

Kapitel 2

Grundlagen

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung direkter und statistischer photoinduzierter Prozesse im Fullerenmolekül C_{60} . Dieses Kapitel enthält eine Zusammenstellung wichtiger Grundbegriffe aus der Literatur, die für das Verständnis der experimentellen Daten und der verschiedenen Prozesse wichtig sind. Dabei werden sowohl die Notationen eingeführt als auch die im weiteren benötigten Näherungen besprochen.

Nach einer kurzen Einführung zu den Kohlenstoffclustern werden im folgenden die direkten Prozesse anhand von Atomen erklärt, da sie hier zuerst beobachtet wurden und ausreichend verstanden und dokumentiert sind. In dieser Arbeit wurden auch Referenzmessungen an Xenon durchgeführt. Bei den statistischen Prozessen wird gleich auf die bekannten statistischen Eigenschaften der Fullerene eingegangen.

2.1 Kohlenstoffcluster

Kohlenstoff ist nicht nur eines der am häufigsten vorkommenden Elemente, sondern neigt auch am stärksten zur Clusterbildung, was z.B. bei der Rußbildung in Verbrennungsprozessen zu beobachten ist. Im Gegensatz zu den meisten schwach gebundenen (van-der-Waals-) Clustern weisen Kohlenstoffcluster kovalente Bindungen auf. Deshalb werden sie als Valenzcluster oder oft auch als Moleküle bezeichnet [Lif 93].

Smalley und Kroto [KHO85] verwendeten eine von Smalley entwickelte Laserverdampfungsquelle [DDP81] zur Untersuchung von Kohlenstoffclustern, die als interstellare Materie von Interesse waren. Mit einem gepulsten Laserstrahl wurde Kohlenstoff von einer rotierenden Graphitscheibe verdampft und mit Helium als Trägergas über eine

Düse ins Vakuum expandiert. Die mit dieser Methode erzeugten Massenspektren der positiven Ionen zeigten eine bimodale Verteilung. Cluster der Größe C_n^+ mit $n > 30$ traten nur als geradzahlige Spezies auf, wobei die Cluster C_{60}^+ und C_{70}^+ deutlich herausragten (vgl. Kap. 2.3). Kleine Cluster dagegen lagen auch mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen vor, wobei Cluster der Größe C_n^+ mit $n = 11, 15, 19$ und 23 besonders hervortraten (sogenannte magische Zahlen).

2.1.1 Die kleinen Kohlenstoffcluster; $C_n : n < 30$

Molekülorbitalrechnungen für neutrale Kohlenstoffcluster C_n mit $n < 30$ haben ergeben, daß Cluster bis $n = 9$ in Ketten vorliegen, während C_n mit $n \geq 10$ Ringe ausbilden [PiC59]. Dies kann anschaulich folgendermaßen erklärt werden: Kovalent gebundene Cluster sind bestrebt, die Anzahl der ungesättigten Bindungen zu minimieren. Demzufolge wären Ringe die günstigste Strukturform. Allerdings ständen diese Ringe für eine kleine Anzahl von Kohlenstoffatomen unter zu starker Spannung, da die Bindungen bestrebt sind, sich linear auszurichten (sp-Hybridisierung). Aus diesem Grund ist die Ringbildung nur für Cluster der Größe C_n mit $n \geq 10$ bevorzugt.

Auch unter Berücksichtigung der Bindungsstrukturen erhält man Aufschluß über die Stabilität der neutralen Cluster [BP86]. Voll besetzte höchste Molekülorbitale (HOMO) führen zu besonderer Stabilität. Ungeradzahlige Cluster, die in Ketten vorliegen, zeichnen sich somit durch eine höhere Stabilität aus. Ringförmige Cluster $n = 4k + 2$ (k ganzzahlig) haben vollständig besetzte höchste Molekülorbitale. Die in dem Massenspektrum auftretenden magischen Zahlen $n = 11, 15, 19, 23$ (also $n = 4k + 3$) der positiven Ionen erklären sich folgendermaßen: Das Ionisationspotential für Cluster mit $n = 4k + 3$ ist niedriger als für die als neutrale Cluster stabilen C_n mit $n = 4k + 2$ [BaE90]. Außerdem entstehen aus Clustern mit $n = 4(k + 1) + 2$ durch Photofragmentation unter Verlust von C_3 wiederum Cluster mit $n = 4k + 3$.

2.1.2 Fullerene; $C_n : n > 30$

In den ersten Massenspektren der Kohlenstoffcluster fiel sofort auf, daß für $n > 30$ nur geradzahlige Cluster auftreten; speziell C_{60} zeichnet sich durch seine besonders hohe Stabilität aus. Kroto und Smalley schlugen vor, daß die außergewöhnliche Stabilität des C_{60} auf eine geschlossene Käfigstruktur zurückzuführen sei. Da sie durch die geodätischen Kuppeln des Architekten R. Buckminster Fuller zu diesem Strukturvorschlag

inspiriert worden waren, gaben sie C_{60} den Namen Buckminsterfulleren [Kro88].

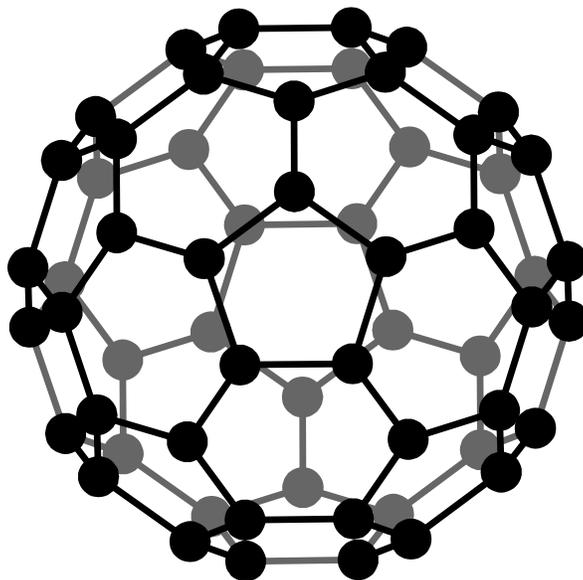


Abbildung 2.1: *Ikosaedrische Struktur des C_{60}*

In Abb. 2.1 ist die Struktur des C_{60} , ein an den Spitzen gekappter Ikosaeder, dargestellt. In das graphitische sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-Sechseckgitter werden Fünfecke eingebaut, was zur Bildung von geschlossenen Käfigstrukturen und damit zur Eliminierung der ungesättigten Bindungen führt. Laut dem Eulerschen Satz für Polyeder gilt für geschlossene Käfigstrukturen, die nur aus Fünf- und Sechsecken zusammengesetzt sind:

$$n + \sum_i f_i = k + 2 \quad \implies \quad f_5 = 12 \quad f_6 = n/2 - 10 . \quad (2.1)$$

n gibt dabei die Anzahl der Eckpunkte, k die Anzahl der Kanten und f_i die Anzahl der Flächen mit i Ecken. Um eine geschlossene Käfigstruktur zu erzeugen, werden genau zwölf Fünfecke und beliebig viele Sechsecke benötigt. Die Anzahl der Eckpunkte muß geradzahlig sein. Die Käfige sind besonders stabil, wenn die durch die Krümmung entstehende Spannung symmetrisch verteilt ist und die Fünfecke möglichst voneinander isoliert sind. Daraus erklärt sich die Besonderheit von C_{60} . Es hat die Struktur des kleinsten geschlossenen Käfigs, bei dem keine benachbarten Fünfecke vorhanden sind. Außerdem ist die Struktur vollkommen symmetrisch. Alle Atome sind äquivalent.

Bahndrehimpuls	Besetzung	Symmetrie	Orbital	Energie, eV
0	2	a_g	.	-7,41
1	6	f_{1u}	.	-6,87
2	10	h_g	.	-5,82
3	14	f_{2u}, g_u	.	4,52; -3,99
4	18	h_g, g_g	$h - 2; h - 1$	2,44; -2,37
5	10 (22)	h_u, f_{1u}, f_{2u}	$h; l; l + 2$	-1,27; 0,62; 2,71
6	0 (26)	$f_{1g}, h_g, g_g \dots$	$l + 1; l + 3; l + 5$	1,59; 2,78; 4,60
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	

Tabelle 2.1: Das Molekülorbitalschema für C_{60}

W. Krätschmer et al. entwickelten 1990 eine Methode, C_{60} in makroskopischen Mengen herzustellen [KLF90], wodurch eine Vielzahl von Experimenten zur genaueren Untersuchung der Fullerene möglich wurde.

2.1.2.1 Elektronische Eigenschaften von C_{60}

Die hohe geometrische Symmetrie eines molekularen Systems wie C_{60} spiegelt sich in den elektronischen Zuständen und Wellenfunktionen wieder. In einer ersten, vereinfachenden Betrachtung können die 1s-Kernelektronen sowie die relativ stark gebundenen σ -Elektronen außer Acht gelassen werden, ihre Energien sind niedrig. Die energetisch höher liegenden Valenzzustände gehen aus den radial orientierten π -Orbitalen hervor. Diese Valenzzustände lassen sich aufgrund der Kugelsymmetrie durch ein elementares Modell angeben, da der Bahndrehimpuls eines Elektrons im kugelsymmetrischen Potential eine Konstante der Bewegung ist. Dieser Ansatz wird Modell freier Elektronen genannt. Die Niveaus, zu denen nur die 60 π -Elektronen beitragen, sind in der Tabelle 2.1 angegeben (siehe z.B. [DDE96]) Die Energieeigenwerte der π -Zustände entstammen ab initio Rechnungen und wurden [TES91] entnommen.

Um optische Übergänge zuzuordnen zu können, muß das Verhalten der Wellenfunktionen unter der Raumpiegelung bekannt sein. Offensichtlich wechseln gerade und ungerade Molekülorbitale einander ab, je nachdem, ob der Bahndrehimpuls gerade oder ungerade ist. Die Abkürzung $h = \text{HOMO}$ bedeutet "highest occupied molecular orbital". Entsprechend steht $l = \text{LUMO}$ für "lowest unoccupied molecular orbital".

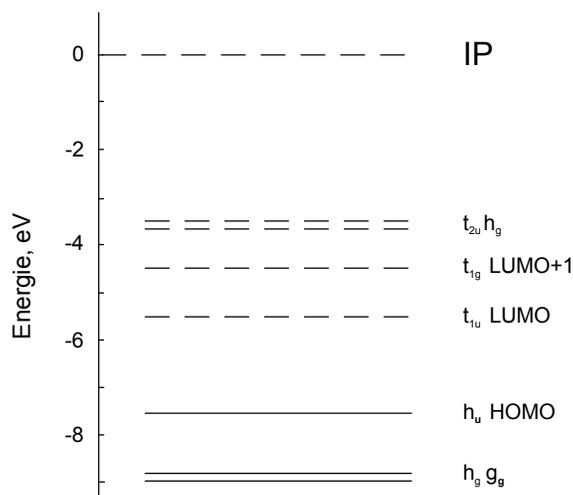


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur des C_{60}

Mit dem hier vorgestellten Modell der freien Elektronen kann man die Photonenenergie des ersten dipolerlaubten optischen Übergangs HOMO \rightarrow LUMO+1 mit 2,86 eV abschätzen. Die starke Absorption im UV-Bereich läßt C_{60} -Filme bräunlich-gelb erscheinen. Die graue Farbe des C_{60} -Pulvers läßt sich wie bei Graphit oder Steinkohle durch Verunreinigungen erklären.

Wie bei Systemen mit vielen delokalisierten Valenzelektronen kann es auch im C_{60} zu einer korrelierten Vielteilchenanregung kommen, an der eine große Zahl von Elektronen beteiligt ist. Bei der Einphotonenionisation zeigte sich eindrucksvoll die Anregung von kollektiven Plasmonresonanzen im Energiebereich $h\nu=20$ eV [HSV92].

