

Kapitel 3

Das Experiment

Abbildung 3.1 zeigt den experimentellen Aufbau mit seinen wichtigsten Komponenten. In einem Ofen wird durch Verdampfen von C_{60} -Pulver ein kontinuierlicher Strahl freier Moleküle erzeugt. Der Molekularstrahl wird in der Wechselwirkungszone vom Laserstrahl gekreuzt. Die bei der Photoionisation frei werdenden Photoelektronen und Photoionen werden in Flugzeitspektrometern (TOF=Time of flight) auf einander gegenüberliegenden Seiten nachgewiesen. Eine zeitlich korrelierte Analyse ist allerdings nicht möglich. Der Teilchennachweis erfolgt in beiden Spektrometern mit zweistufigen MCP-Detektoren (MCP=multichannel plate).

Teilchendichten von 10^8 cm^{-3} in der Wechselwirkungszone sind für die Experimente ausreichend. Dazu muß das C_{60} im Molekularstrahl-ofen auf ca. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden (Dampfdruck: $9 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ [AOB92][PCA92]). Beim Betrieb des Ofens schlagen sich die Moleküldämpfe auf einer Kühlfalle nieder, die der Ofenöffnung gegenüber angebracht ist. Über der Ofenöffnung befindet sich ein mechanischer Shutter, der eine Unterbrechung des Molekularstrahls erlaubt. Wahlweise können auch Edelgase untersucht werden, die über ein Nadelventil in die Wechselwirkungszone geleitet werden. Die Meßkammer, in der sich das Elektronenspektrometer befindet, ist zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes mit einer zweifachen Schicht aus 1 mm starkem μ -Metall ausgekleidet, um den Einfluß des Feldes auf die Elektronenflugbahn klein zu halten. Kontrollmessungen zeigten, daß die magnetische Induktion dadurch auf unter $5 \mu\text{T}$ reduziert wurde (vgl. Erdmagnetfeld ca. $40 \mu\text{T}$). Der Druck in der Meßkammer betrug während der Experimente einige 10^{-7} mbar bei einem Restgasdruck von ca. $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$.¹

¹Eine stoßinduzierte Fragmentation der C_{60} -Ionen kann unter diesen Druckbedingungen ausgeschlossen werden, eine Abschätzung wird in Anhang A.2 gegeben.

Die einzelnen Komponenten des experimentellen Aufbaus werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

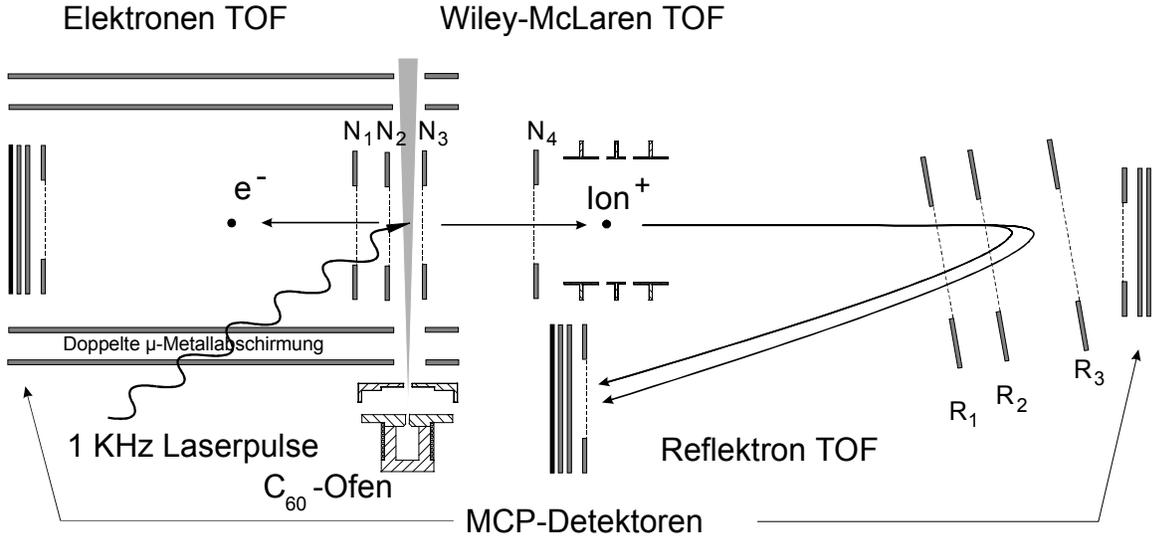


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Experimentes

3.1 Molekularstrahlerzeugung

Zur Erzeugung eines Strahles neutraler C_{60} -Moleküle aus einem festen Probenkörper haben sich Molekularstrahlöfen bewährt. Obwohl sich für Photoionisationsexperimente mittlerweile ein gewisser Standard gebildet hat, besitzt jeder Ofen seine speziellen Eigenarten. Deshalb soll auch der hier gebaute Ofen kurz beschrieben werden, dessen prinzipieller Aufbau aus Abbildung 3.1 ersichtlich ist. Er besteht aus einem widerstandsgeheizten Hohlzylinder (V2A-Stahl) mit einem inneren Volumen von $0,25 \text{ cm}^3$ und einer Ofenöffnung von 1 mm. Zur Kollimierung befindet sich in einer Entfernung von 10 mm eine Blende mit einer ebenfalls 1 mm großen Öffnung.

Im folgenden soll der Molekularstrahl charakterisiert und die Teilchendichte in der Wechselwirkungszone abgeschätzt werden [Ram56]. Falls die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Ofen größer als die Ofenöffnung d ist, kann jedes Teilchen, das die Öffnung (Fläche der Ofenöffnung gleich A_s) erreicht, austreten, und man spricht von einer idealen effusiven Strömung. Das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Öffnungsquerschnitt wird als Knudsenzahl K_n bezeichnet. Für effusive Prozesse ist

$K_n > 1$. Für die Teilchendichte n_r im Abstand r von der Ofenöffnung findet sich folgender Zusammenhang [Ram56]:

$$n_r = \frac{1}{3} \frac{A_s}{\pi^{3/2} r^2} n_0 \quad \text{mit} \quad n_0 = \frac{p_0}{kT_0}. \quad (3.1)$$

In Tabelle 3.1 sind die Strahlparameter für die benutzte Konfiguration zusammengestellt.

A_s	0,79 mm ²
r_{focus}	40 mm
p_0	$9,2 \cdot 10^{-2}$ Pa [AOB92],[PCA92]
T_0	773 K
n_0	$8,7 \cdot 10^{12}$ cm ⁻³
$n_{r_{focus}}$	$2,8 \cdot 10^8$ cm ⁻³

Tabelle 3.1: *Parameter der C₆₀-Quelle*

3.2 Die Laserquellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verstärkte Ti:Saphir-Lasersysteme auf Basis der CPA-Technik (CPA = Chirped Pulse Amplification) eingesetzt. Diese durch Strickland und Mourou [SM85] entwickelte Technik brachte eine Erhöhung der erzielbaren Laserintensitäten um mehrere Größenordnungen.

Die Technik (Abb. 3.2) basiert darauf, einen kurzen Puls, der in einem Laseroszillator erzeugt wurde, durch eine dispersive Anordnung zeitlich derart zu verlängern, daß die Verstärkung ohne die Gefahr von nichtlinearen Effekten oder Zerstörung von optischen Komponenten durchgeführt werden kann. Nach der Verstärkung wird der Puls durch eine umgekehrt dispersive Anordnung in einen möglichst kurzen Puls zurücktransformiert. Das Strecken der Pulse basiert auf dispersiven Effekten, die Pulse werden dabei gechirpt, d.h. verschiedene spektrale Komponenten des Pulses laufen nacheinander durch den Verstärker.

