung zunutze. Gilt für die Beschleunigungsstrecke  $a$  und die Driftstrecke  $d$  die Beziehung  $d = 2a$ , so ergibt sich aus Formel (2.17), dass die Flugzeit unabhängig von einer kleinen Variation des Reaktionsortes ist. Der Laserfokus in dem hier verwendeten Aufbau führt aber zu einem

kleinen Reaktionsvolumen, sodass die Flugzeitfokussierung überflüssig ist und auf Ionenseite keine Driftstrecke benötigt wird [Fis00], [Fis03], [US03].

Die Detektoren bestehen jeweils aus zwei Mikrokanalplatten (engl. Microchannel Plate, kurz: MCP) zur Flugzeitmessung und einer sogenannten „Delay-Line“-Anode (deutsch: Verzögerungsstrecken-anode) zur Ortsbestimmung. Bei den MCPs, auf die die zu detektierenden Reaktionsfragmente direkt auftreffen, handelt es sich um 1 mm dicke Bleiglasplatten, die von parallel verlaufenden mikroskopischen Kanälen mit einem Durchmesser von 10-100  $\mu\text{m}$  durchzogen ist. Vorder- und Rückseite der MCP sind mit einem elektrischen Leiter beschichtet, so dass dazwischen eine Hochspannung angelegt werden kann. Damit die Primärteilchen mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb eines Kanals auf die Kanalinnenwand auftreffen, sind die Kanäle gegen die Flächennormale der Bleiglasplatte leicht verkippt. Unter der ersten MCP befindet sich die zweite MCP um  $180^\circ$  zur ersten verdreht. Da die Kanäle der beiden MCPs zusammen von der Seite betrachtet einem Fischgrätmuster ähneln, spricht man von einer Chevron-Anordnung der MCPs. Dadurch wird auch ionisiertem Restgas im Kanal die Möglichkeit genommen die MCP in Richtung Reaktionskammer zu verlassen. Die auftreffenden Teilchen lösen dann Sekundärelektronen aus der Kanalwand, welche durch die angelegte Hochspannung beschleunigt werden und an tieferer Stelle weitere Sekundärelektronen aus der Kanalwand herauslösen. Dieser Prozess wiederholt sich mehrfach, so dass eine Elektronenwolke die MCP auf der Rückseite verlässt und auf die „Delay-Line“-Anode trifft. Diese besteht aus einer Metallplatte, welche mit Drähten einmal in x-Richtung und in y-Richtung umwickelt ist. Jedem dieser beiden Anodendrähte ist ein zweiter Draht parallel gewickelt. Zwischen diesen beiden liegt eine Spannung an, welche es nur einem von beiden ermöglicht ein Elektronensignal aufzunehmen. Sinn dieser Anordnung ist es durch spätere Differenzbildung der beiden Signale das intrinsische Rauschen zu minimieren.

Trifft die Elektronenwolke auf die Anode löst sie im Draht ein Signal aus, welches sich in beide Richtungen ausbreitet und an den beiden Drahtenden ausgelesen wird. Die Differenz der Ankunftszeiten an den Drahtenden ist damit proportional zum Detektorauftreffort in einer Dimension:

$$x \propto t_{x1} - t_{x2} \quad (2.6)$$

Mit den beiden senkrecht zueinander verlaufenden Drahtwicklungen lässt sich der Auftreffort somit zweidimensional bestimmen. Die Summe der beiden Laufzeiten ist aufgrund gleichbleibender Ausbreitungsgeschwindigkeit der Signale immer konstant und bildet eine untere Grenze für das Auftreffen des nächsten Teilchens, da ein vorheriges Signal die Laufzeitsumme beider Teilchen ändert und solche Ereignisse später herausgefiltert werden.

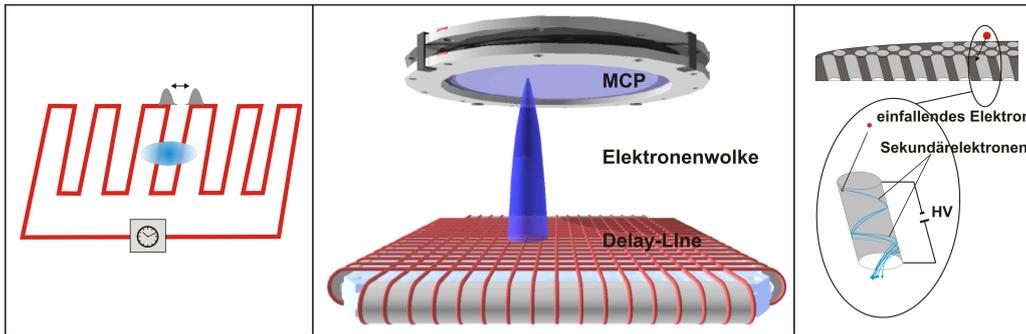


Abbildung 2.4: Aufbau eines Elektronendetektors. Ein Ionendetektor funktioniert nach dem gleichen Prinzip. (rechts, Grafik aus [Kur07]) Ein ankommendes Teilchen trifft auf die MCP und löst in der Kanalwand Sekundärelektronen aus. Die Wolke von Sekundärelektronen breitet sich in Richtung Anode aus (Mitte, Grafik aus [Cza04]). Dort löst sie in beide Drahtrichtungen ein Signal aus. Aus der Differenz der Laufzeiten kann der Auftreffort ermittelt werden (links, Grafik aus [Kur07]).

Nachdem die Differenz aus Anodendraht- und Referenzdrahtsignal gebildet wurde, werden die 4 Ortssignale ( $x_1, x_2, y_1, y_2$ ) nach einer Verstärkungsstufe in einem CFD (engl. Constant Fraction Discriminator) in normierte digitale Signale (NIM-Pulse) umgewandelt. Diese werden in einem ECL-Konverter nochmals umgewandelt und dann an einen TDC (von engl. Time to Digital Converter) weitergeleitet.

Die Ortsinformation liegt zunächst als Laufzeitdifferenz der Anodensignale in Einheiten der TDC-Kanäle vor. Mit dem TDC-abhängigen Faktor  $a_{K-ns}$  wird daraus die Laufzeitdifferenz in ns berechnet und danach über den anodenabhängigen Faktor  $c_{ns-mm}$  daraus der Auftreffort auf der Anode bestimmt. Der Auftreffort wird dabei als Abstand vom Mittelpunkt der Anode in mm berechnet. Mit den beiden Korrektursubtrahenden  $x_{Kor}$  und  $y_{Kor}$  wird das Ortsspektrum dabei so korrigiert, dass das Reaktionsvolumen in der Mitte des Ortsspektrums abgebildet wird.

$$x_{mm} = x_K \cdot a_{K-ns} \cdot c_{ns-mm} - x_{Kor} \quad (2.7)$$

Entsprechend ergibt sich die Gleichung zur Berechnung des Auftrefforts in  $y$ -Richtung. Außerdem kann die durch ein anliegendes Magnetfeld verursachte kleine Änderung der Auftrefforte korrigiert werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde jedoch auf eine Messung der Elektronen verzichtet und somit war es auch nicht nötig ein Magnetfeld anzulegen.

### 2.2.2 Der kalte Gasstrahl

Um Messungen mit hoher Impulsauflösung machen zu können benötigt man ein möglichst gut lokalisiertes und kaltes Target (deutsch: Ziel). Würde man beispielsweise ein Gas bei Raumtemperatur ( $\sim 300\text{ K}$ ) als Target benutzen, so wäre die mittlere kinetische Energie der Targetteilchen mit ca.  $40\text{ meV}$  bereits um mindestens eine Größenordnung höher als die gewünschte und mit dem Spektrometer aufzulösende Energie von unter einem  $\text{meV}$ . Solchen Energien entsprechen typischerweise Impulse im Bereich von weniger als einer atomaren Einheit. Aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich für die Halbwertsbreite der Impulsverteilung folgender Zusammenhang mit der Temperatur  $T$ :

$$\Delta p \approx 2,35\sqrt{mk_B T} \quad (2.8)$$

Dabei ist  $m$  die Masse eines Targetteilchens und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Um beispielsweise Impulse von weniger als  $1,5$  atomaren Einheiten auflösen zu können, muss dementsprechend die Halbwertsbreite der Impulsverteilung kleiner als eine  $1,5$  atomare Einheiten sein, was für  $\text{CO}_2$  Temperaturen von  $\sim 1,6\text{ K}$  entspricht. Solche Temperaturen sind mit einem Überschallgasstrahl erreichbar. Um solch einen Strahl zu erzeugen lässt man das Targetgas aus einem Reservoir mit Temperatur  $T_0$  und Druck  $p_0$  durch eine Düse in eine Expansionskammer mit niedrigerem Druck  $p_b$  strömen. Damit das Verhältnis von Gasgeschwindigkeit  $v$  zu lokaler Schallgeschwindigkeit  $s$ , die nach Ernst Mach benannte Mach-Zahl  $Ma = v/s$ , größer als  $1$  ist, muss für das Druckverhältnis gelten[Mil88]:

$$\frac{p_0}{p_b} \geq 2,1 \quad (2.9)$$

Das Gas expandiert durch die Düse auf Überschallgeschwindigkeit. Bei diesem idealerweise adiabatischen Vorgang wandelt sich die freie Enthalpie in gerichtete kinetische Energie um. Da sich in der Expansionskammer immer noch Restgas mit dem Druck  $p_b$  befindet, bildet sich nur eine räumlich begrenzte sogenannte Ruhezone (engl. Zone of Silence) aus, in der die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. An den Rändern des Strahls bilden sich durch Reflektion am Restgas Kompressionswellen aus, die sich in Ausbreitungsrichtung kreuzen und eine Mach-Scheibe (engl. Mach Disc) bilden, an der der Überschallstrahl zusammenbricht. Für den Abstand  $x_M$  dieser Mach-Scheibe vom Düsenausgang ergibt sich mit dem Düsendurchmesser  $d$  folgender Zusammenhang:

$$x_M = 0,67d\sqrt{\frac{p_0}{p_b}} \quad (2.10)$$

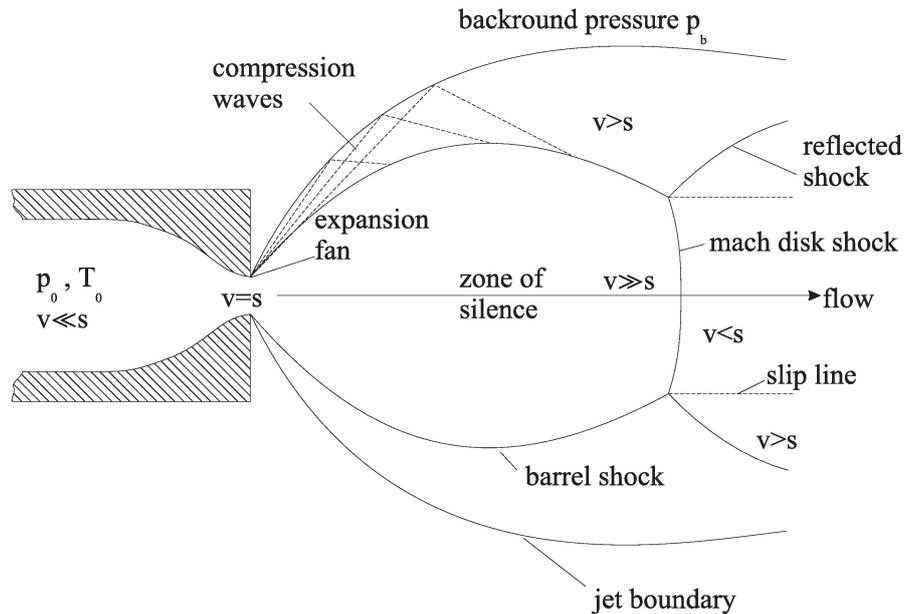


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Düse an der das Gas auf Überschallgeschwindigkeit expandiert (Grafik aus [Mil88]).

Mit einem Reservoirdruck von 1 bar, einem Restgasdruck von etwa  $10^{-3}$  mbar und einem Düsendurchmesser von  $30 \mu\text{m}$  ergibt sich ein Mach-Scheibenabstand von ca. 2 cm.

Um Gas aus dem Überschallbereich zu extrahieren und die Ausbildung einer Mach-Scheibe gar nicht erst zuzulassen wird ein sogenannter Skimmer (deutsch: Abschäler) in einem Abstand kleiner  $x_M$  angebracht. Dabei handelt es sich um einen Hohlkegel mit einer offenen Spitze, sodass die am Restgas reflektierten Kompressionswellen abgeschält werden und durch die Öffnung mit einem Durchmesser von  $200 \mu\text{m}$  nur noch Gas mit Überschallgeschwindigkeit tritt. Hinter dem Skimmer tritt der Strahl in einen Bereich noch niedrigeren Drucks ein und nach einem zweiten Skimmer passiert er eine weitere ca. 2 m lange Druckstufe bevor er durch eine Blende in die Reaktionskammer eintritt.

Um eine quantitative Aussage über die longitudinale Temperatur des Gasstrahls in Ausbreitungsrichtung im Reaktionsvolumen zu erhalten verwendet man das Geschwindigkeitsverhältnis (engl. Speed Ratio) von Strahlgeschwindigkeit  $v_{\text{Strahl}}$  zu thermischer Geschwindigkeit  $v_{\text{therm}}$

$$S = \frac{v_{\text{Strahl}}}{v_{\text{therm}}} \propto \sqrt{\frac{T_0}{T_{\text{final}}}} \quad (2.11)$$

wobei  $T_{\text{final}}$  die Temperatur im Reaktionsvolumen ist. Das Geschwindigkeitsver-

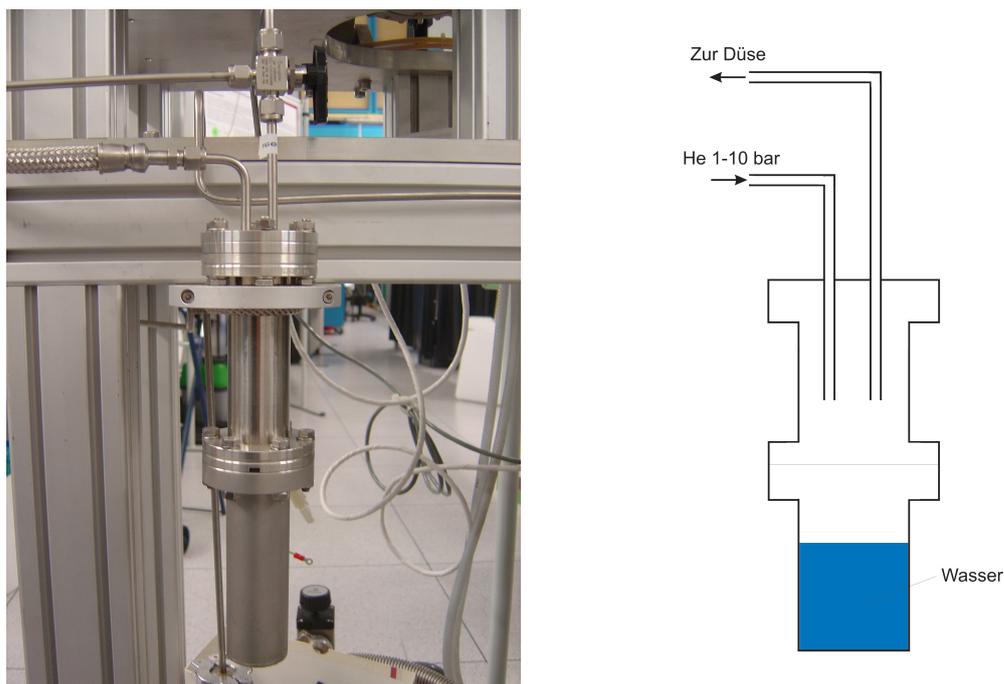


Abbildung 2.6: Kammer zur Erzeugung einer Mischung aus dem Trägergas Helium und Molekülen einer Flüssigkeit. In den dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimenten wurde die Vorrichtung zur Messung von Wasser und von Methanol benutzt.

hältnis kann dabei unter Berücksichtigung fast aller Aufbau- und Gasparameter berechnet werden. Die messbare Impulsauflösung verbessert sich in einem durch einen schnell rotierenden Chopper (deutsch: Zerhacker) erzeugten gepulsten Strahl deutlich. Dieser wurde allerdings bei den dieser Diplomarbeit zugrundeliegenden Messungen nicht eingesetzt.

Für die Temperatur der Targetteilchen senkrecht zur Strahlrichtung lässt sich eine obere Temperatur aufgrund des apparativen Aufbaus abschätzen. Des Weiteren ergibt der große Abstand zwischen Düse und Reaktionspunkt von ca. 2 m eine geringe Targetdichte. Dies ist nötig um das Ultrahochvakuum in der Reaktionskammer nicht durch den Gasstrahl zu zerstören. Außerdem wird der Gasstrahl hinter der Reaktionskammer zur Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums von  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar in zwei weiteren differentiellen Pumpstufen vernichtet.

### 2.2.3 Erzeugung eines Gasstrahls aus der flüssigen Phase

Der oben beschriebene Aufbau des Reaktionsmikroskops und insbesondere seiner Targetquelle schränkt mögliche Experimente insofern ein, als dass ausschließlich Atome bzw. Moleküle von Stoffen gemessen werden können, welche bei Zimmertemperatur in der gasförmigen Phase vorliegen. Um auch Moleküle von bei diesen Tempe-

raturen flüssig vorliegenden Stoffen messen zu können, ist es beispielsweise denkbar die Flüssigkeiten über den Siedepunkt zu erhitzen und so in die gasförmige Phase zu überführen. Dann müssten auch alle weiteren Teile des Aufbaus bis zur Erzeugung des Überschallstrahls erhitzt werden. Das ist nicht nur sehr schwierig umzusetzen, sondern es würde auch die Breite der Impulsverteilung im Gasstrahl erhöhen, was gerade nicht gewünscht ist.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Aufbau zur Erzeugung eines Gasstrahls aus der flüssigen Phase gewählt, welcher sich die Tatsache zunutze macht, dass Flüssigkeiten in den Raum, den sie nicht ausfüllen, verdampfen und dort ein Gas mit einem bestimmten Sättigungsdampfdruck bilden. Eine Kammer, welche es dem so entstandenen Gas erlaubt sich einfach in den Bereich der Überschallstrahlerzeugung auszubreiten, reicht jedoch nicht aus. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser beträgt beispielsweise bei Raumtemperatur  $\sim 23$  mbar. Benötigt wird jedoch ein Druck von typischerweise mehreren bar, um eine ausreichende Kühlung der Gasteilchen zu erhalten. Polare Moleküle wie Wasser bilden des Weiteren Cluster (deutsch: Molekülklumpen) und außerdem kondensieren sie. Beides ist unerwünscht und kann unter Umständen die Düse verstopfen. Außerdem benötigt man für die Messung im Reaktionsmikroskop keine Cluster (deutsch: Molekülklumpen), sondern einzelne Moleküle. Deshalb flutet man den Bereich über der Flüssigkeit, in welchem sich der Dampf befindet, mit einem Edelgas. Das hat bei passendem Druck des Edelgases zur Folge, dass die Dampfmoleküle in erster Linie mit dem Edelgas stoßen und nicht untereinander und somit auch keine Cluster bilden. Sie haben die gleiche Temperatur und Geschwindigkeit im Gasstrahl wie das Trägergas.

Abbildung 2.6 zeigt die Flüssigkeitskammer, die dem Aufbau zur Erzeugung des Überschallgasstrahls vorgeschaltet werden kann. Für die Messungen an Wasser und Methanol wurde dabei Helium als Trägergas eingesetzt. Einfach geladenes Helium hat ein  $m/q$ -Verhältnis von 4 für  $q$  in a.u. und  $m$  in amu. Deshalb überlagert es im Flugzeitspektrum der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Stoffe Wasser, Methanol und Kohlenstoffdioxid nicht mit anderen einfach oder zweifach geladenen Fragmenten. Für eine optimale Zählrate der Dampfreaktionsfragmente wurde ein Heliumdruck zwischen 1-10 bar gewählt. Die Flüssigkeit wurde vor den Messungen von gelösten Fremdstoffen wie Sauerstoff und Stickstoff gereinigt indem das Reservoir eingefroren wurde und die beim Auftauprozess zuerst austretenden Fremdstoffe über Vakuumpumpen abgeführt wurden. Dieser Prozess wurde zweimal wiederholt und danach waren Fremdstoffe im Flugzeitspektrum nicht mehr wesentlich auszumachen. Die entsprechenden Flugzeitspektren sind in den Abbildungen 3.1, 3.11 und 3.13 zu sehen.