2.1.2.2 Ionisationspotentiale der C_{60}^{q+} -Ionen ($q=1\dots 6$)

Bestimmte Eigenschaften der Fullerene lassen sich aufgrund ihrer hohen Symmetrie in ihrer Größenabhängigkeit mit einem einfachen Modell neutraler Hohlkugeln beschreiben. Die starke Delokalisierung der Ladung der Fullerenionen gestattet es, dieses Modell auch auf den Fall geladener Objekte auszudehnen [SVS96]. Eine gleichmäßig geladene Hohlkugel mit Radius R und Ladung q besitzt die Coulombenergie $E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} q^2 / 2R$. Somit ist zum Hinzufügen einer Ladung (d.h. zum Entfernen eines Elektrons) die Energie $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (2q - 1) / 2R$ erforderlich. Betrachtet man Fullerene als einen zur Kugel gekrümmten Teil einer Graphitschicht, ergibt sich im asymptotischen Grenzfall $R \rightarrow \infty$ für diese Energie die Austrittsarbeit aus der Schicht Φ_∞ . Die Ioni-

Ionisationspotentiale, eV	q=1	q=2	q=3	q=4	q=5	q=6
Theorie						
Gl. 2.3	7,52	11,16	14,8	18,44	22,08	25,7
DF-TB [Vie97]	7,72	11,1	14,9	18,3	21,6	25,0
SCF-LDA [SVS96]	8,5	11,7	14,4	18,0		
Jellium [YL94]	7,40	10,31	13,28	16,25		
DFS [TBF94]	6,88	10,28	13,66	17,03		
Experiment						
e ⁻ -Stoß [WDS94]	7,6±0,5	11,4±0,5	16,6±1	27,4±2		
e ⁻ -Stoß [BNB93]	8,1±0,5	10,3	14,8±1			
e ⁻ -Stoß [VHS93]				20,0±1		
Synchrotron [SHH95]	7,59±0,04	11,43±0,04				

Tabelle 2.2: Ionisationspotentiale von C_{60}^{q+} und Vergleich zwischen experimentellen Daten und theoretischen Werten

sierungsenergie läßt sich dann als Summe von Austrittsarbeit und Coulombenergie der Ladung im Feld des positiv geladenen Molekülumpfes schreiben:

$$IP^q(R) = \Phi_{\infty} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2q-1)}{2R}. \quad (2.2)$$

Unter Berücksichtigung des direkten Zusammenhanges des Radius eines Fullerenes mit der Zahl seiner Atome $n \sim R^2$ ergibt sich somit die Ionisierungsenergie zu:

$$IP^q(n) [eV] = \Phi_{\infty} + 14,1 \frac{(2q-1)}{\sqrt{n}}. \quad (2.3)$$

q bezeichnet die Gesamtladung im Endzustand für die q -te Ionisierungsstufe. Seifert et al. [SVS96] geben für Φ_{∞} einen Wert von 5,7 eV und für den Proportionalitätsfaktor einen Wert von 14,1 eV an.

Wie die in der Tabelle 2.2 wiedergegebenen Daten zeigen, befinden sich die nach der Formel 2.3 bestimmten Ionisationsenergien des C_{60} in sehr guter Übereinstimmung sowohl mit anderen theoretischen Resultaten als auch mit experimentell ermittelten Werten.

2.2 Direkte und statistische Ionisationsmechanismen

Werden Atome oder Moleküle einem intensiven Laserfeld ausgesetzt, treten eine Reihe neuartiger Effekte auf. Vor allem bei Atomen kann man beobachten, wie durch das Variieren der Intensität verschiedene Ionisationsprozesse auftreten. Dies geht von einer direkten Multiphotonenionisation bei 10^{12} W/cm² bis zur Tunnelionisation bei Intensitäten über 10^{15} W/cm² [DA95]. Vor allem durch den Einsatz ultrakurzer Laserpulse können diese Phänomene untersucht werden. Genau wie bei Atomen werden in Molekülen verschiedene Prozesse durch das äußere elektrische Feld modifiziert oder ausgelöst. Obwohl viele Parallelen zu den Atomen bestehen, ist das Verhalten von Molekülen in starken Laserfeldern sehr unterschiedlich. Ein wichtiger Unterschied besteht in der größeren Anzahl der inneren Freiheitsgrade und der Möglichkeit der Dissoziation der Moleküle. Bei großen Molekülen wie C₆₀ spielen deshalb statistische Energieumverteilungsprozesse entlang den Freiheitsgraden, die dann ebenfalls zu einem statistischen Ionisationsprozeß führen, eine große Rolle. Das Auftreten der möglichen Ionisationsprozesse hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Die Rate, mit der ein Prozeß auftritt, wird physikalisch durch den entsprechenden partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt beschrieben. Im folgenden wird auf die im Rahmen dieser Arbeit am C₆₀ untersuchten Ionisationsmechanismen eingegangen.

2.2.1 Bewegung eines freien Elektrons im Laserfeld

Zur Untersuchung der Multiphotonenionisation werden u.a. die entstehenden Photoelektronen nachgewiesen. Bei den verwendeten Lichtintensitäten kann ihre Bewegung in dem elektromagnetischen Feld modifiziert werden. Daher ist es notwendig, neben den Ionisations- und Fragmentationsmechanismen auch die Bewegung der freien Elektronen in dem Lichtfeld zu verstehen. Im ladungsfreien Raum läßt sich das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{B} durch ein Vektorpotential \vec{A} ausdrücken, mit $E = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}$ und $B = \nabla \times \vec{A}$ (Coulomb-Eichung $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ [Jac98]).

Die Hamiltonfunktion für die Bewegung eines freien Elektrons in einem Laserfeld hat die folgende Form [Fai87]:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2m_e} \left[\vec{p} - e \vec{A}(\vec{x}, t) \right]^2 \\
 &= \frac{p^2}{2m_e} - \vec{p} \cdot \frac{e}{m_e} \vec{A}(\vec{x}, t) - \frac{e}{m_e} \vec{A}(\vec{x}, t) \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2m_e} \vec{A}^2(\vec{x}, t) .
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

Der erste Term beschreibt die kinetische Energie des Elektrons, der zweite und dritte Term beschreiben die zeitabhängige Wechselwirkung des Elektrons mit dem Strahlungsfeld. Mittelt man die Gleichung über eine Oszillationsperiode des Strahlungsfeld, ergibt sich:

$$\langle H \rangle = \frac{p^2}{2m_e} + \frac{e^2}{2m_e} \overline{A^2}(\vec{x}) = T + U_P(\vec{x}) . \quad (2.5)$$

Der zeitgemittelte Hamiltonoperator beschreibt die Summe aus der mittleren kinetischen Energie der Driftbewegung T eines Elektrons und der mittleren kinetischen Energie durch die Elektronenbewegung im Vektorpotential. Diese entspricht dem ponderomotiven Potential des Strahlungsfeldes und bezieht sich auf die Zitterbewegung des Elektrons im oszillierenden Feld. Es läßt sich zeigen, daß das ponderomotive Potential durch die mittlere kinetische Energie des durch das elektromagnetische Feld beschleunigten Elektrons gegeben ist:

$$U_P = \frac{1}{2} m_e \langle \dot{r}^2 \rangle = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} , \quad (2.6)$$

mit E_0 der Amplitude des elektrischen Feldes der Lichtwelle und ω der Lichtfrequenz. Die maximale Amplitude E_0 eines elektrischen Feldes der Intensität I ist:

$$E_0 \text{ [V/cm]} = \sqrt{\frac{2I}{c\epsilon_0}} \simeq 27,45 \cdot \sqrt{I \text{ [W/cm}^2\text{]}} . \quad (2.7)$$

Bei einer Intensität von $3,5 \cdot 10^{16}$ W/cm² ist dieses Feld ebenso groß wie dasjenige, das auf das 1s-Elektron des Wasserstoffs wirkt. Es existieren jedoch bereits Kurzpuls-Lasersysteme, die Lichtintensitäten bis zu $I = 10^{21}$ W/cm² erreichen [PPS99]. Die ponderomotorische Energie eines freien Elektrons in einem Lichtfeld der Intensität I ist dann gegeben durch:

$$U_P \text{ [eV]} = \frac{e^2}{2m_e c \epsilon_0} \frac{I}{\omega^2} \simeq 9,338 \cdot 10^{-20} \cdot I \text{ [W/cm}^2\text{]} \cdot \lambda \text{ [nm]}^2 . \quad (2.8)$$

Für die Wellenlänge $\lambda=800$ nm bei einer Intensität $I=1 \cdot 10^{14}$ W/cm² beträgt U_P bereits 6 eV.

2.2.2 Direkte Ionisationsmechanismen

In Abhängigkeit vom Ionisationspotential eines atomaren bzw. molekularen Zustands und der Laserfeldparameter, wie Wellenlänge und Intensität bzw. ponderomotori-

ches Potential, sind unterschiedliche Modelle zur Beschreibung des Ionisationsprozesses sinnvoll. Welches Modell anwendbar ist, läßt sich aus der Größe des Ionisationspotentials IP relativ zur Photonenenergie $h\nu$ und zum ponderomotorischen Potential U_P abschätzen:

- (i) $IP > h\nu \gg U_P$: Bereich der nichtlinearen Optik, in dem Störungsrechnung zur Beschreibung nichtresonanter Prozesse anwendbar ist.
- (ii) $IP > U_P \gg h\nu$: Ionisation über der Schwelle (Above Threshold Ionization = ATI), die mittels Störungstheorie nicht mehr ausreichend beschreibbar ist, aber noch als Absorptionsprozeß einzelner Photonen verstanden werden kann.
- (iii) $U_P > IP \gg h\nu$: Bereich der elektrischen Feldionisation.

Den Übergang von der Multiphotonenionisation in den Bereich der quasistatischen Feldionisation beschreibt der Keldysh-Parameter γ [Kel64].

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2U_P}} \quad (2.9)$$

Für $\gamma < 1$ ist die Beschreibung des Ionisationsprozesses mit der quasistatischen elektrischen Feldionisation sinnvoll und für $\gamma > 1$ werden die auftretenden Prozesse durch die Absorption diskreter Photonen beschrieben.

2.2.2.1 Multiphotonenionisation (MPI) $\gamma > 1$

Ein Atom kann bei kleiner Lichtintensität ionisiert werden, wenn die Photonenenergie größer als das Ionisationspotential ist. Die kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich in dieser quantenphysikalischen Beschreibung als Differenz der Photonenenergie $h\nu$ und des Ionisationspotentials IP :

$$E_{Elektron} = h\nu - IP . \quad (2.10)$$

Diese Einphotonenionisation ist in Abbildung 2.3 a) dargestellt. Die Ionisationsrate für diesen Prozeß läßt sich bei kleiner Lichtintensität mit Störungsrechnung erster Ordnung berechnen und führt zu Fermis goldener Regel (z.B. [BS57]).

Ist die Photonenenergie kleiner als das Ionisationspotential, müssen mehr als ein Photon aus dem Lichtfeld zur Ionisation des Atoms absorbiert werden und der Ionisationsprozeß wird Multiphotonenionisation (MPI) genannt (Abb. 2.3 b)).

Im Fall einer nichtresonanten Multiphotonenionisation sind keine Eigenzustände, abgesehen vom Anfangs- und Endzustand, des Atoms in den Absorptionsprozeß involviert.

Nach der Absorption des ersten Photons mit der Energie $h\nu$ muß das System innerhalb der Lebensdauer des ersten Zwischenzustandes ein weiteres Photon absorbieren, um in den nächsten zu gelangen. Innerhalb der Lebensdauer des nächsten Zwischenzustandes kann das System nun wieder ein Photon absorbieren, bis die Ionisationsschwelle überschritten ist.