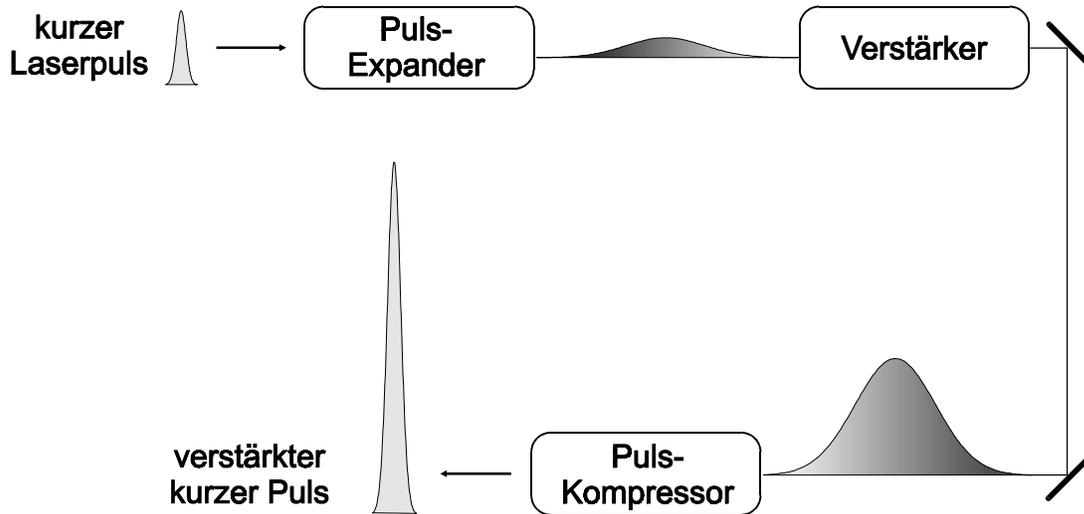


Abbildung 3.2: Das Prinzip der CPA. Der Puls wird vor der Verstärkung zeitlich gedehnt und nach der Verstärkung wieder auf eine möglichst kurze Pulsdauer komprimiert.

Folgende im fs-Applikationslabor des MBI zur Verfügung stehende Lasersysteme wurden im Experiment eingesetzt:

Sub-50fs-System

Das kommerzielle Lasersystem der Firma Femtolasers liefert 25-fs-Laserpulse mit einer Energie bis zu $800 \mu\text{J}$ bei einer kHz Repetitionsrate. Das System besteht aus einem Kurzpuls-Oszillator, der 10-fs-Laserpulse bei 800 nm produziert und durch einen frequenzverdoppelten Nd:YVO₄ (Millenia, 5W, Spectra Physics) gepumpt wird. Im Verstärker wird eine Multipass-Konfiguration (der zu verstärkende Laserpuls durchläuft mehrmals ein gepumptes Medium) benutzt, um eine möglichst große Verstärkungsbandbreite zu erhalten und somit ultrakurze Pulse zu verstärken. Dabei wird der Puls in einem Glasblock von 10 fs auf 10 ps gedehnt und der gesamte Pulszug viermal durch den Verstärkerkristall geschickt. Der Verstärker wird von einem frequenzverdoppelten Nd:YLF der Firma BMI (Impulsenergie: 12 mJ bei 527 nm) mit einer kHz Repetitionsrate gepumpt. Aus dem so verstärkten Pulszug wird mittels Einzelpulsselektion (Pockelszelle und Polarisator) der intensivste Puls selektiert und in weiteren 5 Durchläufen auf 1 mJ verstärkt. Der so verstärkte Puls wird in einer Prisma-Kompressor-Anordnung auf 23 fs komprimiert.

Die Energie der komprimierten Pulse beträgt $800 \mu\text{J}$ bei 790 nm . Zur Pulscharakterisie-

zung der 790 nm Laserpulse wird sehr häufig die interferometrische SHG-Autokorrelation (Abbildung 4.45) gemessen, da man dadurch zusätzlich Informationen zum Puls-Chirp erhält (vgl. Kap. 4.5) [DR96].

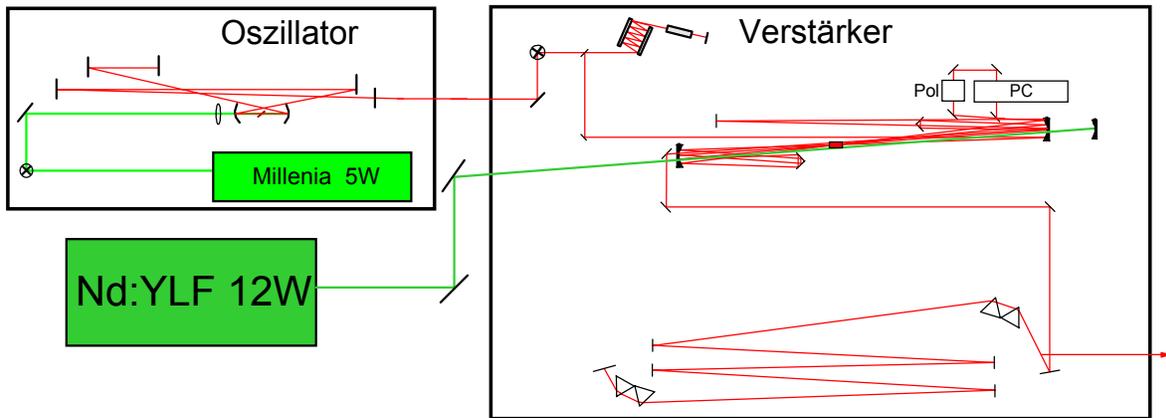


Abbildung 3.3: Das sub-50fs-Lasersystem, bestehend aus Oszillator und Verstärker. Die Verstärkung erfolgt in einer Multipass-Konfiguration.

Abbildung 3.4 zeigt den zeitlichen und spektralen Intensitätsverlauf typischer 25-fs-Laserpulse, die energetische Halbwertsbreite beträgt $\Delta E=85$ meV.

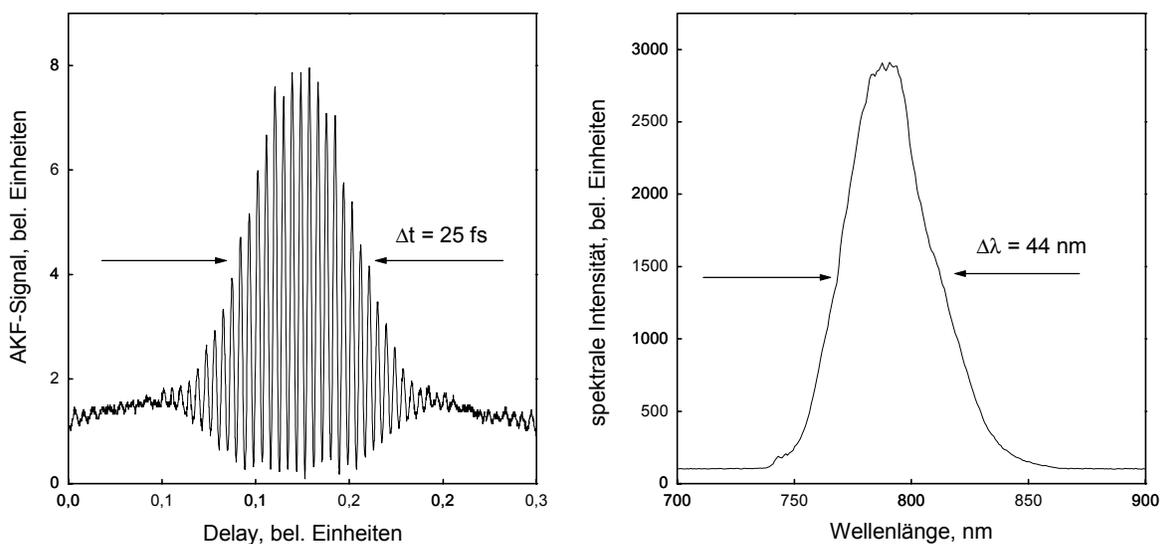


Abbildung 3.4: Interferometrische Autokorrelation und Wellenlängenspektrum typischer 25-fs-Laserpulse.

