

Kapitel 4

Meßergebnisse

4.1 C₆₀ im sub-50-fs-Laserfeld

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wurden am sub-50fs-Lasersystem (vgl. Kap. 3.1.2) erhalten. Um die Materialdispersion gering zu halten, wurden im gesamten Aufbau soweit wie möglich nur reflektive, dielektrisch beschichtete Optiken verwendet. Die Pulsbreite konnte parallel zum Experiment über einen Autokorrelator kontrolliert werden (siehe Abschnitt 4.5). Optische Elemente wurden so plaziert, daß ein eventueller dispersiver Effekt mit dem Autokorrelator festgestellt und mit dem Kompressor korrigiert werden konnte. Alle Versuche fanden also mit minimaler Pulsdauer statt. Die Pulsenergie und damit die Intensität der Laserstrahlung wurde in einer Anordnung aus einer „zero order“- $\lambda/2$ -Platte und einem Dünnschichtpolarisator kontinuierlich geändert. Die $\lambda/2$ -Platte dreht die lineare Polarisationsrichtung der Lichtwelle, und der Polarisator transmittiert nur eine Polarisationskomponente. Die so eingestellte Pulsenergie wurde mit einem thermoelektrischen Detektor aufgezeichnet. Alternativ konnte die Pulsenergie auch mit dünnen Neutralglasfiltern stufenweise variiert werden. Als Kammereintrittsfenster wurden antireflexbeschichtete 300 μm dicke Quarzplättchen verwendet. Der 790-nm-Laserstrahl wurde auf 10 mm Strahldurchmesser (1/e) kollimiert (Spiegelteleskop) und mit einer f=300-mm-Quarzlinse auf den C₆₀-Molekularstrahl fokussiert. Für die 395-nm-Messungen wurde der 790-nm-Laserstrahl auf 7 mm Durchmesser (1/e) kollimiert und in einem β -Barium-Borat-Kristall (BBO) mit 100 μm Dicke frequenzverdoppelt. Aufgrund der größeren Dispersion im UV wurde statt einer Linse mit einem f=500 mm sphärischen Spiegel fokussiert.

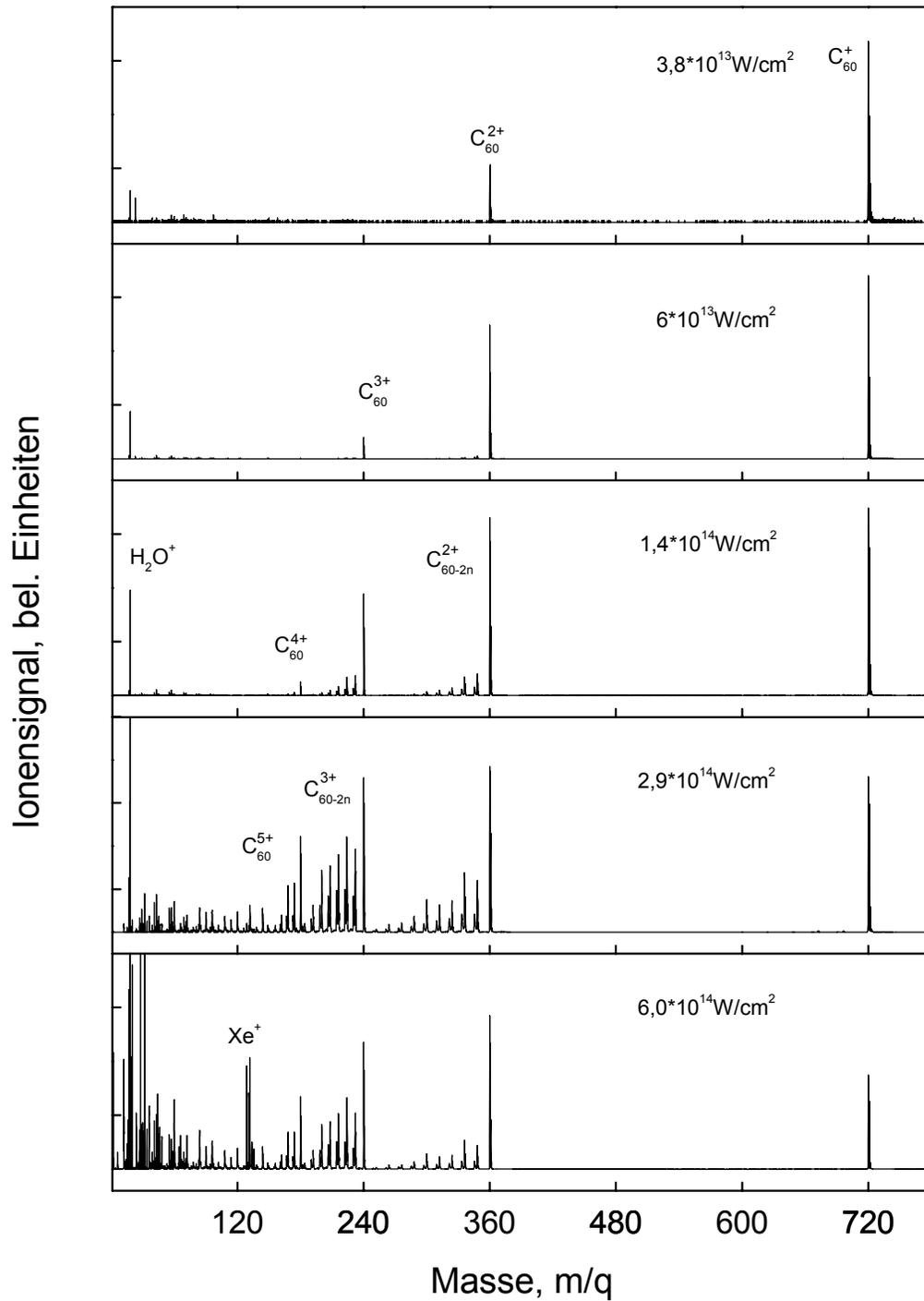


Abbildung 4.1: Typische Massenspektren für verschiedene Lichtintensitäten, aufgenommen mit 25-fs-Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 790 nm.

4.1.1 Photoionenspektren

Abbildung 4.1 zeigt ausgewählte Massenspektren nach Anregung von C_{60} mit 25-fs-Laserpulsen mit einer Zentralwellenlänge von 790 nm im Intensitätsbereich zwischen 10^{13} und 10^{15} W/cm². Zum direkten Vergleich werden in Abbildung 4.2 Massenspektren gezeigt, die bei einer zentralen Anregungswellenlänge von 395 nm mit 45-fs-Lichtpulsen mit Intensitäten zwischen 10^{12} und 10^{14} W/cm² aufgenommen wurden. Sie zeigen einen geringen Anteil der für C_{60} typischen Fragmentation (siehe Kapitel 2.3), stattdessen einen hohen Anteil an mehrfach geladenen Ionen. Das Auftreten mehrfach geladener Ionen ist charakteristisch für eine Anregung des C_{60} , deren Dauer deutlich unter der Elektronen-Phononen-Kopplungszeit liegt (siehe z.B. [SHM98][VHS93]).

Bei geringen Laserintensitäten beobachtet man zunächst nur C_{60}^+ -Ionen. Mit steigender Laserintensität tauchen dann im Spektrum höher geladene C_{60} -Ionen und deren Fragmente auf. In den 790 nm Spektren findet man bis fünffach und bei 395 nm bis zu dreifach geladene C_{60} -Ionen und deren Fragmente C_{60-2n}^{q+} . Wird die Intensität weiter erhöht, erscheinen die kleinen Fragmente C_n^+ (790 nm: $n < 10$, 395 nm: $n < 20$) im Spektrum. Bei den hohen Lichtintensitäten ist es nicht möglich, einen Beitrag von Restgasionisation in den Massenspektren auszuschließen. Neben Kohlenwasserstoffen dominieren Wasser- und Xenonionen das Spektrum. Die Xe^+ -Ionen entstammen durchgeführten Referenzmessungen und konnten für die dargestellte Meßserie zur direkten Intensitätsbestimmung eingesetzt werden (siehe Abb. 3.14).

Deutliche Unterschiede im Fragmentationsverhalten zeigen die verschiedenen Ladungszustände der C_{60} -Ionen. Im 25-fs-Spektrum (vgl. Abb. 4.1) beobachtet man bis zu dreifach geladene C_{60} -Ionen, ehe eine merkliche Fragmentation einsetzt. Das Verhältnis von fragmentiertem zu unfragmentiertem C_{60} ist für mehrfach geladene Ionen deutlich höher. Das bedeutet, daß höher geladene Cluster eine stärkere Schwingungsanregung besitzen. Bei Anregung mit 395 nm Wellenlängen beobachtet man i.allg. eine stärkere Fragmentation, die bei zweifach geladenen Ionen schon den Anteil des unfragmentierten C_{60}^{2+} erreicht. Hier zeigt sich auch in den dreifach geladenen Fragmenten C_{60-2n}^{3+} eine andere Ionenintensitätsverteilung mit Maximum bei C_{50}^{3+} und C_{52}^{3+} Fragmenten (vgl. Abbildung 4.2). Die Instabilität höher geladener Ionen wird deutlicher, wenn man zu Anregungen mit längeren Pulsdauern (das gilt auch für Anregung mit 790 nm) wechselt und eine Schwingungsanregung höheren Ionisationsprozessen überwiegt. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 4.2 diskutiert.

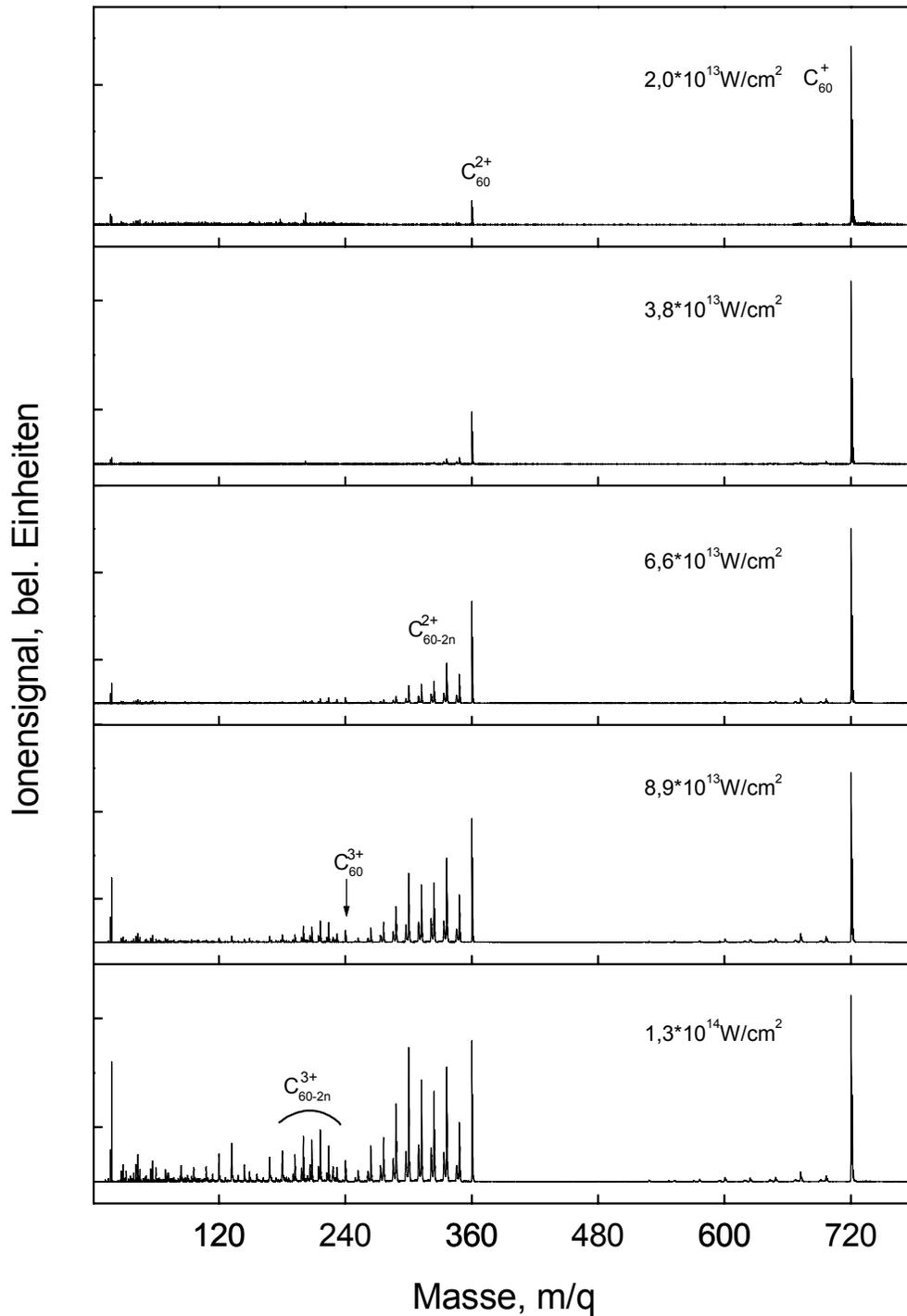


Abbildung 4.2: Typische Massenspektren für verschiedene Lichtintensitäten, aufgenommen mit 395-nm- und 45-fs-Laserpulsen.

In der folgenden Auswertung werden Ionenausbeuten als Funktion der Laserintensität betrachtet. Die Ionenausbeuten wurden aus den Massenspektren durch Integration über die einzelnen Massen m/q gewonnen. Die Laserintensitätsskala in den Intensitätsabhängigkeiten der Ionenausbeuten läßt sich bei den Messungen mit 790 nm Anregungswellenlänge am im Restgas nachgewiesenen Xenon eichen (siehe Kap. 3.6 Abb. 3.14). Bei 395 nm Anregungswellenlänge wurde die Intensitätsskala mit den geometrischen Strahlparametern geeicht (vgl. Kap. 3.6). Die Ionenausbeuten wurden bezüglich der geschwindigkeitsabhängigen Nachweiswahrscheinlichkeit der einzelnen Ionen korrigiert (vgl. Kap. 3.5.1). In den folgenden zwei Unterkapiteln wird auf die beobachteten Photoionisations- und Photofragmentationsmechanismen eingegangen.

4.1.1.1 Photoionisationsmechanismen

Geht man bei C₆₀ von einer nichtresonanten Multiphotonenionisation aus, wird nach der Störungstheorie niedrigster nicht verschwindender Ordnung ein Anstieg der Ionenausbeute als Funktion der Laserintensität I gemäß $R = \sigma I^n$ (vgl. Gl. 2.16) erwartet, wobei n die minimale Anzahl von Photonen ist, die zur Ionisation führen können. Trägt man das Ionensignal logarithmisch gegen den Logarithmus der Intensität des Laserfeldes auf, werden für C₆₀⁺ mit einem Ionisationspotential IP von 7,59 eV [HSV92] Geraden der Steigung 5 bzw. 3 erwartet. Diese entsprechen den Photonenenergien 5·1,57 eV und 3·3,14 eV bei Anregung mit den Zentralwellenlängen 790 nm und 395 nm (vgl. Energieschema in Abb. 4.4).

Abbildung 4.3 zeigt die doppelt logarithmisch aufgetragenen Intensitätsabhängigkeiten der C₆₀^{q+} Ionenausbeuten für die benutzten Zentralwellenlängen 790 nm und 395 nm. Die Ionenausbeuten zeigen im unteren Intensitätsbereich eine konstante Steigung, oberhalb einer bestimmten Intensität I_S nimmt die Steigung des Ionensignals mit der Laserintensität deutlich ab und geht in Sättigung über. Die Ausbeuten folgen dabei nicht dem $I^{3/2}$ -Gesetz (vgl. Kap. 2.2.2.3), die Abnahme der Steigungen ist deshalb nicht ausschließlich auf Sättigung im Sinne des Volumeneffektes zurückzuführen. Sie kommt auch dadurch zustande, daß in hohem Maße Fragmente gebildet werden.

Die in Abbildung 4.3 eingezeichneten Geraden wurden über lineare Regression an die Daten angepaßt und sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Die gemessenen Anstiege zeigen ein mit dem Ladungszustand q und der Sättigungsintensität I_S einhergehendes ansteigendes Verhalten. Die Steigungen entsprechen, unter Einbeziehung des ponderomotiven Potentials U_P , einem sequentiellen Ionisationsmechanismus, bei dem die Ionen

$q + 1$ aus dem zuvor erreichten Zustand q gebildet werden. U_P beschreibt die mittlere kinetische Energie der Elektronen nach der Ionisation im Laserfeld, die vom Elektron zusätzlich absorbiert werden muß. Dadurch kommt es zu einer intensitätsabhängigen Erhöhung der Ionisationsschwelle $IP(I) = IP(0) + U_P$ (vgl. Kap. 2.2).