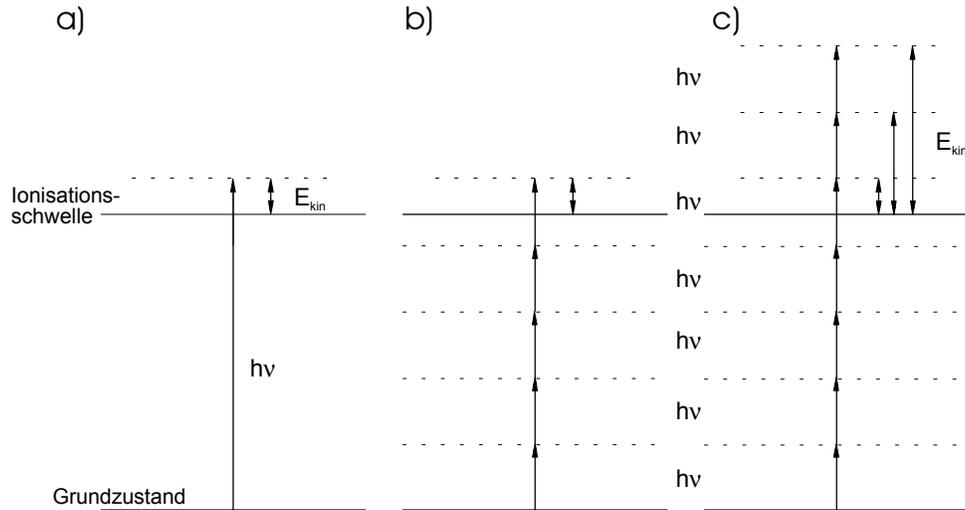


Abbildung 2.3: Ionisationsmechanismen im Photonenbild. a) Einphotonenionisation, b) Multiphotonenionisation (MPI), c) Ionisation über der Schwelle (ATI)

Die Lebensdauer solcher Zwischenzustände wird durch die Unschärferelation $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ bestimmt, wobei ΔE der Energieabstand zum nächsten Energieeigenwert des Systems ist. Typische Lebensdauern solcher Zwischenzustände liegen im sub-fs-Bereich. Die kinetische Energie eines Elektrons nach der Photoionisation $E_{Elektron}$ berechnet sich zu:

$$E_{Elektron} = N_{min} \cdot h\nu - IP . \quad (2.11)$$

Die Ionisationsraten und Winkelverteilungen der gebildeten Photoelektronen für einen N-Photonenprozeß können für kleine Intensitäten in Störungsrechnung N-ter Ordnung dargestellt werden.

Wirkungsquerschnitte, Ionisationsraten und Winkelverteilung der Photoelektronen Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, wird die Rate eines Ionisationsprozesses durch einen Wirkungsquerschnitt σ beschrieben. Dieser ist experimentell

über die Rate W definiert, mit der der Prozeß auftritt:

$$\sigma(h\nu) = \frac{W(h\nu)}{\Phi_F(h\nu)} . \quad (2.12)$$

Dabei ist Φ_F die Flußdichte der Photonen in der Wechselwirkungszone. Der Wirkungsquerschnitt ist eine wichtige Schnittstelle zwischen Experiment und Theorie, da er nicht nur Meßgröße ist, sondern sich auch theoretisch ableiten läßt. Er eröffnet die Möglichkeit, theoretische Modelle experimentell zu prüfen und umgekehrt Meßergebnisse theoretisch nachzuvollziehen. Stellt das elektromagnetische Feld wie im vorliegenden Fall der Multiphotonenionisation nur eine kleine Störung des atomaren/molekularen Systems dar, so läßt sich der Ionisationswirkungsquerschnitt theoretisch mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie berechnen. In niedrigster Ordnung Störungstheorie ist in einem Multiphotonenprozeß, in dem N Photonen absorbiert werden, die Übergangsrate von einem gebundenen Zustand i ins Kontinuum durch Fermis Goldene Regel [Fai87] gegeben:

$$W_{i \rightarrow f}^{(N)}(h\nu) = 2\pi \left(\frac{2\pi\alpha}{e_0^2} \Phi_F h\nu \right)^N \int |M_{i \rightarrow f}^N(E_f)|^2 \rho_f(E_f) d\Omega , \quad (2.13)$$

mit der Feinstrukturkonstante α und der Zustandsdichte ρ_f im Ionisationskontinuum. Hierüber läßt sich der totale, d.h. über alle Raumwinkel integrierte Wirkungsquerschnitt für den Multiphotonenprozeß definieren (vgl. 2.12).

$$W_{i \rightarrow f}^{(N)}(h\nu) = \sigma_{tot}^{(N)}(h\nu) \Phi . \quad (2.14)$$

Über den Zusammenhang $\Phi = I/h\nu$ ist er von der Laserintensität abhängig. Um dies zu vermeiden, definiert man den sogenannten generalisierten Ionisationsquerschnitt

$$\sigma_{tot,g}^{(N)}(h\nu) = \frac{W_{i \rightarrow f}^{(N)}(h\nu)}{\Phi^N} , \quad (2.15)$$

der nicht mehr die übliche Einheit eines Querschnitts (cm^2) besitzt, sondern stattdessen ($cm^{2N} s^{N-1}$). Aus dieser Betrachtung in niedrigster nicht verschwindender Ordnung Störungstheorie ergibt sich somit für die Übergangsrate folgende Intensitätsabhängigkeit:

$$W_{i \rightarrow f}^{(N)}(h\nu) = \sigma_{tot,g}^{(N)} I^N (h\nu)^{-N} = \sigma_{tot,g}^{(N)} I^N . \quad (2.16)$$

Störungsrechnung ist zur Interpretation eines Experimentes also nur anwendbar, wenn die Ionisationsrate mit I^N steigt. Experimentell ist die Intensitätsabhängigkeit in einem

Ionisationsprozeß hoher Ordnung schwer zu beobachten, da das Ionisationsvolumen durch die Verwendung fokussierter, gepulster Laserstrahlung eine inhomogene Intensitätsverteilung hat und der Ausgangszustand durch eine hohe Ionisationsrate entleert¹ wird [ILM83].

Informationen über die Winkelverteilung der Photoelektronen bei der Multiphotonenionisation erhält man aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{diff} = d\sigma_{tot}^{(N)}/d\Omega$. Im einfachen Fall einer Einphotonenionisation von zufällig orientierten Atomen ergibt sich in der Dipolnäherung, daß die Winkelverteilung nur die Polarisationsachse des Lasers und die Emissionsrichtung des Elektrons enthält [BS57][CZ68][Yan48]:

$$\sigma_{diff} = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} [1 + \beta P_{20}(\cos \Theta)] , \quad (2.17)$$

wobei Θ der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und der Richtung des auslaufenden Elektrons, σ_{tot} der totale Wirkungsquerschnitt, β der Winkelverteilungs-Anisotropieparameter und P_{20} ein Legendre-Polynom 2. Grades der Form $P_{20} = (3x^2 - 1)/2$ ist.

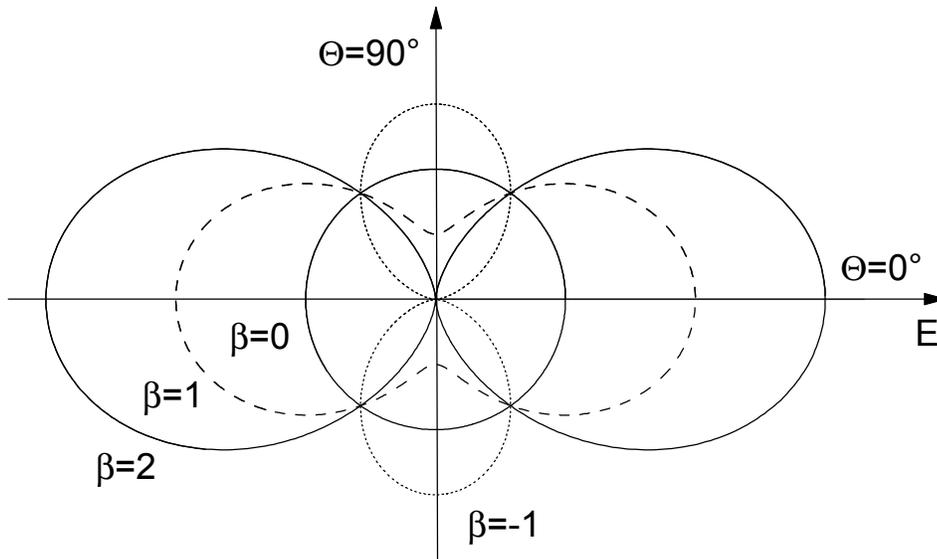


Abbildung 2.4: *Differentieller Wirkungsquerschnitt für verschiedene β -Parameter.*

Hier ist bereits die Zylindersymmetrie der Winkelverteilung bei Dipolübergängen berücksichtigt worden. Der physikalische Bereich für den Anisotropieparameter β liegt

¹Sättigung infolge eines Volumeneffektes

zwischen -1 und 2, da andernfalls der differentielle Wirkungsquerschnitt negativ würde. Im Falle der MPI wird die Winkelverteilung komplexer, da nun die Verteilung durch Absorption mehrerer Photonen beeinflusst wird. Außerdem kann ein Teil dieser Photonen resonant mit atomaren oder molekularen Zuständen werden, die ebenfalls die Winkelverteilung stark beeinflussen können. Im Fall von linear polarisiertem Licht ($\Delta m_l = 0$) bleibt die Zylindersymmetrie erhalten, und eine Darstellung als Summe von Legendre-Polynomen ergibt die am häufigsten zur Anpassung an Meßwerte verwendete Formel:

$$\sigma_{diff}(\Theta) \sim \sum_{K=0}^N \beta_{2K} P_{2K}(\cos \Theta) . \quad (2.18)$$

Die damit aus der Messung der Winkelabhängigkeit erhaltenen Koeffizienten β erlauben i.allg. keine Aussage über die tatsächlich beitragenden Drehimpulseigenzustände, da sie nicht eindeutig einem Drehimpulswert zuzuordnen sind, sondern auch Anteile von gemischten Termen enthalten. Nur wenn höchstens zwei Drehimpulseigenzustände auftreten, lassen sie sich durch Anpassung ermitteln. Dieser Fall ist von besonderem Interesse bei einer $(N+1)$ -Photonenionisation, bei der N Photonen resonant mit einem hoch angeregten Zwischenzustand sind.

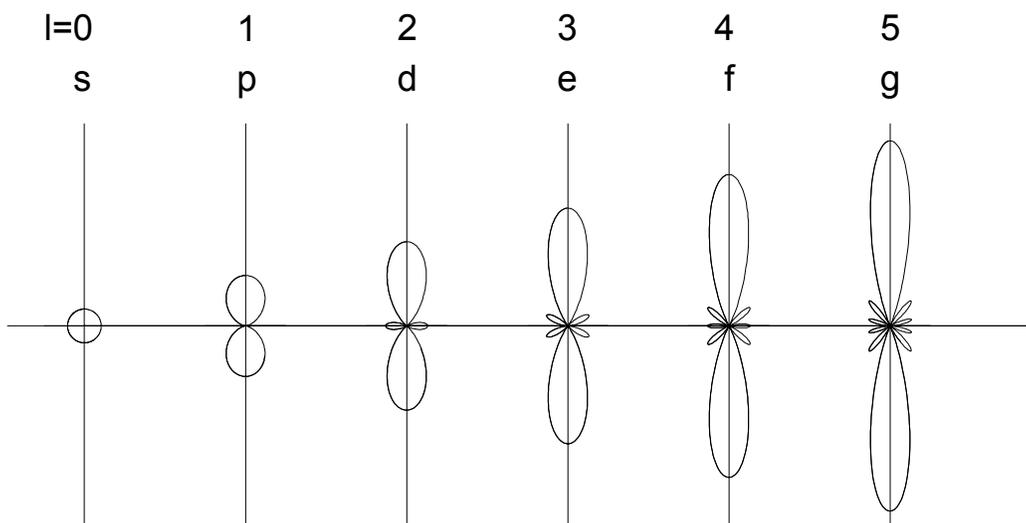


Abbildung 2.5: Darstellung der Kugelfunktionen ($m=0$) von $l=0$ bis $l=5$.