Durch Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) in nichtlinearen Kristallen kann der Laserpuls in den UV-Bereich (395 nm) transformiert werden. Zur Pulscharakterisierung dieser 395-nm-Pulse wurde die Technik der Selbstdiffraktion verwendet [SSE89]. Dabei werden die beiden Pulsanteile nichtkollinear in einem nichtlinearen Medium (100 μm BBO) überlagert. Im zeitlichen Überlapp interferieren die Pulse und bilden ein Brechungsindexgitter (elektronische Nichtlinearität). Der gebeugte Pulsanteil liefert als Funktion der Verzögerung der Pulse zueinander die Pulsdauer.

Clark-System

Das Clark-System ist ein kommerzielles Lasersystem der Firma Clark MXR und liefert bei 800 nm 1kHz 90-fs-Laserpulse von max. 600 μJ Energie. Durch den Einsatz eines OPG/OPA-Systems läßt sich der zugängliche Wellenlängenbereich erweitern. Dieses System verwendet die Technik der regenerativen Verstärkung. Es handelt sich um einen ns-gepumpten Ti:Saphir-Resonator mit einer Pockelszelle, über die der zu verstärkende Puls in den Resonator eingekoppelt und nach der Verstärkung wieder ausgekoppelt wird. Dieses System liefert etwas längere Pulse als das Multipass-System, ist aber aufgrund der Verstärkerkonfiguration im Betrieb stabiler.

Quantronix-System

Ist ebenfalls ein kommerzielles regenerativ verstärktes Ti:Saphir-Lasersystem. Im Vergleich zum Clark-System liefert es längere Laserpulse bei niedrigerer Energie.

Sub-50fs-System	Clark-System	Quantronix-System
25 fs, 790nm, 800 μJ	90 fs, 780-830 nm, 600 μJ	170fs, 760-820nm, 400 μJ

3.3 Charakterisierung des Reflektron-TOF

Die Verwendung eines Reflektron-TOF ermöglicht die nahezu unveränderte Abbildung von Ionenpaketen der Abzugsregion auf dem Detektor. Eine Beschreibung der Arbeitsweise befindet sich im Anhang A.1. Das Reflektron wurde im sogenannten „hard reflection“ Mode betrieben, der die Beobachtung von Produkten metastabiler Fragmentation erlaubt (siehe Kap. 4.4). Das im Experiment eingesetzte Reflektron wurde von einer bestehenden Apparatur [Spr96] übernommen und in die neue Apparatur integriert. Zusätzlich zum reflektierenden Nachweis existiert auch eine zweite Detektoreinheit, die es ermöglicht, Ionen in der linearen Wiley-McLaren-Geometrie nachzuweisen (vgl. Abbildung 3.1). Der Reflektor ist um einen Winkel von ca. 2° gegen die Achse der ersten Flugstrecke schräggestellt. Eine mechanische Justierung ist auch während der

Messungen über zwei vakuumtaugliche Lineardurchführungen möglich. Die Tabelle 3.2 gibt die Abmessungen des Massenspektrometers und die für die Messungen benutzten Spannungseinstellungen an.

Bereich, Abbildung 6.2	Länge, mm	Spannung, V
N ₂ - N ₃ (Abzugsregion)	20	2470 - 2085
N ₃ - N ₄ (Beschleunigungsstrecke)	60	2085 - 0
N ₄ - R ₁ (feldfreie Flugstrecke)	1530	-
R ₁ , R ₂ (Bremsstrecke Reflektor)	26	0 - 1670
R ₂ , R ₃ (Reflektionsstrecke)	234	1670 - 2800
R ₁ - Eingang MCP (feldfreie Flugstrecke)	1086	-

Tabelle 3.2: Abmessungen und elektrische Grundeinstellungen des Reflektron-TOFMS. Die Feldabschnitte können anhand der Abb. 3.1 zugeordnet werden.

Die Isotope des C₆₀ wurden herangezogen, um die Massenauflösung des Spektrometers zu bestimmen (siehe Abb. 3.5). Die verschiedenen Isotope sind gut getrennt, was bereits die hohe Auflösung von $m/\Delta m = 2900$ (bei 50% Linienhöhe) dokumentiert. Ebenfalls sichtbar ist die Dynamik des Gerätes. Das Verhältnis der Ionenausbeute von ¹²C₆₀⁺ zur Ausbeute des gerade noch nachweisbaren ¹²C₅₅⁺ ¹³C₅⁺ beträgt drei Größenordnungen. Zum Vergleich ist in der Abbildung auch ein Ausschnitt mit den aufgelösten verschiedenen natürlich vorkommenden Xenonisotopen dargestellt. Die Isotopenverteilung des C₆₀ entsteht durch das natürliche Vorkommen von Kohlenstoff zu 1,11% als ¹³C. Die Wahrscheinlichkeit, daß n ¹³C in einem Fulleren der Größe C _{x} eingebaut sind, ist durch die Binomialverteilung

$$w = \binom{x}{n} \cdot q^n \cdot p^{x-n}, \quad n = 0, 1, \dots, x \quad (3.2)$$

gegeben, wobei q den Anteil der ¹³C-Atome und $p = 1 - q$ den Anteil an ¹²C-Atomen darstellt. Für die Anzahl n an ¹³C-Atomen in C₆₀ ergeben sich daher folgende Verhältnisse: 100 : 66,7 : 21,9 : 4,7 : 0,7 : 0,1 : 0,01 für $n = 0 \dots 6$.

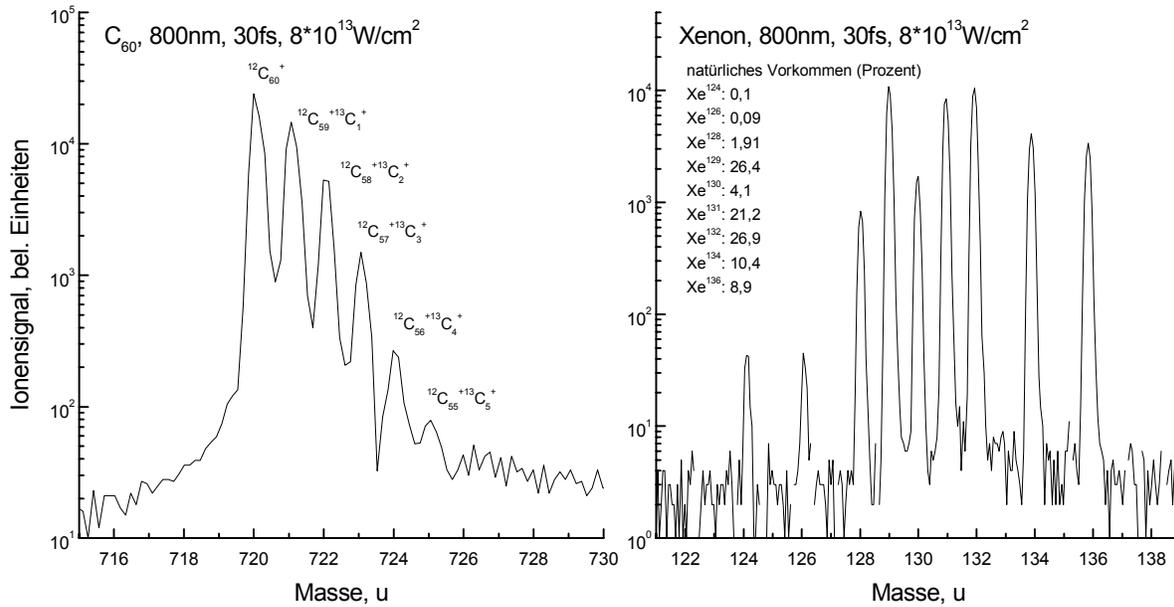


Abbildung 3.5: Logarithmische Darstellung von Ausschnitten der Flugzeitmassenspektren von C_{60} und Xenon. Die einfach geladenen Ionen werden durch Multiphotonenionisation erzeugt.