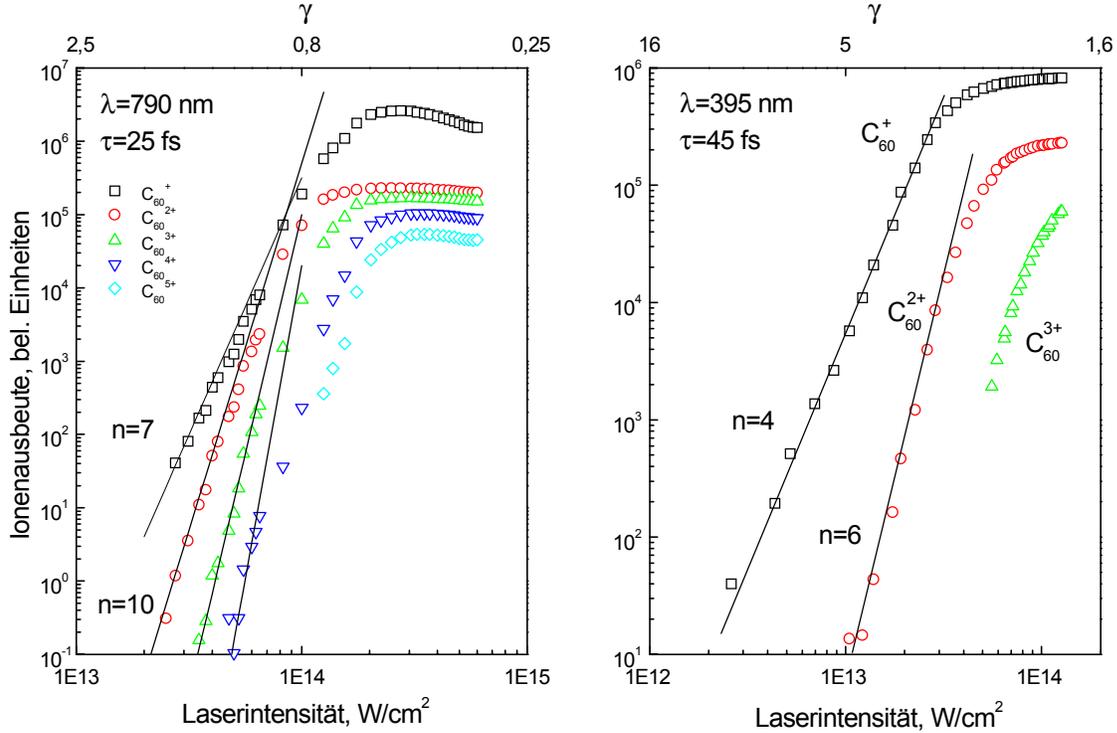


Abbildung 4.3: Doppeltlogarithmische Auftragung der bei den Zentralwellenlängen 790 nm und 395 nm erhaltenen Ionenausbeuten von C_{60}^{q+} als Funktion der Laserintensität.

Da die in der Tabelle 4.1 angegebenen Ionisationspotentiale der C_{60}^{q+} -Ionen nur zum Teil experimentell bekannt sind, wurden sie z.T. ausgehend von dem in Kapitel 2.3 vorgestellten Kugelschalen-Modell berechnet (vgl. dazu Tabelle 2.2). Mittels dieser Ionisationspotentiale war es dann möglich, die Anzahl von Photonen zu bestimmen, die notwendig sind, um C_{60}^{q+} -Ionen weiter zu ionisieren. Für die Einfach-Ionisation bei Anregung mit 790-nm-Laserpulsen und einer Intensität von $I = 6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ($U_P = 3,6 \text{ eV}$) ergibt sich demnach ein effektives Ionisationspotential von $7,6 \text{ eV} + U_P = 11,26 \text{ eV}$ und eine Mindestphotonenanzahl von 7 für eine direkte Multiphotonenionisation. Entsprechend beträgt für höher geladene C_{60} -Ionen mit $q=2$ und $q=3$ die benötigte Ordnung des Multiphotonenprozesses 10-11 und 13-14 für Intensitäten um 10^{14} W/cm^2 .

Die Anstiege bei Anregung mit Laserpulsen der Zentralwellenlänge 395 nm zeigen, daß 4 bzw. 6 Photonen nötig sind, um C_{60} einfach bzw. doppelt zu ionisieren. Im betrachteten Intensitätsbereich besitzt das ponderomotive Potential einen Wert unter 1 eV. Eine intensitätsabhängige Verschiebung der Ionisationsschwelle kann als Ursache zusätzlicher Photonenabsorptionen ausgeschlossen werden. Anhand von Photoelektronenspektren wird in Kapitel 4.3 gezeigt, daß elektronische Zwischenzustände bei der Multiphotonenanregung mit dieser Wellenlänge eine große Rolle spielen. Angeregte Zustände oberhalb des adiabatischen Ionisationspotentials können für den beobachteten 4-Photonenprozeß verantwortlich sein. In Übereinstimmung mit dem ermittelten Anstieg $n=4$ werden auch die beobachteten Photoelektronenspektren deutlich durch einen 4-Photonen-Anteil bestimmt (siehe Kap. 4.3).

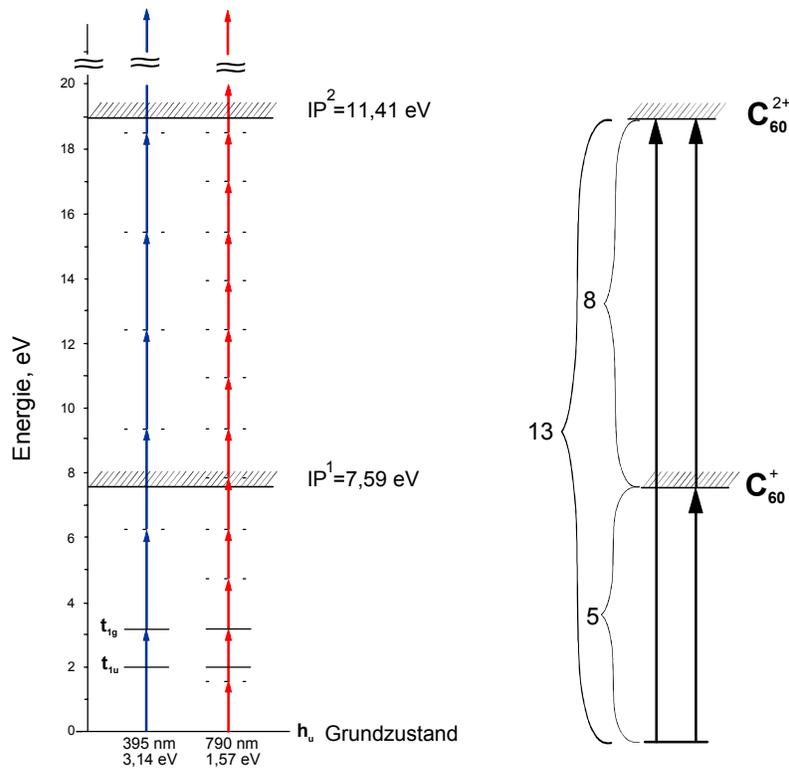


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus dem Termschema des C_{60} . Eingezeichnet sind die mit verschiedenen Wellenlängen untersuchten Multiphotonenprozesse. Durchgezogene Linien zeigen, daß resonante Übergänge beteiligt sind.

Ein sequentieller Ionisationsmechanismus wurde von A. l'Huillier et al. [ILM83] bereits 1983 zur Multiphotonenionisation von Xenon vorgeschlagen. Demnach werden

die zweifach geladenen Ionen über einen stufenweisen, d.h. sequentiellen Prozeß aus den zuvor gebildeten einfach geladenen Ionen erzeugt (vgl. dazu auch die Ausführungen in Kap. 2.2.2.3). Abweichungen im erwarteten Anstieg der Ausbeute an doppelt geladenen Ionen unterhalb der Sättigungsintensität der Einfach-Ionisation führten hier erstmals zu der Annahme eines nichtsequentiellen Schrittes zur Erzeugung mehrfach geladener Ionen.

Ion	IP , eV (Tab. 2.2)	benötigte Photonenzahl		gemessener Exponent n	
		790 nm	395 nm	790 nm	395 nm
C_{60}^+	7,6	5	3	7	4
C_{60}^{2+}	11,4	8	4	10	6
C_{60}^{3+}	16,6	11	6	13	-
C_{60}^{4+}	20	13	7	17	-
C_{60}^{5+}	22,3	15	8	-	-

Tabelle 4.1: Vergleich der Ionisationspotentiale, der benötigten Photonenzahlen N_{min} zur Multiphotonenionisation und der gemessenen Exponenten n in der Ionisationsrate $R = \sigma I^n$.

Abbildung 4.4 zeigt diesen sequentiellen Ionisationsprozeß am C_{60} -Termschema. Ein-gezeichnet sind die benötigten Mindestphotonenzahlen N_{min} für die einfache und zweifache Ionisation entsprechend den untersuchten Wellenlängen. Eine Verschiebung des Ionisationspotentials ist hier nicht berücksichtigt. Auf der rechten Seite der Abbildung findet sich eine Darstellung der Gesamtphotonenzahl zur Erreichung der beiden ersten Ladungszustände bei einer Anregung mit 790-nm-Laserpulsen.

Die beobachteten Anstiege zeigen, daß das sequentielle Ionisationsmodell auch auf das große molekulare System C_{60} anwendbar ist. Wechselwirkungen mit resonanten Zwischenzuständen und die zusätzlichen molekularen Freiheitsgrade bleiben dabei unberücksichtigt. Hinweise auf nichtsequentielle Ionisationsprozesse, wie sie bei Atomen beobachtet werden (siehe Kap. 2.2.2.3), können in den Anstiegen nicht beobachtet werden.

Der bei dem hier gezeigten Experiment überdeckte Intensitätsbereich liegt im Übergangsbereich von Multiphotonenionisation zur elektrischen Feldionisation. Diese Tatsache ist am Keldysh-Parameter γ zu erkennen (vgl. Kap. 2.2). Ein kleiner Wert ($\gamma < 0,5$) ist dabei charakteristisch für den Bereich der Tunnelionisation und ein Wert über eins ($\gamma > 1$) charakterisiert den Multiphotonenbereich. Der den erreichten Inten-

sitäten der durchgeführten Messungen entsprechende Wert von γ ist in Abbildung 4.3 eingezeichnet. Bei einer Intensität von $6 \cdot 10^{13}$ W/cm² erreicht er für 790 nm Anregungswellenlänge den Wert 1, für 395 nm ist das bei $2,5 \cdot 10^{14}$ W/cm² der Fall. Das bedeutet, daß der Bereich der linearen Anstiege der Ionenausbeuten, bei Anregung mit 790 nm, in Abbildung 4.3 vor dem Einsetzen der Sättigung der Ionisation ($I < 10^{14}$ W/cm²) auch über den Keldysh-Parameter als Multiphotonen-Regime gekennzeichnet ist. Bei Anregung mit 395-nm-Laserpulsen gilt Entsprechendes für den gesamten erreichbaren Intensitätsbereich.

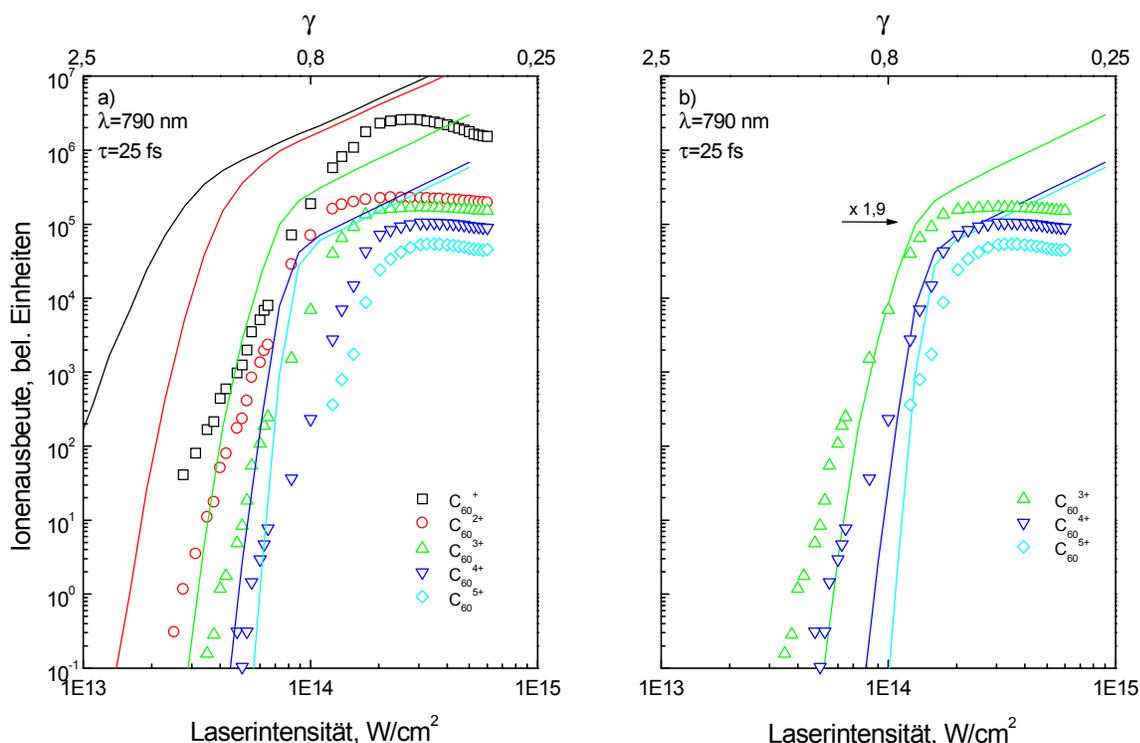


Abbildung 4.5: Doppeltlogarithmische Auftragung der bei den Zentralwellenlängen 790 nm erhaltenen Ionenausbeuten von C_{60}^{q+} als Funktion der Laserintensität. Die Linien charakterisieren Rechnungen für einen sequentiellen Tunnel-Ionisationsmechanismus entsprechend der ADK-Formel: $q=1$ (IP=7,6 eV), $q=2$ (IP=11,4 eV), $q=3$ (IP=16,6 eV), $q=4$ (IP=20 eV), $q=5$ (IP=22,3 eV) [Dam00].

Im Folgenden werden die experimentell bei 790 nm Anregung ermittelten Ionenausbeuten mit Rechnungen der ADK-Formel (vgl. Kap. 2.2.2.2) für eine sequentielle Tunnelionisation verglichen.

In Abbildung 4.5a) sind hierzu die Ausbeuten von C_{60}^{q+} -Ionen in Abhängigkeit von der Lichtintensität gezeigt. Die Kurven wurden mit Hilfe der in Kap. 2.2.2.2 beschriebenen

empirischen Formel von M. Dammasch berechnet [Dam00]. Der verwendete Algorithmus beruht auf einer numerischen Lösung eines einem stufenweisen Ionisationsprozeß entsprechenden Ratengleichungssystems [CBF93]. Aus Abbildung 4.5a) ist ersichtlich, daß die theoretischen Kurven für $q = 1$ und $q = 2$ z.T. um Größenordnungen über den experimentellen Werten liegen und die Anstiege nicht reproduzieren. Andererseits ist die Tunnelionisation in diesem Intensitätsbereich nicht das geeignete Modell, wenn für die beiden Ladungszustände bereits Sättigung im Ionensignal auftritt, bevor die Tunnelionisationsrate einen deutlichen Beitrag liefert. Das oben dargestellte Multiphotonenmodell liefert hier eindeutig die bessere Beschreibung der gemessenen Ionenausbeuten. Die berechneten Kurven im höheren Intensitätsbereich für die Ladungszustände $q = 3 - 5$ zeigen dagegen eine bessere Übereinstimmung, im Vergleich zu den experimentell ermittelten Ausbeuten sind sie aber zu niedrigen Laserintensitäten verschoben. Abbildung 4.5b) zeigt eine Skalierung der berechneten Tunnelionisationsraten um einen Faktor von 1,9 zu höheren Intensitäten. Eine Erklärung für eine derartige Verschiebung erhält man durch die Annahme, daß die hohe Elektronendichte des C_{60} -Clusters in der Lage ist, das Laserfeld effizient abzuschirmen [HS196] [AMS91]. In den ADK-Rechnungen wurden die Ionisationspotentiale aus Tabelle 4.1 verwendet, in den mit verschiedenen Methoden ermittelten Werten gibt es für die hohen Ladungszustände $q = 3 - 5$ eine große Ungenauigkeit (vgl. Tabelle 2.2). Aus Abbildung 4.5b) läßt sich ablesen, daß der theoretische Wert von 22,3 eV für $q=5$ um mehrere eV zu klein bestimmt ist.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch bemerkt werden, daß der hier gezeigte stufenweise Ionisationsprozeß im Widerspruch zu den 1996 von Hunsche et. al. [HS196] veröffentlichten Messungen steht. Die unter vergleichbaren Anregungsbedingungen erhaltenen Anstiege betragen für 790 nm $n=13$ (C_{60}^+) und $n=24$ (C_{60}^{2+}). Eine aus diesen hohen Anstiegen postulierte direkte Multiphotonenanregung der C_{60} -Plasmonen bei 20 eV und 38 eV konnte anhand der für diese Arbeit durchgeführten Messungen ausgeschlossen werden.

4.1.1.2 Fragmentationsmechanismen

Abbildung 4.6 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Intensitätsabhängigkeit der Ausbeute einiger ausgewählter Fragmentionen bei Anregung mit 395 nm Laserpulsen. Charakteristisch für die Anstiege der einfach geladenen großen Fragmente C_{60-2n}^+ ist, daß diese nicht mit denen des unfragmentierten C_{60}^+ übereinstimmen, sondern in der

Größenordnung des zweifach geladenen Ions C_{60}^{2+} liegen. Die Anstiege höher geladener Fragmente C_{60-2n}^{q+} , $q > 2$ sind dagegen vergleichbar mit denen des unzerfallenen Elternions gleicher Ladung. Hier beobachtet man eine geringe Zunahme in den Anstiegen mit kleiner werdender Fragmentgröße. Dieses Verhalten ist hinsichtlich der Anstiege zur Anregung mit 790-nm-Laserpulsen analog. Aufgrund der niedrigen Ausbeute an einfach geladenen großen Fullerenfragmenten erfolgt die Darstellung der Ausbeuten beispielhaft anhand der 395-nm-Messung.