Above Threshold Ionization (ATI) Agostini et al. [AFM79] stellten 1979 fest, daß bei genügend hoher Intensität Elektronen mit einer kinetischen Energie größer als

eine Photonenergie detektiert werden, die in regelmäßigen Strukturen im Abstand der Photonenenergie in der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen auftreten. Bei diesen Experimenten haben also die Elektronen mehr Photonen, als zur Ionisation nötig sind, aus dem Lichtfeld absorbiert. Dieser Prozeß der Absorption von Photonen über der Ionisationsschwelle wird in der Literatur ATI genannt und ist schematisch in Abbildung 2.3 c) dargestellt. Die regelmäßigen Strukturen in der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen im Abstand der Photonenergie werden im folgenden ATI-Gruppen genannt. Es gibt keine einheitliche Ordnung für den Ionisationsprozeß mehr. Photoelektronen in einer einzelnen ATI-Gruppe haben eine charakteristische Anzahl $N > N_{\min}$ Photonen aus dem Lichtfeld absorbiert.

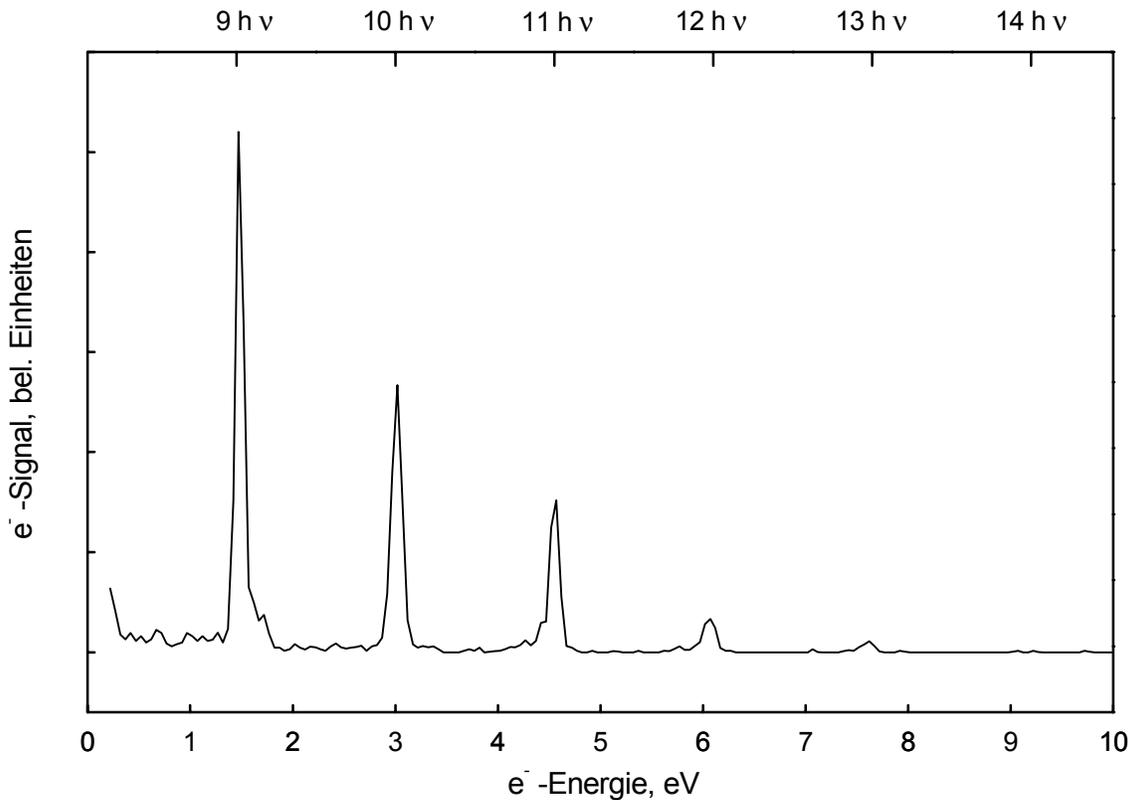


Abbildung 2.6: Beispiel einer kinetischen Energieverteilung der bei einer Wellenlänge von 800 nm erzeugten Xenonphotoelektronen (Quantronix-Lasersystem, $I=6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$). Über dem Spektrum ist die Gesamtzahl der Photonen $N > N_{\min}$ angegeben, die absorbiert wurden.

Abbildung 2.6 zeigt die kinetische Energieverteilung von Xenonelektronen. Aufgenommen wurde dieses Spektrum mit einer Photonenergie von 1,55 eV und einer

Laserintensität von $6 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Man beobachtet etwa fünf gut aufgelöste Elektronengruppen mit dem Abstand einer Photonenenergie. Ein einfacher Test der Anwendbarkeit von Störungsrechnung in diesem Intensitätsbereich ist der Vergleich der Ionisationsraten in benachbarten ATI-Gruppen. Störungsrechnung liefert für das Verhältnis der Raten immer einen Wert kleiner als eins. Ist die Ionisationsrate für einen Prozeß höherer Ordnung größer als die eines Prozesses niedrigerer Ordnung, so muß die Anwendbarkeit von Störungstheorie zur Beschreibung des Prozesses in Frage gestellt werden.

Die gebundenen Zustände des Atoms haben einen großen Einfluß auf den Ionisationsprozeß, insbesondere wenn der energetische Abstand zwischen dem Ausgangszustand und einem weiteren Zustand einem Vielfachen der Photonenergie entspricht. Die resonante MPI führt im allgemeinen zu einer drastischen Erhöhung der Ionisationsrate.

Die Energieeigenwerte werden jedoch in einem intensiven Lichtfeld modifiziert, ihre Verschiebung wird mit AC-Starkverschiebung bezeichnet. Analog zum Stark-Effekt werden durch das elektrische Feld der Lichtwelle die Energieniveaus verschoben. Diese Verschiebung ist für die einzelnen Zustände in Abhängigkeit von der Lichtintensität verschieden stark. Für bestimmte Lichtintensitäten liegen dann die Energieniveaus des Anfangszustandes und eines angeregten Zustandes um ein Vielfaches der Photonenergie auseinander, so daß es zu einer resonanten Erhöhung der Ionisationsrate kommt [FMB86].

In Störungstheorie 1. Ordnung ergibt sich eine konstante Verschiebung aller Zustände um den Betrag des ponderomotiven Potentials:

$$\Delta E^{(1)} = \frac{e^2}{4m_e\omega^2} E_0^2 . \quad (2.19)$$

Da der ponderomotive Term für alle Zustände gleich ist, kann er nicht allein für die Verschiebung angeregter Zustände verantwortlich sein. Eine Änderung durch den Einfluß des Lichtfeldes muß also durch den Term $p \cdot A$ in Gleichung 2.4 hervorgerufen werden, der den Grundzustand g und Rydbergzustände n um einen unterschiedlichen Betrag verschiebt. In Störungstheorie 2. Ordnung werden 2 Fälle unterschieden:

1) Der Grundzustand g

Wenn kein angeregter Zustand innerhalb der Photonenenergie liegt und $E_{gn} \gg h\nu$ für alle Zustände n gilt, ergibt sich eine Verschiebung von:

$$\Delta E_g^{(2)} = -\frac{e^2}{4m_e\omega^2} E_0^2 - \frac{1}{2} \alpha E_0^2 . \quad (2.20)$$

Damit wird der ponderomotive Term in Störungstheorie 1. Ordnung wieder aufgehoben. Der Grundzustand bleibt energetisch konstant oder verliert sogar durch den 2. Term an Energie. Dieser entspricht dem DC-Stark-Effekt und α der Polarisierbarkeit des Grundzustandes.

2) Hoch angeregte Zustände (Rydbergzustände)

Für sehr hoch angeregte Zustände gilt oft, daß der Abstand zwischen 2 Niveaus sehr viel kleiner ist als eine Photonenenergie $E_{mn} \ll h\nu$. Für die Verschiebung dieser Zustände gilt:

$$\Delta E_n^{(2)} = 0 \quad (2.21)$$

Der ponderomotive Term bleibt somit für Rydbergzustände erhalten und die Zustände verändern sich linear mit der Intensität.

Sind die Bedingungen $E_{gn} \gg h\nu$ oder $E_{mn} \ll h\nu$ nicht erfüllt, insbesondere aufgrund eines resonanten Zwischenzustandes, dann verliert die skizzierte Berechnung der Niveaushiftung ihre Gültigkeit.

Um ein Atom oder Molekül zu photoionisieren, muß die ponderomotorische Energie des freien Elektrons zusätzlich aus dem Lichtfeld absorbiert werden (s.o.). Daher verschiebt sich die Ionisationsschwelle nach Gleichung 2.6 linear mit der Intensität um den Betrag der ponderomotorischen Energie U_P wie folgt:

$$E_{Elektron} = Nh\nu - IP - U_P \quad (2.22)$$

Bei Licht mit einer Lichtintensität von $I=10^{13}$ W/cm², einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm kommt es zu einer Verschiebung der Ionisationsschwelle um 0,6 eV. Dieser Wert entspricht U_P und beschreibt die mittlere kinetische Energie der Elektronen nach der Ionisation im Lichtfeld, die vom Elektron zusätzlich absorbiert werden muß. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Ionisationsschwelle und damit verbunden zu einer kleineren kinetischen Überschussenergie.

Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Verschiebung verschiedener Rydbergzustände und des Ionisationspotentials mit zunehmender Intensität im Xenonatom [SLH98]. Anhand der f-Serie (bzw. g-Serie) in Xenon wird gezeigt (siehe auch [Moo49]), wie sich die Zustände mit der Intensität verhalten. Die achtfache Photonenenergie ist ohne ponderomotive Verschiebung größer als das Ionisationspotential. Mit zunehmender Intensität im Laserpuls verschiebt sich das Ionisationspotential nach oben und die 8-Photonenenergie liegt unter dem Ionisationspotential. Bei einem weiteren Anstieg der

Intensität kreuzt die 8-Photonenenergie einen f-Zustand und kann so eine resonant erhöhte Anregung vom Grundzustand in diesen f-Zustand hervorrufen. Dieser angeregte Zustand kann nun mit einem weiteren Photon ionisiert werden. Bei Erhöhung der Lichtintensität werden weitere Zustände erreicht und können ionisiert werden. Wenn die Intensität weiter erhöht wird, kann U_P so groß werden, daß auch die neunfache Photonenenergie unter das Ionisationspotential fällt. Ein neuer „Kanal“ öffnet sich und weitere Zustände können resonant ionisiert werden [SLH98].