3.4 Das Elektronenspektrometer

Abbildung 3.6 zeigt die Prinzipskizze des für diese Arbeit aufgebauten Flugzeitspektrometers (vgl. Abb. 3.1).

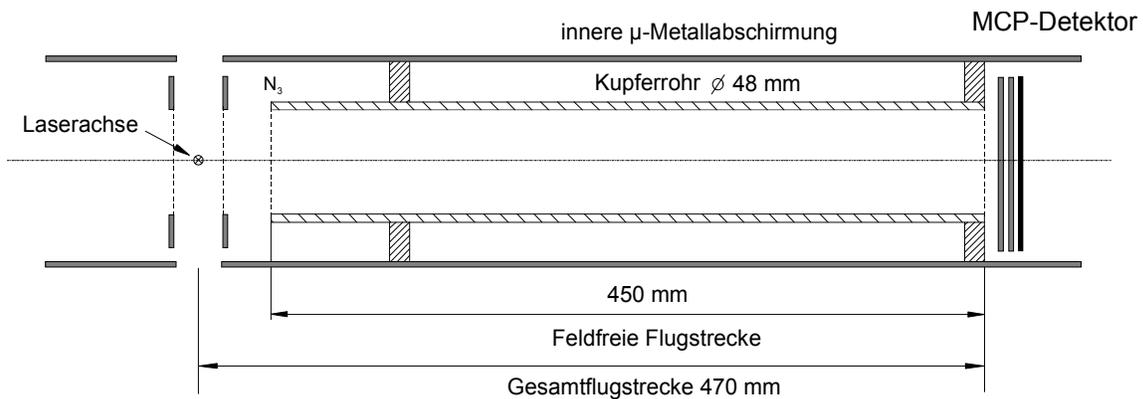


Abbildung 3.6: Elektronenflugrohr mit MCP-Detektor (vgl. Abbildung 3.1)

Die innere μ -Metallabschirmung (siehe Abb. 3.1) nimmt das Flugrohr auf. Es besteht aus einem 450 mm langen Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 48 mm. Um eine hohe Kontaktpotentialfreiheit (Vermeidung aufladbarer nicht leitender Oxidschichten) zu erzielen, wurde die Oberfläche im Innern des Spektrometers mit einer leitenden Graphitschicht überzogen und poliert. Wie schon erwähnt, wurde das Spektrometer mit zwei je 1 mm starken, mit entsprechenden Bohrungen versehenen und schlußgeglühten μ -Metallrohren (einseitig geschlossen; \varnothing 110 mm, \varnothing 130 mm; Firma Vakuumschmelze Hanau) zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes und anderer elektromagnetischer Quellen ummantelt. Mit einer Hallsonde wurde die Abschirmung überprüft. Beide Enden des Kupferrohres sind mit einem nichtmagnetischen gespannten Gitternetz (Gold, MF 17, Firma Giessen) gegen Durchgriffe von elektrischen Feldern abgeschlossen. Durch Anlegen von Spannungen an den Netzen N_1 und N_2 können die Elektronen zusätzlich beschleunigt werden. Sämtliche in dieser Arbeit gezeigten Photoelektronenspektren wurden ohne Beschleunigungsspannungen durchgeführt.

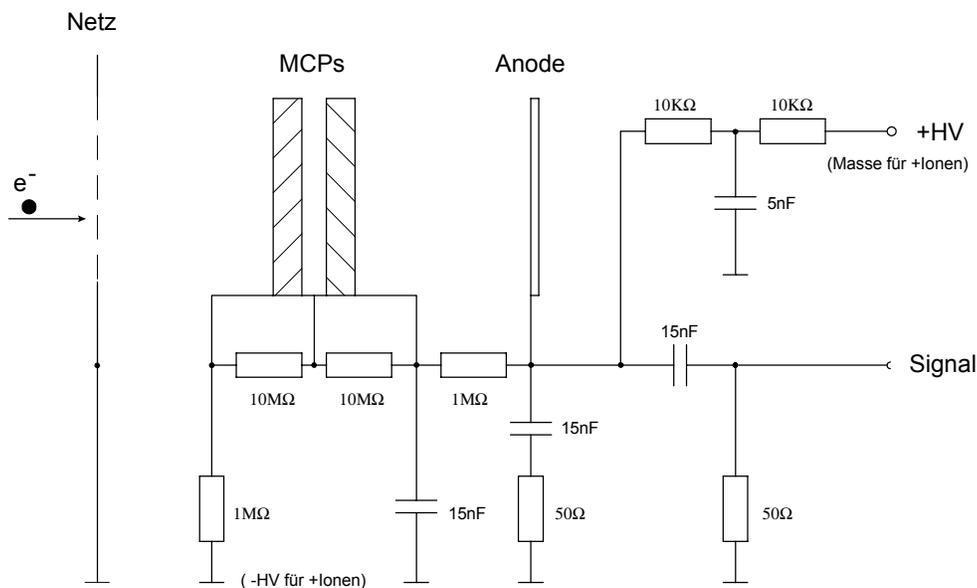


Abbildung 3.7: MCP-Beschaltung und Signalauskopplung

Abbildung 3.7 zeigt die Beschaltung und Signalauskopplung des MCP am Elektronenspektrometer. Durch Vertauschen der Spannungen entsprechend der Abbildung, kann das Elektronenspektrometer auch als Massenflugzeitspektrometer (vgl. Kap. 6.1) eingesetzt werden. Die erreichbare Massenauflösung beträgt dann jedoch nur $m/\Delta m = 70$.

Auf das elektronische Nachweissystem und das Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

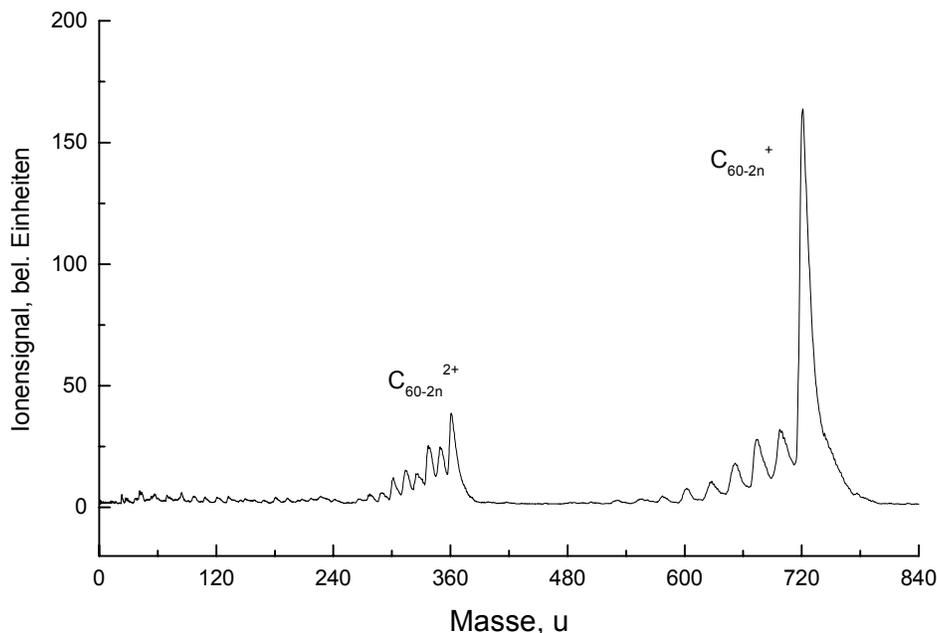


Abbildung 3.8: „Elektronenspektrometer“ als Wiley-McLaren-TOFMS. Die Abbildung zeigt ein typisches C_{60} -Fragmentationsspektrum nach Multiphotonenanregung mit fs-Laserpulsen, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Lichtpulsdauer von 180 fs.

