

# Kapitel 1

## Einleitung

Diese Arbeit berührt zwei aktuelle Arbeitsgebiete der Physik: die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen in intensiven Lichtfeldern und die Photophysik der Fullerene. Dieses Kapitel gibt eine allgemeine Einführung in die Thematik sowie eine Übersicht über die Arbeit.

Die Möglichkeit von Multiphotonenprozessen wurde schon 1905 von Albert Einstein [Ein05] in Erwägung gezogen. Aber erst 1931 erschien zu diesem Thema eine systematische Untersuchung von Maria Göppert-Mayer [GM31]. Aufgrund der erforderlichen hohen Lichtintensität wurde der erste experimentelle Nachweis einer Multiphotonenionisation (MPI) erst mit der Entwicklung leistungsstarker gepulster Laser möglich. Erstmals wurde 1965 von Voronov und Delone [VD65] eine Siebenphotonenionisation von Xenon mit einem Rubinlaser beobachtet, damit wurde die Spektroskopie mit Hilfe von Lasern ein wichtiger Teil der Forschung. Die Verwendung von sehr intensiven Laserpulsen führte zur Entdeckung der Ionisation über der Ionisationsschwelle (ATI = above threshold ionisation) [AFM79]. Dabei absorbiert das Atom mehr als die zur Ionisation minimal notwendige Anzahl von Photonen, die überschüssige Energie wird dabei vom emittierten Elektron in Form von kinetischer Energie übernommen. Neben der MPI wird ein weiterer Ionisationsmechanismus, die sogenannte Feld- oder Tunnelionisation, beobachtet [ASM89][MBT93]. Dabei handelt es sich um einen Ionisationsprozeß aufgrund eines Herabsenkens des Ionisationspotentials durch Überlagerung mit dem Potential des elektromagnetischen Feldes bei hohen Intensitäten.

Analog zu den Atomen treten auch bei Molekülen Phänomene wie Multiphotonenionisation, Ionisation über der Schwelle und elektrische Feldionisation auf. Die elektronische Anregung wird jedoch durch die Kernbewegung beeinflusst, die Anregungsenergie

kann sich entlang den Freiheitsgraden umverteilen und zur Dissoziation führen. Während sich die Mehrzahl bisheriger Experimente zur Wechselwirkung von Molekülen mit intensiven Lichtfeldern mit kleinen zweiatomigen Modellsystemen [YSD91][WIC97] beschäftigt, gibt es nur wenige Arbeiten zu komplexeren Systemen [LD99][DL98][TLC98]. Experimente zur Wechselwirkung von Clustern mit intensiven Laserfeldern konzentrierten sich in den letzten Jahren auf sehr hohe Laserintensitäten und die Plasmaerzeugung, da die so erzeugten Plasmen geeignete aktive Medien für Laser im Röntgenbereich sind [DDR96]. Aufgrund ihrer relativ leichten Präparation als Gasphasentargets sind auch Fullerene für solche Anwendungen besonders geeignet [WTO94] [CHH98][HSM99].

Die klassischen atomaren Modellcluster sind die van-der-Waals-gebundenen Cluster wie  $\text{He}_n$ ,  $\text{Ar}_n$  usw. und die Metallcluster, unter denen die Alkalicluster wie z.B.  $\text{Na}_n$  besonders exemplarische Vertreter sind [Hab94]. Seit mehr als einem Jahrzehnt steht mit den Fullerenen eine neue Klasse von kovalent gebundenen Modellclustern aus Kohlenstoffatomen zur Verfügung. Nach ihrer erstmaligen Synthese in mikroskopischen Mengen [KHO85] konnten die Fullerene, im Unterschied zu allen anderen bekannten atomaren wie molekularen Clustern, auch als reine Substanz in makroskopischen Mengen hergestellt werden [KLF90]. Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Fullerenmaterials ist dieses hervorragend zur Erzeugung von Molekularstrahlen geeignet.