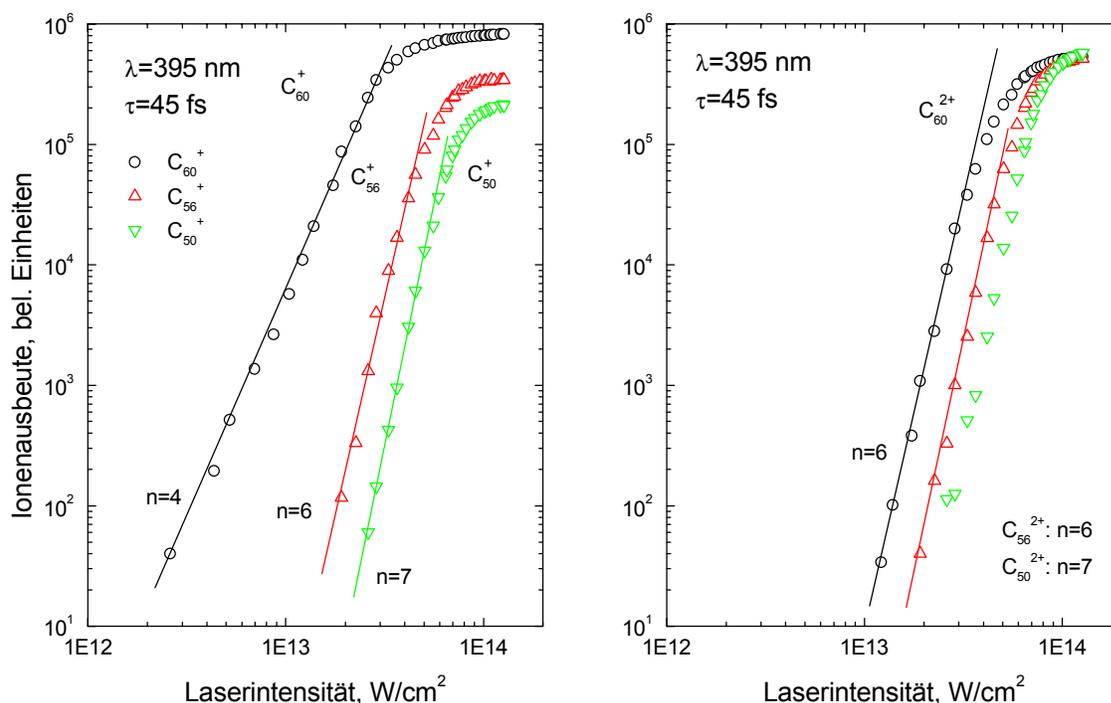


Abbildung 4.6: Doppeltlogarithmische Darstellung ausgewählter Ionenausbeuten einfach- und doppelgeladener C_{60} -Fragmente, aufgenommen mit 45-fs-Laserpulsen und einer Zentralwellenlänge von 395 nm.

Nach den vorliegenden Erkenntnissen (vgl. Kap. 2.3) werden die großen Fragmente durch einen statistischen *binären Fragmentationsprozeß* aus C_{60}^{q+} erzeugt. Die auf diese Weise entstandenen Fragmente haben eine ausreichend hohe innere Energie, um anschließend in einem verzögerten Fragmentationsprozeß ein C_2 -Molekül abzdampfen. Dieser Fragmentationskanal macht sich in den Massenspektren in einer Doppelstruktur der großen C_{60} -Fragmente bemerkbar (siehe z.B. Abb. 4.1). Die Beobachtung einer *verzögerten Fragmentation* läßt auf einen statistischen Fragmentationsprozeß mit hoher Schwingungsanregung der zerfallenden Ionen schließen. Die Zerfallsrate hängt dabei

von der inneren Energie der Cluster ab [THD00]. In Kapitel 4.4 wird eine Auswertung dieses Fragmentationskanals vorgenommen. Es wird gezeigt, daß die Temperaturen der Ionen über 3000 K betragen. Diese entsprechen z.B. für C_{60} einer Anregungsenergie um 40 eV. Anregungsenergien gleicher Größe wurden auch in Photofragmentationsexperimenten mit ns UV-Lasern erreicht (siehe z.B. [HEF95]). Um die für diesen Fragmentationsprozeß notwendige hohe Schwingungsanregung zu erklären, wurde von einer fortlaufenden Absorption von Photonen mit einer einhergehenden effizienten Elektronen-Phononen-Kopplung (einige ps) während der ns langen Laserpulse ausgegangen.

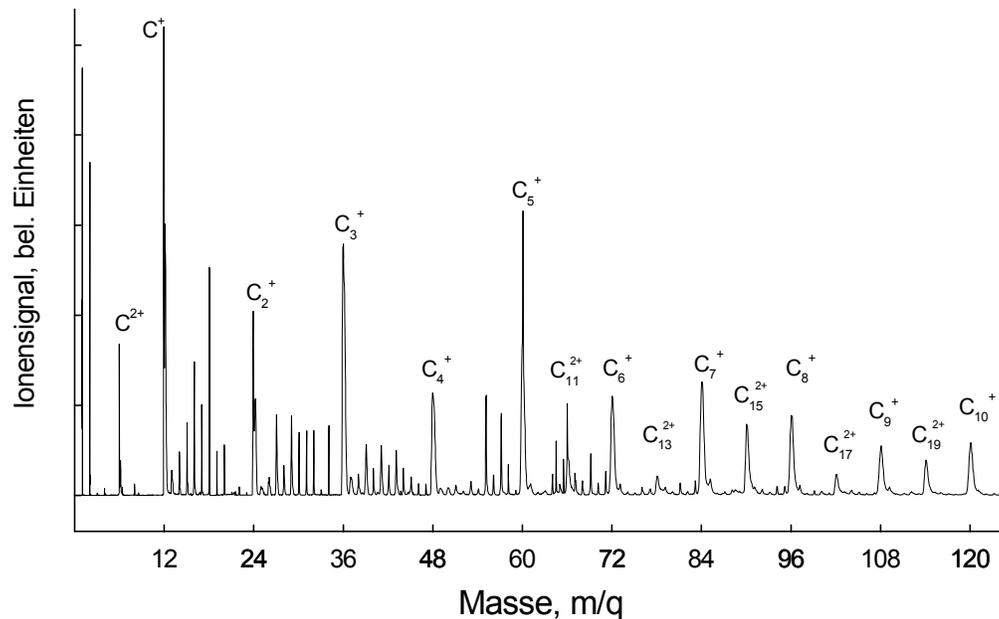


Abbildung 4.7: C_{60} -Photofragmentationsspektrum, aufgenommen bei einer Laserintensität von $6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und einer Zentralwellenlänge von 790 nm (vgl. Abb. 4.1). Zwischen den kleinen Fragmente C_n^+ und C_n^{2+} beobachtet man vor allem Kohlenwasserstoffe aus dem Restgas.

Bei höheren Intensitäten (790 nm: $3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 395 nm: $8 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$) kommt es zum Auftreten eines (ebenfalls statistisch zu beschreibenden) *Multifragmentations*prozesses, durch den die kleinen Fragmente im Massenspektrum gebildet werden [HEF95]. Ihr Auftreten wurde in den ns-Experimenten mit einem Phasentübergang beschrieben. Dieser setzt bei einer im Cluster gespeicherten Anregungsenergie von 85 eV ein und führt zum Aufbruch des C_{60} -Käfigs in Ketten- und Ringsysteme und zur Beobachtung der bimodalen Fragmentverteilung (vgl. Abb. 2.11). Beobachtete Fragmenttempera-

turen betragen über 4000 K, diesen wurde eine breite Verteilung der inneren Energie von 85 bis 250 eV zugeordnet [CRL96].

Nach den Fragmentverteilungen von C_{60} bei Anregung mit sub-50-fs-Laserpulsen ist auf die gleichen statistischen Fragmentationsprozesse wie bei Anregung mit ns-Laserpulsen zu schließen. Die Einkopplung der benötigten Energie erfolgt dabei während der Multiphotonenabsorption über hoch angeregte elektronische Zustände. Die von diesen (auf einer längeren Zeitskala) in das Schwingungssystem umverteilte Energie zeigt die gleiche statistische Verteilung wie beim ns-Laseranregungsprozeß (s.o., vgl. Kap. 4.4).

Abbildung 4.7 zeigt in vergrößerter Darstellung die kleinen Fragmente für Anregung mit 790-nm-Laserpulsen. Bei den kleinen Fragmenten beobachtet man einen hohen Anteil doppelt geladener Ionen. Sie zeigen, wie auch die einfach geladenen Fragmente, Maxima bei den magischen Zahlen (hier 11, 15, 19; vgl. Kap. 2.3). Ein verzögerter C_3 -Verlust läßt sich in den Spektren nicht nachweisen.

Da innerhalb der kurzen Laserpulsdauer keine Zeit für eine Umverteilung der Anregungsenergie in Schwingungsfreiheitsgrade zur Verfügung steht, können auch abstoßende Ladungsverteilungen zu „direkten“ Fragmentationskanälen führen. Im folgenden wird gezeigt, daß im zur Verfügung stehenden Laserintensitätsbereich auch der Prozeß der Coulombexplosion zur Fragmentation des C_{60} beiträgt.

Auffallend ist, daß die Linienbreiten der kleinen Fragmente wesentlich breiter als die der großen Fragmente sind. Bei Massen $\leq C_2$ kommt es zu einer Aufspaltung der Linien im Massenspektrum (vgl. Abb. 4.7). Dies kann auf eine bei der Fragmentation freiwerdende kinetische Energie zurückgeführt werden. Werden die Fragmentionen mit isotroper Geschwindigkeitsverteilung generiert, können im Spektrometer nur die Ionen detektiert werden, die sich entlang der Spektrometerachse bewegen. Ionen, die in Vorwärtsrichtung fliegen, werden den Detektor zuerst erreichen, während die sich zunächst in entgegengesetzter Richtung bewegendes Ionen zuerst gestoppt und wieder in Detektorrichtung beschleunigt werden müssen. Der Akzeptanzwinkel des Spektrometers beträgt dabei weniger als 2° (z.B. für Kohlenstoffionen C^+ mit einer Anfangsenergie $U_0=50$ eV, vgl. Tab. 3.2). Diese beiden Ankunftszeiten erzeugen dann die beobachtete Doppelstruktur der Linien im Massenspektrum. Eine einfache Abschätzung der beim Fragmentationsprozeß erzeugten kinetischen Energien nutzt diese Flugzeitunterschiede [FZP99] (siehe Gl. 6.1). Bezeichnen U_1 und U_2 die Spannungen an den Feldplatten der Abzugsregion (N_2 - N_3 , vgl. Abb. 3.1), s deren Abstand, m und q die Masse und

Ladung der Ionen und Δt die Zeitaufspaltung, ergibt sich für die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{(U_1 - U_2)^2}{8ms^2} q^2 \Delta t^2 . \quad (4.1)$$

Die mit dieser Methode ermittelten kinetischen Energien sind mit einer hohen Unsicherheit behaftet. Eine wesentlich genauere Bestimmung der kinetischen Energien würde eine Energieanalyse mit der Gegenfeldmethode liefern. An dieser Stelle soll anhand einer Messung beispielhaft das Auftreten hoher kinetischer Energien mehrfach geladener Kohlenstoffionen C^{n+} aus der Coulombexplosion von C_{60} gezeigt werden (vgl. Abb. 4.8). Das Auftreten der Ladungszustände $q = 1 - 4$ beobachtet man bereits ab Intensitäten von $5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (siehe z.B. Abb.4.7).

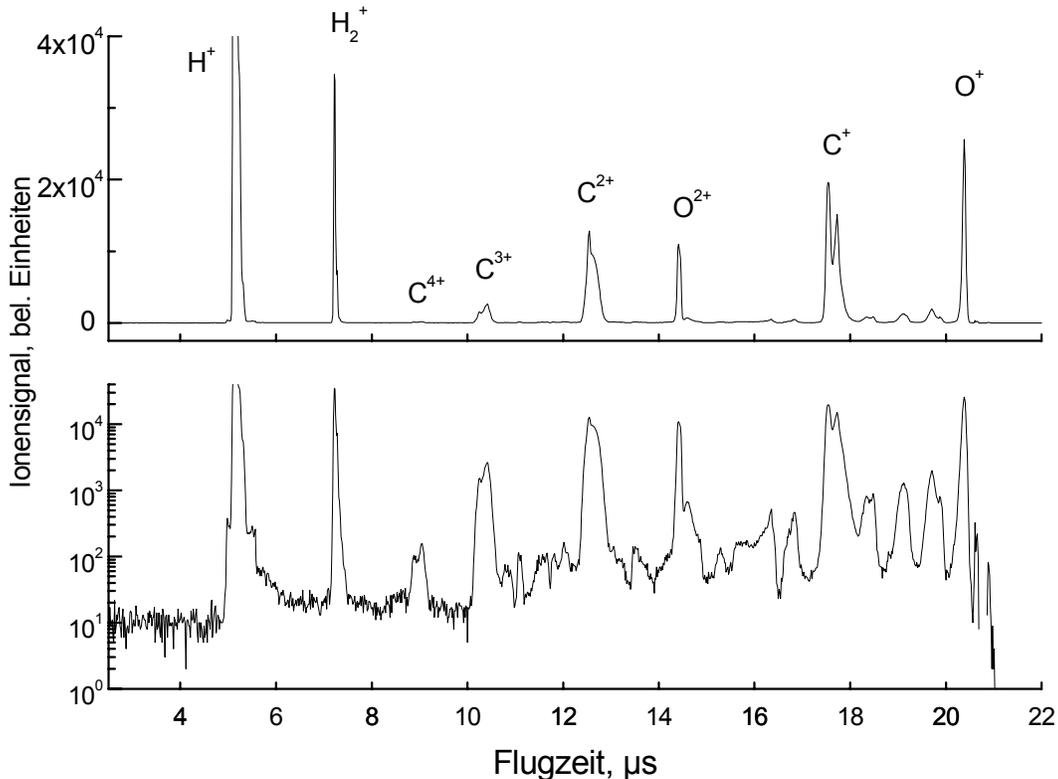


Abbildung 4.8: *Linienaufspaltung der mehrfach geladenen Kohlenstoffatome C^{n+} durch Coulombexplosion in linearer und logarithmischer Darstellung.*

Um eine maximale Intensität zu erreichen, wurden Polarisator und $\lambda/2$ -Platte aus dem Strahlengang entfernt. Damit stand eine Intensität von 10^{15} W/cm^2 zur Verfügung. Das Abzugsfeld wurde auf 500 V/cm erhöht, um auch höhere kinetische Energien nachzuweisen.

In Abbildung 4.8 ist das unter diesen Bedingungen aufgezeichnete Flugzeitspektrum dargestellt. Da die vierfach geladenen Kohlenstoffatome nur einen geringen Beitrag zum Spektrum liefern, erfolgte im unteren Teil der Abbildung eine logarithmische Auftragung des Spektrums.

In der Tabelle 4.2 sind die auf diese Art aus der Abbildung 4.7 ermittelten kinetischen Energien zusammengestellt. Die kinetischen Energien wurden aus den vollen Linienbreiten bei halben Maxima ermittelt. Auffällig sind die hohen kinetischen Energien der mehrfach geladenen Kohlenstoffatome C^{q+} . Die relativ hohen Ionisationspotentiale lassen eine Multiphotonenionisation des zuvor aus C_{60} durch Fragmentation gebildeten Kohlenstoffs eher unwahrscheinlich erscheinen.

Ion	IP , eV	E_{kin} , eV	Ion	IP , eV	E_{kin} , eV
C^{4+}	64,49	1560 ± 120	C_6^+	9,60	15 ± 3
C^{3+}	47,89	905 ± 25	C_7^+	8,10	15 ± 3
C^{2+}	24,38	510 ± 28	C_{15}^{2+}		35 ± 3
C^+	11,26	95 ± 3	C_8^+	8,80	12 ± 3
C_2^+	12,02	35 ± 3	C_{17}^{2+}		36 ± 3
C_3^+	13,30	20 ± 3	C_9^+	8,80	15 ± 3
C_4^+	12,90	20 ± 3	C_{19}^{2+}		36 ± 3
C_5^+	12,90	16 ± 3	C_{10}^+	9,10	13 ± 3

Tabelle 4.2: Kinetische Energien der kleinen C_{60} -Fragmente und mehrfach geladener Kohlenstoffionen bei Laserintensitäten von 10^{15} W/cm² mit 25-fs-Laserpulsen. Die Ionisationspotentiale wurden entnommen aus [BBR93].

Diese Beobachtung stimmt überein mit den Messungen von Constantinescu et al. [CHH98]. Hier werden diese, ebenfalls bei vergleichbaren Intensitäten erhaltenen kinetischen Energien der mehrfach geladenen Kohlenstoffatome über eine Coulombexplosion des C_{60} -Clusters interpretiert. Charakteristisch für diesen Prozeß ist auch das mit q^2 ansteigende Verhältnis der auftretenden kinetischen Energien. Ionen, die nicht dem Prozeß der Coulombexplosion entstammen, zeigen im Flugzeitspektrum eine wesentlich schmalere Linienbreite. Die ermittelte kinetische Energie der H_2^+ -Ionen beträgt z.B. 5 eV. Eine Abschätzung für die Elektronentemperatur im C_{60} aus den beobachteten kinetischen Energien lieferte Werte um 70 eV [CHH98]. Die Elektronen haben demnach ausreichend Energie, den Kohlenstoff in einem Stoßprozeß bis in den vierfachen Ladungszustand zu ionisieren. Dabei wird angenommen, daß durch Stöße mit

dem C_{60} -Gitter die gerichtete Oszillationsbewegung der Elektronen gestört wird. Das führt zu einem Aufheizen des Plasmas und letztendlich zur Coulombexplosion des C_{60} -Clusters. Dieser „direkte“ Fragmentationsprozeß findet auf der Zeitskala von einigen Femtosekunden statt [DDR96][CHH98].

4.1.2 Photoelektronenspektren

Bei einer Multiphotonenionisation mit ausreichend hoher Laserintensität kommt es zu einer Absorption von mehr als der zur Ionisation minimal erforderlichen Anzahl von N_{min} Photonen. Die daraus resultierende überschüssige Energie kann das Elektron als kinetische Energie übernehmen. In Molekülen kann diese Energie aber auch als innere Anregungsenergie (Anregung von Rotationen und Vibrationen) in dem gebildeten Molekülion verbleiben. Dieser bereits in Kapitel 2.2 vorgestellte Prozeß wird als „above threshold ionization“ (ATI) bezeichnet. Aufgrund dieses Prozesses werden in den Photoelektronenspektren Gruppen von Photoelektronen nachgewiesen, deren kinetische Energie sich jeweils um eine Photonenenergie unterscheidet.

Abbildung 4.9 zeigt die Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen, die durch Multiphotonenionisation des C_{60} bei einer Wellenlänge von 790 nm und Pulsdauer von 25 fs erzeugt wurden. Die Aufnahme der Spektren wurde stets mit parallel zur Detektionsrichtung orientierter linearer Polarisation der Laserstrahlung vorgenommen. Es werden Photoelektronen nachgewiesen, die insgesamt bis zu 12 Photonen absorbiert haben. Dies entspricht mehr als dem Doppelten der zur Ionisation erforderlichen Anzahl von $N_{min}=5$ Photonen. Die Anzahl der Photoelektronen nimmt mit steigender Zahl an absorbierten Photonen ab, wie aufgrund der wachsenden Ordnung des Multiphotonenprozesses zu erwarten ist. Weiterhin beobachtet man eine breite, von der Laserintensität abhängige, unter der ATI-Struktur liegende Verteilung von Photoelektronen. Abbildung 4.1 liefert einen Vergleich mit den entsprechenden Massenspektren.