3.5 Meßverfahren und Meßelektronik

In diesem Abschnitt werden die eingesetzten Meßverfahren zur Photoelektronen- und Photoionenspektroskopie beschrieben. Auch auf die Meßelektronik und Software wird eingegangen. Die Schaltung zur Durchführung der verschiedenen Messungen ist in Abbildung 3.9 als Blockschaltbild dargestellt. Der Meßrechner ist ausgestattet mit einer Motorsteuerkarte (PI C-842), einer Multi-Lab-Karte mit mehreren analogen und digitalen Ein- und Ausgängen (National Instruments Lab-PC-1200), einer IEEE-Karte (National Instruments AT-GPIB 488.2) und einer TDC-PC-Karte (2 GHz, FAST 7886). Ein variables Meßprogramm [Lab97], das problemlos an spezielle Erfordernisse angepaßt werden kann, übernimmt die Experimentsteuerung. An Meßelektronik wurden weiterhin Vorverstärker (Novelec AD100B), Diskriminatoren (Phillips Scientific, 300 MHz) und zwei Boxcarintegratoren (Stanford Research, SR250) benutzt. Die

Signale konnten so in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern, wie der Position der Verzögerungsstrecke für Pump-Probe-Experimente und der $\lambda/2$ -Platte für die Messung von Winkelabhängigkeiten, mit verschiedenen Techniken aufgenommen werden. Photoionen- und Photoelektronenflugzeitspektren wurden im wesentlichen mit der TDC-Technik (TDC=Time-to-digital-converter) aufgenommen. Mit jedem Laserpuls wird hier eine Flugzeitmessung gestartet. Die von den Photoionen bzw. Photoelektronen ausgelösten Detektorsignale werden als Stoppulse auf den TDC gegeben und über viele Meßzyklen zu einem Flugzeitspektrum aufaddiert. Bei den Pump-Probe-Messungen wurde zusätzlich die analoge Boxcar-Technik benutzt.

Zur Detektion der Ionen und Elektronen wurden sowohl im Elektronen-TOF als auch in den Ionenspektrometern zweistufige MCP (SCIENCE BROTHERS INC., MCP-56) in Chevron-Anordnung verwendet.

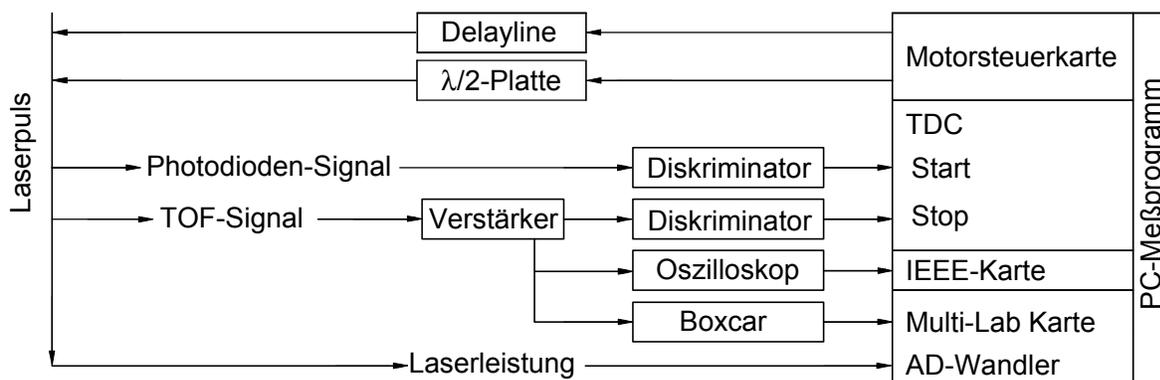


Abbildung 3.9: Blockschaltbild der Meßelektronik zur Experimentsteuerung und Aufnahme der Elektronen- und Ionenflugzeitspektren.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein auf den MCP-Detektor auftreffendes Teilchen ein registrierbares Signal auslöst, wird als Nachweiswahrscheinlichkeit bezeichnet. Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, den Detektor und die nachgeschalteten Komponenten, Verstärker und Diskriminator, zu einem Detektionssystem zusammenzufassen und die Nachweiswahrscheinlichkeit dieses Gesamtsystems zu betrachten.

Nach Herstellerangaben [Wiz79], liegt die maximale Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren für Elektronen bei 50–85% (Auftreffenergie 0,2 bis 2 keV) und für positive Ionen bei 60–85% (Auftreffenergie 2 bis 50 keV).

Die Elektronenvervielfachung im MCP-Detektor ist statistischer Natur, und die Verstärkung, d.h. die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen pro einfallendes Teilchen, ist über einen breiten Wertebereich gestreut und führt zu einer breiten Pulshöhenverteilung. Das Maximum der Pulshöhenverteilung legt die Verstärkung G des Detektors fest, die unter normalen Meßbedingungen etwa 10^8 beträgt. G hängt zum einen von der Detektorspannung U_{Det} , die über den Vervielfacherkanälen abfällt, zum anderen von den Eigenschaften der einfallenden Teilchen (Auftreffenergie E_{kin} , Masse m , Ladung q) ab. So betrachtet gibt die Nachweiswahrscheinlichkeit $\eta = \eta(G(E_{kin}, m, q; U_{Det}), g, s)$ an, welcher Anteil der einfallenden Teilchen einen Puls erzeugt, dessen Höhe nach Vorverstärkung g die Diskriminatorschwelle s überwinden kann. Diese Definition soll Totzeiten des Detektionssystems, durch die zusätzliche Pulse verloren gehen können, nicht einschließen. Bei den TOF-Messungen liegen U_{det} , g und s fest, so daß nur der Verlauf von η mit der Auftreffenergie für verschiedene Teilchensorten bestimmt werden muß. Eine Kenntnis absoluter Werte für die Nachweiswahrscheinlichkeit ist nicht nötig. Von den Totzeiten des gesamten Nachweissystems aus Detektor, Verstärker, Diskriminator und TDC ist die des Diskriminators und des TDC einstellbar. Ein TDC bietet (hier gegenüber der analogen Messung mit einem TAC = time-to-amplitude-converter) den Vorteil, nach jedem Start für jeden Kanal des Spektrums maximal ein Stoppsignal zu akzeptieren. Entsprechend beträgt die Totzeit Δt_F des TDC gerade eine Kanalbreite (500 ps). Dies erlaubt hohe Signalraten auf der Ionenseite bei geringem Meßfehler. Wählt man Δt_F erheblich größer als die übrigen, abgeschätzten Totzeiten, so werden diese überdeckt und können, außer bei extrem hohen Signalraten, vernachlässigt werden [Mül73]. Bei den Ionenmessungen wurde mit $\Delta t_F = 16$ ns gearbeitet, während die Totzeiten der übrigen Komponenten im wesentlichen durch den Verstärker bestimmt zwischen 5 und 10 ns lagen. Der Vorteil dieser künstlich vergrößerten, aber definierten Totzeit liegt darin, daß die Signalverluste berechenbar und lokal auf den einzelnen TDC-Kanal beschränkt sind.²

3.5.1 Photoionenspektren

Zur Erhöhung der Primärelektronenausbeute wurde an der Vorderseite des Ionendetektors eine feste, negative Beschleunigungsspannung U_{hoch} angelegt, um den Ionen

²Ein einzelner MCP-Kanal besitzt eine Totzeit im Millisekundenbereich. Bei 10^6 Kanälen ergibt sich eine effektive Totzeit eines MCP-Detektors im ns-Bereich [Wiz79].

eine hohe Auftreffenergie zu geben. q -fach geladene Ionen besitzen dann durch die Nachbeschleunigung die zusätzliche kinetische Energie $qe(|U_{hoch}| + |U_{MCP}|)$.