Bei Fullerenen handelt es sich um käfigartige Kohlenstoffcluster, die aus 12 Kohlenstoff-Pentagonen und einer variablen Anzahl von Kohlenstoff-Hexagonen aufgebaut sind. Der kristalline Festkörper aus Fullerenen, das Fullerit, stellt neben den lange bekannten Modifikationen Graphit und Diamant eine dritte allotrope Form des Kohlenstoffs dar. Von besonderem Interesse ist  $\text{C}_{60}$ , bestehend aus 60 Kohlenstoffatomen, angeordnet in 12 Pentagonen und 20 Hexagonen. Dieses hat eine außergewöhnlich hohe Symmetrie. Es kann durch 120 Operationen (z.B. Drehungen und Spiegelungen) auf sich selbst abgebildet werden. Weiterhin hat jedes Atom genau dieselbe Umgebung. Die Polyederstruktur von  $\text{C}_{60}$  ist ein „gekapptes Ikosaeder“. Sie war schon dem griechischen Mathematiker Archimedes (um 250 v. Chr.) bekannt. Diese Form hat seitdem viele Mathematiker und Künstler interessiert. Sie wurde nach dem amerikanischen Architekten Buckminster Fuller (1895-1983) benannt, der ein ähnliches Konstruktionsprinzip für seine Kuppelkonstruktionen verwendete.

Die Entdeckung der Herstellungsmethode makroskopischer Mengen von Fullerenen hatte eine enorme Fülle experimenteller Untersuchungen verschiedenster Art zur Folge. Unabhängig von der erwähnten Möglichkeit, sie als aktive Medien für Röntgenlaser zu

nutzen, sind Fullerene ebenfalls interessante Modellsysteme zum Studium der Ionisationsdynamik in komplexen Systemen mit einer hohen Zahl von Freiheitsgraden.

Zum Ionisations- und Fragmentationsverhalten von Fullerenen bei Anregung mit Nanosekunden-Laserpulsen existiert eine Reihe von experimentellen Untersuchungen. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Anregung sind das Auftreten einer verzögerten Ionisation [CUH91], eine hohe Anregungsenergieschwelle der Fragmentation [HEF95], eine bimodale Verteilung der Fragmente und die Beobachtung einer verzögerten Fragmentation [HCF94][WL92]. Diese Eigenschaften lassen sich im Rahmen statistischer Theorien über eine effiziente Kopplung der elektronischen Anregung an die Schwingungsfreiheitsgrade erklären [CRL96]. Die Dynamik dieser Prozesse ist bis heute Gegenstand vieler Arbeiten, konnte aber noch nicht vollständig geklärt werden. Von besonderem Interesse sind deshalb Experimente mit Laserpulsdauern unterhalb der Elektronen-Phononen-Kopplungszeit (die im Zeitbereich einer Pikosekunde erwartet wird [WHR98]). Hier eröffnet die Femtosekunden-Laserspektroskopie die Möglichkeit, kürzeste Zeitbereiche zu erfassen, die mit bisherigen Techniken nicht zugänglich waren, und bisherige Modelle von Fragmentation und Ionisation neu zu diskutieren.

Anliegen dieser Arbeit ist es, Grundlagen für eine systematische Untersuchung der Ionisation und Fragmentation von Fullerenen bei der Anregung mit kurzen Laserpulsen zu schaffen.

Die Arbeit ist insgesamt wie folgt aufgebaut: In dem folgenden, vorwiegend theoretischen Kapitel werden die Eigenschaften der Fullerene vorgestellt, die für die Laserspektroskopie von Interesse sind. Ausführlich werden die Ionisations- und Fragmentationsmechanismen des  $C_{60}$  erläutert. Es schließt sich ein Kapitel an, das den experimentellen Aufbau vorstellt, insbesondere wird auf die Laserquellen, die Flugzeitspektrometer und die Datenauswertung eingegangen. In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse anhand der bei der Licht-Cluster-Wechselwirkung entstehenden Photoionen und Photoelektronen dargestellt. Zunächst wird das Ionisationsverhalten von  $C_{60}$  unter Anregung mit sub-50 Femtosekundenpulsen bei verschiedenen Lichtintensitäten diskutiert und mit den am Anfang genannten Modellen der Multiphotonenionisation verglichen. Anschließend werden Ergebnisse zur systematischen Untersuchung der Ionisation bei Anregung mit unterschiedlichen Pulslängen im Femto- und Picosekundenbereich vorgestellt. Anhand von Messungen bei konstanter Lichtintensität und -fluenz wird ein von der Lichtpulsdauer abhängiger Wechsel im Ionisationsmechanismus des  $C_{60}$  von einem direkten Multiphotonenprozeß zu einem statistisch induzierten Ionisationsprozeß be-

obachtet. Über den gesamten zugänglichen Pulslängenbereich werden eine verzögerte Fragmentation der  $C_{60}$ -Ionen und Resonanzstrukturen in den Photoelektronenspektren beobachtet, diese werden in jeweils separaten Unterkapiteln diskutiert. Zuletzt erfolgt eine Darstellung der Ergebnisse von Pump-Probe-Messungen an  $C_{60}$ . Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 5.