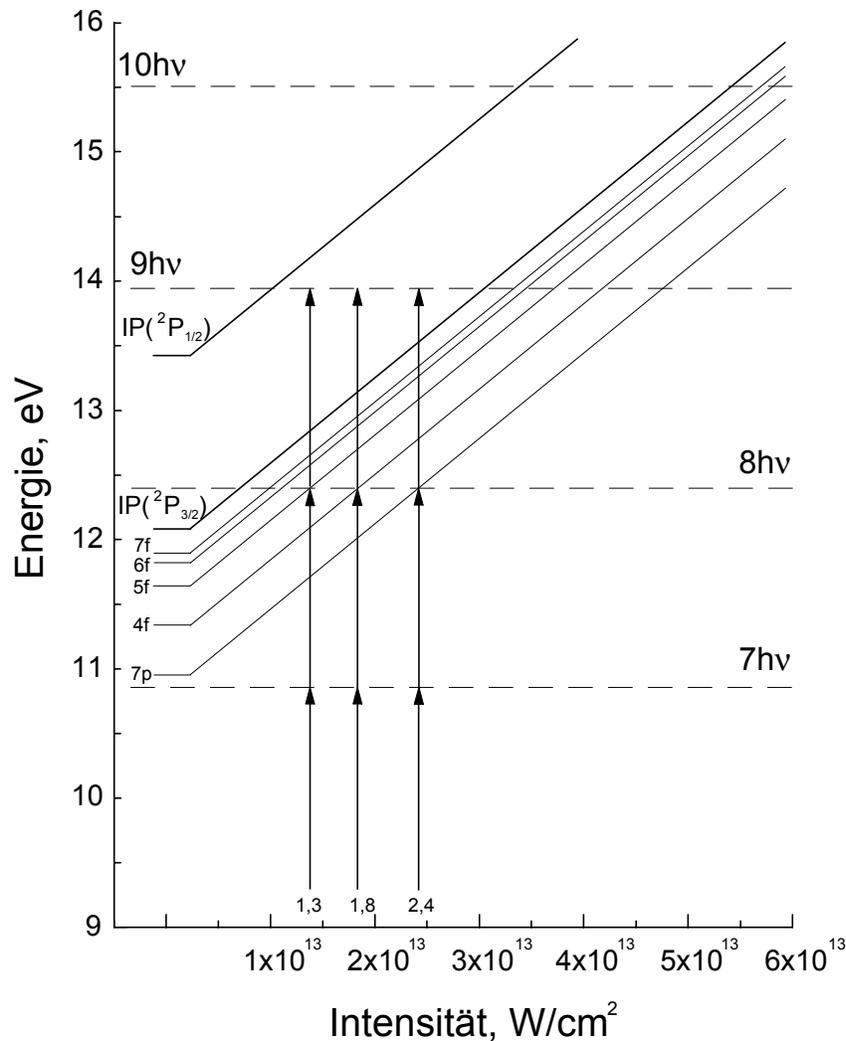


Abbildung 2.7: Modellhafte Darstellung der Energieverschiebung der Ionisationsschwelle und gebundener Zustände im Xenonatom nach Helm et al. [SLH98]. Die kinetische Energie der Photoelektronen ist damit intensitätsabhängig. Durch die AC-Starkverschiebung auftretende Resonanzen können die Ionisationsrate stark erhöhen.

2.2.2.2 Elektrische Feldionisation $\gamma < 1$

Bei der Wechselwirkung von Atomen mit hohem Ionisationspotential mit einem Lichtfeld großer Wellenlänge muß eine große Anzahl von Photonen zur Ionisation absorbiert werden. Das Korrespondenzprinzip zwischen Quantenmechanik und klassischer Elektrodynamik legt für diesen Fall die Anwendbarkeit des klassischen bzw. semi-klassischen Modells der elektrischen Feldionisation nahe. Ionisation findet über eine im elektrischen Feld der Lichtwelle abgesenkte Potentialbarriere statt bzw. durch quantenmechanisches Tunneln durch den klassisch verbotenen räumlichen Bereich. Die Theorie der Tunnelionisation behandelt das Lichtfeld als langsam veränderliches elektrisches Feld, d.h. als ein quasi statisches elektrisches Feld im Vergleich zu den inneren Frequenzen des Atoms [FB91]. Das prinzipielle Konzept der elektrischen Feldionisation zeigt Abbildung 2.8, in der ein Schnitt durch ein atomares Potential gezeigt ist. Man kann das effektive Potential V_{eff} darstellen als das Atompotential, dem ein äußeres statisches elektrisches Feld des Laserpulses längs der z-Achse überlagert ist. Die gestrichelt dargestellte Kurve zeigt das ungestörte atomare Potential, d.h. einen Zeitpunkt, an dem das langsam oszillierende elektrische Feld Null ist, und die durchgezogenen Kurven zeigen das kombinierte Atom-Feld-Potential mit einem Sattelpunkt.

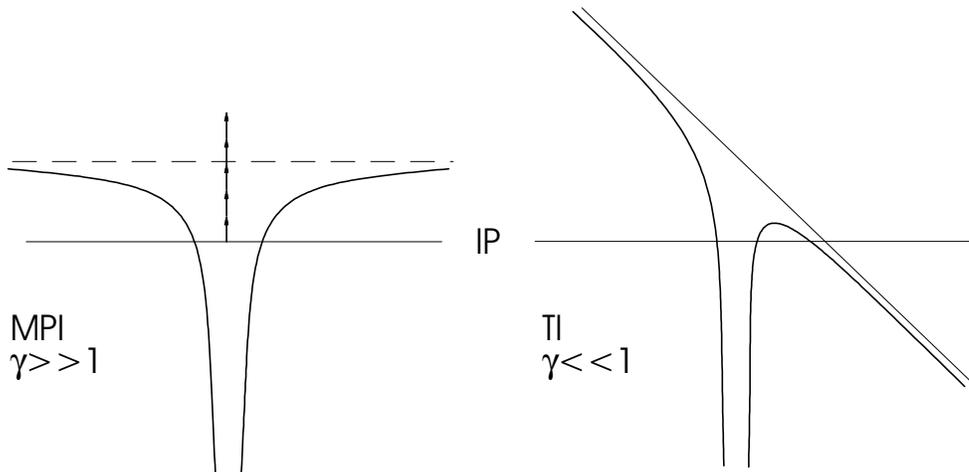


Abbildung 2.8: *Prinzipielles Konzept der elektrischen Feldionisation. Man kann das effektive Potential V_{eff} eines Atoms darstellen als das Atompotential V_{Atom} und das Potential V_{Laser} des Laserfeldes. Dieses hat einen Sattelpunkt, der die Ionisation über die Barriere oder die Tunnelionisation erlaubt.*

Ein Elektron in einem Energiezustand unterhalb der Potentialbarriere ist klassisch zwar

noch gebunden, kann aber mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch den klassisch verbotenen Bereich tunneln. Ein Elektron mit ungestörter Bindungsenergie $E = IP$ erreicht die Spitze der Potentialbarriere bei einem kritischen elektrischen Feld E_{krit} [ASM89]:

$$E_{krit} = \frac{4\pi\epsilon_0 IP^2}{4Ze^3} \quad Z : \text{Ladungszustand des entstehenden Ions.} \quad (2.23)$$

Das Elektron ist nun nicht mehr gebunden und wird ionisiert, man spricht in diesem Fall von Ionisation über der Barriere [AMS91] (barrier suppression ionisation = BSI). Nach dem Tunneln durch die Potentialbarriere, die durch das äußere elektrische Feld zusammen mit dem atomaren Potential gebildet wird, können die Photoelektronen als freie Elektronen in der Lichtwelle betrachtet werden. Diese Elektronen beginnen nach dem Durchtritt durch die Potentialbarriere eine Bewegung mit der Anfangsgeschwindigkeit null, die allein durch die Lichtwelle beeinflusst wird [CBB89], es sei denn, sie treffen erneut auf den Ionenrumpf und werden gestreut (s.u.).

Die Tunnelionisationsrate kann mit Hilfe der ADK-Formel² [ADK86] für ein Atom in einem elektrischen Wechselfeld mit der Amplitude E näherungsweise bestimmt werden:

$$w \sim \exp\left(-\frac{2}{3}\left(\frac{2IP}{m}\right)^{3/2}\frac{m^2}{\hbar e E}\right). \quad (2.24)$$

Die Exponentialfunktion stellt die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen durch die Barriere dar und wird auch als Tunnelintegral bezeichnet. Die Tunnelformel beschreibt die Ionisation von neutralen Atomen, aber auch von einfach und mehrfach geladenen Ionen. Die Vorfaktoren erlauben eine quantitative Aussage über den Ionisationsprozeß.

2.2.2.3 Mehrfache Ionisation (Nichtsequentielle Ionisation)

Die Erzeugung von mehrfach geladenen Ionen nach der Anregung neutraler Atome durch intensive Lichtstrahlung ist bis heute noch nicht verstanden und Gegenstand intensiver Forschung. In verschiedenen Messungen [WSD94][LTC98] zeigte sich, daß die Erzeugung von mehrfach geladenen Ionen in starken Laserfeldern in einem bestimmten Intensitätsbereich nicht als sequentieller Prozeß durch quasistatische Feldionisation beschrieben werden kann. Das bedeutet, daß die Doppelionisation nicht in zwei unabhängigen Schritten erfolgt.

²benannt nach M. V. Ammosov, N. B. Delone und V. P. Krainov

Als Beispiel ist die Messung von Walker et al. [WSD94] in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Abbildung zeigt in Abhängigkeit von der Lichtintensität die gemessene (integrale) Ionenausbeute von He^+ und He^{2+} für linear polarisiertes Licht bei einer Wellenlänge von 780 nm und einer Pulsdauer des Lichtes von 100 fs.

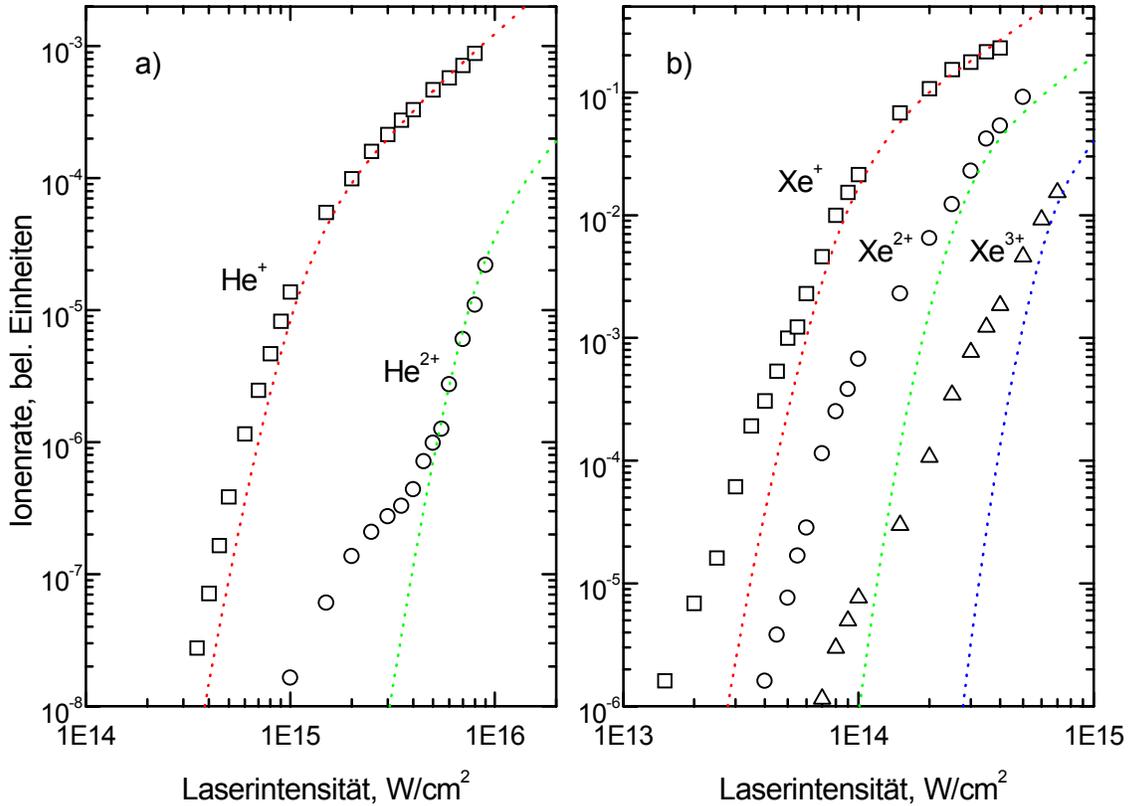
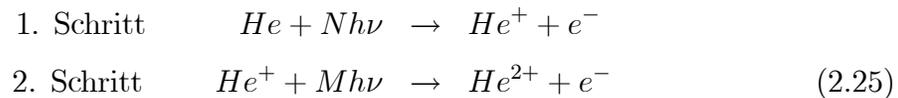


Abbildung 2.9: Doppeltlogarithmische Auftragung der Ionisationsraten als Funktion der Laserintensität. a) Messungen an Helium von Walker et al. [WSD94]; b) Messungen an Xenon von Larochelle et al. [LTC98]. Eingetragen sind die theoretisch zu erwartenden Steigungen eines sequentiellen (gestrichelt) Ionisationsprozesses nach [EDM00].