## 2.3 Bestimmung der Impulse und Auflösung

Im folgenden Kapitel wird erläutert wie aus den Detektorsignalen die physikalisch relevanten Größen Impuls, Energie und Winkel ermittelt werden. Des Weiteren wird darauf eingegangen welche Akzeptanz das Spektrometer hat und wie hoch seine Auflösung ist. Die Kenntnis dieser Größen ist wichtig um die den Messgrößen anhängenden Fehler richtig einschätzen zu können. Experimentelle Daten sind zwangsläufig mit Fehlern behaftet und nur unter Kenntnis und Einbeziehung dieser kann man wissenschaftlich fundierte Analysen erbringen.

### 2.3.1 Berechnung der Impulse

Neben den 4 Ortssignalen  $(x_1, x_2, y_1, y_2)$  der Anode ist für die Berechnung der Impulse die Flugzeit relevant. Das Startsignal der Zeitmessung wird vom Laserpuls nach seiner Erzeugung mit Hilfe einer Photodiode generiert. Dieses und das als Stoppsignal fungierende Signal der Mikrokanalplatten werden ebenfalls an den TDC weitergeleitet, welcher die Daten für die weitere Verarbeitung mit einem Rechner aufbereitet. Zur weiteren Analyse wurde dafür das auf C++ [Str00] basierende Programm „Cobold PC“ von RoentDek benutzt [Roe].

#### Die Flugzeit

Die Flugzeit der einzelnen Reaktionsfragmente liegt nach Differenzbildung von Start- und Stoppsignal zunächst als Anzahl  $t_K$  digitaler Kanäle vor. Dieser Wert muss mit dem TDC-abhängigen Faktor  $a_{K-ns}$  in die den Kanälen entsprechende Zeit in Nanosekunden ( $10^{-9}s$ ) umgerechnet werden. Bei dem hier benutzten TDC entspricht ein Kanal 0,5 ns. Die beiden Signale durchlaufen außerdem verschiedene elektronische Bauteile und unterliegen damit einer Verzögerung, die dadurch, dass sie nicht für beide Signale die Gleiche ist, eine konstante Verzögerungszeit  $b_{Verz}$  darstellt, welche von der gemessenen Zeit wieder abgezogen bzw. je nach Vorzeichen wieder hinzuaddiert werden muss.

$$t_{ns} = t_K \cdot a_{K-ns} + b_{Verz} \quad (2.12)$$

Die Verzögerungszeit  $b_{Verz}$  kann aus dem Flugzeitspektrum der zunächst rohen Daten ermittelt werden. Man identifiziert dazu die unterschiedlichen Spitzen im Spektrum der Ionen mit den verschiedenen im Reaktionsmikroskop entstehenden Fragmenten. Für Ionen der Masse  $m$  und Ladung  $q$  ohne Anfangsenergie ergibt sich

für eine Beschleunigung durch das anliegende elektrische Feld  $E$  über die Beschleunigungsstrecke  $a$  folgende Flugzeit:

$$t = \sqrt{\frac{2a}{E} \cdot \frac{m}{q}} = \text{const.} \cdot \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.13)$$

Stellt man nun die Flugzeit gegen  $\sqrt{\frac{m}{q}}$  dar und legt eine Gerade durch die Messpunkte, so ergibt der y-Achsenabschnitt  $b_{\text{verz}}$ .

Die Näherung von Ionen ohne Anfangsenergie bringt hier richtige Ergebnisse, da die meisten im Reaktionsmikroskop entstehenden Fragmente in nullter Näherung in longitudinaler Richtung symmetrische Verteilungen haben und die Schwerpunkte der Peaks (deutsch: Spitzen) im Flugzeitspektrum somit den Ionen ohne Anfangsimpuls in longitudinaler Richtung entsprechen.

Die genaue Abhängigkeit der Flugzeit vom Longitudinalimpuls bestimmt man mit Hilfe der Bewegungsgleichungen. Wählt man das Koordinatensystem so, dass die longitudinale Richtung parallel zur Spektrometerachse liegt, so ist ein Ion bei einer über die Beschleunigungsstrecke angelegten Spannung  $U$  folgender Beschleunigung ausgesetzt:

$$\ddot{z} = \frac{qU}{ma} \quad (2.14)$$

Nach der Integration über die Zeit addiert man die dem Anfangsimpuls  $p_{\parallel}$  entsprechende Geschwindigkeit und erhält nach weiterer Integration für die zurückgelegte Strecke:

$$z = \frac{1}{2} \frac{qU}{ma} t^2 \pm \frac{p_{\parallel}}{m} t \quad (2.15)$$

Diese Gleichung kann nach  $t$  aufgelöst werden, wobei zwei der 4 entstehenden Lösungen als physikalisch nicht relevant aussortiert werden. Für die anderen beiden Lösungen ergibt sich folgender Zusammenhang für die Flugzeit von der Longitudinalenergie  $E = \frac{p_{\parallel}^2}{2m}$ :

$$t_{\pm} = f \cdot \sqrt{m} \cdot \frac{2a}{\sqrt{E_{\pm} + qU} \pm \sqrt{E_{\pm}}} \quad (2.16)$$

Schließt sich an die Beschleunigungsstrecke zur Ausnutzung der Flugzeitfokussierung noch eine Driftstrecke  $d$  an wie es beispielsweise auf der Elektronenseite der Fall ist, so erweitert sich die Formel zu

$$t_{\pm} = f \cdot \sqrt{m} \cdot \left( \frac{2a}{\sqrt{E_{\pm} + qU} \pm \sqrt{E_{\pm}}} + \frac{d}{\sqrt{E_{\pm} + qU}} \right) \quad (2.17)$$

Dabei wird das „+“-Zeichen für Ionen verwendet, die zum Detektor hinfliegen und das „-“-Zeichen für Ionen, die vom Detektor wegfliegen. Der Vorfaktor  $f$  ist dabei ein Umrechnungsfaktor, der bei der gleichzeitigen Benutzung verschiedener Einheitensysteme relevant wird. Die Masse der Ionen ist in atomaren Masseneinheiten (engl. atomic mass units) angegeben, wobei gilt:

$$1 \text{ amu} = \frac{1}{12} m_{C^{12}} \quad (2.18)$$

Dabei ist zu beachten, dass aufgrund des Massendefekts [PRSZ08] ein Zwölftel der Masse von  $C^{12}$  und damit 1 amu nicht der Ruhemasse eines Protons entspricht. Des Weiteren wird die Zeit in ns, die Strecke in cm, die Ladung in Anzahl der Elementarladung  $e$  und die Energie in eV verwendet. Damit ergibt sich folgender Umrechnungsfaktor:

$$f = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\frac{1}{12} m_{C^{12}}}{e}} \cdot \frac{10^{-2}}{10^{-9}} \approx 719,87 \frac{\text{ns}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{eV}}{\text{amu}}} \quad (2.19)$$

### Die Longitudinalimpulse

Die Longitudinalimpulse können durch Bildung der Umkehrfunktion von Gleichung (2.17) berechnet werden. Dies ist allerdings analytisch nicht möglich. Da sich vor dem für die Messungen in dieser Diplomarbeit relevanten Ionendetektor jedoch keine Driftstrecke befindet, kann man sich auf Gleichung (2.16) beschränken, welche analytisch lösbar ist. Eine der beiden dabei entstehenden Lösungen kann als nicht physikalisch eliminiert werden. Die exakte Lösung für die Longitudinalimpulse ist dann:

$$p_{\parallel} = \frac{1}{\sqrt{8}f} \cdot \frac{qU}{a} \cdot t - \sqrt{2}f \cdot \frac{ma}{t} = f_{VF1} \cdot \frac{qU}{a} \cdot t - f_{VF2} \cdot \frac{ma}{t} \quad (2.20)$$

Dabei ist

$$f_{VF1} = 4,020 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm} \cdot \text{a.u.}}{\text{eV} \cdot \text{ns}} \quad (2.21)$$

und

$$f_{VF2} = 8,332 \cdot 10^3 \frac{\text{ns} \cdot \text{a.u.}}{\text{cm} \cdot \text{amu}} \quad (2.22)$$

Für den Fall eines experimentellen Aufbaus mit Driftstrecke nimmt man für Ionen mit mehreren Nukleonen die Näherung an, dass die Anfangsenergie gegenüber der im elektrischen Feld gewonnenen Energie klein ist und nähert die Flugzeitdifferenz

zwischen Ionen ohne Anfangsenergie und solchen mit Anfangsenergie durch das erste Glied einer Taylor-Entwicklung an:

$$\Delta t = t(E_{\parallel}) - t(E_{\parallel} = 0) \approx \left[ \frac{dt(E_{\parallel})}{dE_{\parallel}} \cdot \frac{dE_{\parallel}}{dp_{\parallel}} \right]_{p_{\parallel}=0} \cdot p_{\parallel} \quad (2.23)$$

Mit Gleichung (2.17) ergibt sich damit für den Longitudinalimpuls der Ionen

$$p_{\parallel} \approx \left( 8,04 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm} \cdot \text{a.u.}}{\text{eV} \cdot \text{ns}} \right) \cdot \frac{qU}{a} \Delta t \quad (2.24)$$

Bei der Analyse der Elektronenimpulse ist die Näherung kleiner Anfangsenergie nicht mehr gültig und die Longitudinalimpulse müssen numerisch berechnet werden, z.B. durch Implementierung [Fis03] des Newtonschen Näherungsverfahrens [FH07].

### Die Transversalimpulse

Der zur Spektrometerachse transversale Impuls wird über

$$p_{\perp} = \sqrt{p_x^2 + p_y^2} \quad (2.25)$$

aus den Impulskomponenten in x- und y-Richtung bestimmt. Die x-Achse wird dabei so gewählt, dass sie der Ausbreitungsrichtung des Gasstrahls entspricht. Die beiden Impulskomponenten des Transversalimpulses lassen sich gemäß der Bewegungsgleichungen folgendermaßen in SI-Einheiten bestimmen:

$$p_{x,y} = m \cdot \frac{x,y}{t} \quad (2.26)$$

In Strahlrichtung besitzen die Ionen bereits einen Impuls, welcher massenabhängig durch den Korrektursubtrahend  $d_{\text{Imp-Versch}}$  herausgerechnet wird. Damit ergibt sich für die Impulse in x- und y-Richtung in atomaren Einheiten folgender Zusammenhang:

$$p_x = f_{\text{VF3}} \cdot m \frac{x_{\text{mm}}}{t} - d_{\text{Imp-Versch}} \quad (2.27)$$

$$p_y = f_{\text{VF3}} \cdot m \frac{y_{\text{mm}}}{t} \quad (2.28)$$

wobei

$$f_{\text{VF3}} = 833,2 \cdot \frac{\text{ns} \cdot \text{a.u.}}{\text{mm} \cdot \text{amu}} \quad (2.29)$$

Für Elektronen ergibt sich das Problem, dass sie während des Flugs zum Detektor

mehrere Zyklotronumläufe vollziehen, was die Berechnung der Transversalimpulse erschwert. Da die Elektronen im Rahmen dieser Experimente vernachlässigt wurden, sei hier für weitere Details auf [Fis03] und [Ach08] verwiesen.

### Die Energien und Winkel

Mit den zunächst berechneten Impulsen in longitudinaler Richtung sowie in x- und y-Richtung ist die Kinematik des Reaktionsprozesses eigentlich vollständig bestimmt. Da die den Reaktionsprodukten eigene kinetische Energie und die Raumrichtung in die sie sich bewegen jedoch absolut wesentlich für das Verständnis der Reaktionsprozesse sind, wird in diesem Abschnitt kurz darauf eingegangen wie sich diese Größen aus den Impulsen berechnen.

Die frei werdende kinetische Energie in eV berechnet sich aus dem Gesamtimpuls durch

$$E = f_{\text{VF4}} \cdot \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (2.30)$$

Dabei ist

$$f_{\text{VF4}} = 1,493 \cdot 10^{-2} \frac{\text{amu} \cdot \text{eV}}{\text{a.u.}^2} \quad (2.31)$$

Typische Energien der zu untersuchenden Ionen liegen im Bereich 1 – 10 eV. Des Weiteren werden die Winkel  $\alpha$  und  $\varphi$  berechnet. Der Winkel  $\alpha$  ist dabei der Winkel zwischen der Emissionsrichtung und der z-Achse bzw. der Polarisationsrichtung der Laserpulse. Damit ergibt sich  $\alpha$  mit  $p_{\parallel}$  und  $p_{\perp}$  zu

$$\alpha = \frac{180}{\pi} \cdot \arctan \left( \frac{p_{\perp}}{p_{\parallel}} \right) \quad (2.32)$$

Sollte  $p_{\parallel}$  negativ sein, muss  $180^\circ$  hinzuaddiert werden.

Der Winkel  $\varphi$  ist der Winkel zwischen Emissionsrichtung in der Detektorebene, also  $p_{\perp}$ , und der Ausbreitungsrichtung des Strahls, also der x-Achse. Mit  $p_x$  und  $p_y$  ergibt sich

$$\varphi = \frac{180}{\pi} \cdot \arctan \left( \frac{p_y}{p_x} \right) \quad (2.33)$$

Ist  $p_x$  negativ, so müssen  $180^\circ$  hinzuaddiert werden. Ist  $p_x > 0 \wedge p_y < 0$ , so müssen  $360^\circ$  hinzuaddiert werden.

## 2.3.2 Akzeptanz und Auflösung

### Spektrometerakzeptanz

Die Messung der Impulse ist nach oben generell durch die Akzeptanz des Spektrometers begrenzt. Des Weiteren ist die Impulsauflösung durch die dem Spektrometer eigene Zeit- und Ortsauflösung begrenzt.

Beliebig groß ist die Spektrometerakzeptanz nur für Ionen, welche in Richtung des Detektors fliegen. Für Ionen, welche zunächst vom Detektor wegfliegen bevor sie von der Absaugspannung in longitudinaler Richtung gestoppt und dann zum Detektor gezwungen werden gilt die Beschränkung, dass der Umkehrpunkt innerhalb des vom Extraktionsfeld durchdrungenen Raums liegen muss. Ionen, deren Impuls in Richtung des Elektronendetektors hoch genug ist, werden beim Durchfliegen der Elektronenbeschleunigungsstrecke zwar abgebremst, gelangen dann jedoch in den feldfreien Bereich der Elektronendriftstrecke und treffen statt des Ionendetektors den Elektronendetektor. Für Ionen, die detektiert werden können, gilt deshalb:

$$p_{\parallel} < \sqrt{2mqU} = \sqrt{2mqEa_e} \quad (2.34)$$

Dabei ist  $a_e$  die Beschleunigungsstrecke für Elektronen. Bei einem elektrischen Feld von 20 V/cm und einer Elektronenbeschleunigungsstrecke von 9,6 cm können damit einfach geladene C-Ionen bis zu einem Longitudinalimpuls von  $\sim 556$  a.u. gemessen werden.

Die transversale Akzeptanz ist durch den Durchmesser der Detektoren und die Absaugspannung begrenzt. Der Durchmesser des Ionendetektor ist 127 mm und der des nicht verwendeten Elektronendetektors 86 mm. Betrachtet man den effektiven Durchmesser des Ionendetektors von 110 mm, so können einfach geladene C-Ionen bei einem elektrischen Absaugfeld von 20 V/cm bis zu einem Transversalimpuls von  $\sim 62$  a.u. detektiert werden. Ionen, welche in der Reaktion mit einem Laserpuls keinen Transversalimpuls erhalten, treffen jedoch nicht in der Mitte des Detektors auf. Stattdessen bewegen sie sich in Richtung des Gasstrahls weiter, bis sie den Detektor treffen. Dadurch ist die transversale Impulsakzeptanz in Richtung des Gasstrahls niedriger als gegen die Richtung des Gasstrahls. Der Impulsraum wird von der Mitte des Detektors verschoben auf den Detektor projiziert.

### Spektrometerauflösung

Die Auflösung des Reaktionsmikroskops in longitudinaler Richtung ist nach Gleichung (2.20) zunächst von der erreichbaren Genauigkeit bei der Bestimmung der Flugzeit abhängig. Die Kanalbreite des TDCs von 0,5 ns ist eine feste obere Schran-

ke für die mögliche Flugzeitauflösung. Für ein einfach geladenes C-Ion ergibt sich damit eine Longitudinalimpulsauflösung von bestenfalls  $\Delta p_{\parallel} = 0,12$  a.u.

Die Auflösung der transversalen Impulse, welche über Gleichung (2.28) bestimmt werden, ist auch von der Auflösung der Flugzeit und auch noch von der Ortsauflösung des MCP-Detektors abhängig. Dieser Detektor ist in der Lage den Ort auf  $100 \mu\text{m}$  genau zu bestimmen. Da die Flugzeit- und der Ortsfehler klein sind im Vergleich mit absoluten Werten, lässt sich der Gesamtfehler und damit das Auflösungsvermögen mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung wie folgt bestimmen:

$$\Delta p_y = \left| \frac{\partial p_y}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial p_y}{\partial t} \right| \Delta t \quad (2.35)$$

Für ein einfach geladenes C-Ion ergibt sich damit eine Transversalimpulsauflösung von  $\Delta p_{\parallel} = 0,23$  a.u.

Vernachlässigt werden kann der Fehler, welcher durch ein endliches Reaktionsvolumen entsteht, da dieses Reaktionsvolumen wie in Kapitel 2.2.1 berechnet sehr klein ist. Nicht vernachlässigt werden kann hingegen der Fehler, welcher durch die Temperatur des Gastargets entsteht. Betrachtet man einzelne Impulsverteilungen, so ist dieser Effekt deutlich zu erkennen. Der Gasstrahl hat insbesondere in Ausbreitungsrichtung, also x-Richtung, eine nicht zu vernachlässigend breite Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung und somit auch Impulsverteilung. Abhilfe dagegen kann der bereits oben erwähnte Chopper bringen, welcher im Rahmen einer Diplomarbeit aufgebaut wurde [Ach08]. In y- und z-Richtung ist die Maxwellverteilung des Gasstrahls durch die Anordnung der Skimmer wesentlich schmaler.



# Kapitel 3

## Pump-Probe-Messungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den Molekülen Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) präsentiert. Alle Messungen wurden mit der Pump-Probe-Technik aufgenommen, welche die Abbildung zeitabhängiger Prozesse im Molekül ermöglicht. Kohlenstoffdioxid erwies sich dabei als am aufschlussreichsten. Deshalb folgt zunächst ein Abschnitt, welcher sich detailliert mit den unterschiedlichen Reaktionskanälen von  $\text{CO}_2$  auseinandersetzt. Aus der Zählrate der  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen konnten des Weiteren Rückschlüsse auf in  $\text{CO}_2^+$  angeregte Energieniveaus gezogen werden. Unterstützt wurde die Analyse dieser Anregungen durch semiklassische Rechnungen einer kanadischen Arbeitsgruppe [PS08], welche die gewonnenen Erkenntnisse untermauern. Abschließend folgt ein Einblick in die Reaktionskanäle von Wasser und Methanol. Allen diskutierten Ergebnissen, bei denen nicht explizit auf die durch Pump-Probe-Aufnahmen erreichte Zeitabhängigkeit eingegangen wird, liegen über alle Pump-Probe-Zeiten summierte Daten zugrunde und nicht Daten von Einzelpulsmessungen.

### 3.1 Fragmentationsdynamik von $\text{CO}_2$

Zur Charakterisierung der Fragmentationsdynamik von Kohlenstoffdioxid in Pump-Probe-Experimenten werden zunächst anhand des Flugzeitspektrums und des Koinzidenzspektrums die auftretenden Fragmentationskanäle identifiziert. Danach wird die Winkelverteilung der Fragmente für den Kanal der Coulomb-Explosion in drei Fragmente analysiert. Schließlich werden die Kanäle, welche in zwei Fragmente münden, miteinander verglichen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss der Molekülausrichtung auf die Zählraten. Allen hier präsentierten Ergebnissen liegen zwei Messreihen zugrunde, wobei die Verschiebung von Pump- und Probepuls einmal von 0 ps bis 3 ps und einmal von 0 ps bis 1 ps durchgeführt wurde.