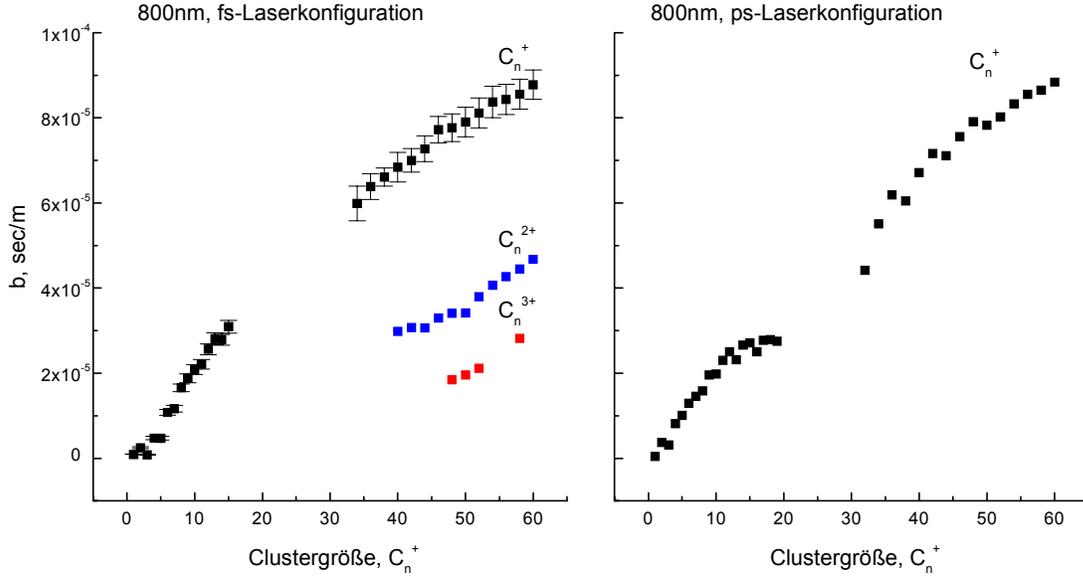


Abbildung 3.10: Steigung b des Logarithmus der Ionennachweiswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Ionen aufgetragen gegen die Masse der Cluster. Die geladenen Cluster wurden durch Multiphotonenanregung von C_{60} erzeugt.

Empirisch wurde in verschiedenen Experimenten [CUH90] für fullerenartige Kohlenstoffcluster eine Abhängigkeit der Ionennachweiswahrscheinlichkeit von der Auftreffgeschwindigkeit v

$$v = \sqrt{2qe(U_0 + |U_{hoch}| + |U_{MCP}|)/m} \quad (3.3)$$

in der Form

$$I = I_0 \exp [b(v - v_0)] \quad (3.4)$$

gefunden. I_0 ist eine zu bestimmende Intensität, für die Ionen verschiedener Massen nachgewiesen werden, die mit gleicher Geschwindigkeit v_0 auftreffen. In einer logarithmischen Auswertung wurden die Gradienten b der exponentiellen Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von der Auftreffgeschwindigkeit der Ionen bestimmt. Wie man erkennt, unterscheiden sich die Nachweiswahrscheinlichkeiten der einzelnen

Ionensorten erheblich, was die Kenntnis von b für die korrekte Auswertung der TOF-Massenspektren unabdingbar macht (siehe Abbildung 3.11). Ein Beleg für die Linearität der MCP-Signalverstärkung in Abhängigkeit von der Zahl nachgewiesener Ionen lieferten ebenfalls die Messungen der Isotopenverteilung von Xenon und C_{60} (vgl. Abbildung 3.5), die dem natürlichen Vorkommen der Isotope entsprechen.

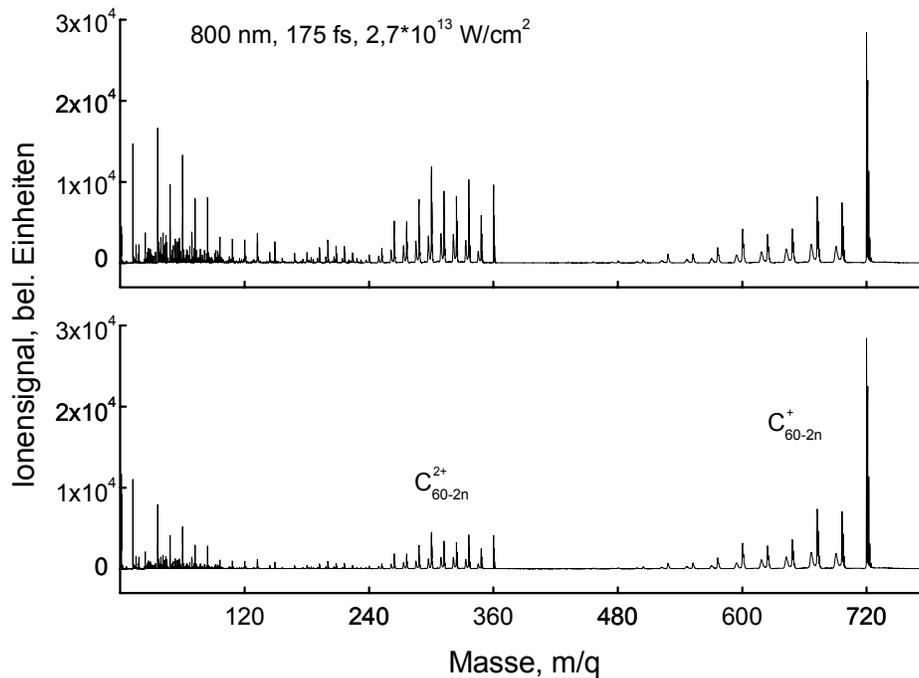


Abbildung 3.11: Typisches C_{60} -Fragmentspektrum vor (oben) und nach (unten) der Korrektur gemäß Gleichung 3.4.

3.5.2 Photoelektronenspektren

Die Beschaltung des Elektronendetektors ist in Abb. 3.7 gezeigt. Bei einer angelegten Hochspannung von $HV=2,5$ KV werden die Elektronen nach dem Abschlußgitter der feldfreien Flugstrecke in einer ca. 5 mm langen Beschleunigungsstrecke auf 300 eV beschleunigt. Für eine bestmögliche Auflösung wurde mit der kleinsten Kanalbreite von 500 ps des TDC gearbeitet.

Die Flugzeit der Elektronen vom Laserfokus bis zum Detektor ($d = 470$ mm) berechnet

sich aus ihrer kinetischen Energie E , die sie beim Verlassen des Laserfokus besitzen:

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m_e d^2}{2E}} . \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich für das energieabhängige Auflösungsvermögen bei fester Zeitauflösung der Nachweiselektronik:

$$\Delta E = E \sqrt{\frac{8E}{m_e d^2}} \Delta t . \quad (3.6)$$

Das Auflösungsvermögen nimmt zu höheren Energien hin ab. Das Zeitintervall dt ist durch die minimale Kanalbreite des TDC festgelegt. Experimentell wurde ein Auflösungsvermögen von 40 meV bei einer Elektronenenergie von 1 eV bestimmt. Dazu wurden Referenzmessungen an bekannten Resonanzstrukturen im Xenonatom durchgeführt (vgl. Abb. 3.12).

Das für die Aufnahme von Winkelverteilungen der Photoelektronen entscheidende Auflösungsvermögen bezüglich des Winkels Θ zwischen der Polarisationsrichtung des Lasers und der Detektionsrichtung ergibt sich aus der Länge der Driftstrecke (470 mm) und dem Durchmesser des Detektors (48 mm) zu einem Winkel von etwa 5° , in dem Photoelektronen nachgewiesen werden.