Während bei einer Intensität von ca. $5 \cdot 10^{13}$ W/cm² noch die ATI-Struktur dominiert, wird sie bei Intensitäten nahe dem Sättigungsbereich für die Photoionisation (vgl. Abbildung 4.3) deutlich unschärfer und ist bei Intensitäten von ca. 10^{14} W/cm² nahezu verschwunden. Die Energieverteilung der Photoelektronen erstreckt sich hier bis 30 eV (vgl. Abb. 4.10). Für eine bessere Darstellung der ATI-Struktur erfolgte in Abbildung 4.10 eine logarithmische Auftragung des Elektronensignals.

Wie im vorangegangenen Abschnitt in den Intensitätsabhängigkeitsmessungen für 790 nm Anregungswellenlänge gezeigt wurde, liegt der überstrichene Intensitätsbereich im Übergangsbereich von Multiphotonen- zur elektrischen Feldionisation (siehe Kap. 2.2.2). Es wurde gezeigt, daß der Keldysh-Parameter γ auch für C_{60} eine geeignete Beschreibung des jeweils vorherrschenden Ionisationsmechanismus liefert.

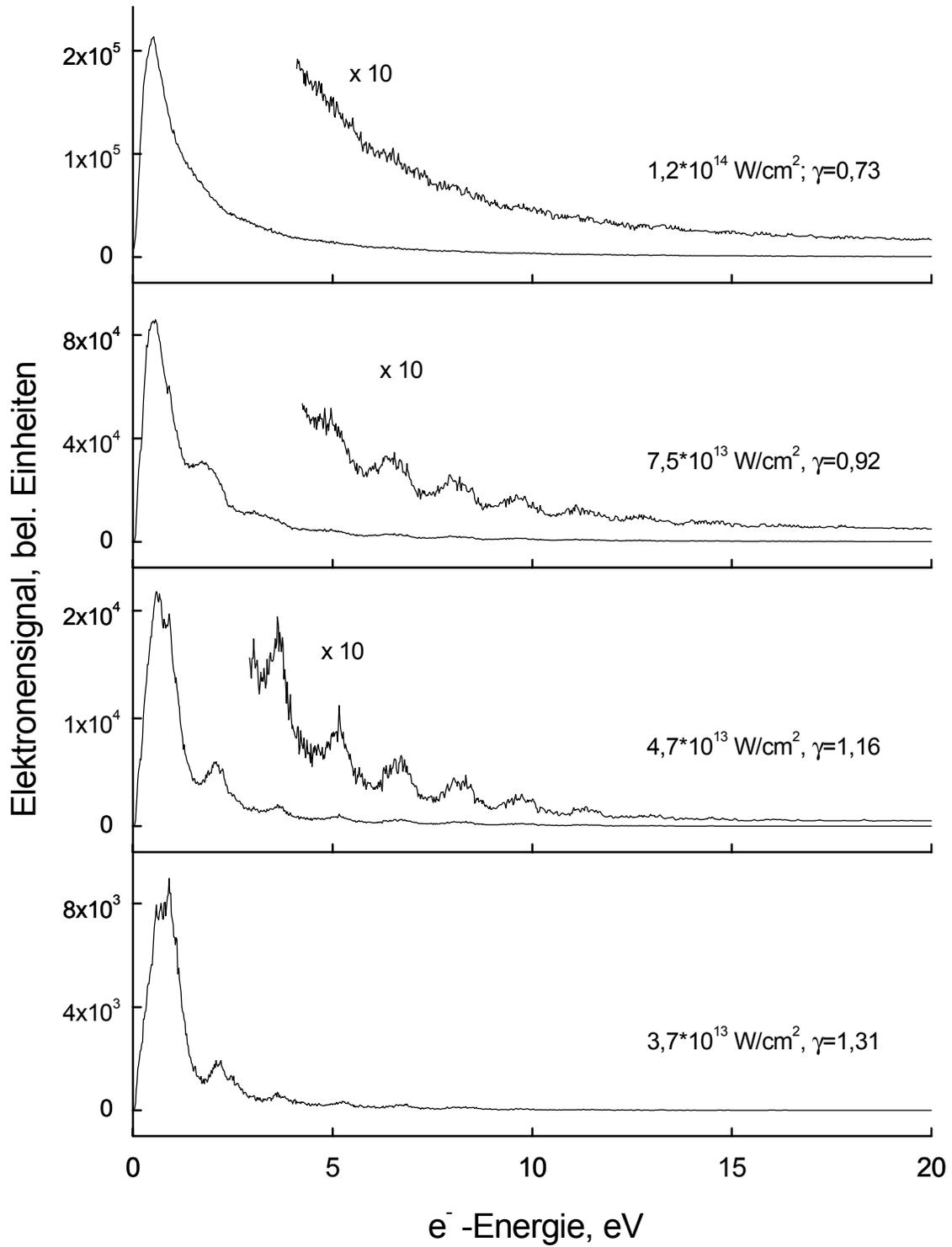


Abbildung 4.9: Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen aus der MPI von C_{60} bei verschiedenen Laserintensitäten, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 790 nm mit 25-fs-Laserpulsen. Die Laserpolarisation ist parallel zur Detektionsrichtung der Elektronen ausgerichtet.

Während die Beobachtung der ATI-Struktur eindeutiger Beweis für den Intensitätsbereich der Multiphotonenionisation ist, kann das Verschwinden der Struktur mit steigender Laserintensität als Übergang zur elektrischen Feldionisation interpretiert werden. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Photoelektronenmessungen an Edelgasen in diesem Übergangsbereich. Mit dem Einsetzen der elektrischen Feldionisation verbreitern sich die ATI-Strukturen und verlieren an Intensität. In Winkelverteilungen zeigt sich, daß die Intensität der Photoelektronen in Richtung der Polarisationsachse stark zunimmt und sich eine Art Keule ausbildet [MBT93][DA95].

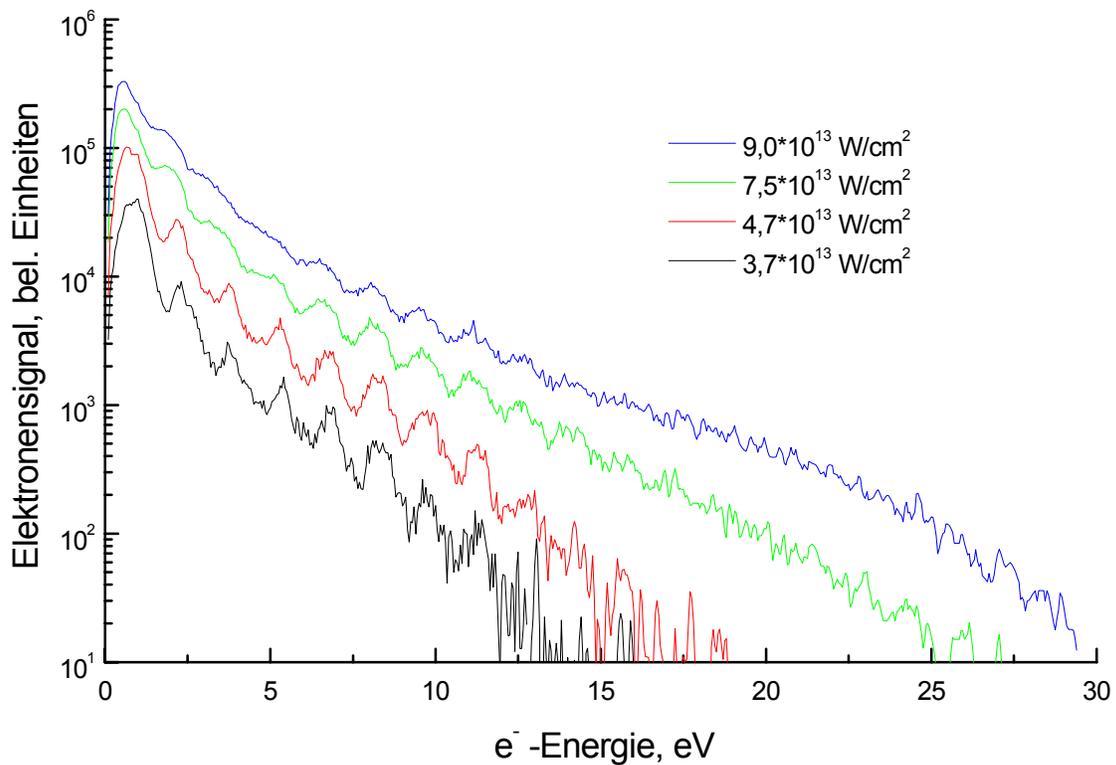


Abbildung 4.10: *Logarithmische Darstellung der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen (vgl. Abbildung 4.9).*

Eine weitere interessante Beobachtung, die sich auch deutlich in den Edelgasspektren findet, läßt sich in Abbildung 4.10 machen. Hier zeigt sich ab einer Intensität von $I=9 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ eine Erhöhung im Elektronensignal im Energiebereich zwischen 15 und 30 eV. So ein Plateau wurde in Photoelektronenspektren verschiedener Edelgase erstmals 1994 von Paulus et al. [PNX94] nachgewiesen. Die durch elektrische Feldionisation gebildeten Photoelektronen werden beim Verlassen des Kerns vom elek-

tromagnetischen Feld erfaßt und entsprechend der augenblicklichen Phase beschleunigt oder zurück zum Kern getrieben (vgl. Kap 2.2.2.3). Bei elastischer Streuung am Kern können die Elektronen eine Energie bis zu $10 U_P$ erhalten. Bei genau diesem Wert liegt die Maximalenergie des Plateaus in den ATI-Spektren der Edelgase. Das ponderomotive Potential beträgt bei der betrachteten Messung 5,4 eV. Eine Verschiebung der Intensitätsskala unter Berücksichtigung einer Abschirmung des Laserfeldes durch die hohe Elektronendichte des C_{60} -Clusters um einen gleichen Faktor von 1,9, wie in Kap. 4.1.1.1, liefert eine bessere Übereinstimmung der beobachteten Erhöhung mit dem $10-U_P$ -Wert.

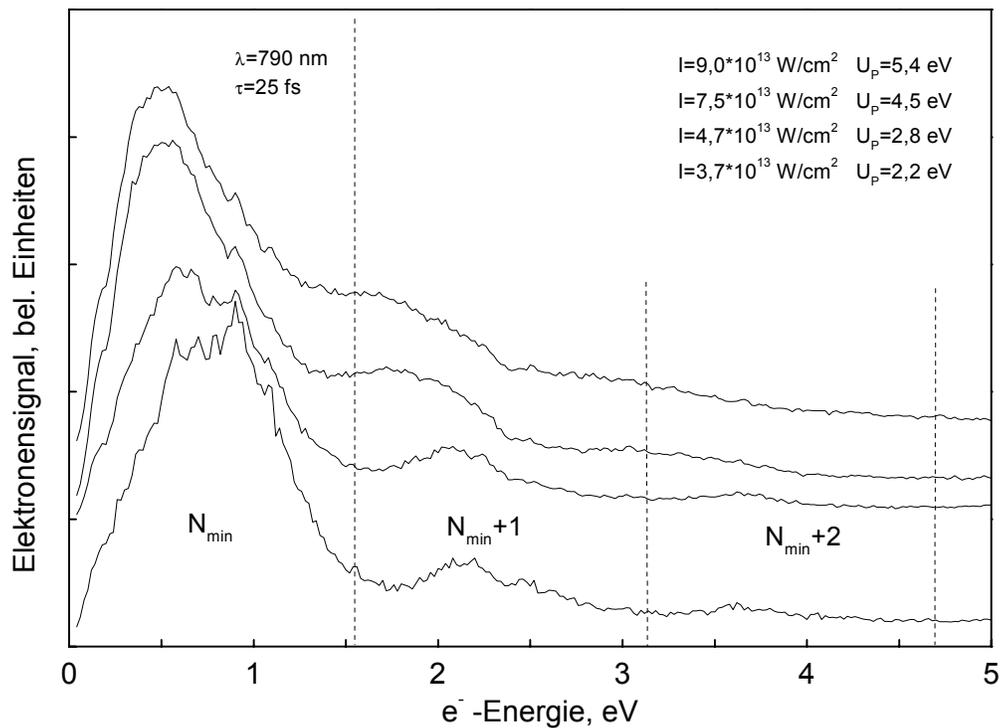


Abbildung 4.11: Die ersten 3 ATI-Ordnungen in den C_{60} -Elektronenspektren (vgl. Abb. 4.9). Es wird eine intensitätsabhängige Verschiebung der ATI-Strukturen aufgrund des ponderomotiven Potentials beobachtet.

Einen weiteren Beitrag für das Verschwinden der ATI-Struktur mit steigenden Laserintensitäten liefert der deutliche Anteil an Mehrfachionisation (vgl. 4.1). Bei einer Intensität von 10^{14} W/cm^2 beträgt z.B. der Anteil doppelt geladener C_{60} -Ionen bereits 35 %. Diese liefern ebenfalls einen bedeutenden Beitrag zum Photoelektronenspektrum. Eine Überlagerung mit den Elektronen der Einfachionisation führt ebenfalls

zu einer Auslöschung der ATI-Strukturen und einem breiten Untergrundsignal in den Photoelektronenspektren.

Abbildung 4.11 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus den zuvor gezeigten Photoelektronenspektren in einem Bereich bis 5 eV kinetischer Energie. Es zeigt sich, daß Elektronen mit kinetischen Energien im gesamten Bereich zwischen 0 eV und der einem Photon entsprechenden Energie von 1,57 eV gemessen werden. In Kapitel 4.3 wird gezeigt, daß im Multiphotonenprozeß aufgrund einer Vielfalt von Zwischenzuständen eine breite Energieverteilung erreicht werden kann, die sich auch in der ATI-Struktur widerspiegelt.

Weiterhin kann durch die zeitliche und räumliche Verteilung der Lichtintensität im Bereich des Laserfokus auch der intensitätsabhängige Term U_P stetig im Bereich von 0 eV und einem Maximalwert variieren. Dies führt zu unterschiedlichen Ionisationsschwellen und damit zu unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen, die bei gleicher Anzahl absorbiertener Photonen bei unterschiedlichen Laserintensitäten im Puls emittiert werden. Nach der Absorption weiterer Photonen im Kontinuum wiederholt sich diese Energieverteilung, wobei aber durch die starke Intensitätsabhängigkeit des ATI-Prozesses die Zahl der Photoelektronen, die bei geringer Laserintensität erzeugt werden, gegenüber der Zahl der anderen abnimmt. Um diesen Effekt zu reduzieren, wird empfohlen, mit einer kleinen Eintrittsblende (500 μm) im Elektronenspektrometer zu arbeiten [HWW97], befindet sich diese auf einer Verschiebeeinheit, können einzelne Intensitätsbereiche durchfahren und eine hohe Auflösung in den Spektren erreicht werden.

Deutlich sichtbar ist in der Abbildung 4.11 eine Verschiebung der ATI-Struktur zu niedrigeren Elektronenenergien um ca. 300 meV, wenn die Laserintensität erhöht wird. Dieser Effekt entspricht ebenfalls den Beobachtungen an Atomen. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, beobachtet man bei den Edelgasen im Bereich hoher Laserintensität eine Anhebung der Ionisationsschwelle um den Betrag des ponderomotiven Potentials. Die kinetische Energie der Photoelektronen berechnet sich wie folgt:

$$E_{kin} = (N_{\min} + S)h\nu - IP(0) - U_P(I) . \quad (4.2)$$

Die Anzahl N_{\min} gibt die Zahl der Photonen an, die unter Berücksichtigung der intensitätsabhängigen Anhebung der Ionisationsschwelle zur Ionisation minimal erforderlich ist. Die Zahl S wird zur Darstellung der zusätzlich absorbierten Photonen gewählt. Das heißt, im vorliegenden Fall müsste sich bereits eine Verschiebung der dargestellten

ATI-Linien um 3 eV beobachten lassen.

Innerhalb der ATI-Strukturen deutet sich eine weitere Struktur im gemessenen Elektrosignal an. Diese zeigt sich besonders deutlich bei niedrigen Intensitäten unterhalb von $5 \cdot 10^{13}$ W/cm² im Bereich der ersten ATI-Ordnung, hier beträgt der statistische Fehler der Messung weniger als 1 Prozent. Die Unterstruktur verändert ihre Position nicht mit steigender Laserintensität. Das mit wachsender Elektronenenergie abnehmende Auflösungsvermögen des Flugzeitspektrometers verhindert, daß diese Resonanzen in der nächsten ATI-Struktur ($S=1$) aufgelöst werden. Im Kapitel 4.3 wird gezeigt, daß die Resonanzstrukturen mit Laserpulsen geringerer Bandbreite (und damit längerer Pulsdauer) wesentlich besser aufgelöst werden können. Im weiteren wird sich zeigen, daß diese Resonanzen für eine Struktur in der Winkelverteilung verantwortlich sind (siehe z.B. Abb. 4.15). Freeman et al. [FBM87] interpretierten Resonanzstrukturen innerhalb einer ATI-Elektronengruppe bei Multiphotonenionisation von Atomen erstmals als eine Folge von resonant erhöhter MPI (REMPI).

Bei sehr hohen Feldstärken tritt neben der Anhebung der Ionisationsschwelle auch eine starke intensitätsabhängige Verschiebung angeregter atomarer Niveaus auf (AC-Starkeffekt, siehe Kapitel 2.2). Diese kann dazu führen, daß die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und verschobenem angeregten Niveau einem ganzzahligen Vielfachen der Photonenenergie entspricht, d.h., daß eine Resonanz auftritt. Im Bereich dieser Resonanzen kommt es zu einer starken Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit. Wie weitere Messungen in einem wesentlich niedrigeren Intensitätsbereich zeigen werden (vgl. Kap. 4.3), läßt sich der AC-Starkeffekt als Ursache für das beobachtete Auftreten von Resonanzstrukturen in den C₆₀-Photoelektronenspektren ausschließen. Im folgenden werden Photoelektronenspektren nach Anregung mit Laserpulsen der Wellenlänge 395 nm gezeigt. Die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen stellt sich hier vollständig verschieden dar.