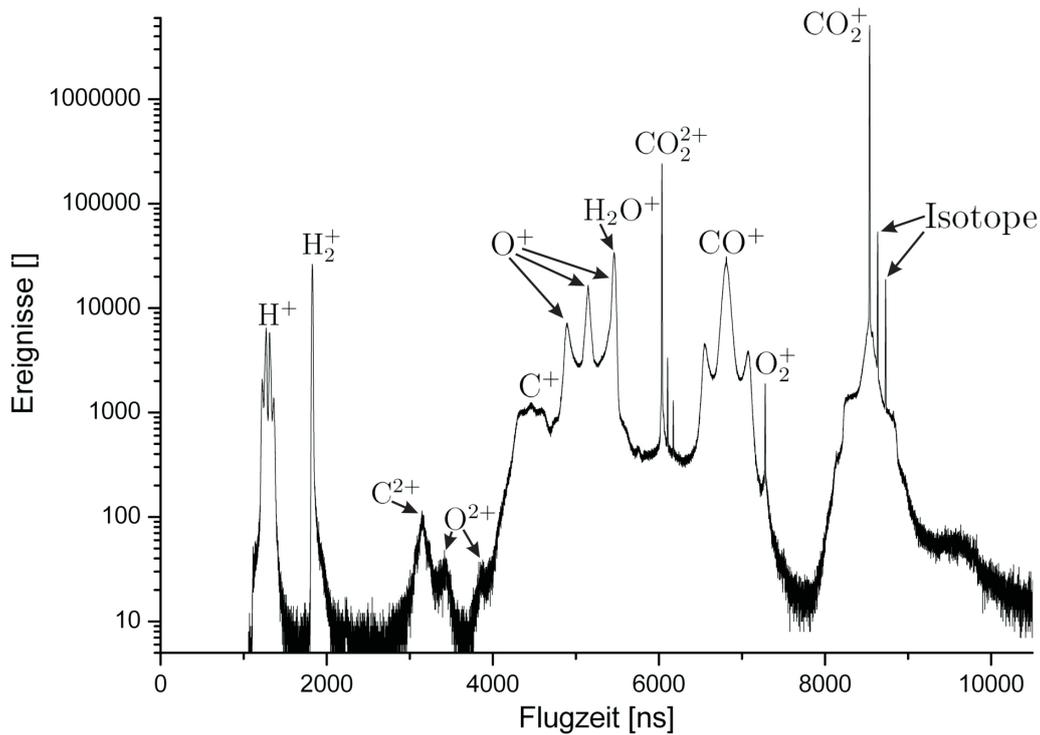


Abbildung 3.1: Das Flugzeitspektrum von Kohlenstoffdioxid. Die Ereignisse sind logarithmisch aufgetragen. Die wichtigsten Fragmente sind gekennzeichnet. Die Pulslänge betrug 6 fs bei einer zentralen Wellenlänge von ca. 800 nm und einer Intensität von ca.  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.

### 3.1.1 Das Flugzeitspektrum von CO<sub>2</sub>

In Abbildung 3.1 ist das Flugzeitspektrum der Reaktionsfragmente abgebildet, welche in jeweils einer Reaktion vom Detektor als Erstes detektiert wurden. Dabei wurde eine logarithmische Darstellung gewählt, um die Fragmente unterschiedlicher Prozesse, deren Häufigkeit sich um bis zu 4 Größenordnungen unterscheidet, in einem Diagramm darstellen zu können. Die Gesamtanzahl der gemessenen Ereignisse in diesem Flugzeitspektrum, welches aus der 3 ps-Messung stammt, beträgt  $8,498 \cdot 10^7$ . Die Flugzeiten sind gemäß Gleichung (2.13) proportional zu  $\sqrt{(m/q)}$ .

Bei Flugzeiten von ca. 1292 ns können H<sup>+</sup>-Ionen identifiziert werden. Bei näherer Betrachtung des Peaks wird eine Unterstruktur von 4 Peaks erkennbar. Davon können zwei den H<sup>+</sup>-Ionen aus der Coulomb-Explosion von H<sub>2</sub> zugeordnet werden und zwei den Ionen aus der entsprechenden Dissoziation. H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen tauchen bei Flugzeiten von 1826 ns auf. Molekularer Wasserstoff kann nicht aus Kohlenstoffdioxidreaktionen entstehen. Die Wasserstoffmoleküle tauchen vielmehr deshalb im Flugzeitspektrum auf, weil selbst nach Ausheizen und Erzeugen eines Ultrahochvakuums nicht vermieden

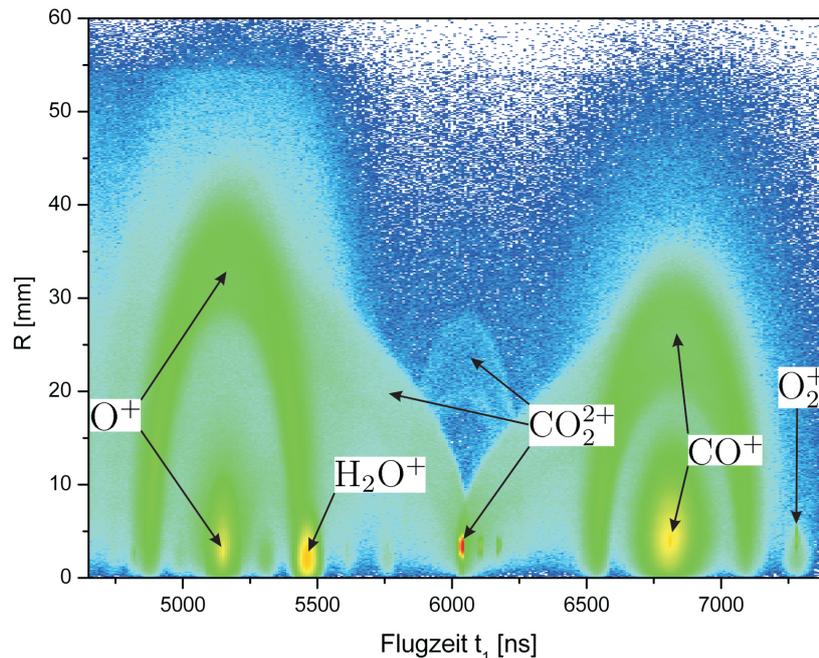


Abbildung 3.2: Die Ereignisse als Funktion von Detektionsradius und Flugzeit aufgetragen für Flugzeiten von 4650 ns bis 7400 ns. Deutlich zu erkennen sind die Coulomb-Explosions- und Dissoziationsstruktur von  $\text{O}^+$  und  $\text{CO}^+$ . Außerdem erkennbar sind metastabile  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen und  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen aus der Coulomb-Explosion von Clustern. Auch die Peaks von  $\text{H}_2\text{O}^+$  (Untergrund) und  $\text{O}_2^+$  sind zu erkennen.

werden kann, dass sich immer noch Wasserstoff in der Reaktionskammer befindet. Aufgrund der geringen Masse der Wasserstoffionen können diese im Flugzeitspektrum jedoch klar von anderen Fragmenten unterschieden werden und stören somit die Messung nicht.

Bei größeren Flugzeiten von ca. 4460 ns finden sich mit den  $\text{C}^+$ -Ionen Fragmente, welche tatsächlich aus einer Reaktion der Kohlenstoffdioxidteilchen mit den Laserpulsen stammen. Die Unterstruktur des Peaks mit einem Peak in der Mitte und zwei Erhöhungen an beiden Seiten resultiert ähnlich der deutlicher zu erkennenden Unterstruktur der  $\text{O}^+$ -Ionen bei einer mittleren Flugzeit von 5148 ns und der  $\text{CO}^+$ -Fragmente bei einer mittleren Flugzeit von 6810 ns aus Dissoziation und Coulomb-Explosion. Der Peak in der Mitte besteht dabei im Wesentlichen aus den Fragmenten, die dissoziiert sind. Die mittlere Flugzeit ist die Flugzeit der Fragmente, welche in Richtung der Spektrometerachse keinen Impuls durch die Reaktion mit den Laserpulsen gewinnen. Der Peak um diese mittlere Flugzeit wird gebildet von den Dissoziationsfragmenten, welche in den Reaktionen wenig Energie gewinnen. Die beiden äußeren Erhöhungen stammen von Fragmenten, die in Coulomb-Explosionen hohe Energien erhalten haben. Die Struktur der Coulomb-Explosionsfragmente würde für

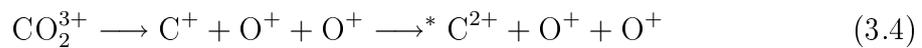
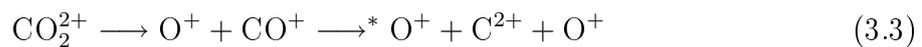
sich alleine genommen zwischen den beiden äußeren Erhöhungen ein Tal bilden, in welchem jedoch der Peak der Dissoziationsfragmente liegt.

Links des einfach geladenen Kohlenstoffs bei Flugzeiten von etwa 2860 ns bis 4200 ns sind weitere Strukturen mit geringen Ereignisraten zu sehen. Die hier gemessenen Fragmente können doppelt geladenem Sauerstoff  $O^{2+}$  (3310 ns bis 3960 ns) und doppelt geladenem Kohlenstoff  $C^{2+}$  (um 3155 ns) zugeordnet werden. Die niedrige Anzahl an Ereignissen lässt für diese Messung keine quantitative Analyse dieser Fragmentationskanäle zu. Allerdings lässt sich an der Struktur des Flugzeitspektrums erkennen, dass der mittlere Peak für  $O^{2+}$  fehlt, da doppelt geladene Fragmente nur mit sehr niedriger Wahrscheinlichkeit aus Dissoziationsprozessen stammen. Wird ein Molekül doppelt geladen, so ist die Coulomb-Explosion als Fragmentationskanal für gewöhnlich viel wahrscheinlicher.

$C^{2+}$  taucht hingegen mit einem Peak bei 3155 ns auf, obwohl die gemessenen Ereignisse auch aus Coulomb-Explosionen stammen. Hierbei ist zu beachten, dass die Flugzeitstruktur die Verteilung der Longitudinalimpulse widerspiegelt. In Kapitel 3.1.3 wird bei der Analyse des Kanals



deutlich, dass die beiden Sauerstoffionen mit gleichem und entgegengesetztem Impuls vom  $C^+$  abgesprengt werden. Das Kohlenstoffion erhält dabei keinen wesentlichen Impuls. Die hier detektierten doppelt geladenen Kohlenstoffionen stammen im wesentlichen aus einem der folgenden Kanäle:



Hier zeigt der Index \* eine weitere Ionisation im zweiten Laserpuls an. Um eine Verwechslung von neutralen und geladenen Fragmenten zu vermeiden, werden die neutralen Fragmente mit einem speziellen Index gekennzeichnet. Bei der dreifachen und vierfachen Ionisation von Kohlenstoffdioxid ist davon auszugehen, dass die Ionisation viel schneller stattfindet als eine Veränderung des Bindungswinkels, welcher beim ungeladenen Molekül  $180^\circ$  beträgt.  $C^{2+}$ -Ionen erhalten also keinen wesentlichen Impuls aus der zumeist auftretenden symmetrischen Absprengung der beiden  $O^+$ -Ionen und erscheinen deshalb nur als ein Peak im Flugzeitspektrum (Abbildung

3.1).

Die Struktur der  $\text{O}^+$ -Ionen ist asymmetrisch und weist bei 5460 ns eine starke Erhöhung auf. Diese ist darauf zurückzuführen, dass bei diesen Flugzeiten  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Fragmente überlagern. Die Wassermoleküle stammen aus dem Restgas. Bei Flugzeiten von 6036 ns finden sich die scharfen Peaks doppelt ionisierter Kohlenstoffdioxidionen  $\text{CO}_2^{2+}$  und seiner wichtigsten Isotope. Der kleine Peak rechts des  $\text{CO}^+$ -Peaks bei 7280 ns kann als mit dem Gasstrahl kommender Sauerstoff identifiziert werden. Von etwa 7800 ns bis 9200 ns erstreckt sich die dominierende Struktur des Flugzeitspektrums. Sie ist auf in unterschiedlicher Ausprägung auftretendes  $\text{CO}_2^+$  zurückzuführen. Der größte Peak bei 8537 ns stammt von einfach geladenem Kohlenstoffdioxidionen bestehend aus  $^{12}\text{C}$  und  $^{16}\text{O}$ . Der Peak bei 8634 ns entspricht Kohlenstoffdioxid mit dem Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$  und macht ca. 1,0 % aus. Der dritte Peak bei 8730 ns entspricht Kohlendioxid mit einem Sauerstoffisotop  $^{14}\text{O}$  und macht ca. 0,4 % aus. Das Isotopenverhältnis stimmt damit in guter Näherung mit dem natürlichen Isotopenverhältnis überein. Die drei relativ scharfen Peaks sitzen auf einer viel breiteren Struktur, die an die Dissoziations- und Coulomb-Explosionsstruktur von  $\text{O}^+$  und  $\text{CO}^+$  erinnert. Tatsächlich stammt diese Struktur aus der Dissoziation bzw. Coulomb-Explosion von Kohlenstoffdioxidclustern. Diese Cluster werden bei Flugzeiten von ca. 12074 ns nachgewiesen, welche jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr in Abbildung (3.1) zu sehen sind.

Abbildung (3.2) zeigt den Radius der Auftrefforte einiger Fragmente aufgetragen gegen die Flugzeit. Für die Sauerstofffragmente von etwa 4680 ns bis 5670 ns ist deutlich der aus der Dissoziation stammende Fleck und der diesen umgebende Halbkreis der Coulomb-Explosion zu erkennen. In der logarithmischen Darstellung lässt sich ein weiterer Halbkreis mit einem größeren Radius erkennen. Dieser stammt von  $\text{O}^+$ -Ionen, welche aus dem Kanal



kommen. Besser als im Flugzeitspektrum wird hier der Peak der  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen erkennbar bei einer Flugzeit von ca. 5460 ns und Radien von 0-5 mm. Die  $\text{CO}^+$ -Ionen bilden eine ähnliche Struktur wie die  $\text{O}^+$ -Ionen aus. Auch hier ist der Fleck der dissoziierten Ionen und der der Ionen aus der Coulomb-Explosion zu erkennen. Bei 7280 ns und Radien von 3-4 mm befindet sich der Peak der  $\text{O}_2^+$ -Ionen. Um die doppelt geladenen Kohlenstoffdioxidionen bei 6036 ns taucht eine flügelartige Struktur auf. Das Zustandekommen derselben lässt sich so verstehen, dass  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen zwar häufig den Detektor treffen, wie die Peaks zeigen, die doppelt geladenen Ionen jedoch metastabil sind. Während des Flugs zum Detektor können sie in zwei geladene Fragmente zerfallen. Findet dieser Zerfall kurz vor Erreichen des Detektors statt, so tauchen die

Fragmente in der Nähe der Flugzeit von 6036 ns auf. Findet der Zerfall bereits kurz nach der Ionisation durch den Laserpuls statt, so werden sie bei kleineren Flugzeiten nahe den  $O^+$ -Ionen bzw. bei größeren Flugzeiten nach den  $CO^+$ -Ionen gemessen. Da dieser Zerfall zu jedem Zeitpunkt stattfinden kann, geht die Struktur der doppelt geladenen Kohlendioxidionen nahtlos in die  $O^{2+}$ - bzw.  $CO^{2+}$ -Struktur über. Um den Hauptpeak von  $CO_2^{2+}$  lässt sich jedoch ein schwacher Halbkreis erkennen, welcher von der flügelartigen Struktur in Teilen verdeckt wird. Hierbei handelt es sich um  $CO^{2+}$ -Ionen, welche aus der Coulomb-Explosion eines Clusters stammen:



Dabei kennzeichnet die Notation  $(CO_2)_n$  einen aus n Molekülen bestehenden Cluster. Die aus einer Dissoziation



hervorgehenden  $CO_2^{2+}$ -Ionen werden von dem viel wahrscheinlicher auftretenden Prozess der doppelten Ionisation eines einfachen Kohlenstoffdioxidmoleküls im Hauptpeak überlagert.

### 3.1.2 Das Koinzidenzspektrum von $CO_2$

Um zu verstehen, welche Reaktionsfragmente aus einem Ereignis hervorgehen, erstellt man ein Koinzidenzspektrum. Auf der x-Achse ist die Flugzeit  $t_1$  des bei einem Ereignis jeweils zuerst detektierten Fragments aufgetragen. Auf der y-Achse ist die Flugzeit  $t_2$  des jeweils zweiten detektierten Fragments aufgetragen. Dabei gilt immer  $t_2 \geq t_1$  und deshalb ist der Bereich unter der Winkelhalbierenden des Koinzidenzspektrums leer. Für jedes Paar von  $t_1$  und  $t_2$  ist die Anzahl der gemessenen Ereignisse logarithmisch aufgetragen und farblich kodiert. Jedes Paar in der x-y-Ebene entspricht also zwei Fragmenten, die bei einer Laserpulswechselwirkung entstanden sind. Dabei kann es sich jedoch auch um unterschiedliche Moleküle handeln, welche zufällig gleichzeitig im Laserfokus ionisiert wurden. Insbesondere die vertikalen und horizontalen Linien rühren daher. Koinzidente Ereignisse zeichnen sich dadurch aus, dass im Koinzidenzspektrum schräge Streifen auftauchen. Diese Streifen entstehen dadurch, dass zu einem zum Detektor hinlaufenden Fragment mit kurzer Flugzeit ein vom Detektor wegfliegendes Fragment mit entsprechend größerer Flugzeit gehört und umgekehrt. Abbildung (3.3) zeigt einen Ausschnitt des Koinzidenzspektrums von  $CO_2$ , welcher die wichtigsten Reaktionsprodukte enthält. Deutlich erkennbar ist die Koinzidenzlinie der Coulomb-Explosion

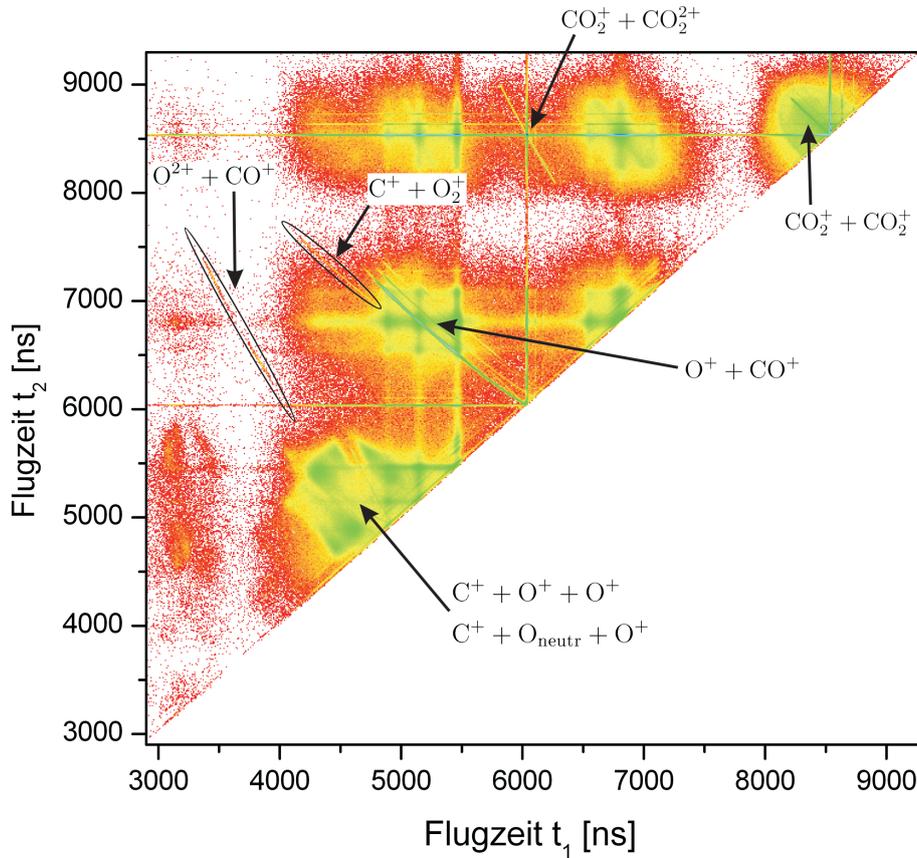


Abbildung 3.3: Das Koinzidenzspektrum von  $CO_2$  in logarithmischer Auftragung. Die Flugzeit  $t_2$  des zweiten auftreffenden Teilchens ist über der Flugzeit  $t_1$  des ersten auftreffenden Teilchens aufgetragen. Horizontale und vertikale Linien entsprechen falschen Koinzidenzen. Schräge Linien sind Koinzidenzlinien entsprechend gekennzeichneten Kanäle.