Die Ionenausbeute von He^+ steigt zunächst für kleine Intensitäten mit wachsender Lichtintensität I sehr stark an. Bei hohen Intensitäten hingegen zeigt die Ionenausbeute nur einen sehr kleinen Anstieg. Das Abknicken der Kurve liegt bei einer Intensität von $9 \cdot 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$. Diese Intensität wird als Sättigungsintensität bezeichnet. Oberhalb der Sättigungsintensität ist die Ionenausbeute proportional zu $I^{3/2}$. Der Grund für dieses Verhalten ist das Vorhandensein einer räumlichen Intensitätsverteilung im Laserfokus. Oberhalb der Sättigungsintensität sind alle Atome innerhalb eines bestimmten

Volumens (Sättigungsgebiet) im Laserfokus ionisiert. Die Ionen, die innerhalb des Sättigungsgebietes gebildet werden, liefern den Hauptbeitrag der nachgewiesenen Ionen. Wird die Intensität weiter erhöht, so wächst nur das Volumen des Sättigungsgebietes. Die Vergrößerung des Volumens ist dabei $\sim I^{3/2}$. Es handelt sich also bei dieser Steigung nur um ein experimentelles Artefakt.

Die He^{2+} Ionenausbeute zeigt für geringe Intensitäten ein ähnliches Verhalten wie die Ionenausbeute von He^+ . Die Ionenausbeute von He^+ und He^{2+} verlaufen über einen weiten Bereich nahezu parallel. Jedoch zeigt sich im Bereich der Sättigungsintensität von He^+ ein Knick in der Ionenausbeute von He^{2+} . Die Sättigung der He^{2+} -Ausbeute ist in dieser Abbildung nicht sichtbar. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 2.9 zeigt die berechnete Ionenausbeute von He^+ unter der Annahme von sequentieller quasistatischer Feldionisation, d.h. die Doppelionisation von Helium findet sequentiell in zwei unabhängigen Schritten statt:



Die Ionisationsraten im ersten und zweiten Schritt wurden dabei mit Hilfe der ADK-Formel berechnet. Die Messung zeigt eine starke Abweichung der experimentellen Daten von den theoretischen Werten für He^{2+} im Bereich geringer Intensität. Die mit der ADK-Formel berechneten Raten zeigen nur für Lichtintensitäten oberhalb der Sättigungsintensität für die Bildung von He^{2+} eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei der Bildung von He^{2+} im Bereich unterhalb des Knicks ein nichtsequentieller Prozeß dominiert. Oberhalb der He^+ -Sättigungsintensität befinden sich im zentralen Bereich des Laserfokus nur noch He^+ und He^{2+} -Ionen, so daß eine direkte Doppelionisation von neutralen Heliumatomen nicht mehr möglich ist und die Ionenausbeute für He^{2+} abknickt. Daraus läßt sich schließen, daß der Erzeugung von He^{2+} -Ionen für Lichtintensitäten, die kleiner als die Sättigungsintensität von He^+ sind, kein sequentieller Mechanismus zugrunde liegt. Daher wird dieser Bereich in der Literatur als Bereich der nichtsequentiellen Ionisation bezeichnet. Ein nichtsequentieller Ionisationsmechanismus wurde auch für eine Reihe anderer Atome beobachtet.

Um diesen nichtsequentiellen Mechanismus zu verstehen, wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen [FBC92][Cor93][LTC98]. Allgemein akzeptiert ist die Anschauung einer

durch Rückstreuung (backscattering) verursachten Doppelionisation [Cor93]. Unter bestimmten Voraussetzungen kann ein freigesetztes Elektron im elektrischen Lichtfeld zum Ion zurückkehren und dann durch Stoßionisation ein weiteres Elektron oder weitere Elektronen freisetzen. Die Bedingungen für die Rückkehr des Elektrons und die kinetische Energie zum Zeitpunkt der Rückkehr hängen von der Phase der Lichtwelle zum Startzeitpunkt und der Amplitude des elektrischen Feldes ab. In den Elektronenspektren macht sich die Rückstreuung durch resonanzartige Strukturen, die sogenannte Plateaubildung, bei ca. $10 U_P$ [PNX94] bemerkbar.

2.2.3 Statistisches Ionisationsmodell

In den vorangegangenen Abschnitten wurden direkte Photoionisationsprozesse beschrieben, nun kann aber gerade in Molekülen mit einer großen Zahl von Freiheitsgraden auch die Situation auftreten, daß das im direkten Wechselwirkungsprozeß angeregte Elektron die Energie an innere Freiheitsgrade überträgt.

Zum statistischen Ionisationsverhalten von C_{60} unter ns-Laserpulsen gibt es eine Vielzahl von Arbeiten. Die Modellvorstellungen zu der für C_{60} charakteristischen verzögerten Ionisation oder thermionischen Elektronenemission auf der μs -Zeitskala gehen von einer effizienten Elektronen-Phononen-Kopplung (im ps-Bereich) der elektronischen Anregungsenergie in die Schwingungsfreiheitsgrade aus. Demnach heizt sich das Molekül nach der Absorption vieler Photonen $h\nu < IP$ und schneller Relaxationen innerhalb einiger ns rapide auf. Diese Erhöhung der inneren Energie führt dann zur verzögerten Elektronenemission auf einer viel längeren Zeitskala im μs -Bereich (vgl. Abbildung 2.11).

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen weisen im Gegensatz zu dieser Vorstellung darauf hin, daß bereits die Anregung des elektronischen Systems hoch genug ist, so daß eine statistische Elektronenemission auch auf einer Zeitskala, die sehr kurz gegen die Elektronen-Phononen-Kopplungszeit ist, möglich ist [CHH00].

Um die statistische Elektronenemission des schwingungsangeregten C_{60} -Clusters zu beschreiben, wird in dem folgenden Unterkapitel 2.2.3.1, in Anlehnung an die Festkörperphysik, auf ein verallgemeinertes Modell der Glühemission eingegangen [CUH92][WL91]. Zur Beschreibung der statistischen Elektronenemission aus dem elektronischen System des C_{60} wird im darauffolgenden Kapitel 2.2.3.2 die Weiskopf-Gleichung (2.34) herangezogen. Diese kann generell zur Beschreibung der Teilchenemission aus einem System im statistischen Gleichgewicht angewandt werden.

2.2.3.1 Thermionische Elektronenemission

Das Modell der Glühemission wurde ursprünglich zur Beschreibung der thermisch induzierten Emission von Elektronen aus metallischen Festkörpern entwickelt [Dus30]. Mit der Richardson-Dushman-Gleichung kann die Stromdichte J der emittierten Elektronen beschrieben werden [Dus30]:

$$J(T) = AT^2 e^{-W/k_B T} . \quad (2.26)$$

Die Stromdichte J ist die Anzahl der Elektronen, die pro Flächeneinheit und pro Sekunde emittiert werden. Überträgt man die Richardson-Dushman-Gleichung auf die Emission von Elektronen aus einem Cluster, so entspricht die Temperatur T der inneren Temperatur (Energie) des Clusters, die Austrittsarbeit W des Festkörpers ersetzt man durch das Ionisationspotential IP . Die Richardson-Konstante A ist eine universelle Konstante, die sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$A = \frac{m_e k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} . \quad (2.27)$$

Nach Multiplikation mit der Oberfläche S des Clusters ergibt sich folgende Abhängigkeit der Ionisationsrate k_{ion} ($= \tau^{-1}$, s^{-1}) von der Temperatur T :

$$k_{ion}(T) = AST^2 e^{-IP/k_B T} . \quad (2.28)$$

Klots verallgemeinerte das Modell der Glühemission für kleine isolierte Aggregate, wobei er von einem modifizierten „Harte-Kugel-Modell“ ausging. Es wird ein sogenanntes isokinetisches Wärmebad mit der Temperatur T_b eingeführt, in dem sich die zerfallenden bzw. ionisiert werdenden Teilchen befinden [Klo91]. Somit ergibt sich für die Ratenkonstante $k_{ion}(T_b)$ folgende Abhängigkeit von der isokinetischen Temperatur T_b :

$$k_{ion}(T_b) = \frac{2k_B T_b}{2\pi \hbar} \frac{Q_{vib}}{Q_{vib}^0} e^{-IP/k_B T} \left(1 + 2\sqrt{Q_{surf}\pi/4 + Q_{surf}} \right) \text{ mit} \quad (2.29)$$

$$Q_{surf} = \frac{2m_e b^2 \cdot k_B T_b}{\hbar^2} . \quad (2.30)$$

Q_{vib} und Q_{vib}^0 bezeichnen die Vibrationszustandssummen vor bzw. nach der Elektronenemission. Unter der Annahme, daß sich diese nicht wesentlich unterscheiden, wird das Verhältnis Q_{vib}/Q_{vib}^0 gleich eins gesetzt. Im folgenden soll C_{60} als Beispiel betrachtet werden. Der klassische Stoßparameter b der „harten Kugel“ wird mit dem mittleren Radius der Elektronenwolke des C_{60} gleichgesetzt ($b = 7,1 \text{ \AA}$, [DDE96]). Für sehr große Teilchen dominiert der Term Q_{surf} in Gleichung 2.29, wodurch die Ionisationsrate aus der Gleichung von Klots wieder in die Ionisationsrate übergeht, die man unter Anwendung der Richardson-Dushman-Gleichung (d.h. Gl. 2.28) erhält. Der Zusammenhang zwischen der isokinetischen Temperatur T_b und der tatsächlichen Temperatur T des Clusters ist durch folgende Abhängigkeit gegeben [Klo91]:

$$T = T_b \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta E_a}{CT_b} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{\Delta E_a}{CT_b} \right)^2 + \dots \right] . \quad (2.31)$$

Die Wärmekapazität $C(T) = \partial E / \partial T$ wird in Einheiten von k_B minus einen Freiheitsgrad für den Übergangszustand angegeben, für die betrachteten hohen Temperaturen wird sie temperaturunabhängig und das Dulong-Petit-Gesetz kann angewandt werden, d.h. $C = 3N - 5$ [Klo91]. Für die Aktivierungsenergie ΔE_a wird hier das Ionisationspotential IP eingesetzt. Die gemessenen Zeitkonstanten bzw. die Ionisationsraten der verzögerten Ionisation von C_{60} entsprechen also jeweils einer bestimmten Temperatur T . Diese Temperatur beschreibt die innere Energie $E(T)$ des Clusters.

Unter der Annahme eines thermischen Gleichgewichts kann die innere Energie eines Clusters aus der Boltzmannverteilung der Vibrationszustände berechnet werden. Eine einfache Abschätzung erhält man durch Mittelwertbildung $h\bar{\nu}$ der z.B. von Jin et al. berechneten Schwingungsfrequenzen des C_{60} [JCV92] (siehe auch [SN88][FLS93]):

$$E(T) = 174 \cdot h\bar{\nu} \cdot (e^{-h\bar{\nu}/k_B T} - 1) . \quad (2.32)$$

Gasphasen- und Laserdesorptionsexperimente zur Untersuchung der verzögerten Ionisation von C_{60} mit ns-Excimerlaserpulsen ergaben ein mehrfach exponentielles Zerfallsverhalten und innere Energien bis zu 50 eV [Fur94][CUH92][WL92].

Unter der Annahme einer breiten Verteilung der inneren Energie (und ein Kontinuum an Zerfallskonstanten) geben Hansen und Echt [HE96] für die verzögerte Ionisation ein Potenzgesetz in Arrheniusform an:

$$I(t) = I_0 \cdot t^{-p} , p = IP/E_A . \quad (2.33)$$

Dieses Potenzgesetz ist energieunabhängig und wird nur durch das Verhältnis von Ionisationspotential IP und C_2 -Bindungsenergie E_A bestimmt.