Abbildung 4.12 zeigt die Entwicklung der Photoelektronenspektren nach Anregung mit 45-fs-Laserpulsen der Zentralwellenlänge 395 nm. Die erreichbaren Intensitäten liegen ca. eine Größenordnung unter denen der fundamentalen Wellenlänge. Die Spektren werden deutlich von Resonanzstrukturen geprägt. ATI-Strukturen wie bei der 790-nm-Anregung lassen sich nicht beobachten. Die Verteilung wird von einem breiten strukturlosen Untergrund dominiert. Die Absorption von weiteren Photonen über der Ionisationsschwelle läßt sich an der Wiederkehr der Resonanzstruktur nachweisen.

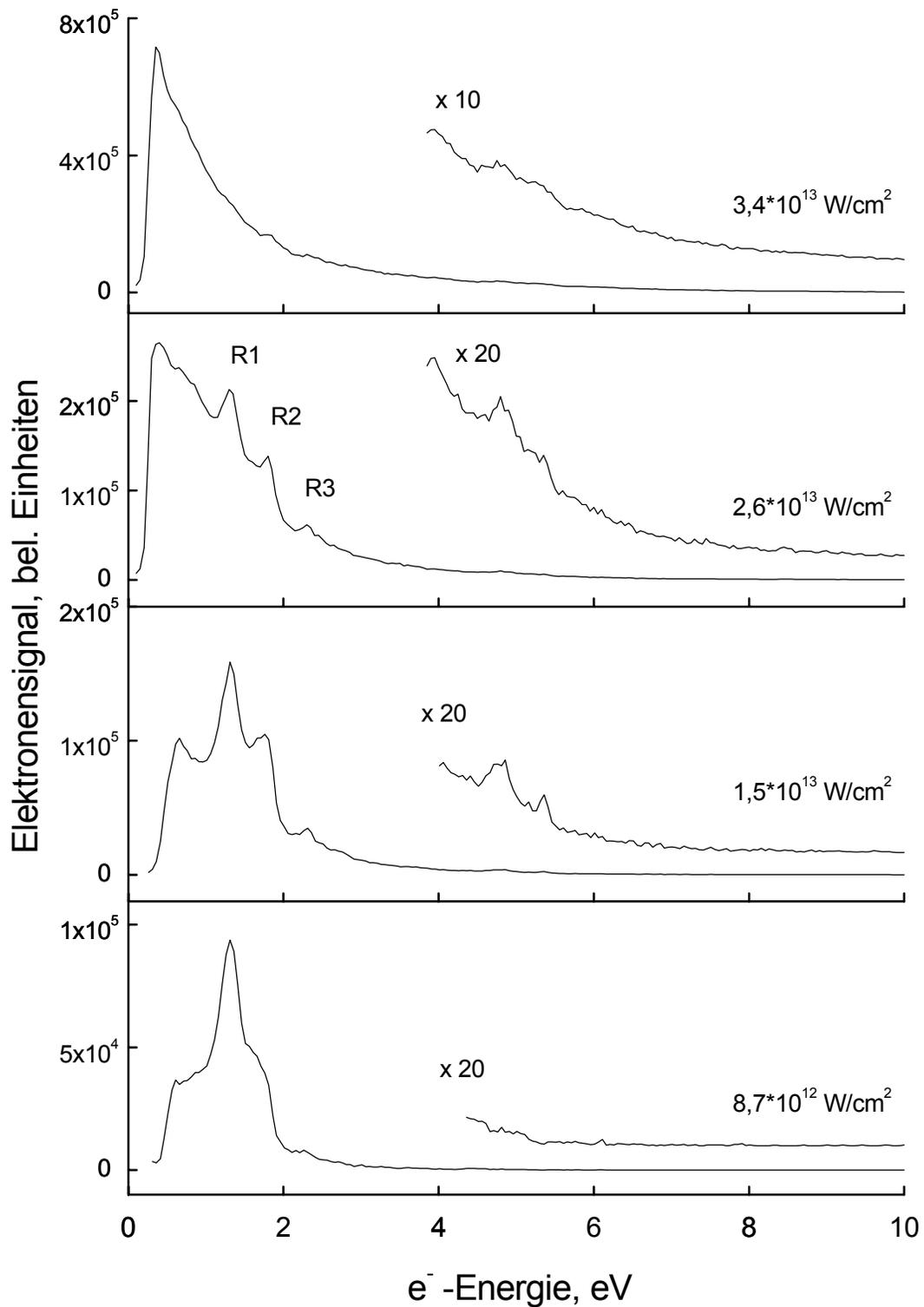


Abbildung 4.12: Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen aus der MPI von C_{60} bei verschiedenen Laserintensitäten, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 395 nm mit 45-fs-Laserpulsen. Die Laserpolarisation ist parallel zur Detektionsrichtung der Elektronen ausgerichtet.

Im Bereich niedriger Elektronenenergien bis 1 eV beobachtet man mit steigender Laserintensität ein Ansteigen des Elektronensignals. Da sich diese Struktur nicht nach der Absorption eines weiteren Photons wiederholt und bei höheren Intensitäten das gesamte Spektrum dominiert, wird die beobachtete breite Verteilung als thermische Verteilung interpretiert. Anlaß für diese Interpretation geben die im nächsten Kapitel (Kap. 4.2) diskutierten Ergebnisse. Anhand von Messungen bei 790-nm-Anregungswellenlänge wird gezeigt, daß eine schnelle statistische Energieumverteilung entlang dem elektronischen System im C_{60} auch zu einer statistischen Elektronenemission führen kann. Die thermische Elektronenverteilung macht sich in diesen Messungen jedoch erst bei Laserpulsdauern über 50 fs bemerkbar. Eine wie in diesem Kapitel für 790-nm-Laserpulse geführte Argumentation über die elektrische Feldemission ist für die 395-nm-Messung aufgrund der niedrigen Intensitäten nicht möglich.

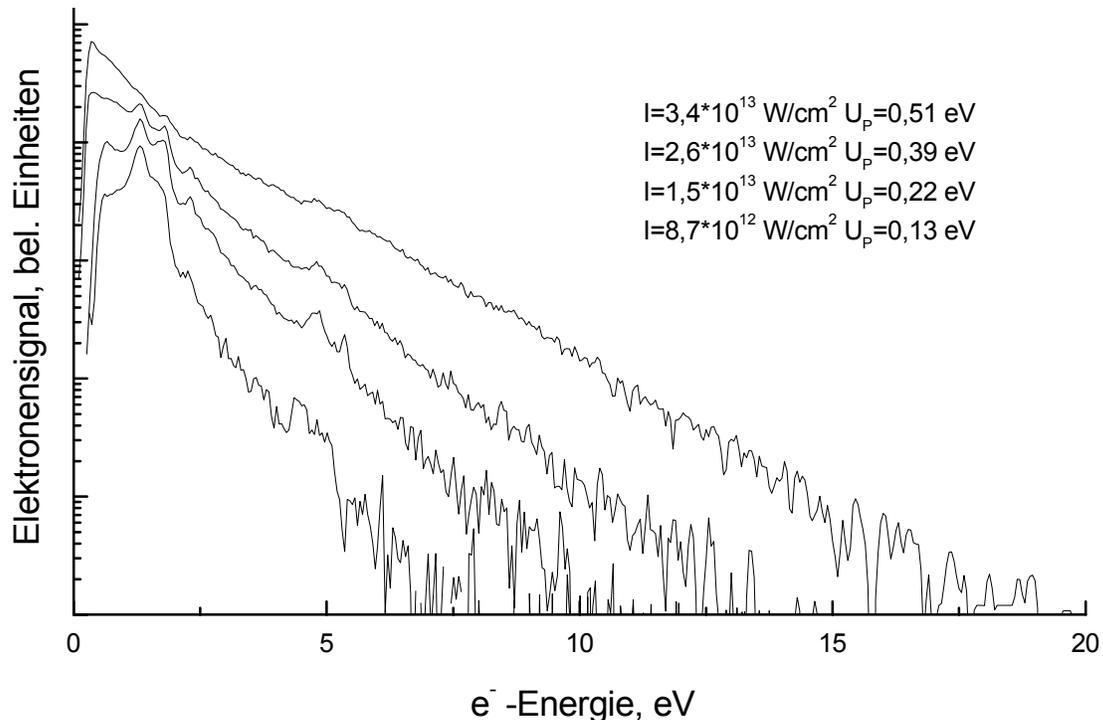


Abbildung 4.13: *Logarithmische Darstellung der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen (vgl. Abbildung 4.12)*

Winkelverteilung der Photoelektronen

Die Winkelverteilung der Photoelektronen wurde mit linear polarisiertem Licht durch Drehung der Polarisationsrichtung mit einer $\lambda/2$ -Platte gemessen. Hierdurch konnte

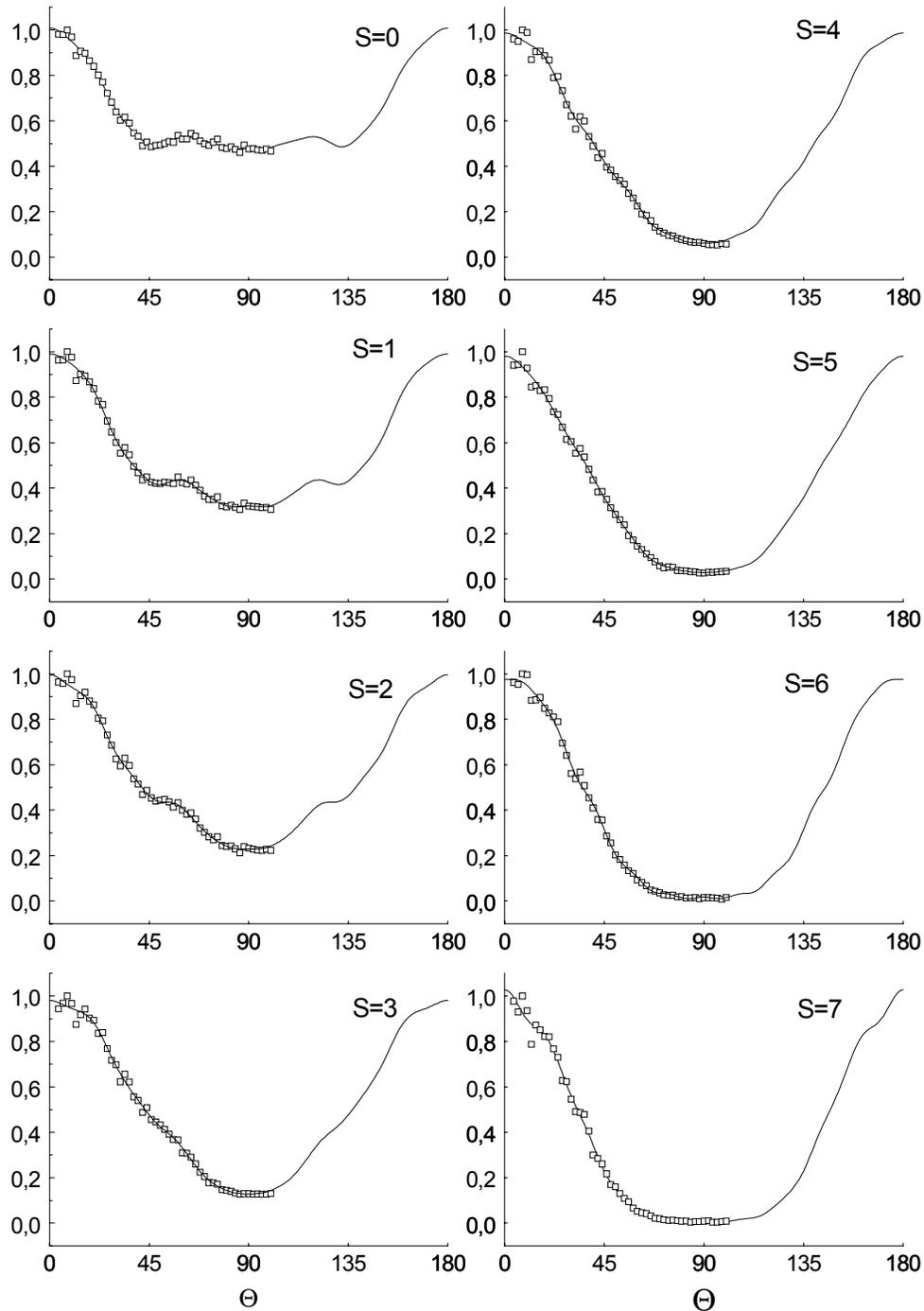


Abbildung 4.14: Winkelverteilung der Photoelektronen bei einer Anregungswellenlänge von 790 nm, einer Laserpulsdauer von 30 fs und einer Laserintensität von $5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Für die einzelnen Diagramme wurde die Elektronenausbeute über den jeweiligen ATI-Kanal S (oberhalb der Ionisationsschwelle absorbierter Photonen) aufintegriert.

nur die Abhängigkeit der Elektronenausbeute vom Winkel Θ zwischen der Polarisationsrichtung und der Detektionsrichtung bestimmt werden (vgl. Kap. 2.2). Da die für linear polarisierte Strahlung ($\Delta m=0$) zu erwartende Winkelverteilung aber rotationssymmetrisch um die Polarisationsrichtung ist, bedeutet dies für die durchgeführten Messungen keine wesentliche Einschränkung.

An die so erhaltenen Messwerte wurden Kurven angepasst, die sich, wie in Kap. 2.2 erläutert, durch geeignete Wahl der Koeffizienten β_{2k} einer Summe aus Legendre-Polynomen gerader Ordnung P_{2k} ergeben.

$$\sigma_{diff}(\Theta) \sim \sum_{k=0}^N \beta_{2k} P_{2k}(\cos \Theta) \quad (4.3)$$

Zur Bestimmung der Anpassungskurven wurde ein Programm entwickelt, das die Methode der kleinsten Quadrate benutzt. Abbildung 4.14 zeigt die bei einer Wellenlänge von 790 nm und einer Laserintensität von $5 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ aufgenommenen Winkelverteilungen der Photoelektronen in kartesischen Koordinaten. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.15 die Winkelverteilungen der Photoelektronen, die kein ($S=0$) und fünf zusätzliche Photonen ($S=5$) oberhalb der Ionisationsschwelle absorbiert haben, auch in Polarkoordinaten dargestellt.

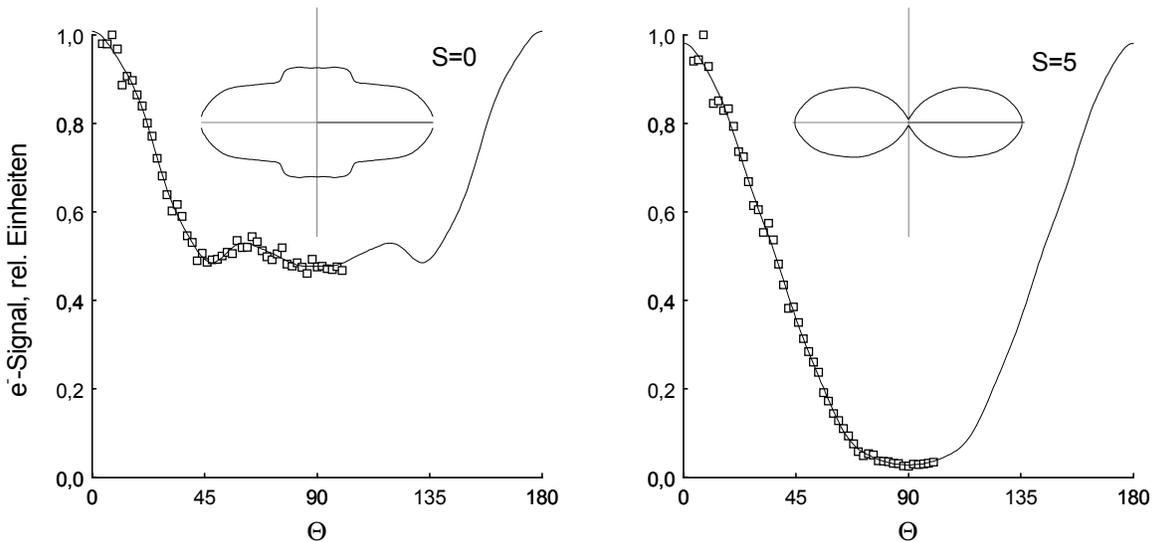


Abbildung 4.15: Winkelverteilung der Photoelektronen, die kein ($S=0$) bzw. fünf ($S=5$) zusätzliche Photonen im Kontinuum absorbiert haben, vgl. Abb. 4.14.

Das Ergebnis der Anpassung ist in Form einer Koeffizientenmatrix der β -Parameter für

jede beobachtete ATI-Struktur S in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Prinzipiell lassen sich die Kurven mit drei Drehimpulsen s, p und d anpassen.

S\l	s	p	d	$\chi^2 \cdot 10^{-4}$
0	0,55	0,2	0,17	3,95
1	0,45	0,32	0,15	6,13
2	0,43	0,42	0,08	6,09
3	0,38	0,53	0,05	5,54
4	0,31	0,57	0,08	5,54
5	0,26	0,57	0,12	3,72
6	0,23	0,6	0,2	4,32
7	0,2	0,56	0,24	6,74
8	0,17	0,52	0,3	11,9
9	0,14	0,47	0,31	8,47
10	0,1	0,37	0,32	12,5

Tabelle 4.3: *Koeffizientenmatrix der β_{2k} -Werte der 790-nm-Messung.*

Charakteristisch für die C_{60} -Winkelverteilungen ist der hohe Anteil von s-Elektronen in den niedrigen ATI-Ordnungen. Dieser Anteil reduziert sich in den höheren ATI-Ordnungen und die Elektronen werden hauptsächlich in Richtung der Laserpolarisation emittiert. Dies zeigt sich in dem steigenden p-Anteil. Die Struktur auf der Winkelverteilung bei ca. 72° läßt sich über einen d-Anteil anpassen. Besonders deutlich zeigt sich die Strukturierung der Winkelverteilung in der nullten ATI-Ordnung. In Abbildung 4.16 sind beispielhaft zwei Elektronenspektren im Energiebereich bis 5 eV dargestellt. Bei dem unter einem Winkel von 72° zur Laserpolarisationsrichtung aufgenommenen Elektronenspektrum zeigt sich der geringere Anteil langsamer Elektronen und ein verstärktes Auftreten einer „Resonanzstruktur“ bei einer kinetischen Energie von etwa 1 eV.