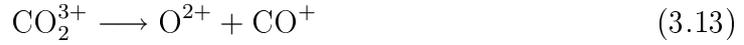
Bei größerem  $t_1$  ist die Coulomb-Explosion der Cluster  $(CO_2)_2$  zu erkennen:



Auch Cluster aus Coulomb-Explosionen mit einem doppelt geladenen Fragment



tauchen auf. Dabei ist die Steigung der Koinzidenzlinie steiler, da die Fragmente aufgrund der drei positiven Ladungen höhere Impulse erhalten. Diese steilere Steigung ist auch bei der schwach zu erkennenden Koinzidenzlinie des Kanals



zu erkennen. Die beiden Kanäle



erzeugen keine Koinzidenzlinien, da sie in drei Fragmenten münden. Stattdessen ist an entsprechender Stelle ein großer Fleck von Ereignissen zu sehen. Aus dem gleichen Grund bilden auch die doppelt geladenen Kohlenstoffionen  $\text{C}^{2+}$  keine Koinzidenzlinie aus. Von großem Interesse ist die schwach ausgeprägte Koinzidenzlinie des Kanals



Dabei entsteht ein einfach geladenes molekulares Sauerstoffion. Aufgrund des großen Bindungswinkels zwischen den Sauerstoffatomen im Kohlenstoffdioxidion wirkt dieser Prozess interessante Fragen auf. Leider reicht die Anzahl der im Rahmen dieser Diplomarbeit gemessenen Ereignisse nicht für eine quantitative Analyse des Kanals aus. Bei ausreichenden Zählraten in Pump-Probe-Experimenten könnte Auskunft darüber erlangt werden, wie lange die beiden Kerne brauchen, um zueinander zu finden und eine Bindung auszubilden.

### 3.1.3 Winkelverteilung im Kanal $\text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+$

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Winkelverteilung der Fragmente im Kanal



Für Analysen dieses Kanals sei auch auf [CSN94] und [Car96] verwiesen. Um Ereignisse aus diesem Kanal aus der Masse aller Ereignisse zu separieren, wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit zwei gleichwertige Methoden verwendet. Die Auswahl der gewünschten Ereignisse fand einmal über die Flugzeitsumme statt und einmal über die Impulssumme. Für das in jeder Reaktion jeweils erste gemessene Fragment wurde die Flugzeit  $t_1$  gemessen, sowie für das jeweils zweite und dritte gemessene Fragment die Flugzeit  $t_2$  bzw.  $t_3$ . Trägt man die Summe dieser drei Flugzeiten gegen die Flugzeit  $t_1$  auf, so erkennt man bei der Flugzeit  $t_1$  der  $\text{C}^+$ -Ionen eine vertikale Koinzidenzlinie. Durch Setzen eines Fensters in der Flugzeitsumme wählt man die

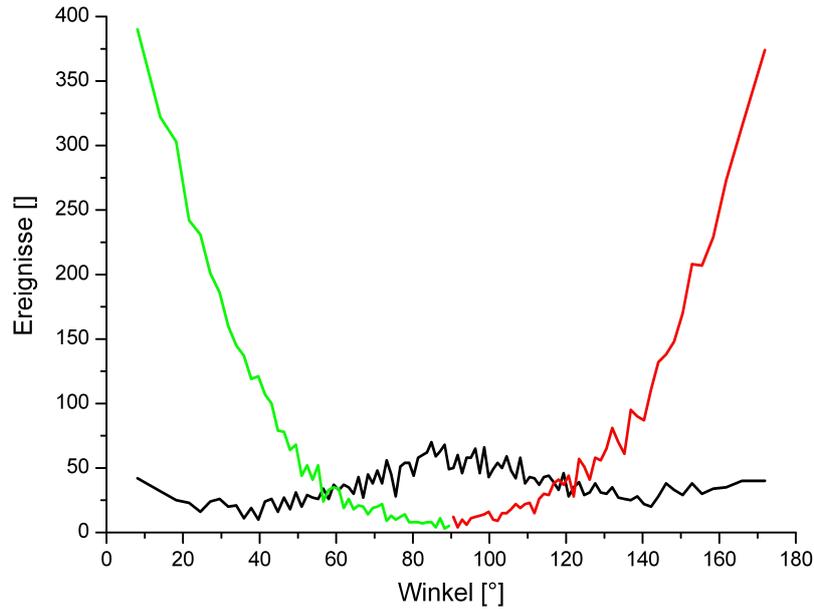


Abbildung 3.4: Die Verteilung des Winkels  $\alpha$  von  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{O}^+$ . Das zuerst detektierte Sauerstoffion (rot) fliegt vorzugsweise in Richtung  $180^\circ$  und das zweite detektierte Sauerstoffion (grün) in Richtung  $0^\circ$ . Die Kohlenstoffionen (schwarz) zeigen eine Überhöhung bei  $90^\circ$ .

passenden Ereignisse aus.

Bei der zweiten Methode berechnet man die Impulssumme der drei Fragmente in longitudinaler und transversaler Richtung und wählt ein Fenster in den beiden Impulssummen um Null herum. Um sicherzustellen, dass falsche Koinzidenzen bei beiden Methoden ausgeschlossen werden, setzt man zusätzlich die Bedingung, dass die Flugzeit des zweiten gemessenen Fragments der Flugzeit eines  $\text{O}^+$ -Ions entspricht. Aufgrund der um zwei Nukleonen geringeren Masse von Kohlenstoffionen gegenüber Sauerstoffionen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem ersten gemessenen Fragment um das Kohlenstoffion handelt und bei den beiden folgenden Fragmenten um die beiden Sauerstoffionen. Man siehe zur Separation von  $\text{C}^+$  und  $\text{O}^+$  über die Flugzeit auch Abbildung 3.1.

Die Winkel  $\alpha$  der Fragmente werden über Gleichung (2.32) aus den Transversal- und Longitudinalimpulsen berechnet.  $\alpha$  entspricht dabei dem Winkel zwischen der Polarisationsachse des Laserfeldes und der Emissionsrichtung des Fragments.  $\alpha$  ist so definiert, dass es  $180^\circ$  ist für Fragmente, die in Richtung des Ionendetektors emittiert werden. Aufgrund der Projektion des Impulsraums auf den Detektor ergibt sich für eine isotrope Verteilung keine konstante Verteilung im Winkelspektrum. Stattdessen sind Winkel von  $90^\circ$  überrepräsentiert und Winkel von  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  unterrepräsentiert. Im Winkelspektrum ist der Teil der Sinusfunktion von 0 bis  $\pi$  zu sehen. Zur

korrekten Darstellung des Winkelspektrums müssen die berechneten Winkel korrigiert werden, indem sie durch das Raumwinkelement  $\sin \alpha$  geteilt werden. Äquivalent lässt sich die Raumwinkelkorrektur auch durchführen, indem statt des Winkels der Kosinus des Winkels aufgetragen wird und dann jedem Kosinuswert wieder der entsprechende Winkel zugeordnet wird. Letzterer Weg wurde für das in Abbildung 3.4 zu sehende Winkelspektrum gewählt. Durch die Korrektur des Raumwinkelements ist die Schrittbreite (engl. Bin Size) im Diagramm bei  $90^\circ$  kleiner als an den Rändern.

Im abgebildeten Winkelspektrum sind die zuerst detektierten Sauerstoffionen rot dargestellt. Der Messwert bei  $172^\circ$  enthält dabei alle Ereignisse, die von ca.  $169^\circ$  bis ca.  $180^\circ$  gemessen wurden. Eine kleinere Schrittbreite ist aufgrund der geringen Ereignisanzahl nicht möglich. Deshalb ist die Auflösung des Diagramms an den Rändern schlecht. Ein deutliches Maximum hat die Winkelverteilung der zuerst gemessenen Sauerstoffionen bei ca.  $180^\circ$ . Das bedeutet, dass die Ionen direkt auf den Detektor zufliegen, bzw. in einem kleinen Winkel zur Spektrometerachse. Die Winkelverteilung der als Zweites detektierten  $O^+$ -Ionen ist grün dargestellt. Sie entspricht der gespiegelten roten Verteilung. Die entsprechenden Ionen fliegen also meistens vom Detektor weg bzw. ihre Impulse schließen einen kleinen Winkel mit der Polarisationsachse ein. Die Verteilung der  $C^+$ -Ionen ist nahezu konstant über alle Winkel mit einer leichten Erhöhung bei  $90^\circ$ . Die Summe der Winkel der beiden Sauerstoffionen ist darüberhinaus zumeist in der Nähe bzw. bei  $180^\circ$ . Neuere Messungen von Minemoto, Kanai und Sakai [MKS08] haben gezeigt, dass die Coulomb-Explosion im Laserfeld in drei Fragmente einen Bindungswinkel zwischen  $16^\circ$  und  $24^\circ$  offenbart, welcher abhängig von der Ausrichtung des Moleküls ist. Die deutlich ausgeprägten Peaks in Abbildung 3.4 weisen daraufhin, dass dieser Fragmentationskanal verstärkt auftritt, wenn das Kohlenstoffdioxidmolekül parallel zum Laserfeld steht. Durch die schlechte Auflösung an den Rändern des Winkelspektrums können die Ergebnisse von Minemoto et al. nicht genau reproduziert werden. Das verstärkte Auftreten der  $C^+$ -Ionen bei  $90^\circ$  spricht jedoch dafür, dass in der hier untersuchten Messung der gleiche Effekt auftrat, da ein in Spektrometerachse ausgerichtetes Kohlenstoffdioxidmolekül mit einem Bindungswinkel kleiner als  $180^\circ$  bei einer Coulomb-Explosion in einem merklichen Impulsübertrag auf das  $C^+$ -Ion in Richtung  $90^\circ$  resultiert.

Für alle Abstände zwischen Pump- und Probe-Puls wurden im 3 ps-Experiment nur 3811 Ereignisse gemessen. Diese geringe Anzahl ermöglicht leider keine Analyse, welche zeitaufgelöste Ergebnisse bringt. Stattdessen wurde das Winkelspektrum über alle Zeitabstände integriert. Die zeitabhängige Ausrichtung des Moleküls konnte also im Rahmen dieser Messung nicht bestimmt werden. Der über alle Zeitabstände integrierte Mittelwert von  $\cos^2 \alpha$ , welcher ein Maß für die Ausrichtung gibt, beträgt in diesem Fall 0,63. Dieser Wert wurde aus der Winkelverteilung des ersten detek-

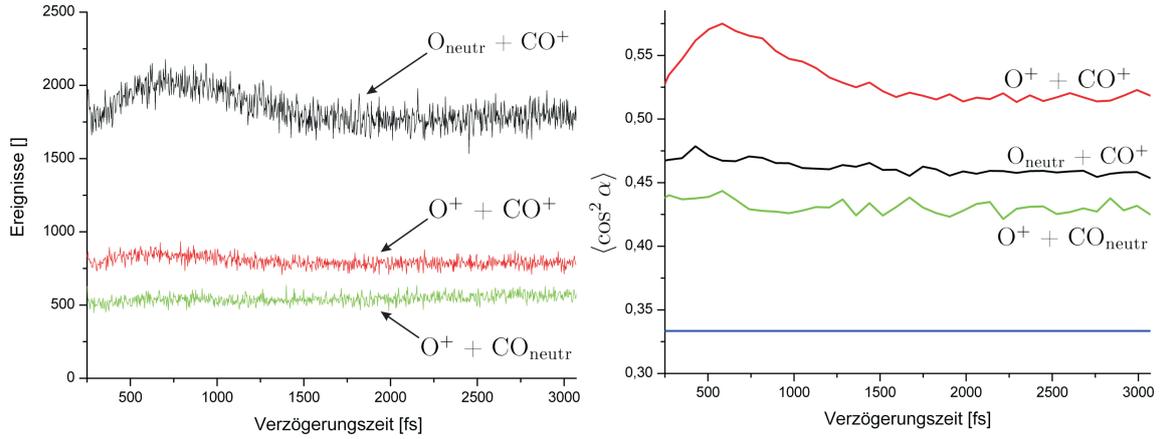
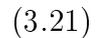
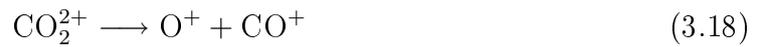


Abbildung 3.5: Links die Zählraten der Fragmentationskanäle von  $\text{CO}_2$  in zwei Fragmente im Vergleich. Rechts die Ausrichtung der Moleküle in den unterschiedlichen Kanälen. In beiden Abbildungen ist die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls von 250 fs bis 3070 fs aufgetragen.

tierten Sauerstoffions berechnet.

### 3.1.4 Fragmentationskanäle mit zwei Fragmenten

In diesem Abschnitt werden die Fragmentationskanäle von  $\text{CO}_2$  untersucht, welche in zwei Fragmenten münden. Dabei handelt es sich um einen Coulomb-Explosionskanal und zwei Dissoziationskanäle:



Besonderes Augenmerk wird bei dieser Analyse auf die Zählraten und die Ausrichtung der Moleküle in den drei verschiedenen Kanälen gelegt. Anders als beim in Kapitel 3.1.3 analysierten Kanal mit drei Fragmenten sind Zwei-Fragment-Kanäle wesentlich wahrscheinlicher und wurden deshalb mit so hohen Ereignisraten gemessen, dass das Pump-Probe-Experiment eine zeitliche Analyse ermöglicht.

Abbildung 3.5 zeigt die Zählraten für alle drei Kanäle sowie  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$  aufgetragen gegen die Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls. Bei den Zählraten entspricht die schwarze Kurve dem Kanal  $\text{O}_{\text{neutr}} + \text{CO}^+$ , die rote Kurve dem Coulomb-

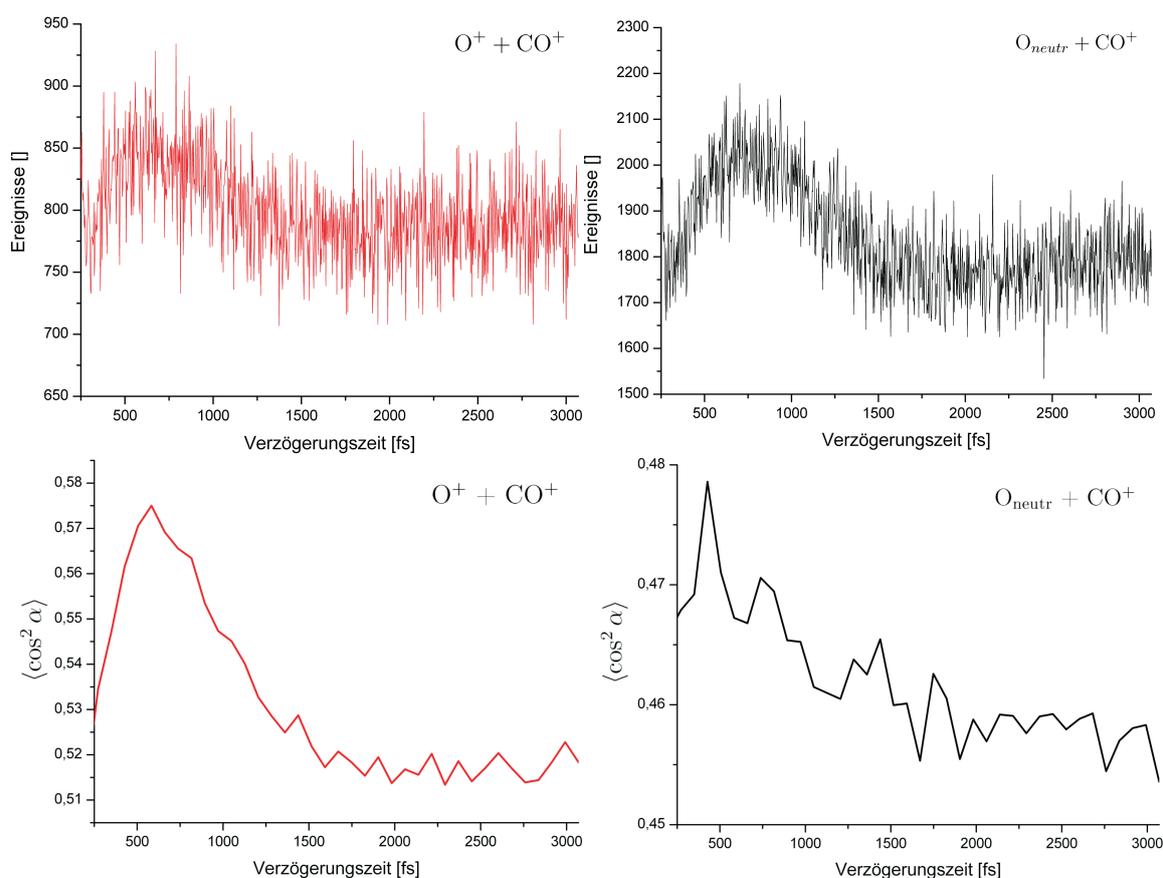


Abbildung 3.6: Oben sind die Zählraten der Kanäle  $O^+ + CO^+$  und  $O_{\text{neutr}} + CO^+$  gegen die Verzögerungszeit aufgetragen. Unten sind die entsprechenden Ausrichtungen der Moleküle abgebildet. Alle 4 Graphen zeigen Verzögerungszeiten von 250 fs bis 3070 fs. Die hier abgebildeten Zählraten und Ausrichtungen sind die selben wie in Abbildung 3.5 und werden zur Verdeutlichung wiederholt.

Explosionskanal und die grüne Kurve dem Kanal  $O^+ + CO_{\text{neutr}}$ . Der Vergleich der Raten der beiden Dissoziationskanäle zeigt, dass ein einfach geladenes  $CO_2^+$ -Ion mit etwa dreimal höherer Wahrscheinlichkeit so in zwei Fragmente dissoziiert, dass das kleinere Fragment, das einzelne Sauerstoffatom ungeladen bleibt. Eine quantitative Analyse der beitragenden molekularen Zustände des ursprünglichen Ions  $CO_2^+$  ist mangels fehlender theoretischer Kalkulationen der Zustände im starken elektrischen Wechselfeld nicht möglich. In einem einfachen Bild tragen die Atomniveaus der drei Komponenten des Kohlenstoffdioxidmoleküls in bestimmter Kombination zu jedem Molekülniveau bei, wobei der Beitrag der beiden Sauerstoffionen aufgrund der Symmetrie des Moleküls gleich groß ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass das durch Ionisation vom Molekül entfernte Elektron vor der Fragmentation Teil des einzelnen mit seinen Elektronen zu den Molekülniveaus beitragenden Sauerstoffatoms war, ist geringer

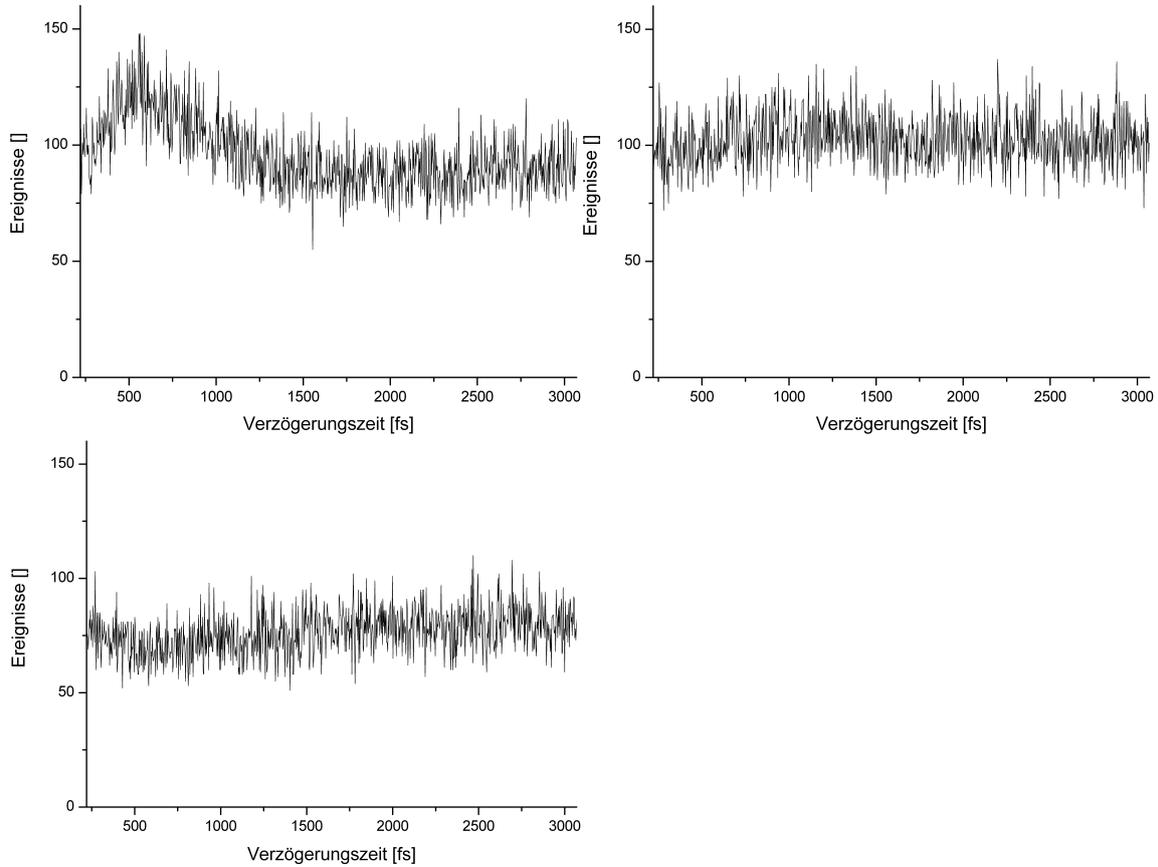


Abbildung 3.7: Die Zählrate der  $\text{O}^+$  aus der Coulomb-Explosion  $\text{O}^+ + \text{CO}^+$  aufgetragen über die Verzögerungszeit für unterschiedliche Winkel  $\alpha$ . Oben links für  $0^\circ$ - $20^\circ$ , oben rechts für  $35^\circ$ - $55^\circ$  und unten links für  $80^\circ$ - $100^\circ$ . Deutlich ist bei  $0^\circ$ - $20^\circ$  ein Maximum bei ca. 600 fs zu erkennen, welches auf die Ausrichtung des Moleküls zurückzuführen ist.

als die Wahrscheinlichkeit, dass es Teil des Systems  $\text{CO}$  war.