2.2.3.2 Elektronenemission aus dem elektronischen Subsystem

Das 1937 von V. Weisskopf [Wei37] entwickelte statistische Modell zur Beschreibung der Neutronenemission aus „Compound-Kernen“ läßt sich für die Beschreibung der Emission jeder Sorte von Teilchen im statistischen Gleichgewicht anwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wird es zur Beschreibung der Elektronenemission aus dem angeregten elektronischen System des C_{60} herangezogen.

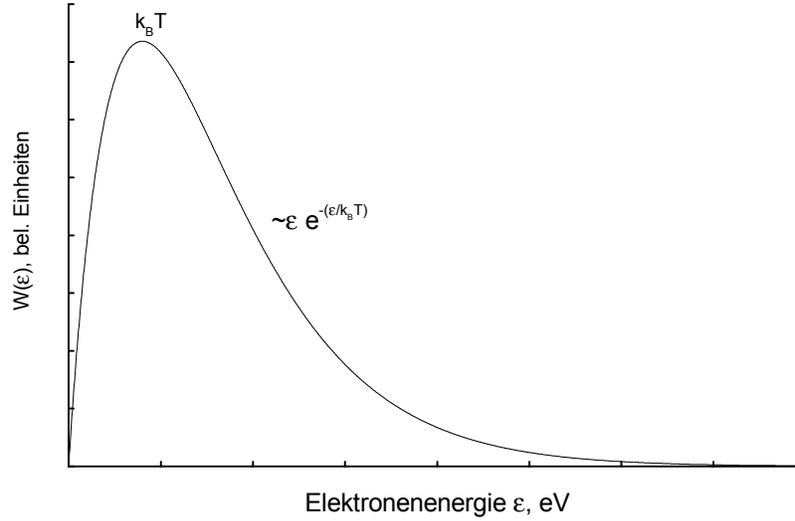


Abbildung 2.10: *Energiespektrum der aus einem statistischen Gleichgewicht emittierten Teilchen nach der Weisskopf-Gleichung. Für ungeladene Teilchen hat das Spektrum die Form einer Maxwellverteilung.*

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen mit gegebener kinetischer Energie das Molekülpotential verlassen kann, läßt sich nicht unmittelbar berechnen. Man ersetzt sie durch die inverse Größe, den Einfangwirkungsquerschnitt $\sigma(\epsilon)$. Für die Emission von Teilchen aus einem System im statistischen Gleichgewicht [Wei37] erhält man mit diesem Modell letztendlich:

$$W(\epsilon) = \text{const} \cdot \sigma(\epsilon) \epsilon e^{-\epsilon/T} . \quad (2.34)$$

Gleichung 2.34 hat die Form einer Maxwellverteilung und ist als Weisskopf-Formel bekannt. Für ungeladene Teilchen erhält man die in Abbildung 2.10 dargestellte Verteilung. Da der Mechanismus ganz ähnlich dem Austreten eines Moleküls aus der Oberfläche einer erhitzten Flüssigkeit ist, nennt man diese Art von Spektrum auch Verdampfungsspektrum. Für den in dieser Arbeit betrachteten Fall der Elektronenemission wird sich die Verteilung ändern, da $\sigma(\epsilon)$ wegen der Coulombbarriere stark energieabhängig ist. Weber et al. [WHR98] geben folgenden Wirkungsquerschnitt für den Einfang von Elektronen in ein C_{60}^+ -Coulombpotential $V(r_0) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_0 \simeq -3,0$ eV an:

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_0 \left[1 - \frac{V(r_0)}{\epsilon} \right] \quad (2.35)$$

und erhalten mit $\sigma_0 = \pi r_0^2$ und einem Radius $r_0 = 9a_0$ (was zwischen dem Käfigradius von $6,7a_0$ und dem effektiven elektronischen Radius liegt) folgende Gleichung zur Beschreibung der statistischen Elektronenemission:

$$W(\epsilon) \sim [V(r_0) + \epsilon] \cdot e^{-\epsilon/T} . \quad (2.36)$$

Unter der Annahme einer Fermiverteilung mit Bandlücke für die Zustandsdichte geben Weber et al. [WHR98] folgende kalorische Kurve für eine Abschätzung der Anregungsenergie E aus den äquivalenten Temperaturen T an (mit $a = 29,7 \text{ eV}^{-1}$ und einer HOMO-LUMO Bandlücke $\Delta=1,7 \text{ eV}$) [WHR98]:

$$E \text{ [eV]} = \frac{a\Delta (T + \Delta)}{e^{(\Delta/T)} - 1} . \quad (2.37)$$

2.3 Fragmentation

Für das Verständnis des Fragmentationsprozesses und zur Interpretation der Ergebnisse haben verschiedene statistische Theorien Einzug in die Cluster- bzw. Molekülphysik gehalten. Hier hat C_{60} sich aufgrund seiner hohen Symmetrie und Stabilität als ideale Modellsubstanz zum Studium von Fragmentationsmechanismen erwiesen. Es lassen sich prinzipiell zwei Fragmentationsmechanismen beobachten, ein „direkter“ Zerfall und ein metastabiler, verzögerter Zerfall auf einer wesentlich längeren Zeitskala, nach ca. 10 bis 100 μs . Im folgenden wird daher eine kurze Übersicht zu den in dieser Arbeit benutzten statistischen Theorien zur Beschreibung der Zerfallsdynamik in Abhängigkeit von der inneren Energie gegeben, gefolgt von den typischen Fragmentationseigenschaften des C_{60} .

2.3.1 Clusterzerfälle und statistische Theorien

Ein Cluster oder Molekül kann prinzipiell dann zerfallen, wenn seine innere Energie E^* (Vibrations- und Rotationsenergie) größer als die Bindungsenergie D eines seiner Konstituenten ist. Von Ramsberger, Rice und Kassel wurde schon in den 20er Jahren ein Modell entwickelt, das unimolekulare Zerfallsprozesse in einem statistischen Rahmen beschreibt und als RRK-Theorie bekannt wurde [Kas28][RR27][RR28]. Diese frühe RRK-Theorie wurde später von Marcus erweitert [Mar52] und ist als RRKM-Theorie bekannt. Sie wurde ursprünglich für große, organische Moleküle entwickelt und behandelt die $s = 3n - 6$ Freiheitsgrade eines n -Teilchen-Systems als einen Satz von n

harmonischen Oszillatoren, die alle mit der gleichen Frequenz ν schwingen. Es wird angenommen, daß die interne Energie durch eine Kopplung der Oszillatoren untereinander statistisch auf die s Freiheitsgrade verteilt ist. Eine Fragmentation findet statt, wenn sich in einem dieser Freiheitsgrade mindestens die Dissoziationsenergie D befindet. Die Bestimmung der Fragmentationsrate k reduziert sich damit auf das Problem, auszurechnen, mit welcher Häufigkeit (pro Zeiteinheit) ein solcher Zustand auftritt.

Für die Zerfallsrate kann man dann schreiben:

$$k = \begin{cases} 0 & \text{wenn } E^* - D < 0 \\ k_a(E^*, D) & \text{wenn } E^* - D \geq 0 \end{cases} . \quad (2.38)$$

Im Rahmen der statistischen Theorie ist k_a für ein gegebenes System allein eine Funktion der Anregungsenergie E^* und unabhängig von der Art und Weise, wie das System präpariert wurde. Formal wird der Zerfallsprozeß mit Hilfe eines Übergangszustands „Transition State“ beschrieben. Das Reaktionsschema für einen einfachen Ionisations- und Zerfallsprozeß des Clusters M_n lautet:



Nach dem hier behandelten Fall einer Photonenabsorption $N \cdot h\nu = I_P + E^*$ erhält man ein angeregtes Clusterion mit einer Anregungsenergie E^* , die sich statistisch ($t < 10^{-9}s$) über die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade des Systems verteilt. Durch die statistische Energieumverteilung und Kopplung der Freiheitsgrade kann in einem Freiheitsgrad so viel Energie konzentriert werden, daß ein Zerfall möglich wird. Für den Übergangszustand gilt: $0 < E^t < E^* - D$. Die Berechnung der Zerfallskonstanten k_a kann auf die Ermittlung der Zustandsdichten $N(E^*)$ des angeregten Moleküls und $N(E_{v,r}^t)$ des Übergangszustandes mit der in der Reaktionskoordinate enthaltenen Überschußenergie $E_{v,r}^t$ reduziert werden. Mit Hilfe von Gleichgewichtsbetrachtungen zwischen dem Übergangszustand und seinen Zerfallsprodukten (Quasi-Equilibrium-Theorie) und einiger Überlegungen zu Zustandsdichten in eindimensionalen quantenmechanischen Systemen erhält man für die Zerfallsrate [Kas28][RR27]:

$$k_a(E^*) = \frac{1}{hN(E^*)} \int_0^{E^t} N(E_{v,r}) dE . \quad (2.39)$$

Die Integration läuft über alle Zustände mit einer in einem Freiheitsgrad lokalisierten Überschußenergie $0 < E^t < E^* - D$. Für ein System von n gleichen Konstituenten

kann man schließlich die klassische RRK-Formel für die Zerfallskonstante k_a erhalten:

$$k(E, D) = \alpha_{\text{deg}} \bar{\nu} \left(1 - \frac{D}{E}\right)^{s-1}, \quad (2.40)$$

wobei $\bar{\nu}$ das geometrische Mittel möglicher Schwingungsfrequenzen ist und α_{deg} die Reaktionswegentartung beschreibt ($\alpha=30$ für Dimerabspaltung von C_{60}).

Unter der Voraussetzung, daß ein Cluster einer Reihe sukzessiver Verdampfungen, einem sogenannten „evaporative ensemble“, entstammt, kann die Fragmentation in Abhängigkeit von seiner Größe, Wärmekapazität, Bindungsenergie und Temperatur mit dem Modell von Klots [Klo91] beschrieben werden. Klots geht in diesem Modell davon aus, daß der Cluster nach seiner Erzeugung einen großen Anteil seiner inneren Energie durch Fragmentation abgibt. Nach einer gewissen Zeit (μs -Bereich) hat sich dadurch das Verhältnis aus Bindungsenergie und mittlerer Temperatur des Clusters angeglichen. Klots kann mit seinem „evaporative ensemble model“ eine Evaporationsrate in Arrheniusform angeben, die dem Reziproken der Zeitspanne seit dem Beginn der Evaporation entspricht:

$$k(T_B) = A \exp \left[\frac{-E_a}{k_B T_B} \right]. \quad (2.41)$$

Hier bezeichnet E_a die Aktivierungsenergie, d.h. die zur Abspaltung einer Fragmenteneinheit notwendige Energie D . Der Vorfaktor A kann durch den sogenannten Gspannfaktor γ [Gsp82][Klo87] ausgedrückt werden, der das Verhältnis von Bindungsenergie und Temperatur des Clusters wiedergibt:

$$\gamma = \ln \frac{A}{k(T_B)} = \frac{E_a}{k_B T_B}. \quad (2.42)$$

Den Zusammenhang zur tatsächlichen Temperatur T und der inneren Energie des Clusters E erhält man wie in Kap. 2.2.3.1 aus den Gleichungen 2.31 und 2.32.

In [FLS93] werden die beiden vorgestellten statistischen Modelle zur Auswertung der verzögerten Fragmentation von C_{60} herangezogen und miteinander verglichen.