Die Elektronenflugzeitspektren können wie folgt in Energiespektren transformiert werden:

$$f(t)dt = g(E)dE \implies g(E) = f[t(E)] \cdot \left| \frac{dt}{dE} \right| . \quad (3.7)$$

Da das Elektronensignal von der Entstehung am Detektor bis zum Auslösen der Elektronik eine gewisse Laufzeit benötigt, ist es erforderlich, den Nullpunkt der Flugzeitmessung, d.h. den Startzeitpunkt der Elektronen im Laserfokus, genau zu bestimmen. Abweichungen von wenigen ns haben bereits einen großen Einfluß auf die Umrechnung der Flugzeit in kinetische Energie der Elektronen. Für einen diesen Umstand berücksichtigenden Energiebereich wurde ein vorgegebener Energiebereich in konstante Intervalle eingeteilt. Für jedes Elektron wurde die Flugzeit plus eine variable Verzögerungszeit (die der Zeitdauer zwischen dem durch den Laserpuls ausgelösten Startpuls und dem tatsächlichen Start des Elektrons entspricht) in kinetische Energien umgerechnet und das Ereignis in den entsprechenden Energieintervallen aufsummiert. Die Verzögerungszeit wurde anhand von bekannten Resonanzstrukturen in Xenonelektronen-Referenzmessungen (vgl. Abb. 3.12) optimiert. Abbildung 3.12 zeigt ein Beispiel

dieser Vorgehensweise anhand bekannter Resonanzstrukturen in den Xenon-PES. Auf der linken Seite der Abbildung sind charakteristische Flugzeitspektren der Xenonelektronen dargestellt, in der gegenüberliegenden Abbildung sind die korrespondierenden Spektren der kinetischen Energie dargestellt.

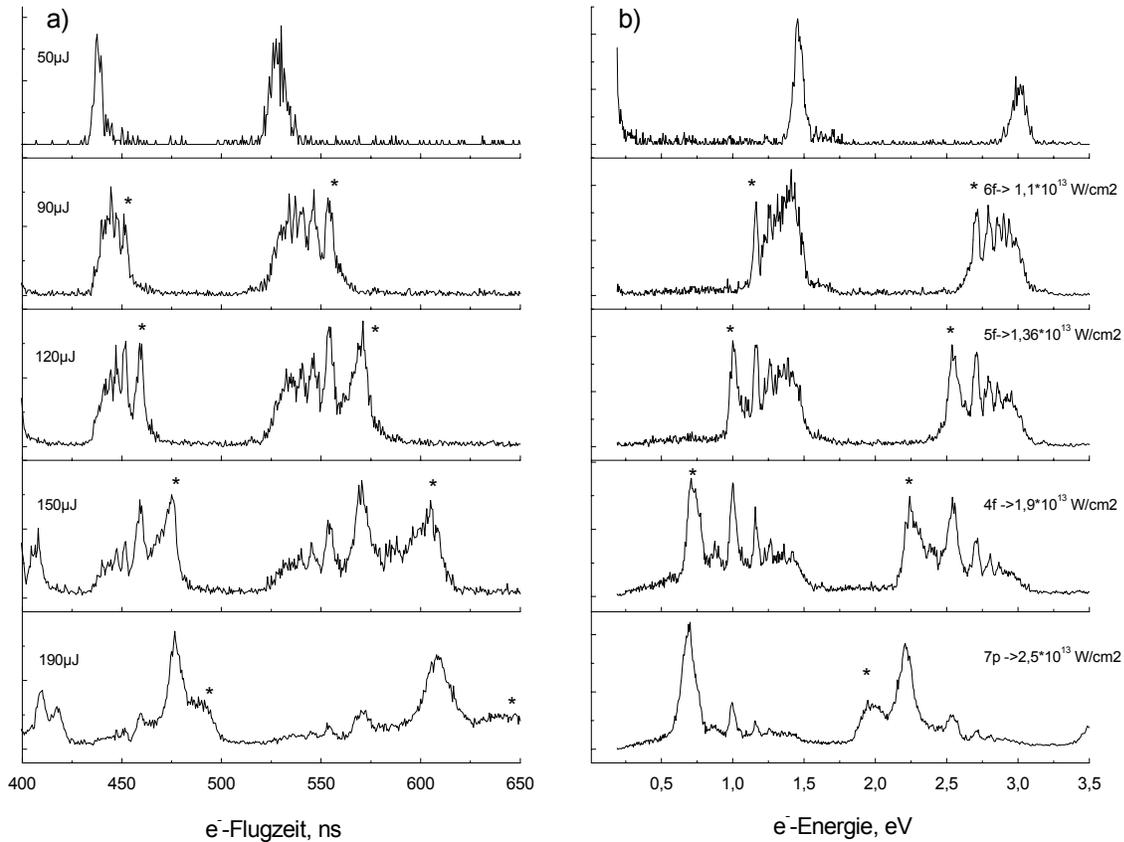


Abbildung 3.12: Typische Xenon-Elektronenflugzeitspektren a) und berechnete Energiespektren b) der bei einer Wellenlänge von 800 nm erzeugten Photoelektronen (Quantronix-Lasersystem).

3.6 Intensitätsbestimmung

Für viele Experimente ist nicht die erreichbare Laserenergie, sondern die im Fokus einer Linse erreichbare Spitzenintensität I_M die entscheidende Größe. Diese hängt von den zeitlichen und räumlichen Eigenschaften des Lasers und der fokussierenden Einheit ab. Eine absolute Intensitätsbestimmung wird deshalb i.allg. als sehr schwierig eingestuft.

Zustand	Energie, eV	Auftrittsintensität, W/cm ²
7f	11,848	8,3·10 ¹²
6f	11,746	1·10 ¹³
5f	11,576	1,4·10 ¹³
4f	11,263	1,9·10 ¹³
7p	10,902	2,5·10 ¹³

Tabelle 3.3: *Energien [Moo49] und Erscheinungsintensitäten [SLH98] einiger Xe-Resonanzen. Das Ionisationspotential beträgt 12,13 eV (²P_{3/2}).*

Bei der Intensitätsbestimmung der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen konnte auf die charakteristischen Merkmale der Xenon-Multiphotonenionisation zurückgegriffen werden. Das betrifft die in der Literatur dokumentierte intensitätsabhängige Sättigungsintensität der Photoionen (vgl. Abb. 2.9) und das ebenfalls intensitätsabhängige Auftreten der Resonanzlinien in den Elektronenspektren (vgl. Abb. 2.7). Dabei zeigte sich, daß die auf diese Weise bestimmte Intensität niedriger ist als die aus den Laserstrahlparametern ermittelte Intensität. Darauf soll im folgenden eingegangen werden. Befindet sich das Laserfeld in der TEM₀₀-Konfiguration, kann die räumliche und die zeitliche Verteilung separat behandelt werden:

$$I(x, y, z, t) = I_M F(x, y, z) G(t) . \quad (3.8)$$

Die Funktion F gibt die Intensität in relativen normierten Werten im Punkt (x, y, z) an, G das normierte zeitliche Intensitätsprofil und I_M die Spitzenintensität. Die Laserenergie E_L , die senkrecht zu jeder Ebene der z -Achse gemessen werden kann, ist unabhängig von z und kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$E_L = \int_{x,y,z} I(x, y, z, t) dx dy dz = I_M S_0 \tau , \quad (3.9)$$

wobei $\tau = \int_t G(t) dt$ die effektive Pulsdauer und $S_0 = \int_{x,y} F(x, y, 0) dx dy$ die effektive Fokussfläche bezeichnen. Die Spitzenintensität kann so aus Messungen der Laserstrahlparameter E_L , τ und S_0 bestimmt werden. Während sich Pulsdauer und Laserenergie relativ einfach bestimmen lassen, wurde die räumliche Intensitätsverteilung im Fokus durch Abbildung auf eine CCD-Kamera vermessen. Für die notwendige Abschwächung wurde der Reflex einer Glasplatte verwendet. Die Abbildung wurde durch ein Gitternetz (Drahtdurchmesser 20 μm) an der gleichen Position geeicht. Die Intensitätsverteilung im Fokus einer f=300-mm-Linse am sub-50fs-Lasersystem (790 nm Zen-

tralwellenlänge, 25 fs Pulsdauer und 10 mm Strahldurchmesser) ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Die so bestimmten Werte für die Fokusflächen liegen in der Größenordnung des erwarteten Beugungslimits. Dieses läßt sich über minimale Fleckgröße (Fokusradius w_0) eines kollimierten Gaußschen Strahles mit Strahlradius w_f im Fokus einer Linse mit Brennweite f berechnen:

$$w_0 = \frac{f\lambda}{\pi w_f} . \quad (3.10)$$

Die Größen w_0 und w_f kennzeichnen dabei die 1/e-Radien des Laserfeldes. Aufgrund der Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Fokusfläche sind die auf diese Weise bestimmten Intensitäten ebenfalls mit einem relativ hohen Fehler von ca. 50% belastet.