Rechts in Abbildung 3.5 ist der  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ -Wert der Moleküle für die drei Fragmentationskanäle aufgetragen. Die Farbkodierung der Kanäle ist dabei genauso gewählt wie im Diagramm der Zählraten. Die blaue Linie bei  $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{3}$  kennzeichnet dabei den Wert von  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ , welcher einer isotropen Ausrichtung entsprechen würde. Für die aufgetragenen Werte der Dissoziationskanäle wurden nur solche Ereignisse berücksichtigt, bei denen die Summe der kinetischen Energien (engl. Kinetic Energy Release) beider Fragmente zwischen 0,2 eV und 1,2 eV lag. Größere Energien entsprechen Fragmenten aus Coulomb-Explosionen. Es wird deutlich, dass eine Coulomb-Explosion verstärkt bei ausgerichteten Molekülen stattfindet. Abbildung 3.6 zeigt einen detaillierteren Vergleich von Zählrate und Ausrichtung für den CE-Kanal und den Kanal  $\text{O}_{\text{neutr}} + \text{CO}^+$ . Bei beiden Kanälen ist zu erkennen, dass eine gesteigerte

Ausrichtung mit einer gesteigerten Zählrate einhergeht. Sind die Moleküle stärker ausgerichtet, das heißt stehen ihre Molekülachsen mit höherer Wahrscheinlichkeit parallel zum elektrischen Feld, dann steigt die Zählrate aufgrund erhöhter Ionisationswahrscheinlichkeit. Das Maximum bei ca. 700 fs zwischen Pump- und Probe-Puls wurde auch von Minemoto et al. in Übereinstimmung mit Simulationen gemessen [MKS08].

Der Vergleich von Zählrate und Ausrichtung in Abbildung 3.6 zeigt, dass auch der Dissoziationskanal  $O_{\text{neutr}} + CO^+$  abhängig von der Ausrichtung ein Maximum ausbildet. Aus Abbildung 3.5 wird deutlich, dass der Coulomb-Explosionskanal aufgrund des höheren Werts von  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$  im Gegensatz zu den beiden Dissoziationskanälen besonders sensibel auf eine Ausrichtung des Moleküls reagiert.

Abbildung 3.7 zeigt für unterschiedliche Bereiche des Winkels  $\alpha$  die Zählrate der  $O^+$ -Ionen aus der Coulomb-Explosion. Die drei Graphen bilden die Winkelbereiche  $0^\circ$ - $20^\circ$ ,  $35^\circ$ - $55^\circ$  und  $80^\circ$ - $100^\circ$  ab. Da die Ergebnisse zeigen, dass die Winkelabhängigkeit der Zählrate symmetrisch um  $90^\circ$  ist, wurden die Bereiche  $125^\circ$ - $145^\circ$  und  $160^\circ$ - $180^\circ$  nicht dargestellt. Erkennbar ist, dass die Zählrate nur im Bereich von  $0^\circ$ - $20^\circ$  bzw.  $160^\circ$ - $180^\circ$  eine Überhöhung aufweist. Bei diesen Winkeln, also entlang der Polarisationsachse, kommt es bei entsprechenden Zeiten nach dem Anregungspuls zu einer Ausrichtung der Moleküle und damit zu einer erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit.

## 3.2 Analyse der angeregten Molekülniveaus in $CO_2^+$

Der folgende Abschnitt wird sich mit der Analyse der angeregten Niveaus im einfach geladenen Ion  $CO_2^{2+}$  befassen. Bei der Ionisation von neutralem sich im Grundzustand befindenden  $CO_2$  zu  $CO_2^+$  werden verschiedene elektronische und Vibrationszustände mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit angeregt. Die Vibrationsanregung im einfach geladenen Ion sorgt dafür, dass sich die Ionisationswahrscheinlichkeit des Ions periodisch mit der Zeit ändert. Diese zeitliche Änderung ist jedoch nicht darauf zurückzuführen, dass in einem angeregten Vibrationsniveau die Kerne oszillieren, was einer klassischen Interpretation entspräche. Vielmehr führt die Anregung eines einzelnen Vibrationsniveaus zu einer zeitlich konstanten Wellenfunktion, die sich nicht in einer ändernden Ionisationswahrscheinlichkeit äußert. Stattdessen werden zwei oder mehrere Vibrationsniveaus kohärent angeregt, woraus sich eine Zeitabhängigkeit des Gesamtwellenpaketes ergibt. Diese Zeitabhängigkeit kann verstanden werden als klassische Oszillation der Kerne, wobei im Falle von genau zwei angeregten Zuständen die Oszillationsfrequenz gerade der Übergangsfrequenz zwischen den beiden angeregten Vibrationsniveaus entspricht.

### 3.2 Analyse der angeregten Molekülniveaus in $\text{CO}_2^+$

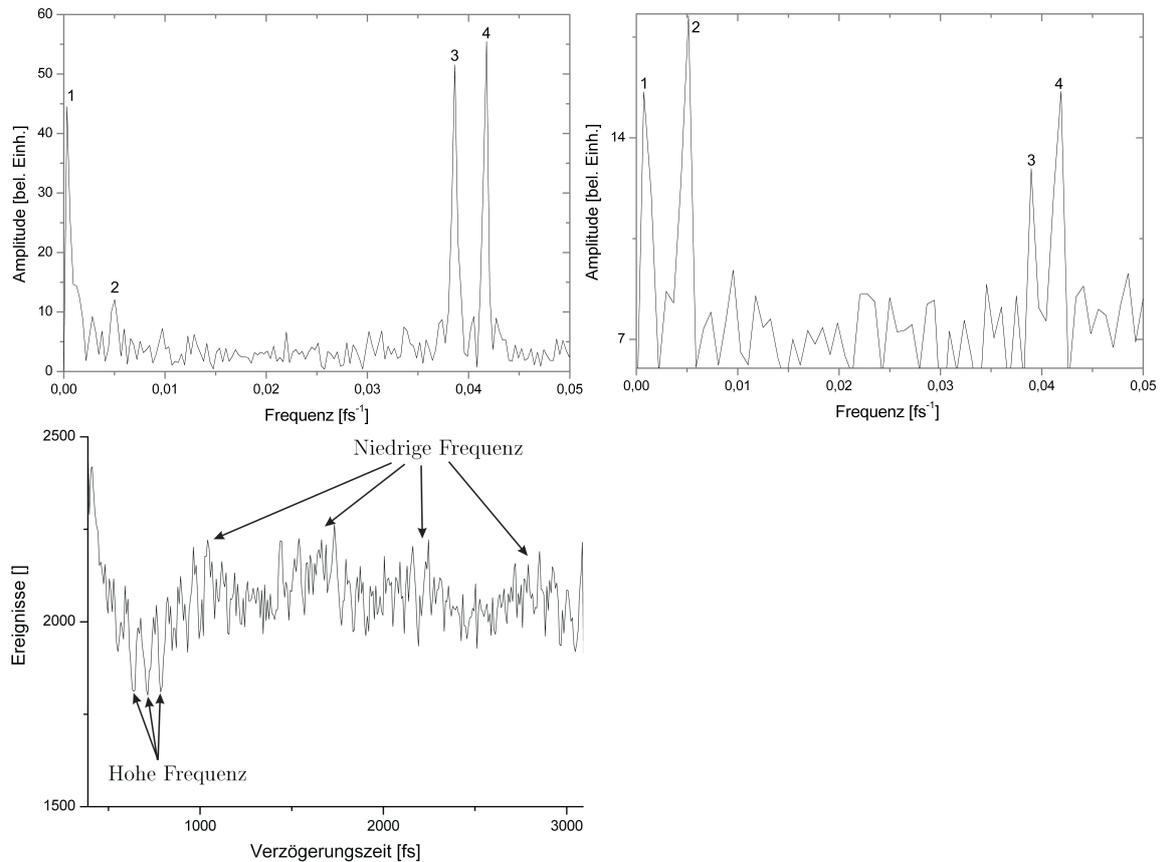


Abbildung 3.8: Die Frequenzspektren von  $\text{CO}_2^{2+}$  aus der der 3 ps-Messung (links oben) und der 1 ps-Messung (rechts oben). Zu sehen sind 4 markante Peaks mit unterschiedlichen Amplitudenverhältnissen in den beiden Messungen. Die Frequenz ist dabei in  $\text{fs}^{-1}$  aufgetragen. Unten links ist die Zählrate der  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Puls aufgetragen. Deutlich erkennbar sind Fluktuationen mit einer kleineren und einer größeren Frequenz.

Aus den angeregten Niveaus heraus kann das  $\text{CO}_2^+$ -Ion im Probe-Puls zu  $\text{CO}_2^{2+}$  ionisiert werden. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit für unterschiedliche Kernabstände im Allgemeinen unterschiedlich ist, fluktuiert die Zählrate der  $\text{CO}_2^{2+}$ -Ionen. Diese Fluktuation ist in Abbildung 3.8 unten links zu sehen. Bei kleinen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Puls ist eine Fluktuation zu erkennen und bei größeren Verzögerungszeiten eine Fluktuation mit geringerer Frequenz.

Aus dem Zählratenspektrum lassen sich die auftretenden Frequenzen durch eine Fourieranalyse extrahieren. Die Frequenzspektren aus der 3 ps-Messung und der 1 ps-Messung sind oben links bzw. oben rechts in Abbildung 3.8 zu sehen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Frequenz in  $\text{fs}^{-1}$  angegeben ist. Vier Peaks sind erkennbar, die aus dem Untergrund rauschen hervorstechen. Das Frequenzspektrum reicht von

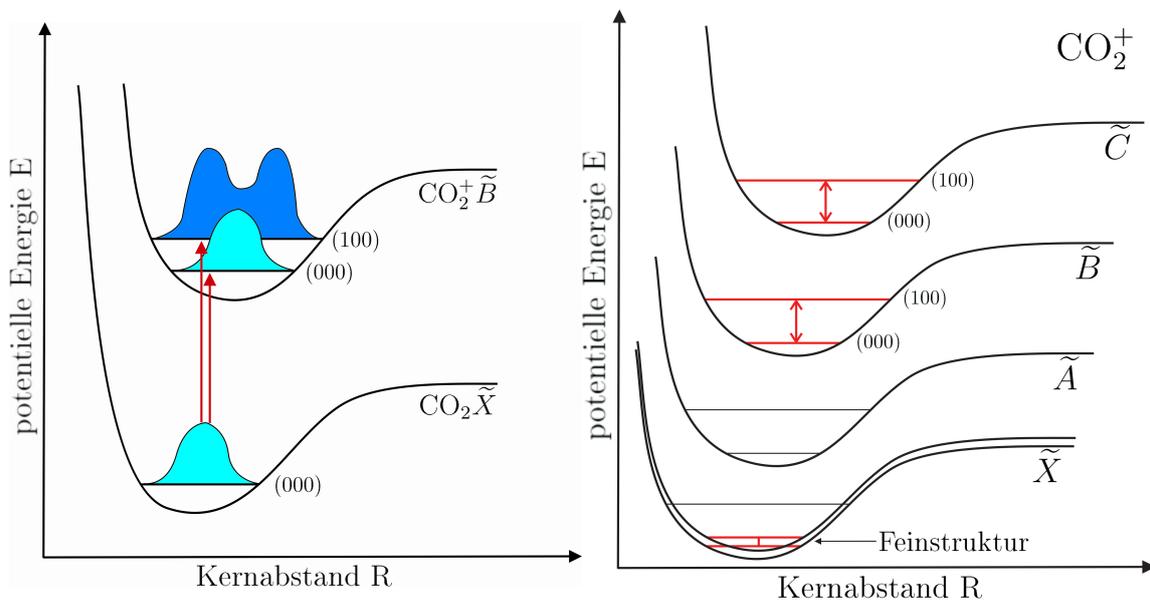


Abbildung 3.9: Links die schematische Darstellung der kohärenten Anregung von zwei Vibrationswellenfunktionen. Rechts die schematische Darstellung aller in dieser Messung gefundenen kohärenten Anregungen in  $\text{CO}_2^+$ . Im dreiatomigen Molekül  $\text{CO}_2$  ist eine solche zweidimensionale Darstellung eigentlich nicht möglich, da im Gegensatz zum zweiatomigen Molekül mehr als nur ein Parameter (Kernabstand  $R$ ) auftritt. Die Auftragung über einem Parameter und die Darstellung der  $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ -Vibrationsniveaus veranschaulichen nur das Prinzip.

$0-0,05 \text{ fs}^{-1}$ . Bei höheren Frequenzen traten keine weiteren Peaks auf.

Abbildung 3.9(a) veranschaulicht das Prinzip der kohärenten Anregung von Vibrationsniveaus.

### Vergleich mit spektroskopischen Daten

In Tabelle 3.1 sind die Energien in meV bzw. die inversen Wellenlängen in  $\text{cm}^{-1}$  aufgelistet, welche den 4 Frequenzpeaks entsprechen. Die aus den beiden Messungen bestimmten Energien liegen dabei unter 2 meV auseinander. Die Energien entsprechen den Energiedifferenzen der beiden kohärent angeregten Niveaus. Über Vergleich mit spektroskopisch bestimmten Energieniveaus des  $\text{CO}_2^+$ -Ions können aus den gemessenen Energien die angeregten Niveaus identifiziert werden [BtCE<sup>+</sup>96], [SHP<sup>+</sup>06], [GR99]. Tabelle 3.2 listet die angeregten Niveaus und die entsprechenden Literaturwerte der Übergangsenergien auf.

Peak Nr. 1 bei sehr kleinen Frequenzen entspricht keinem physikalisch angeregten Energieniveau. Vielmehr entsteht der Peak nahe der Frequenz  $0 \text{ fs}^{-1}$  im Frequenzspektrum als Folge der Fourieranalyse aus der Tatsache, dass die Zählrate unabhän-

	3 ps-Messung	1 ps-Messung
Peak	Energie	Energie
1	1,30 meV	3,04 meV
2	20,79 meV	21,28 meV
3	159,79 meV	161,13 meV
4	172,78 meV	173,29 meV
Peak	Inverse Wellenlänge	Inverse Wellenlänge
1	10,48 $\text{cm}^{-1}$	24,52 $\text{cm}^{-1}$
2	167,51 $\text{cm}^{-1}$	171,47 $\text{cm}^{-1}$
3	1288,81 $\text{cm}^{-1}$	1299,61 $\text{cm}^{-1}$
4	1393,60 $\text{cm}^{-1}$	1397,69 $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 3.1: Übersicht über die Energien und inversen Wellenlängen der aus den Fourierspektren bestimmten 4 Peaks. Die Tabelle zeigt die Werte aus der 3 ps-Messung und der 1 ps-Messung

gig von den hier untersuchten Fluktuationen nicht immer perfekt konstant ist. Um einen sehr großen Peak bei  $0 \text{ fs}^{-1}$  zu vermeiden, wurde vor der Fourieranalyse bereits der Mittelwert der Zählrate (DC Offset) abgezogen.

Als physikalisch relevant kann Peak 2 identifiziert werden. In den Arbeiten von Baltzer et al. [BtCE<sup>+</sup>96] wurde die Anregung der beiden Niveaus  $(000)^2\Pi_{1/2}$  und  $(000)^1\Sigma^+$  des elektronischen Zustands  $\tilde{X}^2\Pi_g$  bei 19,7 meV gemessen. Das stimmt mit den im Rahmen dieser Pump-Probe-Experimente bestimmten Werten von 20,8 meV und 21,3 meV recht gut überein. Der elektronische Zustand  $\tilde{X}^2\Pi_g$  ist der elektronische Grundzustand des  $\text{CO}_2^+$ -Ions. Innerhalb dieses elektronischen Zustands ist  $(000)^1\Sigma^+$  das niedrigste Niveau, also der Vibrationsgrundzustand. Die Notation (000) kennzeichnet die Anregung der Vibrationen ( $\nu_1\nu_2\nu_3$ ). Dabei ist  $\nu_1$  die Quantenzahl der symmetrische Streckschwingung,  $\nu_2$  die der Knickschwingung und  $\nu_3$  die der asymmetrischen Streckschwingung [Dem03].

Das zweite angeregte Niveau  $(000)^2\Pi_{1/2}$  befindet sich auch im Vibrationsgrundzustand, unterscheidet sich allerdings vom  $(000)^1\Sigma^+$ -Niveau durch den Gesamtspin. Dieser ist bei  $(000)^1\Sigma^+$  0 und bei  $(000)^2\Pi_{1/2}$   $\frac{1}{2}$ . Es konnte also die kohärente Anregung zweier Feinstruktur-niveaus, die aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung nicht entartet sind, beobachtet werden

Peak 3 mit einer Energie von 159,8 meV bzw. 161,1 meV entspricht der Anregung der beiden Vibrationsniveaus (100) und (000) im Molekülzustand  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ . Dieser elektronische Zustand ist nach  $\tilde{A}^2\Pi_u$  der zweite anregbare Zustand im  $\text{CO}_2^+$ -Ion. In diesem sind die einfach angeregte symmetrische Streckschwingung und der Vibrationsgrundzustand kohärent angeregt. Baltzer et al. tragen aus den Messungen und Veröffentlichungen anderer Autoren Werte von 157,5 meV bis 162,4 meV zusammen.

Peak	Zustände	Literaturwert Energie
2	$(000)^2\Pi_{1/2} - (000)^1\Sigma^+ \left( \tilde{X}^2\Pi_g \right)$	19,7 meV
3	$(100) - (000) \left( \tilde{B}^2\Sigma_u^+ \right)$	158,2 meV
4	$(100) - (000) \left( \tilde{C}^2\Sigma_g^+ \right)$	167-173,8 meV

Tabelle 3.2: Literaturwerte der Energien und Zustände, welche den gemessenen Peaks zugeordnet werden.

Die Sammlung molekularer Konstanten „Landolt-Börnstein“ gibt eine Energie von 158,2 meV an.