Abbildung 4.17 zeigt die Modellvorstellung eines aufsummierten Drehimpulses eines aus einem $L=0$ -Grundzustand photoionisierten Elektrons, das während der Anregung keinen Drehimpuls mit dem Molekülrest und anderen Elektronen ausgetauscht hat. Der Grundzustand des C_{60} hat demgegenüber einen Bahndrehimpuls $l=5$ (siehe Tab. 2.1). Zu berücksichtigen ist auch das bei der gemessenen Intensität relativ hohe ponderomotive Potential von ca. 3 eV, welches einen 6-Photonenionisationsprozeß wahrscheinlich

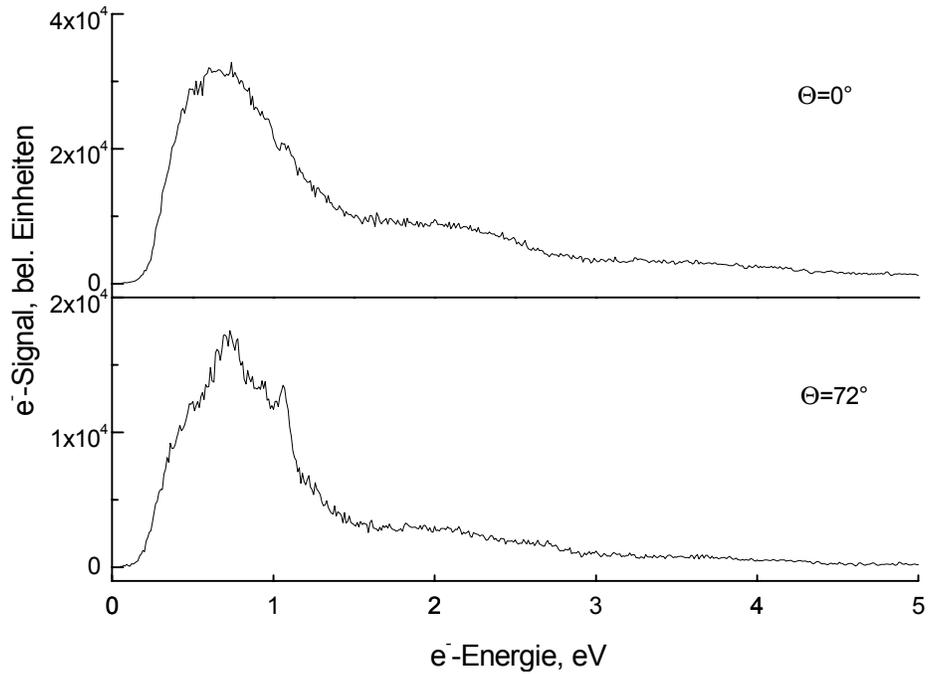


Abbildung 4.16: Für verschiedene Polarisationsrichtungen gemessene Photoelektronenspektren (vgl. Abb. 4.15). Bei einem Polarisationswinkel von 72° zeigt sich das Auftreten einer Unterstruktur in der ersten ATI-Ordnung.

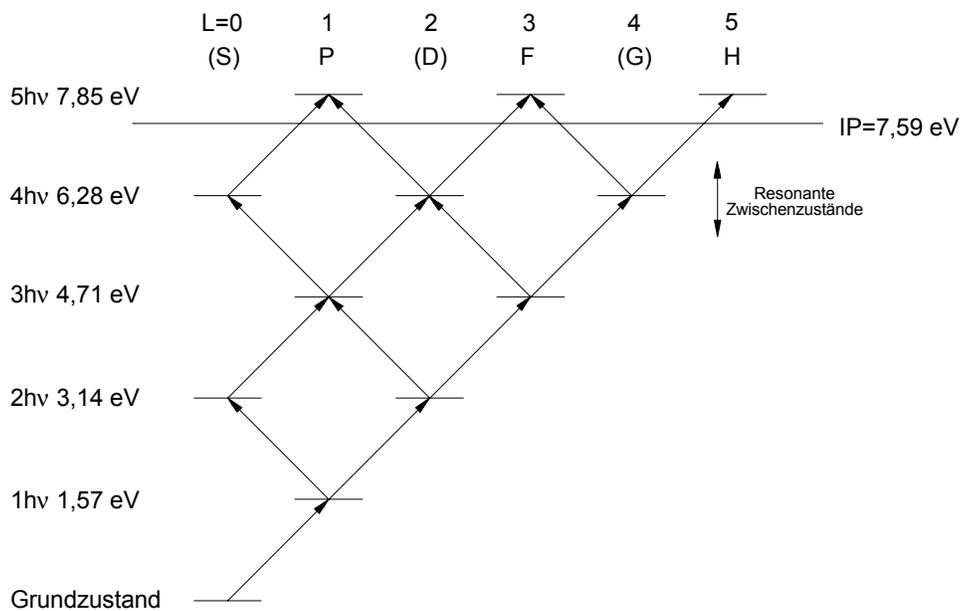


Abbildung 4.17: Mögliche Absorptionskanäle über virtuelle Zwischenzustände in Endzustände mit verschiedenen Drehimpulswerten für eine 5-Photonenionisation aus dem Grundzustand mit Bahndrehimpuls $L=0$.

macht. Eine Zuordnung der auftretenden Drehimpulse ist unter diesen Voraussetzungen nicht möglich.

Eine weitere Erklärung des hohen s-Anteils für die langsamen Elektronen liefert die Annahme einer schnellen Energieumverteilung in den elektronischen Freiheitsgraden des C_{60} . Hier kann die Vorstellung eines aufgeheizten Elektronengases für den hoch angeregten C_{60} -Cluster (wie in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben) herangezogen werden, bei dem sich die absorbierte Anregungsenergie sehr schnell statistisch unter den Valenzelektronen verteilt. Nach diesem Modell hat das schließlich emittierte Photoelektron durch den Energieumverteilungsprozeß die Erinnerung an die Polarisationsrichtung der Lichtwelle verloren. Es wird als s-Welle nachgewiesen und man erhält eine isotrope Winkelverteilung. Andere Drehimpulsanteile oder eine Struktur auf der Winkelverteilung lassen sich mit diesem Modell nicht erklären. Diese weisen eher auf einen direkten Ionisationsprozeß hin.

Struktur\l	s	p	$\chi^2, \cdot 10^{-3}$
langsame e^-	0,6040	0,1830	6,85
Resonanz R1	0,5280	0,3000	3,72
Resonanz R2	0,5780	0,2910	2,79
Resonanz R3	0,6840	0,2030	4,59
ATI (R1,R2)	0,5220	0,2960	6,28
schnelle e^-	0,5040	0,2630	4,50

Tabelle 4.4: Koeffizientenmatrix der β_{2k} -Werte der 395-nm-Messung.

Abbildung 4.18 zeigt die Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronenspektren nach Anregung mit 45-fs-Laserpulsen bei der Zentralwellenlänge 395 nm. Die Winkelverteilung läßt sich hinreichend mit 2 Drehimpulsen anpassen. Eine Zusammenstellung der beteiligten Drehimpulse ist in Form einer Koeffizientenmatrix der β -Parameter in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die Einteilung in verschiedene Bereiche erfolgte willkürlich nach den Strukturen auf den Photoelektronenspektren (vgl. Abb. 4.12). Die langsamen Elektronen (0–1eV) zeigen erwartungsgemäß einen hohen s-Anteil. Die Tendenz zu höheren Drehimpulswerten für höhere Elektronenenergien ist nur schwach ausgeprägt. Eine Abweichung findet sich für die Resonanzstruktur R3 (siehe Kap. 4.3 zur Interpretation dieser Struktur). Die sich nach Absorption eines weiteren Photons wiederholenden Strukturen R1 und R2 zeigen das gleiche Verhalten wie in Null-ter Ordnung.

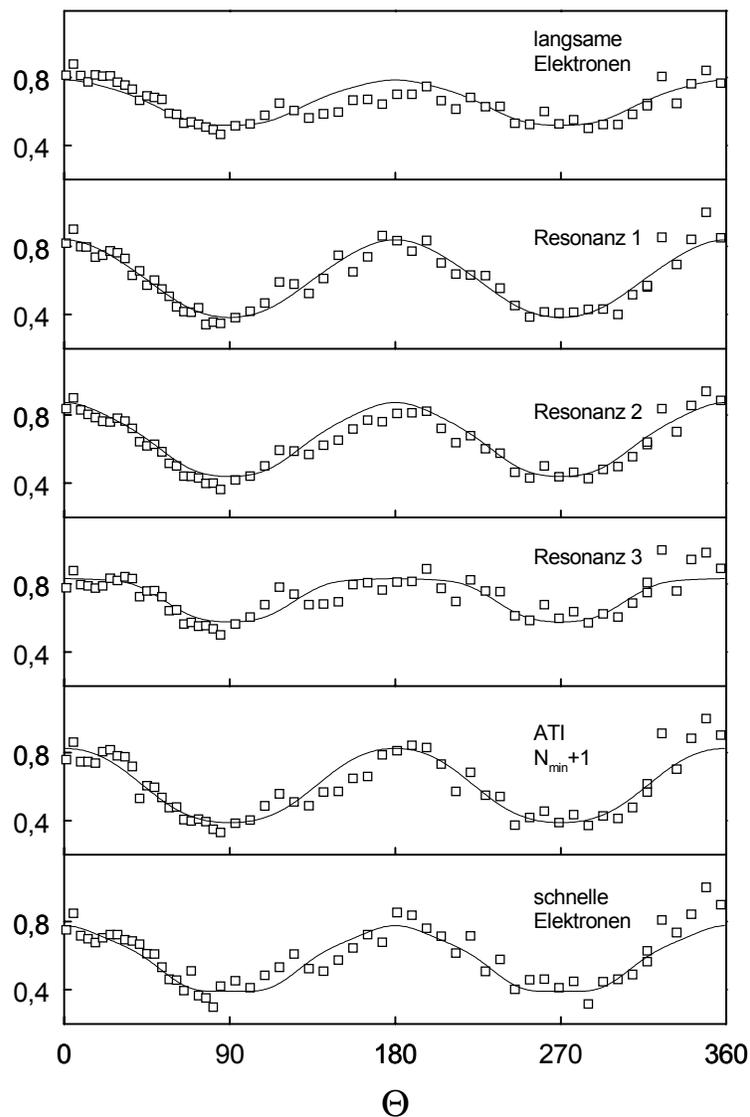


Abbildung 4.18: Winkelverteilung der Photoelektronen bei einer Anregungswellenlänge von 395 nm, einer Laserpulsdauer von 50 fs und einer Laserintensität von $6,9 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

4.2 Die Laserpulslängenabhängigkeit der Ionisation und Fragmentation

Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Messungen ist das bekannte, sich bei verschiedenen Anregungsmechanismen mit unterschiedlicher Wechselwirkungsdauer deutlich unterscheidende Fragmentations- und Ionisationsverhalten von C_{60} (siehe z.B. [HCF94], vgl. auch Kapitel 2.3). Der Schwerpunkt der durchgeführten Messungen lag in der Dokumentation dieses Verhaltens mit Messungen von Flugzeitmassenspektren und korrespondierenden Photoelektronenspektren bei verschiedenen Laserpulsdauern bei fester Laserintensität oder -fluenz. Die im folgenden dargestellten Messungen wurden am sub-50fs-Lasersystem (vgl. Kap. 3.2) bei einer Wellenlänge von 790 nm durchgeführt. Aufgrund der geringeren zur Verfügung stehenden Intensität bei 395 nm konnten die gestellten Bedingungen hier nicht realisiert werden. Die Verlängerung der Pulsdauer erfolgte über das Einfügen von Glasblöcken definierter Dicke in den Strahlengang. Auf diese Weise war eine dispersive Laserpulsdauerverlängerung bis 500 fs möglich. Die maximale Pulsdauer von 5 ps wurde durch das Umgehen des Pulscompressors im Laser (vgl. Abb. 3.3) erreicht.

Eine Reihe von Photoelektronenspektren ist in Abbildung 4.19 als Funktion der Laserpulsdauer dargestellt. Die Laserintensität wurde im Pulslängenbereich zwischen 25 fs und 500 fs konstant bei einem Wert von $I = 3,7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ gehalten. Für Messungen mit 5 ps Pulsdauer lag die höchste erreichbare Intensität bei $I = 3,7 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, liegen diese Intensitäten unterhalb der Fragmentationsschwelle bei Anregung mit sub-50-fs-Laserpulsdauern.

Ausgewählte Massenspektren, die den Photoelektronenspektren bei Anregung mit Laserpulsdauern $\tau=25$ fs, 110 fs, 500 fs und 5 ps entsprechen, sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Für Pulsdauern bis 100 fs beobachtet man im wesentlichen nur C_{60}^+ -Ionen, Fragmentation findet nicht statt. Bei gleicher Intensität wird bei Pulsdauern um 500 fs bereits die 20-fache Menge an Energie aufgebracht, und im Massenspektrum macht sich eine starke Fragmentation bemerkbar. Es wird aber noch von mehrfach geladenen C_{60}^{q+} -Ionen dominiert. Anzeichen einer verzögerten Ionisation werden im Rahmen einer Zeitauflösung von 50 ns nicht beobachtet. Um den Übergang zur verzögerten Ionisation (vgl. Kap. 2.2.3.1) zu dokumentieren, der im Pulslängenbereich einer Pikosekunde erwartet wird [ZSK92][HCF94], sind die C_{60}^+ -Flugzeiten in der Abbildung vergrößert dargestellt.

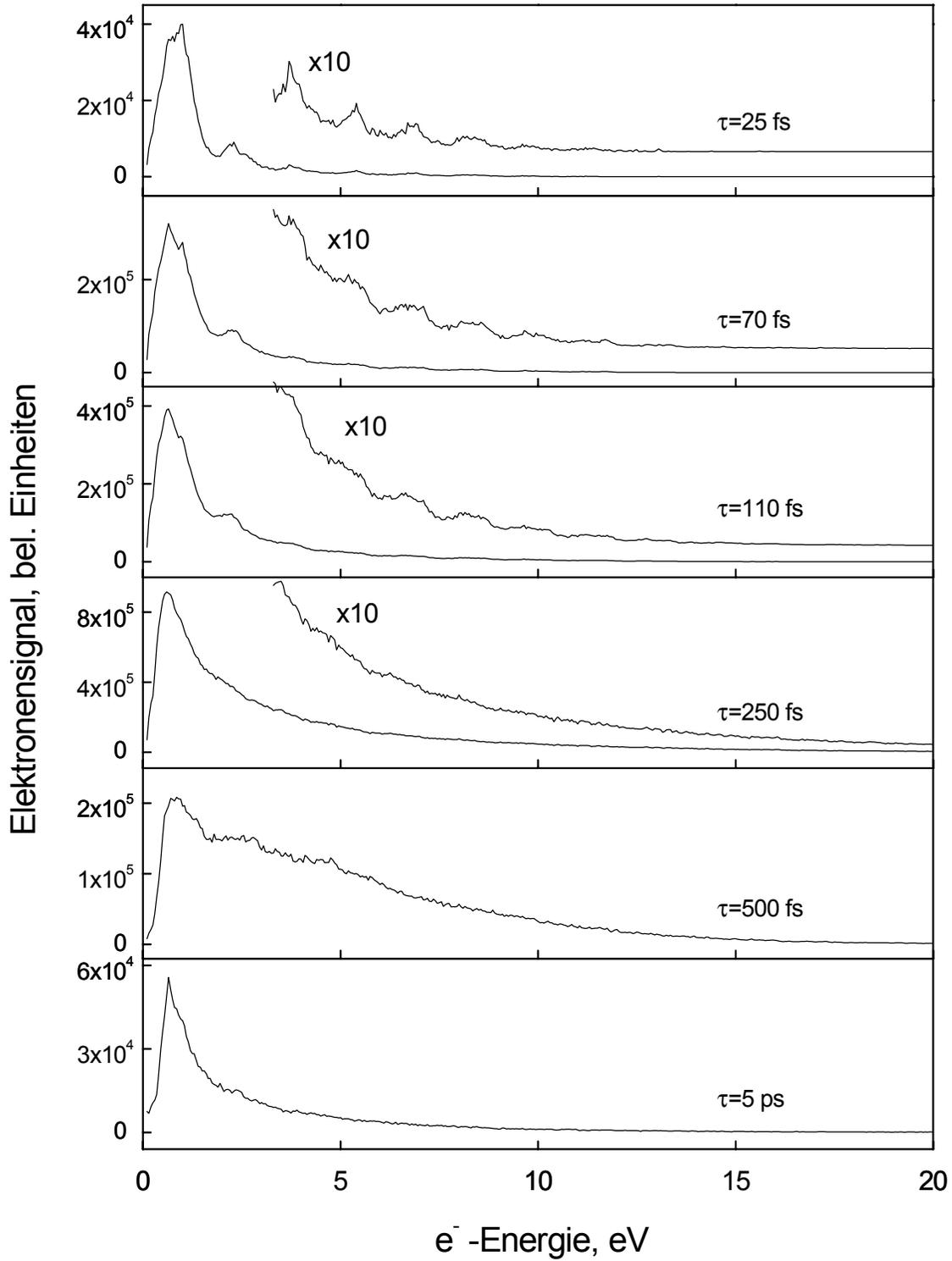


Abbildung 4.19: Typische C_{60} -Elektronenspektren bei Anregung mit verschiedenen Laserpulsdauern und einer Zentralwellenlänge von 790 nm. Die Intensitäten betragen für Laserpulsdauern bis 500 fs $3,7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ und $3 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ bei 5 ps.

Die höchste zugängliche Laserintensität in der ps-Laserkonfiguration lag um eine Größenordnung unter der der fs-Konfiguration. Die Bedingung konstanter Intensität ist hier nicht mehr erfüllt. Man beobachtet ein Fragmentspektrum, wie es bei einer langen Wechselwirkungszeit mit einer effektiven Schwingungskopplung erwartet wird.