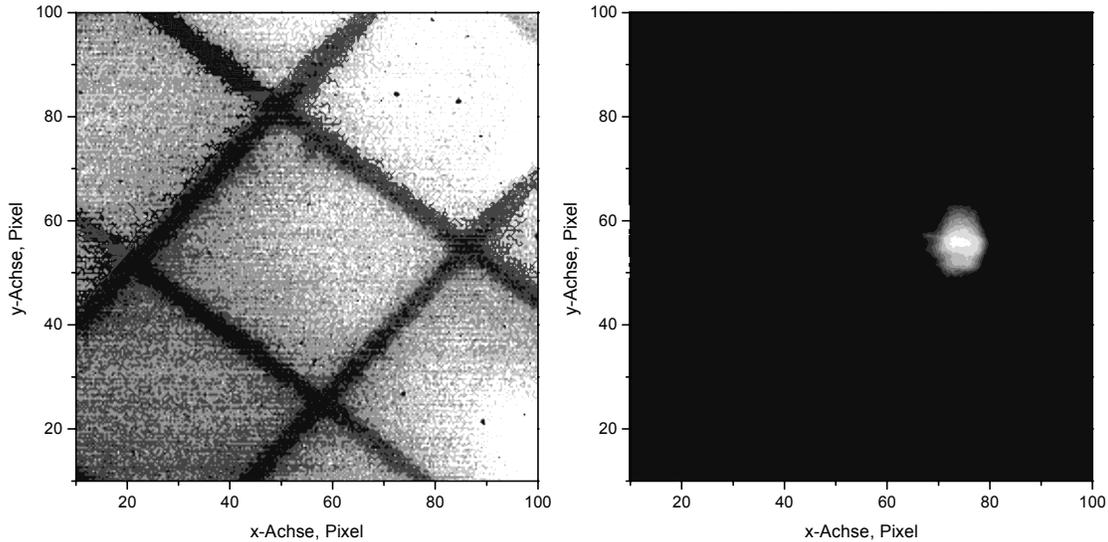


Abbildung 3.13: Konturdarstellung Gitternetz ($D=20 \mu\text{m}$) und Intensitätsprofil im Fokus einer $f=300\text{-mm}$ -Linse (sub-50fs-Lasersystem).

Um die mit einer hohen Ungenauigkeit belastete Intensitätsbestimmung über die Fokusgröße zu verbessern, wurden Referenzmessungen an Xenon durchgeführt. Im folgenden wird beispielhaft auf die Vorgehensweise bei Ionen- und Elektronenmessung eingegangen.

Als Vergleich für Ionenmessungen dient eine Messung von Larochelle (vgl. Abb. 2.9) [LTC98], die mit einer Laserpulsdauer von 200 fs durchgeführt wurde. Unter der Annahme, daß das Anwachsen der Ausbeuten unabhängig von der Pulsdauer dem gleichen Potenzgesetz folgt, läßt sich die Sättigungsintensität I_S für MPI von Xenon zur Intensitätseichung heranziehen (siehe Abb. 3.14). Die Sättigungsintensität wird erreicht,

wenn bereits im Verlauf des Pulsanstiegs alle Atome im Laserfokus ionisiert sind und eine weitere Steigerung der Intensität nur noch zu einer Erhöhung des Ionensignals in Folge einer Vergrößerung des Wechselwirkungsvolumens führt (Volumeneffekt). Über die folgende Beziehung wurde die Eichung der Laserintensität vorgenommen [THD00]:

$$I_{S1}/I_{S2} = (\tau_2/\tau_1)^{1/n} . \quad (3.11)$$

Larochelle et al. geben für ihre Intensitätsbestimmung eine Genauigkeit von 5% an, so daß hier von einem maximalen Fehler aus der Bestimmung der Sättigungsintensität von 20% ausgegangen werden kann.

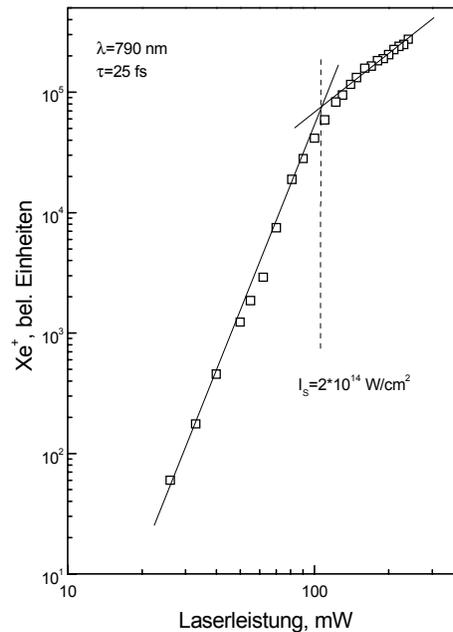


Abbildung 3.14: Bestimmung der Lichtintensität im Laserfokus über die Intensitätsabhängigkeit der Xe⁺ Ionenausbeute. Die Anregung erfolgte mit 25-fs-Laserpulsen bei 790 nm Zentralwellenlänge (sub-50fs-Lasersystem).

Abbildung 3.12 zeigt einige typische Spektren von Photoelektronen, die durch Multiphotonenionisation von Xenon bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm gebildet wurden. Anhand des intensitätsabhängigen Auftretens von Resonanzlinien in den Spektren war eine sehr genaue Intensitätsbestimmung möglich. Da ein Laserpuls nicht sofort seine höchste Intensität erreicht, sondern durch seine zeitliche Ausdehnung alle Intensitäten zwischen null und seiner Spitzenintensität enthält, besteht die Möglich-

keit, mehrere Zustände zu erreichen, und man kann im Photoelektronenspektrum unter Umständen verschiedene Elektronenenergien beobachten.

Für die jeweils markierten Resonanzlinien sind die Auftrittsintensitäten eingezeichnet (vgl. Abb. 2.7). Die Intensitäten, welche nötig sind, jeweils einen Zustand resonant mit $N+1$ Photonen erreichen zu können, lassen sich nach Gleichung 2.22 berechnen und sind in der Literatur dokumentiert (vgl. Tab. 3.3).

$$I = \frac{2c\varepsilon_0 m \omega^2}{q^2} ((N + 1)h\nu - E_{Elektron} - IP) \quad (3.12)$$

Die Genauigkeit der aus den Photoelektronenspektren bestimmten Spitzenintensitäten beträgt ca. 15 - 20% und ist damit wesentlich besser als die oben gemachten Intensitätsangaben. Im Gegensatz dazu finden sich in der Literatur keine Angaben zur Multiphotonenionisation von Xenon bei Anregung mit der 2. Harmonischen. Für die durchgeführten Messungen mit 400 nm Anregungswellenlänge muß von einem Fehler von 50% in der Intensitätsbestimmung ausgegangen werden.