Peak 4 befindet sich bei einer Energie von 172,8 meV bzw. 173,3 meV. Die Werte stimmen mit den von Baltzer et al. gesammelten Werten von 167 meV bis 173,8 meV für eine Anregung im  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ -Zustand recht gut überein. Der  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$ -Zustand des  $\text{CO}_2^+$ -Ions ist der dritte anregbare elektronische Zustand. Die gemessenen Energien entsprechen ähnlich denen von Peak 3 einer Anregung der beiden Vibrationszustände (100) und (000). Wieder sind der Vibrationsgrundzustand und die einfach angeregte symmetrische Streckschwingung kohärent angeregt. Abbildung 3.9(b) veranschaulicht alle im Rahmen dieser Diplomarbeit gefundenen Vibrationsanregungen.

### Vergleich mit theoretischen Rechnungen

Die Bestimmung der Energiedifferenz zwischen zwei angeregten Niveaus aus den Fourierspektren ist mit einem Fehler von mehreren meV behaftet. Der Vergleich mit spektroskopischen Werten bringt deshalb nicht für jeden Peak eindeutige Ergebnisse. Es kann zum Beispiel zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass Peak 3 mit gemessenen Energien von 159,8 meV bzw. 161,1 meV nicht der Anregung der  $\tilde{X}^2\Pi_g$ -Niveaus  $(020)\kappa$  und  $(000)$  entspricht, welche laut [BtCE<sup>+</sup>96] bei 160 meV liegt. Um größere Sicherheit bei der Interpretation der Ergebnisse zu erhalten wurden von Sergui Patchkovskii und Olga Smirnova vom Steacie Institut für molekulare Wissenschaften (engl. Steacie Institute for Molecular Sciences, kurz: SIMS) Rechnungen zur Ionisationswahrscheinlichkeit durchgeführt [PS08]. Die Ergebnisse werden hier präsentiert und mit den im Rahmen dieser Diplomarbeit ermittelten Ergebnissen verglichen. Berechnet wurden die Wahrscheinlichkeiten mit welchen Vibrationsniveaus in den unterschiedlichen elektronischen Zuständen des  $\text{CO}_2^+$ -Ions bei der Ionisation aus dem elektronischen und Vibrationsgrundzustand des neutralen  $\text{CO}_2$ -Moleküls angeregt werden.

### 3.2 Analyse der angeregten Molekülniveaus in $\text{CO}_2^+$

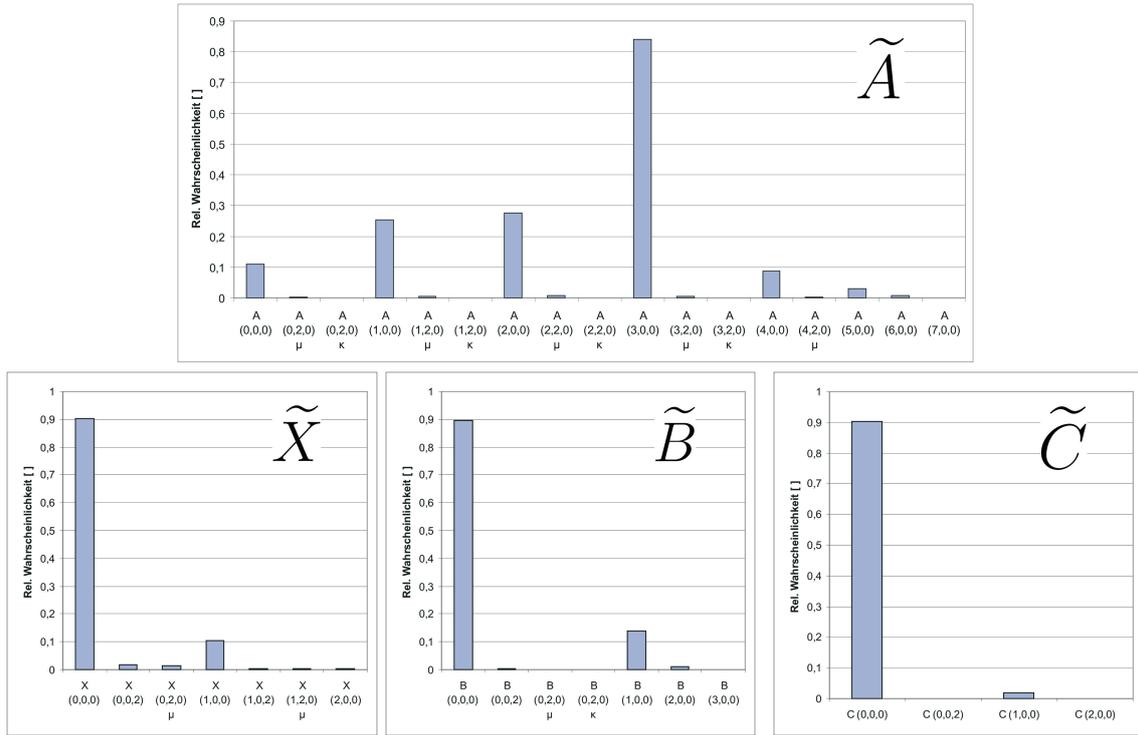


Abbildung 3.10: Die relativen Wahrscheinlichkeiten der Ionisation aus dem  $\text{CO}_2$ -Grundzustand in  $\text{CO}_2^+$  und gleichzeitiger Anregung von elektronischen und Vibrationszuständen. Berücksichtigt wurden der elektronische Grundzustand  $\tilde{X}$  und die drei ersten elektronisch angeregten Zustände  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$  und  $\tilde{C}$  mit ihren jeweiligen Vibrationsniveaus. [PS08]



Dafür wurden die Ionisationsraten, welche sich aus der molekularen ADK-Theorie ergeben, korrigiert um Franck-Condon-Faktoren. Diese Faktoren wichten die unterschiedlichen Vibrationsniveaus. Die Berechnungen gehen von einer Laserintensität von  $1,06 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  aus. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass das Vibrationspotential harmonisch ist, was für kleine Vibrationsquantenzahlen eine gut begründbare Annahme ist. Außerdem werden Renner-Teller-Zustände als unabhängig betrachtet. Renner-Teller-Zustände sind nicht entartete Zustände, bei denen Vibrationen und elektronische Drehimpulse koppeln [Ren35]. Bei ihrer Beschreibung gilt die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr. Der energetisch untere vibronische Zustand wird mit  $\mu$  und der obere mit  $\kappa$  bezeichnet.

Die relativen Wahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 3.10 illustriert. Dabei sind nur solche Niveaus aufgeführt bei denen die relative Wahrscheinlichkeit größer als 0,1 ist. Die relativen Ionisationsraten der elektronischen Zustände zueinander sind

$$\tilde{X}/\tilde{A}/\tilde{B} = 1,00/0,17/0,07 \quad (3.23)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass Peak 3 der Kopplung der beiden  $\tilde{X}^2\Pi_g$ -Niveaus (020) $\kappa$  und (000) entspricht, ist gering. Die berechnete relative Wahrscheinlichkeit der Anregung von (020) $\kappa$  ist 0,013, während die von (100) $^2\Sigma_{3/2}$  mit 0,103 fast 8 mal größer ist. Wären außer dem Vibrationsgrundzustand in  $\tilde{X}^2\Pi_g$  noch mehr Niveaus wesentlich angeregt, so wäre mit hoher Wahrscheinlichkeit (100) $^2\Sigma_{3/2}$  das Dominante. Die Kopplung davon mit dem Vibrationsgrundzustand (000) würde als Peak im Frequenzspektrum bei einer Energie von 154 meV [BtCE<sup>+</sup>96] auftauchen. Dieser Peak ist jedoch nicht zu beobachten.

Außer (100) $^2\Sigma_{3/2}$  könnte auch die andere Feinstrukturkomponente (100) $^2\Sigma_{1/2}$  auftauchen und mit dem Vibrationsgrundzustand koppeln. Auch dieser bei 176,7 meV [BtCE<sup>+</sup>96] liegende Peak ist nicht zu beobachten. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass auch keine anderen  $\tilde{X}^2\Pi_g$ -Niveaus angeregt sind.

Aus dem ersten elektronisch angeregten Niveau des CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions,  $\tilde{A}^2\Pi_u$  liegt keine der von der Rechnung vorhergesagten Anregungen in der Nähe der im Experiment ermittelten Energien.

In den Rechnungen für die elektronischen Niveaus  $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$  und  $\tilde{C}^2\Sigma_g^+$  stimmen die vorhergesagten dominanten Vibrationsniveaus jeweils genau mit den im Experiment bestimmten Niveaus überein. Auch die Rechnungen sagen jeweils eine Anregung der einfach angeregten symmetrischen Streckschwingung mit dem Vibrationsgrundzustand voraus.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Niveaus im CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion nicht direkt gemessen werden. Die im Fourierspektrum der CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Zählrate auftauchenden Frequenzen spiegeln vielmehr nur jene kohärenten Anregungen von zwei Niveaus wieder, bei denen sich die Tunnelionisationswahrscheinlichkeit der beiden Niveaus wesentlich unterscheidet. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass solche kohärenten Anregungen von Niveaus im Rauschen des Fourierspektrums untergehen, bei denen die Tunnelionisationswahrscheinlichkeiten nahezu gleich sind. Dass beispielsweise Peak 2 erkennbar im Fourierspektrum auftaucht, lässt sich mit Hilfe der ADK-Formel für die Tunnelionisationsrate (Gleichung (1.8)) verstehen. Vergleicht man die Tunnelionisationsraten von Zuständen mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  und unterschiedlicher Drehimpulsprojektionsquantenzahl  $m$ , so ergibt sich [ADK86]:

$$\frac{\omega_{m=0}}{\omega_{m=1}} \ll 1 \quad (3.24)$$

Die Tunnelionisationsraten der beiden Zustände unterscheiden sich deutlich. Um genau diesen Fall handelt es sich bei der kohärenten Anregung der beiden Feinstrukturturniveaus im elektronischen Grundzustand des CO<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ions, welche sich in Peak 2

äußert.

### 3.3 Messung von Wasser und Methanol

Das folgende Teilkapitel wird sich mit den Fragmentationskanälen von Wasser und Methanol befassen. Um einen Gasstrahl aus Wasser- und Methanolkülen zu erzeugen, welche bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliege, wurde die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Erweiterung des Gasstrahls verwendet. Als Trägergas diente dabei Helium.

Das Ziel dieser Diplomarbeit war es angeregte Molekülniveaus in Laserpulsen zu beobachten. Anders als bei  $\text{CO}_2$  ist dies bei  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  nicht gelungen. Der folgende Abschnitt wird sich deshalb darauf beschränken die in ultra-kurzen, intensiven Laserpulsen auftretenden Fragmentationskanäle anhand des Flugzeitspektrums und des Koinzidenzspektrums zu identifizieren.

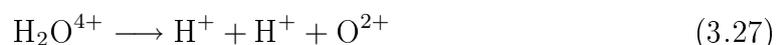
#### 3.3.1 Wasser

Abbildung 3.11 zeigt das Flugzeitspektrum der als Erstes detektierten Reaktionsfragmente in einer Messung an Wasser. Das entsprechende Koinzidenzspektrum ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Die Anzahl der Ereignisse ist auch hier logarithmisch aufgetragen und farblich kodiert. Aufgrund einer anders gewählten Absaugspannung treten Peaks mit gleicher Masse und Ladung der Fragmente bei anderen Flugzeiten auf als im Flugzeit- und Koinzidenzspektrum von Kohlenstoffdioxid (vergleiche Abbildungen 3.1 und 3.3).

Bei Flugzeiten von 1950 ns bis 3280 ns tauchen  $\text{H}^+$ -Ionen auf, welche in dieser Messung auch aus Fragmentationen der Wassermoleküle selbst stammen können. Im Koinzidenzspektrum ist eine deutliche Koinzidenzlinie zu sehen, welche dem Kanal



zugeordnet werden kann. Eine weitere Koinzidenzlinie stammt aus der Aufspaltung doppelt geladener Wasserstoffmoleküle in zwei  $\text{H}^+$ -Ionen. Diese Wasserstoffmoleküle stammen im wesentlichen aus dem im Reaktionsmikroskop vorhandenen Restgas. Den Fragmentationskanälen, welche in drei Ionen resultieren,



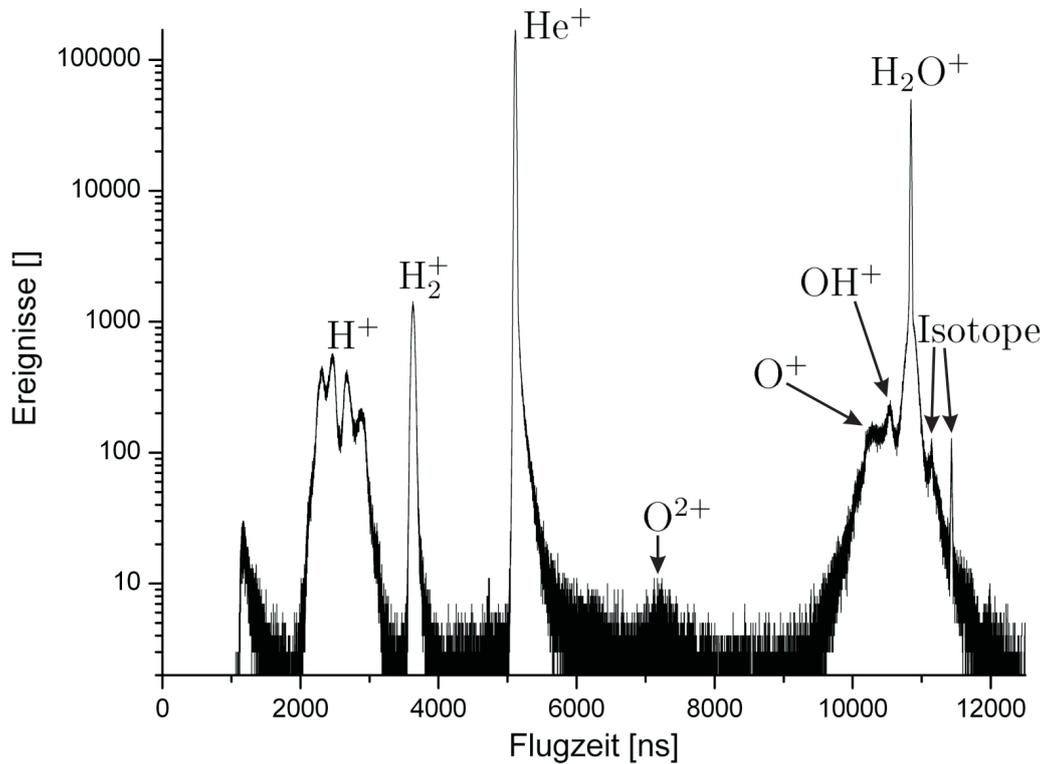
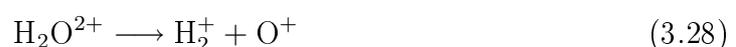


Abbildung 3.11: Das Flugzeitspektrum von Wasser. Die Ereignisse sind logarithmisch aufgetragen. Die Gesamtanzahl der Ereignisse im ganzen gemessenen Spektrum beträgt  $1,321 \cdot 10^7$ . Die wichtigsten Fragmente sind gekennzeichnet.

können im Koinzidenzspektrum keine scharfen Linien zugeordnet werden. Zum einen tauchen die entsprechenden Ionen im Bereich des Kanals  $H^+ + H^+$  auf, zum anderen entsprechen die bei Flugzeiten  $t_2$  von 6750 ns bis 7800 ns detektierten Ereignisse dem zweiten Kanal, wobei jedoch das zweite  $H^+$ -Ion nicht detektiert wurde, sondern das  $O^{2+}$ -Ion für die hohe Flugzeit des zweiten detektierten Fragments verantwortlich ist. Der Peak dieser  $O^{2+}$ -Ionen ist auch im Flugzeitspektrum um 7220 ns ansatzweise zu erkennen. Das gleiche passiert auch mit den Ionen des ersten Kanals, wobei statt des zweiten  $H^+$ -Ions das  $O^+$ -Ion detektiert wurde. Diese Ereignisse tauchen bei Flugzeiten  $t_2$  von 9900 ns bis 10600 ns auf.

Um 3632 ns Flugzeit herum tauchen die einfach geladenen Wasserstoffmoleküle auf. Das Koinzidenzspektrum offenbart, dass einige dieser Moleküle nicht vom Restgas der Kammer stammen, sondern in Koinzidenz mit Sauerstoffionen gemessen wurden. Im Laserfeld werden über den Kanal



Wasserstoffmoleküle gebildet. Die Bildung eines Moleküls im Laserfeld ist hoch

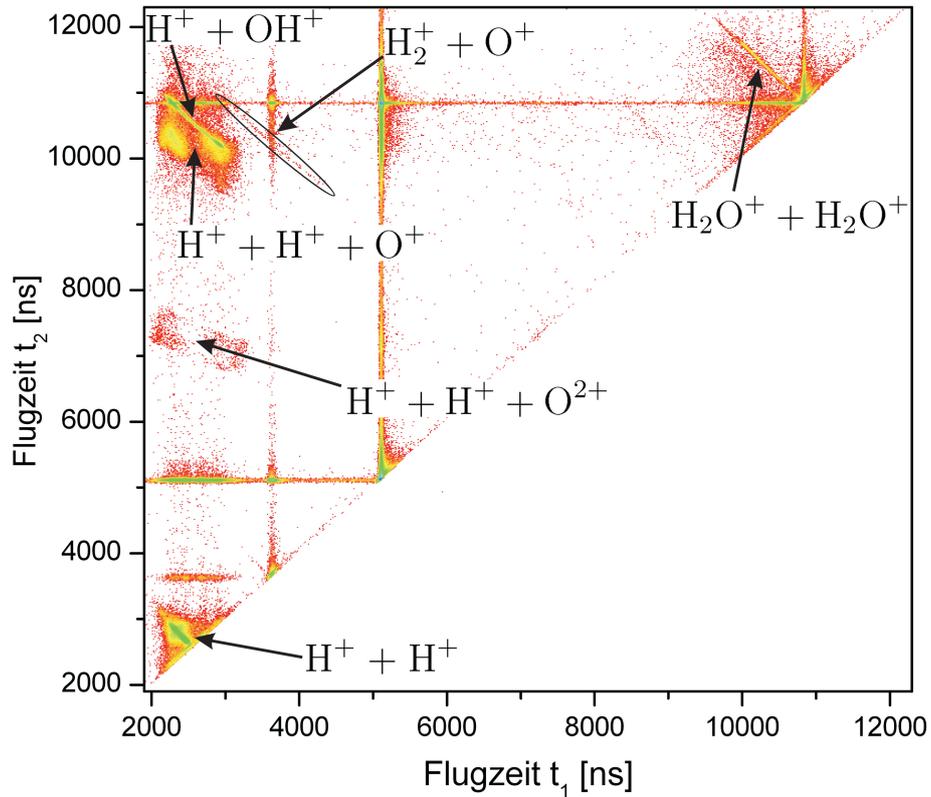
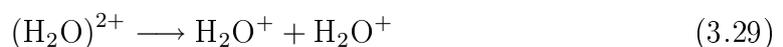


Abbildung 3.12: Das Koinzidenzspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  in logarithmischer Auftragung. Die als schräge Linien auftretenden Koinzidenzen sind entsprechend gekennzeichnet.

interessant und Gegenstand aktueller Forschung. Pump-Probe-Experimente ermöglichen seit kurzem zeitlich aufgelöst die Beobachtung einer solchen Bindung, beispielsweise in Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) [HHY04], [HMFT07].

Bei dem dominanten Peak des Flugzeitspektrums bei 5112 ns handelt es sich um das Trägergas Helium. Zwischen Flugzeiten von 9300 ns und 11900 ns überlagern die Strukturen von  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}^+$ , sowie der Wasserisotope, welche  $^2\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$  oder  $^{18}\text{O}$  enthalten. Erkennbar ist auch, dass einige der einfach geladenen Wasserionen aus der Dissoziation von Clustern stammen.