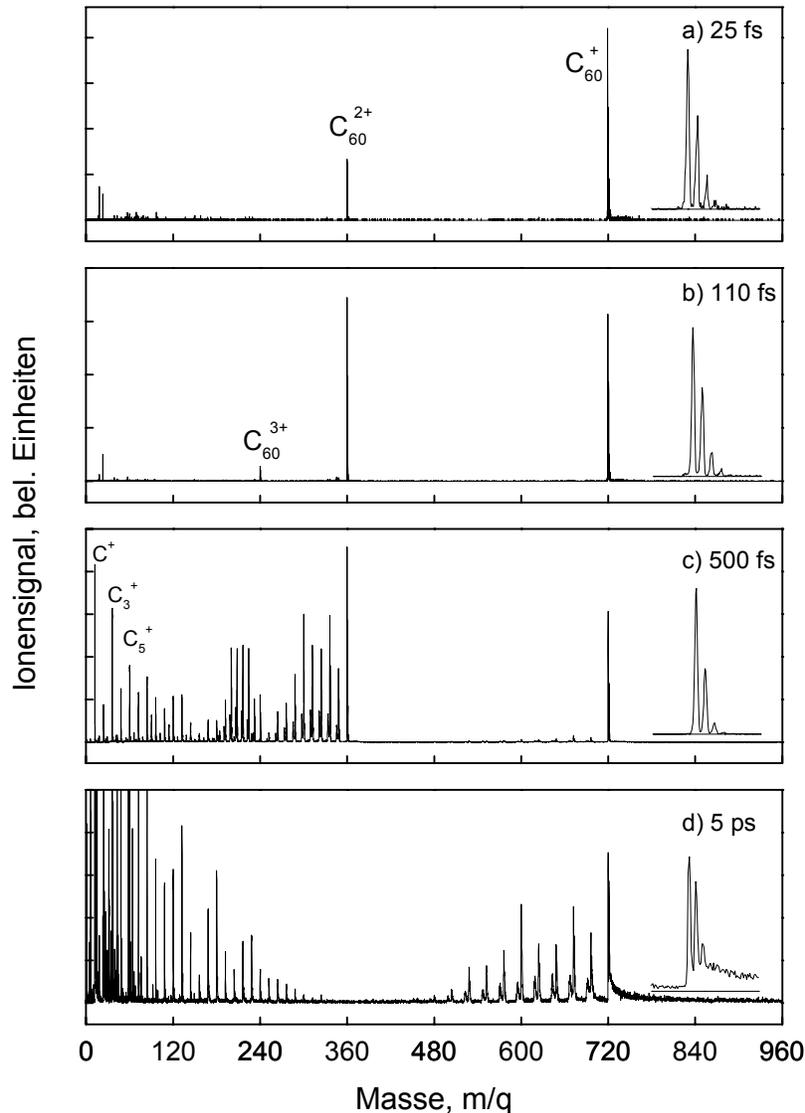


Abbildung 4.20: Typische C_{60} -Massenspektren bei Anregung mit verschiedenen Laserpulsdauern und einer Zentralwellenlänge von 790 nm. Die Intensitäten betragen: (a)-(c): $3,7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$, (d): $3 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Übergang zur verzögerten Ionisation in der isotopenaufgelösten Struktur des C_{60} zwischen 500 fs und 5 ps.

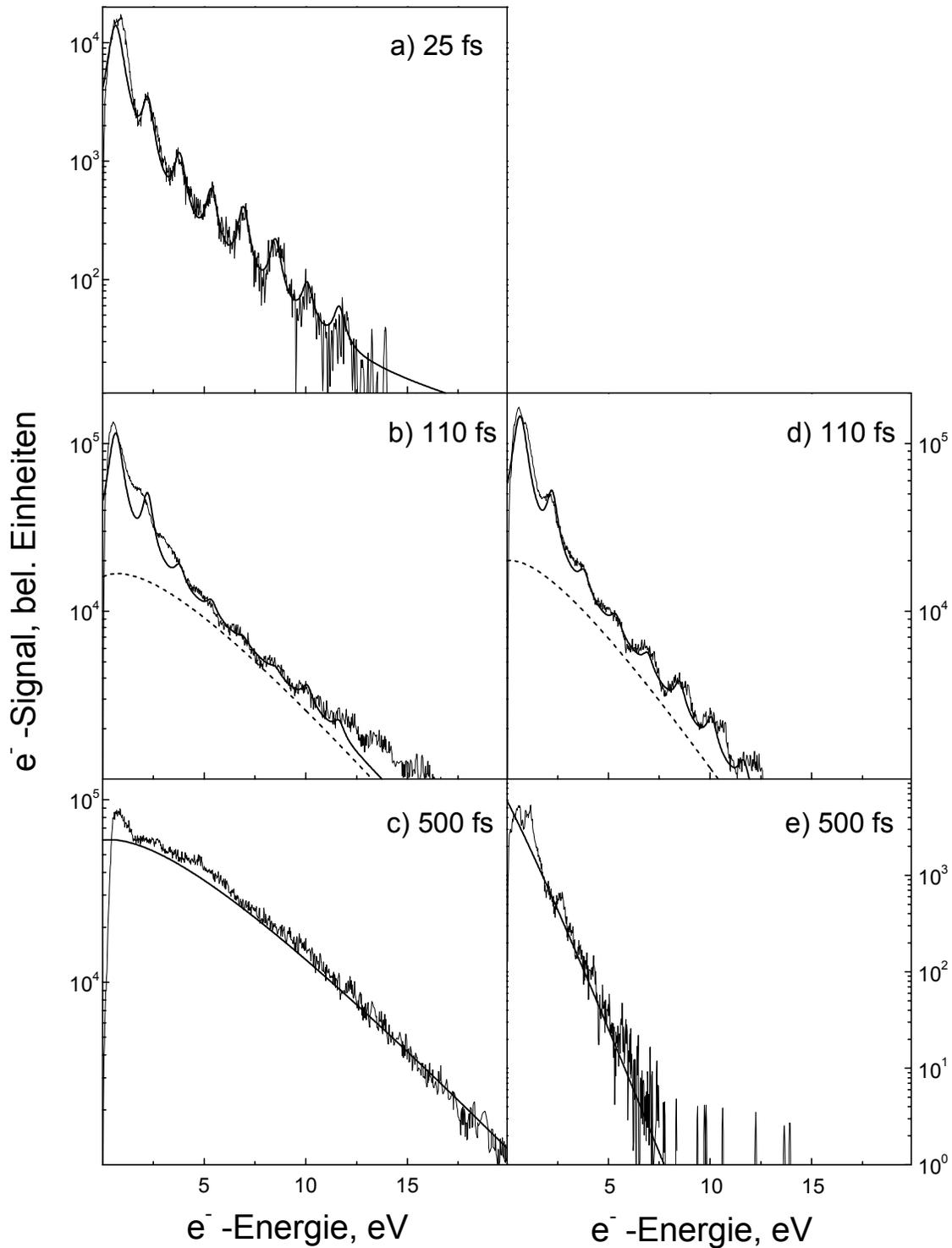


Abbildung 4.21: Photoelektronenspektren und Anpassungskurven für die ATI-Struktur und die thermische Verteilung. a) - c) vgl. Abb. 4.20 $I = 3,7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. a) keine thermische Verteilung, b) $T = 32000 \text{ K}$, c) $T = 39000 \text{ K}$. d) $I = 8,5 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $T = 25000 \text{ K}$. e) $I = 2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$, $T = 10000 \text{ K}$. Für 5 ps Laserpulsdauer siehe Abb. 4.22.

Dies gilt für ns-Laseranregung und für Stoßexperimente mit langsamen niederenergetischen Ionen (vgl. Kap. 2.3). Die mehrfach geladenen Ionen sind verschwunden und das C_{60}^+ -Signal zeigt eine deutliche asymmetrische Verbreiterung zu längeren Flugzeiten, was auf die charakteristische verzögerte Ionisation im Abzugsfeld auf einer μs -Zeitskala hinweist.

Eine andere Darstellung der Photoelektronenspektren erfolgt in Abbildung 4.21. Auf der linken Seite der Abbildung sind Photoelektronenspektren bei konstanter Intensität (sie entsprechen den Massenspektren in Abbildung 4.20) und auf der rechten Seite bei konstanter Fluenz ($F=0,95 \text{ J/cm}^2$) dargestellt. Die Auftragung des Elektronensignals erfolgte logarithmisch für eine geeignetere Darstellung der Spektren.

Hier beobachtet man bei einer Anregung mit 25-fs-Laserpulsen (Abb. 4.21 a)) die bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebene und eher für Atome typische ATI-Struktur im Elektronenspektrum. Sie ist ein eindeutiger Beweis des Multiphotonencharakters der Ionisation in diesem Kurzpulsbereich. Bei einer Verlängerung der Laserpulse ($\tau_P > 50 \text{ fs}$, siehe auch Abb. 4.19) erscheint die ATI-Struktur weniger deutlich und ein breiter, strukturloser Untergrund beginnt die kinetische Energieverteilung zu dominieren (Abb. 4.21 b)). Der Wechsel zu noch längeren Laserpulsdauern führt zum vollständigen Verschwinden der ATI-Struktur (vgl. Abb. 4.21 c) und 4.22).

Die starke Pulslängenabhängigkeit der Photoelektronenspektren wird folgendermaßen erklärt [CHH00]: Bei den sehr kurzen Pulsdauern dominiert unterhalb der Fragmentationsschwelle ein direkter Multiphotonen-Ionisationsprozeß mit einer dafür charakteristischen ATI-Struktur (vgl. Kap. 4.1.2). Bei längeren Pulsdauern über 50 fs kommt es zu einer sehr schnellen (bis max. 100 fs dauernden) statistischen Energieumverteilung im C_{60} -Elektronensystem. Von diesem angeregten System kommt es zu einer statistischen Elektronenemission. Diese verläuft zunächst in Konkurrenz zur direkten Ionisation, ist aber für Pulsdauern von 500 fs bereits der dominierende Prozeß. Bei noch länger dauernder Wechselwirkung hat der C_{60} -Cluster ausreichend Zeit für eine Kopplung der elektronischen Freiheitsgrade an die Schwingungsfreiheitsgrade und einer Energieumverteilung entlang diesen. Im Massenspektrum beobachtet man die für C_{60} typische verzögerte Ionisation auf der μs -Zeitskala (vgl. Abb. 4.20). Um diesen Wechsel im Ionisationsmechanismus zu verdeutlichen, wurde eine Anpassung verschiedener Modellkurven an die gemessenen Energieverteilungen der Photoelektronen vorgenommen, worauf im nächsten Abschnitt kurz eingegangen wird.

Die thermische Energieverteilung

Ein Modell zur schnellen Verteilung der Anregungsenergie im C_{60} -Elektronensystem wurde von Weber et al. [WHR98] zur Interpretation von Daten zur Penning-Ionisation von C_{60} vorgeschlagen. Stoßexperimente von C_{60} mit metastabilen Atomen bei thermischen kinetischen Energien führten zu der Annahme einer Umverteilung der primären Anregungsenergie innerhalb des elektronischen Systems, so daß ein Gleichgewichtszustand auf einer Zeitskala vergleichbar der Elektronenstoßzeit erreicht wird. Diese ist in dem genannten Modell nach oben durch die Elektronen-Phononen-Kopplungszeit begrenzt. Die Anregung des elektronischen Untersystems ist hoch genug, um eine statistische Elektronenemission ebenfalls auf einer sehr kurzen Zeitskala zu ermöglichen. Um die statistische Elektronenemission zu beschreiben, wurde die in Kapitel 2.2.3.2 diskutierte Weisskopf-Gleichung (Gl. 2.34) herangezogen.

Da sich mit diesem Modell thermische Elektronenverteilungen mit elektronischem Ursprung anpassen lassen, wird es für die gemessenen Elektronenverteilungen mit Laserpulsdauern von bis zu 500 fs herangezogen.

Das bei einer Laserpulsdauer von 25 fs aufgenommene Spektrum scheint hauptsächlich durch den Multiphotonenprozeß der ATI bestimmt zu werden. Es läßt sich ausschließlich mit einer Summe von Lorentzfunktionen verschiedener Amplituden mit einem Abstand von 1,57 eV hinreichend genau anpassen. Für die Energieverteilung der bei 110 fs durchgeführten Messung ist das nicht mehr möglich, die Anpassung erfolgte hier mit einer Summe aus der Verteilung der 25-fs-Messung und einer thermischen Verteilung nach Gleichung 2.36, die alleinige thermische Verteilung ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Bei Anregung mit längeren Pulsdauern von 500 fs ist nur die thermische Verteilung zur Anpassung benutzt worden. Die Parameter der Anpassungskurven sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Da für das ausschließliche Vorliegen eines reinen Multiphotonenprozesses die Intensität der am besten geeignete Vergleichsparameter ist, wurden, um zu verdeutlichen, daß es sich um einen Wechsel im Ionisationsmechanismus bei Anregung mit Laserpulslängen zwischen 25 und 110 fs handelt, den Elektronenspektren gleicher Intensität diejenigen gleicher Fluenz (vgl. Abb. 4.21 3d), 3e)) gegenübergestellt. In Teilabbildung d) ist das korrespondierende und bei einer Intensität von $8,5 \cdot 10^{12}$ W/cm² aufgenommene Elektronenspektrum dargestellt. Die thermische Verteilung stellt sich ähnlich wie in Abbildung 4.21 b) dar, zeigt aber eine niedrigere Temperatur und deutlichere ATI-Strukturen, wie es für eine niedrigere Laserfluenz erwartet wird.

	Intensität $I=3,7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$		Fluenz $F=0,95 \text{ J/cm}^2$	
	T, K	E, eV	T, K	E, eV
110 fs	32000	264	25000	162
500 fs	39000	387	10000	21
5000 fs	30000	439 ($I=3,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$)	6000	80 ($F=3,12 \text{ J/cm}^2$)

Tabelle 4.5: angepasste Temperaturen und innere Energien der thermischen Energieverteilungen. Die Ermittlung der inneren Energie erfolgte für Pulsdauern bis 500 fs nach Gl. 2.27 und bei 5 ps nach Gl. 2.23, hier sind die Bedingungen für gleiche Intensität und Fluenz nicht gegeben (siehe Text).

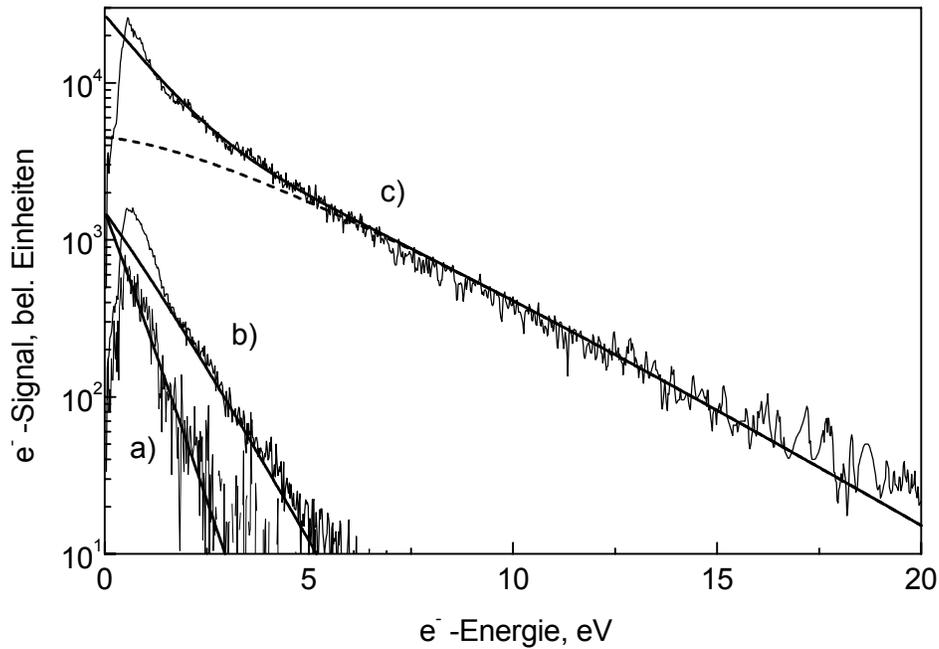


Abbildung 4.22: Photoelektronenspektren bei einer Anregung mit 5 ps Laserpulsdauer. a) $I=6,25 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ($F=3,12 \text{ J/cm}^2$), $T=6000 \text{ K}$; b) $I=1,25 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($F=6,25 \text{ J/cm}^2$), $T=10000 \text{ K}$; c) vgl. Abb. 4.20 $I=3,2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ($F=16 \text{ J/cm}^2$), $T=30000 \text{ K}$.

In der Abbildung 4.22 sind verschiedene Energieverteilungen der Photoelektronen nach Anregung mit 5 ps dargestellt. Die kinetische Energieverteilung ist ebenfalls durch eine breite thermische Verteilung dominiert. Die Anpassung der Daten erfolgte über die gleiche Verteilung (nach Gl. 2.36). Die Ermittlung der inneren Energie erfolgte entsprechend der Annahme einer statistischen Energieumverteilung entlang den Schwingungsfreiheitsgrade nach Gleichung 2.32 (vgl. Kap. 2.2.3). Die zugänglichen Intensi-

täten und Fluenzen (vgl. Tabelle 4.6) sind nicht mit den oben gestellten Bedingungen in Übereinstimmung, dennoch ist eindeutig der Trend einer Aufheizung für „konstante Intensitäten“ und einer Abkühlung für „konstante Fluenzen“ mit steigender Laserpulsdauer zu beobachten (siehe für diesen Zusammenhang z.B. [BDF00]). Die ermittelten Energien liegen im Bereich zwischen 80 und 440 eV. Sie sind ausreichend hoch, um auch bei diesen niedrigen Intensitäten zur Fragmentation von C_{60} zu führen. Es zeigt sich weiterhin, daß das Elektronenspektrum 4.22 c) am besten über eine Summe mehrerer thermischer Verteilungen angepasst werden kann. Das entspricht der Annahme, daß es sich nicht nur um eine Temperatur, sondern um eine breite Temperaturverteilung handelt (vgl. Kap. 2.2.3).