2.3.2 Fragmentation und Fragmentationsmechanismen von Fullerenen

2.3.2.1 Struktur und Verteilung der Fragmente

In den folgenden Kapiteln sind die für die Fragmentation von Fullerenen charakteristischen Merkmale dargestellt. Die ersten Spektren zur laserinduzierten Fragmentation

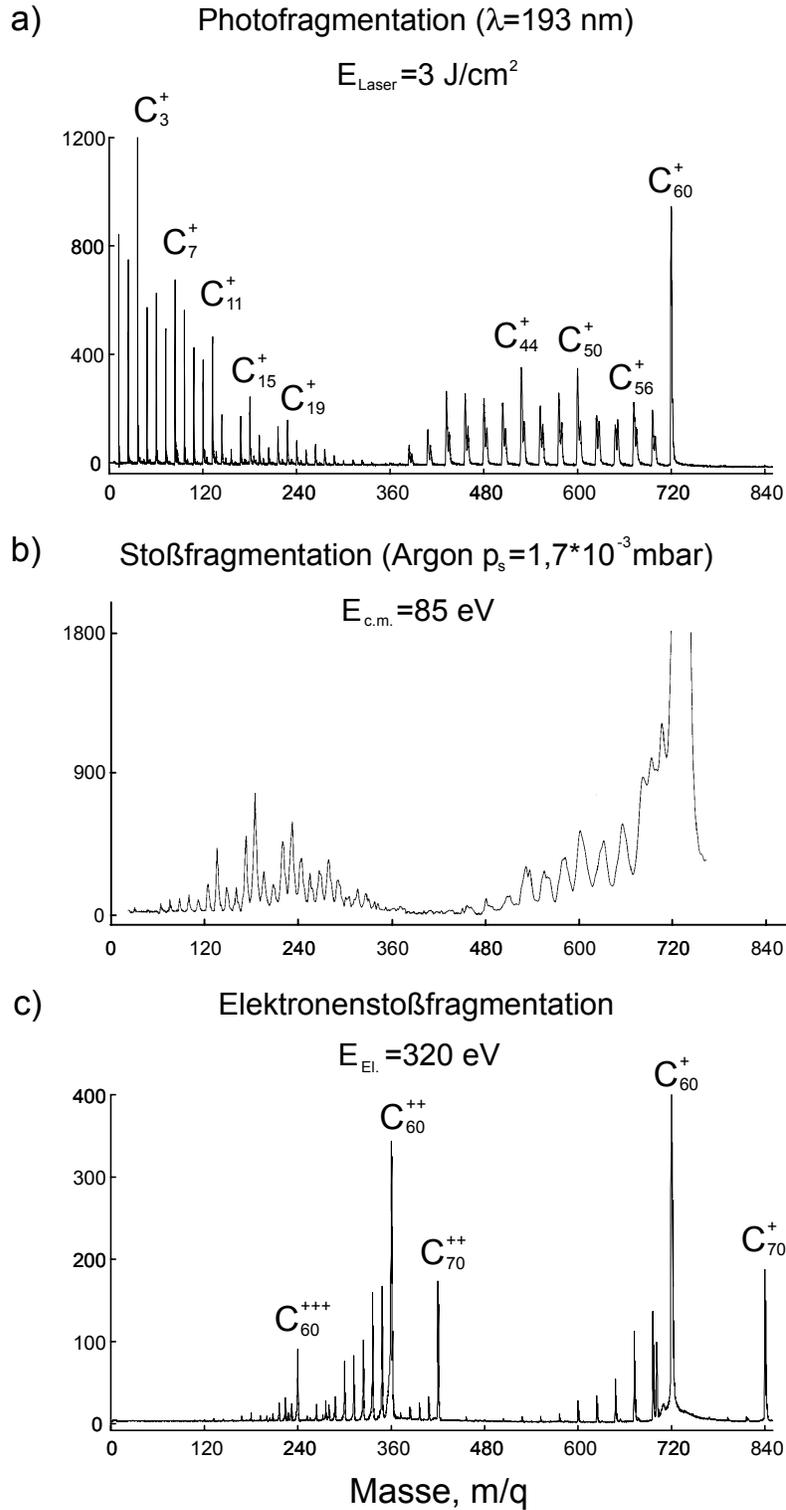


Abbildung 2.11: Fragmentationsspektren von C_{60} : a) Photofragmentation und -ionisation von C_{60} mit ns Excimerlaserpulsen; b) Stoßfragmentation von C_{60}^+ mit Argon bei thermischen Geschwindigkeiten[Ehl94]; c) Elektronenstoßfragmentation und -ionisation von C_{60} [Spr96].

von Fullerenen wurden von Smalley et al. [OHC88] (Experimente mit seiner Laserverdampfungsquelle) veröffentlicht. Die wesentlichen Merkmale dieser Spektren finden sich auch in Abbildung 2.11; sie sind charakteristisch für die Fragmentation von Fullerenen und zeigen sich auch bei anderen Anregungsmechanismen. Stets zeigt sich eine bimodale Verteilung der Fragmentationen mit ausgeprägtem Minimum um Cluster mit $n = 30$ Kohlenstoffatomen. Die großen Fragmente C_n mit $32 \leq n \leq 58$ treten immer nur mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen auf, während die kleinen Fragmente C_n mit $1 \leq n < 30$ durchgehend nachgewiesen werden können. Über den gesamten Massenbereich findet man hervortretende Ionenintensitäten bei bestimmten magischen Zahlen $n = 44, 50, 56$ und $n = 11, 15, 19$.

Abbildung 2.11 zeigt charakteristische Massenspektren der Fragmentation von C_{60} bei verschiedenen Anregungsmechanismen. Im Falle der Photofragmentation (Abbildung 2.11a)) mit ns Excimer Laserpulsen (der Wellenlänge 193 nm und einer rel. hohen Energiedichte von 3 J/cm^2) erkennt man ein starkes Auftreten sehr kleiner ionischer Fragmente bis zu C_1^+ . Die lange Pulsdauer des Anregungslasers von 15 ns macht hier eine Ionisation neutraler Fragmente wahrscheinlich. Abbildung 2.11b) zeigt ein Spektrum der Stoßfragmentation von C_{60}^+ mit Argon mit einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung bei Zimmertemperatur [Ehl94]. Hier zeigt sich, daß die Wahrscheinlichkeit, daß im Fragmentationsprozeß die Ladung auf die kleinen Fragmente C_n übergeht, aufgrund ihrer hohen Ionisationspotentiale geringer ist. Bei der Elektronenstoßanregung (Abbildung 2.11c)) können trotz einer relativ hohen Elektronenenergie kaum kleine Fragmente beobachtet werden [Spr96]. Hier liegt die Dauer der Anregung deutlich unter der Elektronen-Phononen-Kopplungszeit (die in der Größenordnung einer Pikosekunde [WHR98] erwartet wird) und die bimodale Verteilung wird von mehrfachgeladenen C_{60} - und Fragmentationen durchbrochen. Die Wechselwirkung erfolgt hier hauptsächlich mit dem π -Elektronensystem des C_{60} [VHS93][SHM98].

Zur Untersuchung des Photofragmentationsverhaltens der Fullerene sind bisher eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt worden. Das Photofragmentationsverhalten von C_{60} in der Gasphase deutet darauf hin, daß verschiedene Fragmentationsmechanismen beteiligt sind. Das Entstehen der großen Fullerenfragmente bei niedrigen Anregungsenergien wird durch einen binären Fragmentationsprozeß [DJG92] erklärt, während bei höheren Anregungsenergien ein schneller Multifragmentationsprozeß [HEF95][LBC94] vorgeschlagen wird, der für das Auftreten der kleinen Fragmente im Spektrum verantwortlich ist.

Bimodale Massenverteilung Die bimodale Verteilung der Fragmentmassen erklärt sich zum einen daraus, daß eine symmetrische Spaltung des C_{60} sehr unwahrscheinlich ist. Dieses Argument ist im Einklang mit Untersuchungen zur Spaltung oder Fragmentation von Atomkernen. Auch in Spektren der Clustererzeugung durch Laserverdampfung von Graphit [RCK84] zeigen sich sehr niedrige Intensitäten im mittleren Massenbereich. Hieraus folgt zusätzlich eine geringe Stabilität der C_n^+ -Cluster in dem Massenbereich $28 < n < 36$. Wie die Fragmentationspektren in Abbildung 2.11 zeigen, findet man in diesem Massenbereich einen Übergang zu ausschließlich geradzahligem Clustern mit mehr als 32 Kohlenstoffatomen. Dieses Phänomen wird dadurch erklärt, daß die Kohlenstoffcluster in diesem Größenbereich in der käfigartigen Fullerenstruktur vorliegen, während die kleinen Cluster mit abnehmender Größe eine polyzyklische, zyklische oder offene kettenförmige Struktur besitzen.

Schwere Fragmente C_n^+ mit $32 \leq n \leq 58$ Da bis zur Fragmentgröße C_{32} nur geradzahliges Fragmente auftreten, wird der Fragmentationsprozeß von C_{60} durch einen Verlust von geradzahligem C_n -Einheiten erklärt [DJG92]. Ein sukzessiver Verlust von C_2 -Molekülen [OHC88] wird aus energetischen Gründen als unwahrscheinlich angesehen. Dies gilt sowohl für die Photofragmentation als auch für die stoßinduzierte Fragmentation [HEF95]. Die entstehenden Fragmente haben auch nach der Fragmentation ausreichend innere Energie, um in einem weiteren Fragmentationsschritt ein C_2 -Molekül abspalten zu können. Die diesem Fragmentationsprozeß entstammenden großen Fullerenfragmente können noch nach mehreren Mikrosekunden stabil nachgewiesen werden. Um diesen unimolekularen Zerfall zu interpretieren, werden gewöhnlich statistische Modelle wie das RRKM- oder das „evaporative ensemble“ Modell angewandt [FLS93].

Unabhängig von der Art der Anregung findet man in nahezu allen Fragmentspektren hervortretende Intensitäten bei 44, 50 und 56 Kohlenstoffatomen. Die besondere Stabilität von C_{50} liegt bereits darin begründet, daß es das kleinste Fulleren mit nur zwei benachbarten Fünfecken ist. (Die besondere Stabilität von C_{60} folgt dagegen aus der Tatsache, daß es das kleinste Fulleren mit isolierten Fünfecken ist.) In dem von DeMuro et al. [DJG92] vorgeschlagenen energetischen Modell für die Photofragmentation von C_{60} wird von einer Abspaltung von 4, 6, 8, etc. Atomen von C_{60} ausgegangen. Das Herauslösen von Ketten wurde unter dem Aspekt der hierfür erforderlichen Aktivierungsenergie aufgrund der Anzahl zu brechender Bindungen untersucht. Als Sta-

bilitätskriterium für die gebildeten Fragmente wird die Zahl benachbarter Fünfecke berücksichtigt. Die Fragmentation erfolgt so, daß eine möglichst geringe Umordnung der Strukturen erforderlich ist, um wieder ein geschlossenes Fulleren zu erhalten. Auf dieser Grundlage können die Autoren die magischen Zahlen mit energetischen und geometrischen Argumenten erklären. Eine dynamische Stabilitätsbedingung, die über die Möglichkeit zur Bildung geschlossener Schalenstrukturen hinausgeht, wurde von D.E. Manolopoulos et al. [MMD91] vorgestellt. Die Fullerene mit den magischen Zahlen von Atomen zeigen eine größere Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) Molekülorbital als die anderen Fullerene. Eine hohe HOMO-LUMO-Energiedifferenz ist mit hoher kinetischer Stabilität verbunden.

Leichte Fragmente C_n^+ mit $n < 32$ Als Fragmentationsweg zur Entstehung der kleinen Kohlenstofffragmente wird ein Multifragmentationsprozeß vorgeschlagen, wobei vorzugsweise das Fragment mit dem niedrigsten Ionisationspotential die Ladung übernimmt. Dieser Prozeß erfolgt ausgehend von einem hochangeregten metastabilen Fulleren unter Zerfall der Fullerenstruktur in einem Phasentübergang zu einem „Knäuel“ verschlungener Ketten bei Temperaturen von ca. 4000 K [TS91][CRL96]. Von diesem können sich Ketten und Ringe ablösen [HEF95]. Sowohl bei Photofragmentation als auch bei stoßinduzierter Fragmentation treten deshalb ionische Fragmente des C_{60}^+ mit 7, 11, 15, 19 und 23 Atomen mit erhöhter Intensität bei etwa der gleichen Anregungsenergie auf. In einem darauffolgenden Fragmentationsschritt kann es zu einem verzögerten C_1 - und C_3 -Verlust kommen.