Bei Flugzeiten  $t_1$  von etwa 9600 ns bis 10600 ns taucht im Koinzidenzspektrum die Linie der Coulomb-Explosion von Wasserclustern auf:



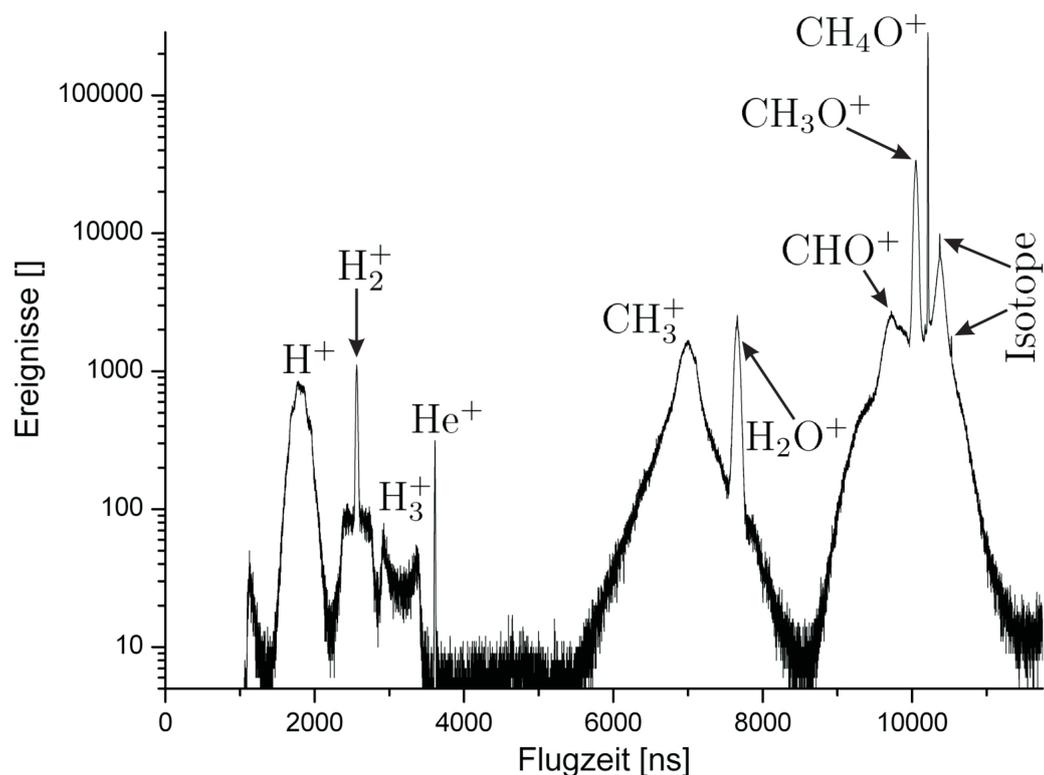


Abbildung 3.13: Das Flugzeitspektrum von Methanol. Die Ereignisse sind logarithmisch aufgetragen. Die Gesamtanzahl der Ereignisse im ganzen gemessenen Spektrum beträgt  $9,513 \cdot 10^6$ . Die wichtigsten Fragmente sind gekennzeichnet.

### 3.3.2 Methanol

Das Flugzeitspektrum und das Koinzidenzspektrum von Methanol finden sich in den Abbildungen 3.13 und 3.14. Das Flugzeitspektrum endet bei einfach geladenem Methanol und seinen Isotopen. Nicht mehr abgebildet sind die Peaks, welche Methanolclustern aus bis zu 10 Methanolköulen entsprechen. Die Cluster treten mit abfallender Häufigkeit auf, wobei zumeist ein um ein Molekül größeres Cluster eine Abnahme der Häufigkeit um den Faktor 3 bedeutet.

Bei niedrigen Flugzeiten tauchen wie bei Kohlenstoffdioxid und Wasser  $H^+$ -Ionen auf. Im Koinzidenzspektrum wird deutlich, dass diese im Wesentlichen aus Fragmentationen von Methanolköulen stammen. Dabei dominieren drei Koinzidenzlinien, nämlich die der Kanäle

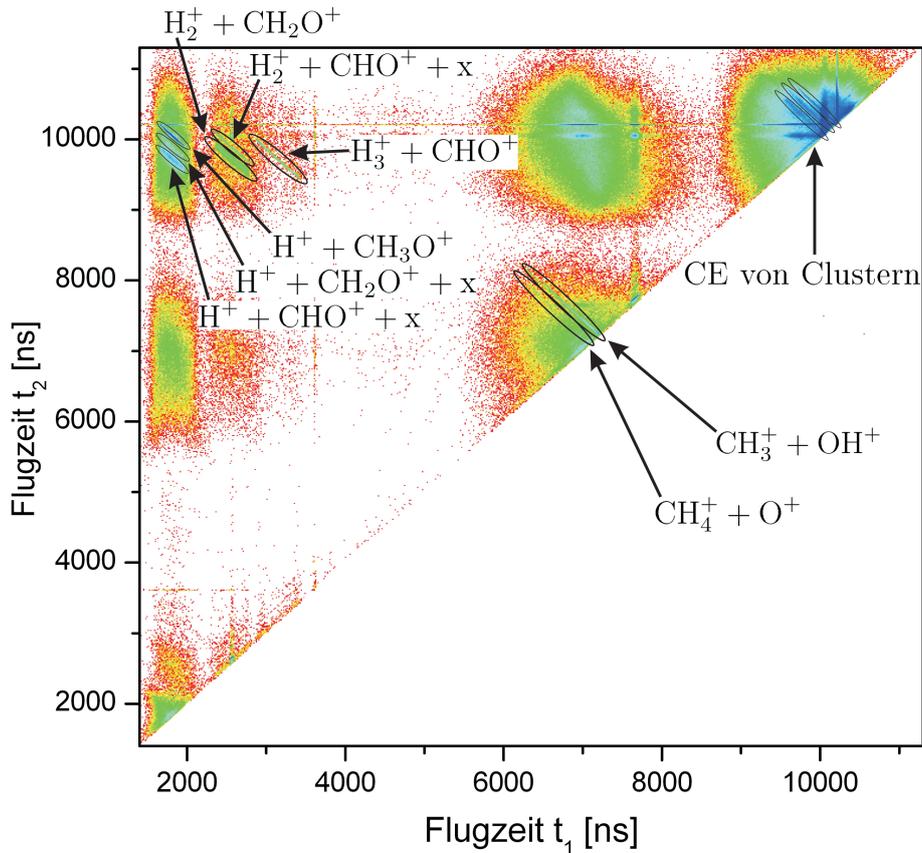
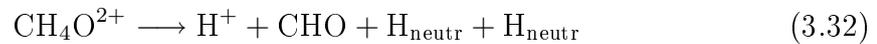
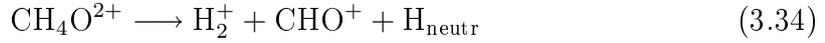


Abbildung 3.14: Das Koinzidenzspektrum von  $\text{CH}_4\text{O}$  in logarithmischer Auftragung. Die Koinzidenzlinien sind entsprechend gekennzeichnet. In manchen Kanälen treten mehr als zwei Fragmente auf. Der Übersichtlichkeit halber sind diese weiteren Fragmente mit „x“ gekennzeichnet.



Die beiden letzteren Kanäle treten in breiteren Koinzidenzlinien auf, welche durch die zusätzlichen auftretenden Impulse der neutralen Moleküle erklärbar sind. Aufgrund der Steigung der Linien kann ausgeschlossen werden, dass die weiteren Fragmente geladen sind.

Zwischen 2290 ns und 2850 ns taucht  $\text{H}_2^+$  auf, welche einen scharfen Peak und eine breite Coulomb-Explosionsstruktur aufweisen. Im Koinzidenzspektrum können die Linien der Kanäle



nachgewiesen werden. Die Koinzidenzlinie letzteren Kanals ist wieder breiter aufgrund des Impulses des neutralen Wasserstoffatoms. Wie bei den Messungen an Wassermolekülen bilden sich auch bei Methanolmolekülen in intensiven Laserfeldern offensichtlich neue Moleküle. Nicht nur  $\text{H}_2^+$ -Ionen werden gebildet, sondern auch  $\text{H}_3^+$ -Ionen. Bei ihnen hat man es sogar mit der Besonderheit zu tun, dass sie nur im einfach geladenen Zustand stabil sind. Hier sei auf weitere Arbeiten zur Bildung von Molekülen aus Methanol im intensiven Laserfeld verwiesen [WRL<sup>+</sup>02], [IYT<sup>+</sup>03]. Die Coulomb-Explosionsstruktur der  $\text{H}_3^+$ -Ionen ist im Flugzeitspektrum von 2840 ns bis 3460 ns zu sehen. Im Koinzidenzspektrum ist die Linie des entsprechenden Kanals



auszumachen.

Im Flugzeitspektrum von 5450 ns bis 8500 ns folgt eine breite Struktur, welche auf die Ionen  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{O}^+$  und  $\text{OH}^+$  zurückzuführen ist. Sie ist bei 7660 ns vom Peak der einfach geladenen Wassermoleküle überlagert. Die deutliche Ausprägung dieses Peaks lässt sich drauf zurückführen, dass direkt vor der Messung an Methanol Wasser gemessen wurde und sich noch Moleküle in der Gasleitung befunden haben.

Im Koinzidenzspektrum werden die Kanäle



sichtbar. Das Auftreten des ersten Kanals zeigt, dass das Methanolmolekül im intensiven Laserfeld häufig an der Bindungsstelle des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs auseinander bricht. Der zweite Kanal zeigt ein weiteres Beispiel von Molekülbildung. Offensichtlich wandert das einzelne am Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe und bildet einfach geladenes Methan.

Im Koinzidenzspektrum wird deutlich, dass ein großer Teil der einfach geladenen Fragmente mit den Masse 13 bis 17 in amu aus Coulomb-Explosionen von Clustern mit mehr als zwei Fragmenten entsteht. Der nicht gekennzeichnete Fleck um  $t_1$  von ca. 7000 ns und  $t_2$  von ca. 10060 ns entspricht diesen Fragmenten.

Bei einer Flugzeit von 10213 ns taucht im Flugzeitspektrum einfach geladenes  $\text{CH}_4\text{O}^+$  auf. In der Nähe befinden sich die Peaks von  $\text{CHO}^+$ ,  $\text{CH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^+$  und den Me-

thanolisotopen, welche  $^{17}\text{O}$  oder  $^{13}\text{C}$  enthalten. Im Koinzidenzspektrum finden sich an entsprechender Stelle die Koinzidenzlinien der Coulomb-Explosion der Cluster in verschiedene Kanäle.



# Kapitel 4

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist es, zu einem tieferen Verständnis der in einem intensiven Laserfeld angeregten Energieniveaus von Molekülen, der Fragmentationskanäle und der Bildung von neuen Molekülen zu gelangen. In der Vergangenheit konzentrierten sich Pump-Probe-Experimente mit intensiven, ultra-kurzen Laserpulsen zunächst auf das Verhalten von Atomen. Es gelang den Einfluss des Laserfeldes abhängig von Wellenlänge und Intensität genau zu vermessen und Ionisationsmechanismen in Feldern mit ähnlich hoher Feldstärke wie der des Atomkerns am Ort des Elektrons zu charakterisieren. Bereits bei einem verhältnismäßig einfachen System wie einem Atom offenbarten sich Phänomene, die das Interesse an immer neuen Experimenten und genaueren Vermessungen wecken [HRK<sup>+</sup>08]. Der nächste Schritt war die Untersuchung einfachster diatomarer Moleküle. Bereits bei  $\text{H}_2^+$  mit dem zusätzlichen freien Parameter der Bindungslänge tritt eine Fülle von Effekten auf, die sich durch ab initio-Rechnungen nicht reproduzieren lassen. Die Floquet-Methode, welche vom Laserfeld eingehüllte neue Molekülzustände (engl. Dressed States) einführt, bringt Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit Experimenten. Dennoch treten Effekte auf, die weitere Modelle zur Erklärung erfordern. In den letzten Jahren konnten große Fortschritte bei der Erforschung diatomarer Moleküle erzielt werden [Erg06], was die weitere Forschung, zum Beispiel an Kohlenstoffmonoxid, umso mehr befeuert [KF08]. Durch die Fortschritte beim Verständnis des Verhaltens einfacher Moleküle in intensiven Laserfeldern motiviert richtet sich das Interesse zunehmend auf komplexere Moleküle [Wie07].

Am Max-Planck-Institut für Kernphysik steht für entsprechende Experimente ein hochauflösendes Reaktionsmikroskop zur Verfügung. In diese Kombination von Rückstoßionenimpulsspektrometer und Elektronenspektrometer werden die zu untersuchenden Moleküle als Überschallgasstrahl eingeschossen. Bisherige Experimente an diesem Aufbau haben sich auf Stoffe beschränkt, welche bei Zimmertemperatur in der Gasphase vorliegen. Dafür konnte das Gas einfach durch Schläuche zur Überschalldüse geleitet werden. Um diese Einschränkung zu beheben und um auch aus Stoffen, welche bei Zimmertemperatur in der flüssigen Phase vorliegen, einen Gas-

strahl erzeugen zu können, wurde das Reaktionsmikroskop um eine Flüssigkeitskammer erweitert. Diese Kammer wird mit Helium geflutet, welches aus der Flüssigkeit verdampfte Moleküle zur Überschalldüse mitreißt. Diese Vorrichtung ermöglicht die Messung einer weiten Palette bisher unzugänglicher Stoffe.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die dreiatomigen Moleküle Kohlenstoffdioxid und Wasser untersucht und das aus insgesamt 6 Atomen aufgebaute Methanol. Dafür wurden in einem Pump-Probe-Aufbau 6 fs bis 7 fs lange Laserpulse mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten eingesetzt. Die Stabilität des Lasersystems ermöglichte Messzeiten von mehreren Tagen mit einem Fehler der Verzögerungszeit von weniger als 300 as. Die Absolutkalibrierung war dabei mit einer Ungenauigkeit von weniger als 70 as behaftet. Die Intensität der Laserpulse bewegte sich in der Größenordnung von einigen  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.

Am aufschlussreichsten erwies sich bei diesen Messreihen Kohlenstoffdioxid. Zunächst konnten die auftretenden Fragmentationskanäle identifiziert werden. Die genauere Analyse der Kanäle zeigte, dass der Coulomb-Explosionskanal, welcher in drei einfach geladene Fragmente mündet, stark von der räumlichen Ausrichtung der Moleküle abhängt und fast ausschließlich entlang der Laserpolarisation stattfindet. Auch die drei Kanäle, welche zu zwei geladenen oder einem geladenen und einem neutralen Fragment führen, zeigen eine deutliche Präferenz für eine Orientierung parallel zur Laserpolarisation. Aufgrund mangelnder theoretischer Rechnungen und Modelle war es nicht möglich die relevanten molekularen Potentialkurven (bzw. Potentialflächen) im Laserfeld zu identifizieren. Theoretische Arbeiten im Bereich der Moleküldynamik im Laserfeld wären sehr wünschenswert und würden eine quantitative Analyse der Ergebnisse ermöglichen. So ließe sich anhand der Potentialkurven erklären, wieso bestimmte Kanäle häufiger auftreten als andere. Eine Bestimmung der Ionisationswahrscheinlichkeit abhängig von der Ausrichtung könnte erklären, warum die Kanäle bei unterschiedlichen Ausrichtungen zur Laserpolarisation auftreten, bzw. warum einige bevorzugter bei Parallelstellung zur Laserpolarisation auftreten als andere. Außerdem ließe sich der Grund dafür finden, warum der in ein neutrales CO<sub>neutr</sub>-Fragment mündende Kanal im Gegensatz zu den anderen beiden Kanälen keinen Ausrichtungspeak aufweist. Es ist deutlich eine Ausrichtung der Moleküle um 600 fs Verzögerungszeit zu beobachten.

Zum ersten Mal konnten im Rahmen dieser Arbeit die Anregungen von Vibrationswellenpaketen in einem komplexeren Molekül mit dem Pump-Probe-Schema direkt vermessen werden. Dabei konnten durch eine Fourieranalyse der oszillierenden Zählrate doppelt geladener Kohlenstoffdioxidionen CO<sub>2</sub><sup>2+</sup> die Übergangsfrequenzen zweier Vibrationsniveaus bestimmt werden. Einfachere Methoden der Spektroskopie haben seit Jahrzehnten Daten der meisten Molekülniveaus zusammengetragen. Der Vergleich mit diesen Datensammlungen und die Rechnungen einer kanadischen Theo-

---

riegruppe ermöglichten eine geschlossene Interpretation der angeregten Vibrationswellenpakete [PS08]. Eindeutig identifiziert werden konnte die kohärente Anregung zweier Feinstrukturniveaus im einfach geladenen Kohlenstoffdioxidion  $\text{CO}_2^+$ , deren deutliches Auftreten sich qualitativ mit der ADK-Formel verstehen lässt. Des Weiteren konnten die kohärenten Anregungen der einfach angeregten Streckschwingungen mit dem Vibrationsgrundzustand in den Molekülniveaus  $\tilde{B}$  und  $\tilde{C}$  gemessen werden. Im ersten angeregten Molekülniveau  $\tilde{A}$  konnten hingegen keine Vibrationswellenpakete beobachtet werden. Wie mit vielen Stoffen versuchen Wissenschaftler aktuell auch mit der Erzeugung hoher Harmonischer in Kohlenstoffdioxid Attosekundenpulse zu produzieren, um damit Elektronenbewegungen in Zukunft „fotografieren“ zu können. Aktuell konnte bei Experimenten an Stickstoffmolekülen  $\text{N}_2$  gezeigt werden, dass nicht nur das höchste besetzte Molekülorbital (engl. Highest Occupied Molecular Orbital, kurz: HOMO) zur Erzeugung hoher Harmonischer trägt, sondern auch andere Orbitale [MFBG08]. Theoretische Arbeiten zum Kohlenstoffdioxidion  $\text{CO}_2^+$  befassen sich teilweise nur mit dem Grundzustand und den Molekülniveaus  $\tilde{A}$  und  $\tilde{B}$  [ea08a], [ea08b]. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse verdeutlichen die Wichtigkeit sich nicht nur auf die untersten Energieniveaus zu beschränken.

Bei der Fragmentation von  $\text{CO}_2$  konnten auch Hinweise auf die Bildung von  $\text{O}_2^+$  gefunden werden. Ähnlich wie die bei Messungen an Wasser und Methanol stattfindende Bildung von  $\text{H}_2^+$  bzw. dem noch interessanteren  $\text{H}_3^+$  zeigt die  $\text{O}_2^+$ -Detektion den Weg zur weiteren Erforschung der Molekülbildung in intensiven Laserfeldern. Erste detailliertere Untersuchungen zur  $\text{H}_2^+$ -Bildung wurden bereits vor kurzem von Minemoto et al. präsentiert [MKS08].

Für zukünftige Experimente ist geplant die Elektronen, welche sich mit dem verwendeten Reaktionsmikroskop koinzident messen lassen, nicht zu vernachlässigen und so kinematisch vollständige Experimente durchzuführen. Die Elektronenspektren tragen voraussichtlich zum tieferen Verständnis der stattfindenden Prozesse bei. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Ausbildung von Vibrationswellenpaketen motivieren außerdem Experimente an weiteren Molekülen zur Vermessung des gleichen Effekts und weitere Studien an  $\text{CO}_2$ . Am Max-Planck-Institut finden zur Zeit Messungen mit phasenstabilen Pulsen statt und für die darauffolgende Zeit sind Experimente an Clustern geplant. Hierbei handelt es sich um Strukturen, an denen der Übergang von der Molekülphysik zur Festkörperphysik studiert werden kann.

Von größter Wichtigkeit ist es aber für die Zukunft, dass eine Theorie der Wechselwirkung von komplexeren Molekülen mit Laserstrahlung entwickelt wird und Potentialflächen berechnet werden, die die qualitative und quantitative Interpretation experimentell gewonnener Daten ermöglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Resultate sollten als Motivation verstanden werden sich mit diesem Grenzgebiet von Molekülphysik und physikalischer Chemie genauer zu befassen. Die theore-

tische Physik könnte so wesentlich zum Wahrwerden des Traums der Femtochemie beitragen: Der Kontrolle und Beeinflussung chemischer Reaktionen und molekularer Fragmentationen durch elektromagnetische Felder.

# Anhang

## Atomare Einheiten

In der Atomphysik wird wie in anderen Teilgebieten der Physik auch zumeist nicht das übliche SI-System (von frz. *Système international d'unités*, deutsch: internationales Einheitensystem) benutzt, sondern das System der den Problemstellungen angepassten atomaren Einheiten [SH59]. Diese haben die fundamentalen Eigenschaften des Elektrons im Wasserstoffatom als Grundlage. Beispielsweise wird eine Länge in Einheiten des Bohrschen Radius angegeben und eine Masse in Vielfachen der Elektronenruhemasse.

Der Vorteil dieser Umrechnung besteht darin, dass alle Größen dimensionslos verwendet werden können und Formeln sich erheblich vereinfachen. Häufig verwendet man um größere Klarheit zu erzeugen trotzdem die Einheitenbezeichnung a.u. (von engl. *atomic unit*, deutsch: Atomare Einheit). Desweiteren sind Ergebnisse in atomaren Einheiten leichter veranschaulichbar. Die sich daraus ergebenden Nachteile bestehen auf der anderen Seite darin, dass man Fehler durch einfache Dimensionsbetrachtungen nicht mehr ausfindig machen kann. Außerdem werden im Experiment die meisten Größen in SI-Einheiten angegeben, die dann erst umgerechnet werden müssen. Das Resultat der Verwendung atomarer Einheiten können also in der Auswertung leicht gemachte, schwer aufzufindende Umrechnungsfehler sein.

Von den frei wählbaren Größen, aus denen dann die anderen bestimmt werden, legt man üblicherweise folgende drei fest:

$$m_e = 1 \quad \hbar = 1 \quad e = 1$$

Weiterhin ergibt sich beispielsweise für die Lichtgeschwindigkeit in atomaren Einheiten  $c = 1/\alpha \approx 137 \text{ a.u.}$ .

In Tabelle .1 ist  $m_e$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung,  $a_0$  der Bohrsche Radius,  $E_h$  die Hartree-Energie und  $v_0$  die Geschwindigkeit des Elektrons auf der innersten Bohrschen Bahn.

Physikalische Größe	Atomare Einheit	Wert in SI-Einheiten
Masse	$m_e =$	$9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg
Ladung	$e =$	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C
Länge	$a_0 =$	$5,2918 \cdot 10^{-11}$ m
Energie	$E_h =$	$4,3597 \cdot 10^{-18}$ J
Zeit	$\hbar/E_h =$	$2,4189 \cdot 10^{-17}$ s
Geschwindigkeit	$v_0 =$	$2,1877 \cdot 10^6$ m s <sup>-1</sup>
Impuls	$m_e v_0 =$	$1,9929 \cdot 10^{-24}$ kg m s <sup>-1</sup>
Drehimpuls/Wirkung	$\hbar =$	$1,0546 \cdot 10^{-31}$ J s
Kraft	$E_h/a_0 =$	$8,2387 \cdot 10^{-8}$ N
Elektrisches Potential	$E_h/e =$	27,2107 V
Dielektrizität	$1/4\pi\epsilon_0 =$	$8,9876 \cdot 10^9$ V m A <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

Tabelle .1: Übersicht über wichtige Größen in atomaren Einheiten

# Literaturverzeichnis

- [Ach08] Andreas Achtelik. Aufbau eines gepulsten Überschall-Gasjet-Targets für hochauflösende Rückstoßionen-Impulsspektroskopie. Master's thesis, Universität Heidelberg, Februar 2008.
- [AD04] Pierre Agostini and Louis F. DiMauro. The Physics of attosecond light pulses. *Reorts on Progress in Physics*, 67:813–855, Mai 2004.
- [ADK86] M. V. Ammosov, N.B. Delone, and V. P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 64(6):1191–1194, Dezember 1986.
- [AF99] P. W. Atkins and R. S Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 3. edition, Oktober 1999.
- [AFM<sup>+</sup>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, Apr 1979.
- [AS91] Sarah W. Allendorf and Abraham Szöke. High-intensity multiphoton ionization of  $h_2$ . *Physical Review A*, 44(1):518–534, 1991.
- [AT55] S. H. Autler and C. H. Townes. Stark Effect in Rapidly Varying Fields. *Physical Review*, 100(2):703–722, 1955.
- [Bec68] Alexandre Edmond Becquerel. *La lumière, ses causes et ses effets*. Paris, 1867-1868.
- [BJW03] Michael Binnewies, Manfred Jäckel, and Helge Willner. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1. edition, November 2003.
- [BO27] Max Born and J. Robert Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [BRK93] K. Burnett, V. C. Reed, and P. L. Knight. Atoms in ultra-intense laser fields. Master's thesis, J. Phys. B, 1993.

- [BtCE<sup>+</sup>96] P. Baltzer, F. t. Chau, J. H. D. Eland, L. Karlsson, M. Lundqvist, J. Rostas, K. Y. Tam, H. Veenhuizen, and B. Wannberg. A study of the vibronic structure in the HeI excited photoelectron spectrum of CO<sub>2</sub> involving the  $X^2\pi_g$  and  $A^2\pi_u$  ionic states. *Journal of Chemical Physics*, 104(22):8922–8931, Juni 1996.
- [BZ77] Paul R. Berman and Jehuda Ziegler. Generalized dressed-atom approach to atom-strong-field interactions - application to the theory of lasers and Bloch-Siegert shifts. *Physical Review A*, 15(5):2042–2052, 1977.
- [BZMS90] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. Softening of the  $h_2^+$  molecular bond in intense laser fields. *Physical Review Letters*, 64(16):1883–1886, 1990.
- [Car96] C. Carnaggia. Large-amplitude nuclear motions in the laser-induced Coulomb explosion of carbon dioxide molecules. *Physical Review A*, 54(4):R2555–R2558, Oktober 1996.
- [CB91] Victoria A. Cho and Richard B. Bernstein. Tight Focusing of Polar Polyatomic Molecules via the electrostatic Hexapole Lens. *Journal of Physical Chemistry*, 95(21):8129–8136, Oktober 1991.
- [Chi06] Carmen Chicone. *Ordinary Differential Equations with Applications*, volume 34 of *Texts in Applied Mathematics*. Springer-Verlag, 2. edition, 2006.
- [Chu81] Shih-I Chu. Floquet theory and complex quasivibrational energy formalism for intense field molecular photodissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 75(5):2215–2221, 1981.
- [Con26] Edward U. Condon. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review*, 28(6):1182–1201, Dezember 1926.
- [Con28] Edward U. Condon. Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. *Physical Review*, 32:858–872, Dezember 1928.
- [Cor93] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71(13):1994, 1993.
- [CSN94] C. Carnaggia, M. Schmidt, and D. Normand. Coulomb explosion of CO<sub>2</sub> in an intense femtosecond laser field. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 27(7):L123–L130, Januar 1994.

- [Cza04] A. Czasch. *Doppelt hoch angeregte Zustände von Helium: Partielle Wirkungsquerschnitte und Winkelverteilungen der Elektronenemission*. PhD thesis, Goethe-Universität Frankfurt a.M., 2004.
- [Dem03] Wolfgang Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 2003.
- [Dem05] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*, volume 3 of *Experimentalphysik*. Springer, 3. edition, 2005.
- [dFZ<sup>+</sup>04] 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 pulses. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(8):L161–L167, 2004.
- [DMJ<sup>+</sup>00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. *Physics Reports*, 330:95–192, April 2000.
- [DR96] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*. Optics and Photonics Series. Academic Press, Mai 1996.
- [ea08a] Olga Smirnova et al. In J. Anton et al., editor, *11th International Conference on Multiphoton Processes*, page 7. MPI für Kernphysik, Heidelberg, 2008.
- [ea08b] Y. Mairesse et al. In J. Anton et al., editor, *11th International Conference on Multiphoton Processes*, page Fr62. MPI für Kernphysik, Heidelberg, 2008.
- [Ein05] Albert Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Annalen der Physik*, 4(17):891–921, 1905.
- [Erg06] Thorsten Ergler. *Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Fragmentationsdynamik von H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) in ultra-kurzen Laserpulsen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Juli 2006.
- [Fem] *Femtopower compact pro CE-Phase HP/HR - Femtosecond Multi-pass Amplifier User 's Manual*.

- [Fey08] Richard P. Feynman. *QED. Die seltsame Theorie des Lichts und der Materie*. Piper, 13. edition, April 2008.
- [FGS81] R. L. Fork, B. Greene, and C. Shank. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode-locking. *Applied Physics Letters*, 38(9):671–672, Mai 1981.
- [FH07] Roland W. Freund and Ronald H. W. Hoppe. *Stoer/Bulirsch: Numerische Mathematik 1*. Springer-Verlag GmbH, 10. edition, April 2007.
- [Fis00] Daniel Fischer. Aufbau eines Reaktionsmikroskops zur Untersuchung von Ion-Atom-Stößen. Master’s thesis, Universität Freiburg, November 2000.
- [Fis03] Daniel Fischer. *Mehr-Teilchen-Dynamik in der Einfach- und Doppelionisation von Helium durch geladene Projektile*. PhD thesis, Universität Heidelberg, Dezember 2003.
- [FPH91] Bretislav Friedrich, David P. Pullman, and Dudley R. Herschbach. Alignment and Orientation of Rotationally Cool Molecules. *Journal of Chemical Physics*, 95(21):8118–8129, Oktober 1991.
- [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. *Physical Review Letters*, 83(18):3625–3628, 1999.
- [Fra26] James Franck. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 21:536–542, 1926.
- [Gou59] R. Gordon Gould. The LASER, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. In Peter Alden Franken and Richard H. Sands, editors, *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, the University of Michigan, June 15th through June 18, 1959*, Juni 1959.
- [GR99] G. Guelachvili and K. Nահահարီ Rao. *Molecular Constants mostly from Infrared Spectroscopy*, volume 20 - Subvolume B4 of *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer Verlag GmbH, 1999.
- [GSMD<sup>+</sup>95] A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, L. F. DiMauro, E. Charron, and B. Yang. Dynamics of  $h_2^+$  in intense laser fields. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 28(3):309–339, 1995.

- [Hei25] Werner Heisenberg. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer beziehungen. *Zeitschrift für Physik*, 33:879–893, 1925.
- [HHY04] Akiyoshi Hishikawa, Hirokazu Hasegawa, and Kaoru Yamanouchi. Hydrogen migration in acetonitrile in intense laser fields in competition with two-body Coulomb explosion. *Journal of Electron Spectroscopy*, 141(2-3):195–200, Oktober 2004.
- [HKS<sup>+</sup>01] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond metrology. *Nature*, 414:509–513, November 2001.
- [HMFT07] Akiyoshi Hishikawa, Akitaka Matsuda, Mizuho Fushitani, and Eiji J. Takahashi. Visualizing Recurrently Migrating Hydrogen in Acetylene Dication bei Intense Ultrashort Laser Pulses. *Physical Review Letters*, 99:258302–1 – 258302–4, Dezember 2007.
- [HRK<sup>+</sup>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. Mooshammer, and J. Ullrich. Wavelength dependence of sub-laser-cycle few-electron dynamics in strong-field multiple ionization. *New Journal of Physics*, 10:025007, Februar 2008.
- [Hun07] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 1. edition, Oktober 2007.
- [HW04] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, 8. edition, 2004.
- [IYT<sup>+</sup>03] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari. Dissociative ionization of ethanol in chirped laser fields. *Journal of Chemical Physics*, 119(8):4179–4186, 2003.
- [Kel64] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 47:1945, 1964.
- [KF08] Manuel Kremer and Bettina Fischer. Private communication, Dezember 2008.
- [KS05] Fritz Kurt Kneubühl and Markus Werner Sigrist. *Laser*. Teubner B. G. GmbH, 6. edition, Dezember 2005.

- [KSV<sup>+</sup>06] M. F. Kling, Ch. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, Y. N. Th. Uphues, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, and M. J. J. Vrakking. Control of Electron Localization in Molecular Dissociation. *Science*, 312:246, 2006.
- [Kuc87] M. Y. Kuchiev. Atomic antenna. *JETP*, 45(7):404, 1987.
- [Kur07] Moritz Kurka. Zwei- und Drei-Photonen Doppelionisation von Helium und Neon am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg. Master's thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, November 2007.
- [Lan96] Tobias Lang. Photo-Ionisation von H<sub>2</sub>, Ar und Xe in intensiven Laserfeldern: Digitale Bildverarbeitung in der Photoelektronen-Spektroskopie. Master's thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, August 1996.
- [Lau77] Albert M. F. Lau. Radiative-dressed molecules: Ab initio theory and single/multiphoton dissociation with electronic transitions. *Physical Review A*, 16(4):1535–1542, 1977.
- [Mac92] Ludwig Mach. Über ein Interferenzrefractometer. *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, (12):89–93, 1892.
- [Max65] James Clerk Maxwell. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. *Royal Society Transactions*, 155:459–512, 1865.
- [MFBG08] Brian K. McFarland, Joseph P. Farrell, Philip H. Bucksbaum, and Markus Gühr. High Harmonic Generation from Multiple Orbitals in N<sub>2</sub>. *Science*, 322:1232–1235, November 2008.
- [Mil88] D.R. Miller. Free jet sources. In Giacinto Scoles, David Bassi, Udo Buck, and D.C. Laine, editors, *Atomic and Molecular Beam Methods: Volume 1*, pages 14–53. Oxford University Press, November 1988.
- [MKS08] Shinichirou Minemoto, Tsuneto Kanai, and Hirofumi Sakai. Alignment dependence of the structural deformation of CO<sub>2</sub> molecules in an intense femtosecond laser field. *Physical Review A*, 77(4):041401–1 – 041401–4, April 2008.
- [MUSW93] P. Mulser, S. Uryupin, R. Sauerbrey, and B. Wellegehausen. Ponderomotive potential and dynamical Stark shift in multiphoton ionization. *Physical Review A*, 48(6):4547–4550, Dezember 1993.

- [MUU<sup>+</sup>94] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schmidt, P. Jardin, R. E. Olson, R. Mann, R. Dörner, V. Mergel, U. Buck, and H. Schmidt-Böcking. Low-Energy Electrons and Their Dynamical Correlation with Recoil Ions for Single Ionization of Helium by Fast, Heavy-Ion Impact. *Physical Review Letters*, 73(25):3371–3374, 1994.
- [Pav04] Domagoj Pavicic. *Coulomb Explosion and Intense-Field Photodissociation of Ion-Beam  $H_2^+$  and  $D_2^+$* . PhD thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004.
- [PG] Femtolasers Produktions GmbH. [www.femtolasers.com](http://www.femtolasers.com).
- [Pos04] J. H. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Reports on Progress in Physics*, 67(5):623–665, April 2004.
- [PPT65] A. M. Perelomov, V. S. Popov, and M. V. Terent'ev. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 50(1393), 1965.
- [PRSZ08] Bogdan Povh, Klaus Rith, Christoph Schulz, and Frank Zetsche. *Teilchen und Kerne*. Springer-Verlag GmbH, 8 edition, Oktober 2008.
- [PS08] Serguei Patchkovskii and Olga Smirnova. Private communication, September 2008.
- [PTB<sup>+</sup>01] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, Ph. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science*, 292:1689–1692, Juni 2001.
- [Ren35] R. Renner. Zur theorie der wechselwirkung zwischen elektronen- und kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen molekülen. *Zeitschrift für Physik*, 92(3-4):172–193, 1935.
- [Roe] Roentdek. [www.roentdek.com/](http://www.roentdek.com/).
- [SC65] B. M. Smirnov and M. I. Chibisov. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 49(841), 1965.
- [Sei95] Tamar Seideman. Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields. *Journal of Chemical Physics*, 103(18):7887–7896, November 1995.
- [Sei97] Tamar Seideman. Molecular optics in an intense laser field: A route to nanoscale material design. *Physical Review A*, 56(1):R17–R20, Juli 1997.

- [Sei99] Tamar Seideman. Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets. *Physical Review Letters*, 83(24):4971–4974, December 1999.
- [Sei01] Tamar Seideman. On the dynamics of rotationally broad, spatially aligned wave packets. *Journal of Chemical Physics*, 115(13):5965–5973, October 2001.
- [SH59] H. Shull and G. G. Hall. Atomic Units. *Nature*, 184(4698):1559–1560, November 1959.
- [Shi65] Jon H. Shirley. Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time. *Physical Review*, 138(4B):B979–B987, 1965.
- [SHP<sup>+</sup>06] D. A. Shaw, D. M. P. Holland, I. B. Poole, S. Södergren, G. Öhrwall, L. Karlsson, F. T. Chau, and D. K.-W. Mok. A study of vibronic coupling in excited neutral and ionic states of carbon dioxide. *Chemical Physics*, 324(2-3):515–526, Mai 2006.
- [SLSK94] A. Stingl, M. Lenzner, Ch. Spielmann, and F. Krausz. Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser. *Optics Letters*, 20(6):602–604, Oktober 1994.
- [SM85] Donna Strickland and Gerard Mourou. Compression Of Amplified Chirped Optical Pulses. *Optics Communications*, 55(6):447–449, Oktober 1985.
- [SS03] Henrik Stapelfeldt and Tamar Seideman. Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses. *Reviews of modern physics*, 75(2):543–557, April 2003.
- [ST08] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Grundlagen der Photonik*. Wiley-VCH, 2. edition, März 2008.
- [Str00] Bjarne Stroustrup. *Die C++-Programmiersprache*. Addison-Wesley, 4. edition, Mai 2000.
- [Tho04] Joseph John Thomson. On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results of the Theory of Atomic Structure. *Philosophical Magazine*, 7(39):237–265, März 1904.
- [TZL02] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin. Theory of molecular tunneling ionization. *Phys. Rev. A*, 66(3):033402, Sep 2002.

- 
- [UMD<sup>+</sup>03] Joachim Ullrich, Robert Mooshammer, Alexander Dorn, Reinhard Dörner, L. Ph. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Reports on Progress in Physics*, 66(9):1463–1545, 2003.
- [US03] J. Ullrich and V. P. Shevelko, editors. *Many-Particle Quantum Dynamics in Atomic and Molecular Fragmentation*. Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Springer, 2003.
- [Wie07] Ulrich Wiedemann. Zeitaufgelöste Experimente zur Fragmentationsdynamik von CH<sub>4</sub> in intensiven, ultra-kurzen Laserpulsen. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Januar 2007.
- [WRL<sup>+</sup>02] C. Wu, H. Ren, T. Liu, R. Ma, H. Yang, H. Jiang, and Q. Gong. Laser-induced dissociation and explosion of methane and methanol. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(2575-2582), Mai 2002.
- [YS99] Zong-Chao Yan and Tamar Seideman. Photomanipulation of external molecular modes: A time-dependent self-consistent field-approach. *Journal of Chemical Physics*, 111(9):4113–4120, September 1999.
- [ZB93] A. Zavriyev and P. H. Bucksbaum. Light-induced vibrational structure in  $h_2^+$  and  $d_2^+$  in intense laser fields. *Physical Review Letters*, 70(8):1077–1080, 1993.
- [ZB95] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Physical Review A*, 52(4):R2511–R2514, 1995.
- [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  $\mu\text{m}$ , 532  $\text{nm}$  and 355  $\text{nm}$ . *Physical Review A*, 42(9):5500–5513, 1990.
- [Zeh91] Ludwig Zehnder. Ein neuer Interferenzrefractor. *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, (11):275–285, August 1891.
- [Zew88] Ahmed H. Zewail. Laser Femtochemistry. *Science*, 242:1645–1653, Dezember 1988.
- [Zew96] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31):12701–12724, August 1996.

- [Zew00] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *Journal of Physical Chemistry*, 104(24):5660–5694, Mai 2000.
- [Zro05] Karl Zrost. *Wechselwirkung von Atomen und kleinen Molekülen mit intensiven Laserpulsen*. PhD thesis, Universität Heidelberg, Januar 2005.

# Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Neben den unten besonders hervorgehobenen Personen gehören dazu auch alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, die zur guten Atmosphäre beigetragen haben und die bei Fragen immer weitergeholfen haben. Außerdem danken möchte ich auch den vielen technischen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts ohne deren Hilfe diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein besonderer Dank gilt jedoch:

PROF. DR. JOACHIM ULLRICH

PRIV.-DOZ. DR. ROBERT MOSHAMMER

DR. ARTEM RUDENKO

BETTINA FISCHER

MANUEL KREMER

DR. VITOR LUIZ BASTOS DE JESUS

JULIA EROL

MEINEM VATER DR. MARTIN SCHÜRHOLZ



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle Stellen, die dem Wortlaut oder Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnungen kenntlich gemacht habe.

Heidelberg, den .....