Die bisher dargestellten Ergebnisse zeigen, daß eine schnelle Energieumverteilung entlang dem elektronischen System zur statistischen Elektronenemission aus diesem führen kann. Die Zeitskala dieses Prozesses konnte auf einen Bereich unterhalb von 70 fs festgelegt werden. Die sich anschließende Kopplung an und Energieumverteilung entlang den Schwingungsfreiheitsgraden wurde durch diese Messungen einem Zeitbereich zwischen 500 fs und 5 ps zugeordnet. Dieser Bereich wird durch die im folgenden gezeigten Messungen am Quantronix-Lasersystem (vgl. Kap. 3.2) mit einer weitgehend kontinuierlichen Pulslängenvariation näher untersucht. Die mit diesem System erreichbaren Intensitäten lagen etwa 2 Größenordnungen unter denen des sub-50fs-Lasersystems im Bereich von 10^{12} W/cm². Die Variation der Pulsdauer erfolgte durch Veränderung der Entfernung zwischen dem auf einer Verzögerungsstrecke aufgebrauchten Endspiegel und dem Gitter zur Pulscompression im Kompressor. Der auf diese Art erreichbare Pulslängenbereich betrug 170 fs bis 5 ps.

Abbildung 4.23 zeigt die Entwicklung der Massenspektren mit der Verlängerung der Pulsdauer. Die Spektren wurden bei einer konstanten Fluenz ($5,5$ J/cm²) aufgenommen. In dem gezeigten Pulslängenbereich ändert sich die bimodale Fragmentverteilung nur geringfügig. Auch bei längeren Pulsdauern bleibt diese erhalten, aber es kommt zu einem starken Ansteigen der kleinen Fragmentionen (vgl. Abb. 4.20). Besonders deutlich zeigt sich in diesem Pulslängenbereich das intensitätsabhängige Verschwinden der mehrfach geladenen Ionen.

Die Verteilungen der C_{60-2n}^{q+} Fragmentionen $q=1, 2, 3$ bei Anregung mit 170-fs-Laserpulsen (Abb. 4.23) zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Während die Verteilung der einfach geladenen Ionen C_{60-2n}^{+} eindeutig von C_{60}^{+} dominiert ist, erreichen die Ausbeuten der zweifach geladenen Ionen C_{60-2n}^{2+} nahezu gleiche Höhen, bei den dreifach

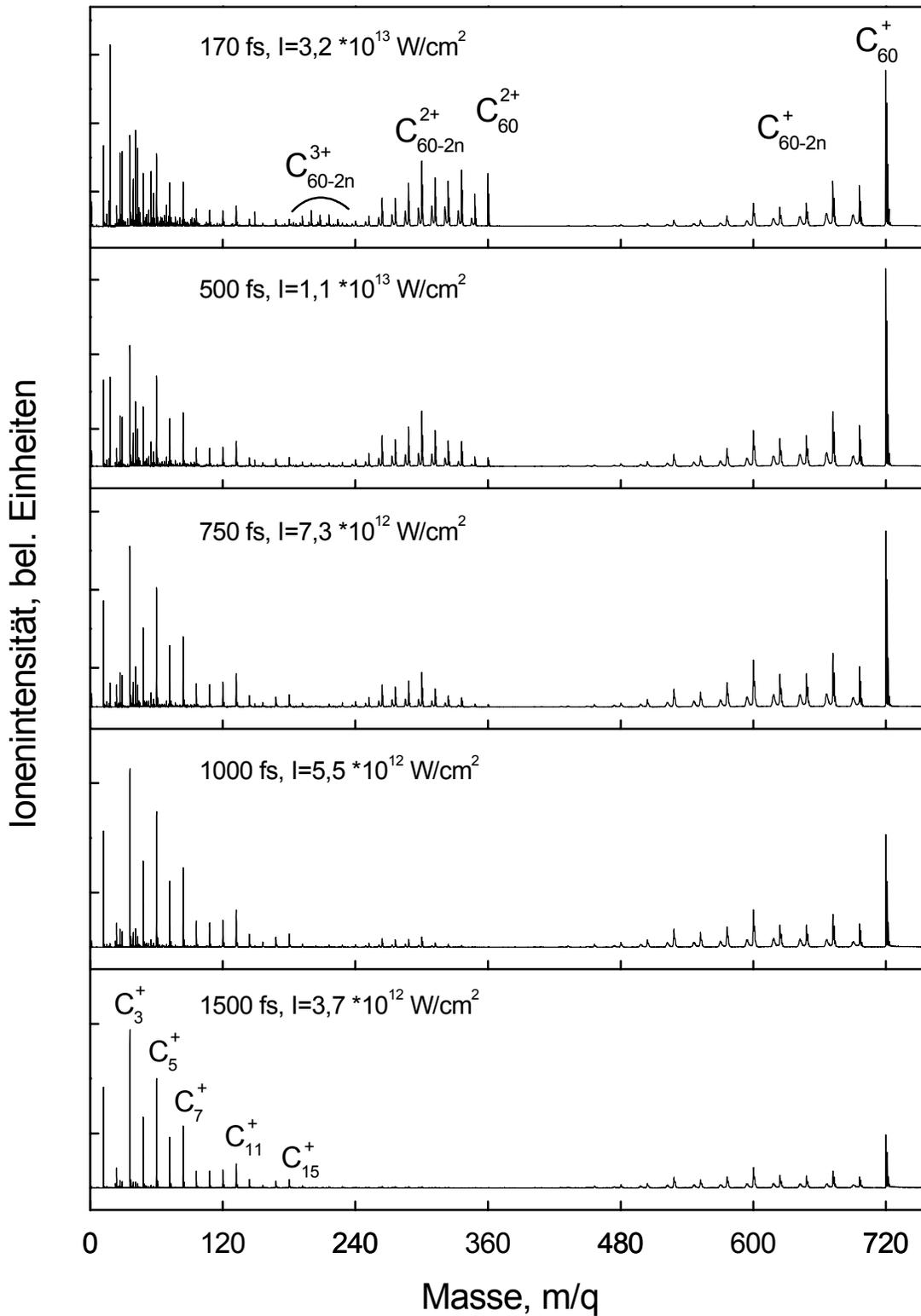


Abbildung 4.23: C_{60} -Photofragmentationsspektren mit 800-nm-Photonen bei verschiedenen Laserpulslängen konstanter Energie ($5,5 \text{ J/cm}^2$). Es wird das intensitätsabhängige Verschwinden höher geladener Ionen gezeigt.

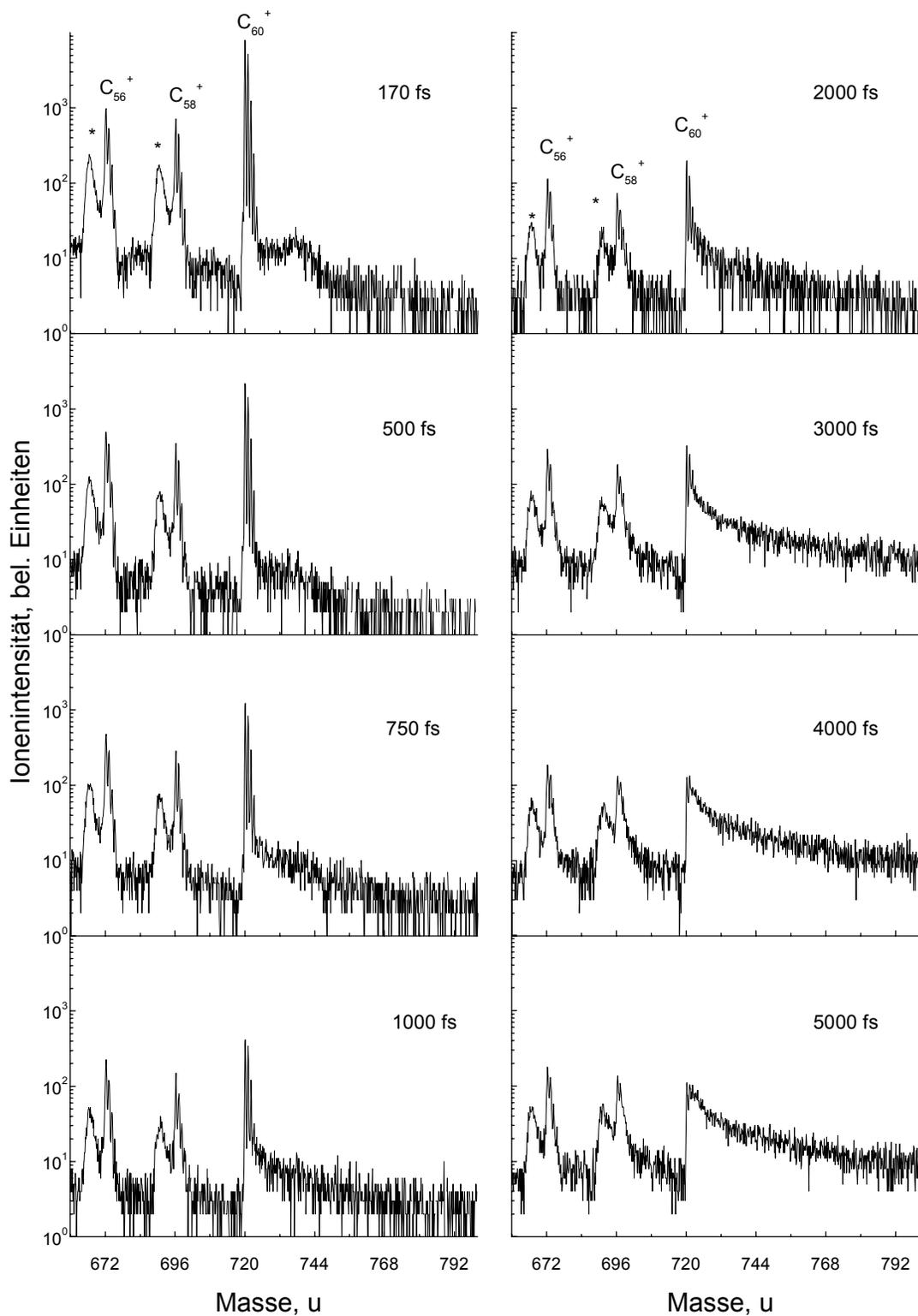


Abbildung 4.24: Logarithmische Darstellung der C_{60} -Massenlinien zur Dokumentierung des Einsetzens der verzögerten Ionisation (gleiche Parameter wie Abb. 4.23). Fragmente, die durch einen verzögerten C_2 -Verlust gebildet werden, sind mit einem „*“ gekennzeichnet.

geladenen Ionen C_{60-2n}^{3+} zeigt sich eine Verteilung mit C_{50}^{3+} im Maximum. Bei Pulslängen von 500 fs hat sich diese Verteilung zu den doppelt geladenen Fragmentionen verschoben, die dreifach geladenen Fragmentionen sind nahezu verschwunden. Mit weiterer Pulsverlängerung bleibt diese Verteilung bis zum vollständigen Verschwinden bei 2 ps erhalten. Bei den einfach geladenen großen Fragmentionen C_{60-2n}^+ beobachtet man bis zur maximal erreichbaren Pulsdauer von 5 ps ein Angleichen der Ionenausbeuten (siehe auch Abb. 4.24 oder 4.20).

Diese Messungen unterstützen die im vorangegangenen Abschnitt (vgl. z.B. Kap. 4.1.1.1) dargestellten Ergebnisse am sub-50fs-Lasersystem und zeigen, daß die Multiphotonenionisation von C_{60} unter kurzen Pulsdauern in höhere Ladungszustände in Konkurrenz zu statistischen Prozessen verläuft. Bei längeren Pulsdauern, d.h. einer längeren Wechselwirkungszeit, überwiegt die statistische Energieumverteilung der elektronischen Anregungsenergie entlang den Schwingungsfreiheitsgraden, es beginnt ein „Aufheizen“ des C_{60} -Clusters und es kommt zum Verschwinden mehrfach geladener Ionen, zum verstärkten Auftreten von Fragmentation und zum Einsetzen der verzögerten Ionisation von C_{60} .

In Abbildung 4.24 sind die C_{60}^+ -Ionen in vergrößerter Darstellung für verschiedene Pulslängen logarithmisch aufgetragen. Aus dieser Darstellung läßt sich das Einsetzen dieses für C_{60} charakteristischen Ionisationsprozesses aus dem Einsetzen einer exponentiell abfallenden Verbreiterung der C_{60} -Linien zu höheren Flugzeiten zwischen 500 und 750 fs bestimmen. Man beobachtet bis zur maximal erreichbaren Pulsdauer von 5 ps ein weiteres Ansteigen der verzögerten Ionisationsrate. Die bei den kürzesten Pulsdauern neben C_{60} erscheinende Struktur ist ein experimentelles Artefakt und kann auf außerhalb der Abzugsregion gebildete, nicht fokussierte Ionen zurückgeführt werden. Eine Auswertung aller Spektren zur verzögerten Ionisation zeigt Abbildung 4.25. Hier sind die Ausbeuten des verzögerten Ionisationssignals relativ zur Ausbeute der direkt gebildeten Ionen für zwei verschiedene Fluenzen ($F=4,6 \text{ J/cm}^2$ und $F=5,5 \text{ J/cm}^2$) dargestellt. Das Einsetzen der verzögerten Ionisation wurde über eine lineare Regression bei Pulsdauern von $550 \pm 150 \text{ fs}$ (für $F=5,5 \text{ J/cm}^2$) und $750 \pm 300 \text{ fs}$ (für $F=4,6 \text{ J/cm}^2$) bestimmt. Damit zeigt sich, daß das Einsetzen der verzögerten Ionisation von der Laserfluenz abhängig ist. Für eine Initiierung der verzögerten Ionisation muß eine bestimmte Menge an Schwingungsanregung vorliegen. Die Fluenzabhängigkeit ist verständlich, denn die Umsetzung der ursprünglich elektronischen Anregungsenergie in Schwingungsenergie hängt von der Elektronen-Phononen-Kopplungszeit ab. Die ge-

samt zur Verfügung stehende Schwingungsenergie hängt so von der Laserpulsdauer und der zur Verfügung stehenden Anregungsenergie (d.h. der Laserfluenz) ab.

Aus Abbildung 4.24 ist ebenfalls ersichtlich, daß das Verhältnis der verzögert gebildeten Fragmente $C_N^+ \rightarrow C_{N-2}^+ + C_2$ zu den direkt in der Abzugsregion gebildeten Fragmenten nicht mit der Laserpulsdauer variiert. In Kapitel 4.4 wird eine quantitative Auswertung dieses Fragmentationskanals vorgenommen. Bereits hier zeigt sich, daß die Temperaturen der Ionen C_{60-2n}^+ nur von der Laserfluenz und nicht von der Zeitdauer der Anregung abhängen.

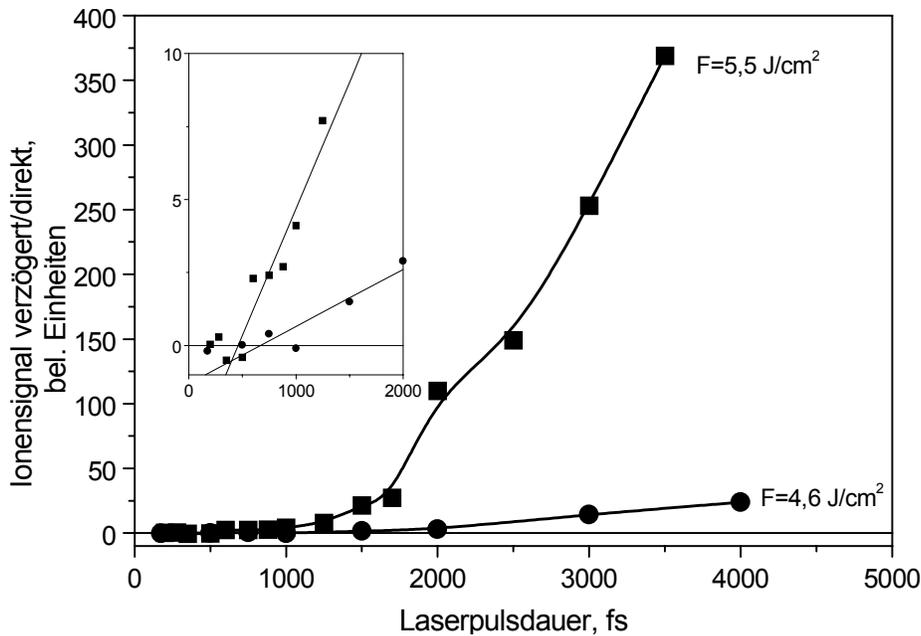


Abbildung 4.25: Relative Signalintensität der verzögerten Ionisation als Funktion der Laserpulsdauer bei verschiedenen Laserfluenzen. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Ermittlung des fluenzabhängigen Einsetzens der verzögerten Ionisation anhand einer linearen Regression.

In Abbildung 4.26 sind die Ionenausbeuten der einfach geladenen C_{60}^+ -Ionen für verschiedene Laserpulslängen über der Laserintensität und Laserfluenz doppeltlogarithmisch dargestellt (vgl. dazu auch Kap. 4.1.1.1). Hier (Abb. 4.26 a)) beobachtet man, wie sich das Auftreten der C_{60}^+ -Ionen mit steigender Laserpulslänge zu höheren Laserintensitäten verschiebt. Die Ionenausbeute steigt um mehrere Größenordnungen. Der Anstieg der Ionenausbeute bei Pulslängen von 175 fs zeigt unterhalb der Sättigungsintensität den Anstieg $n=5$, wie für den Multiphotonenprozeß erwartet wird. In der Teilabbildung 4.26 b) ist der gleiche Zusammenhang gegen die Laserfluenz aufgetragen.

Hier zeigt sich, daß die Anstiege unterhalb einer für alle Pulslängen gleich erscheinenden Sättigungsfluenz $F=1,7 \text{ J/cm}^2$ den Anstieg $n=5$ besitzen. Oberhalb dieser Fluenz wird unabhängig von der Pulsdauer ein Anstieg von $n=1,5$ beobachtet. Dieser Bereich ist durch einen vollständig statistischen Ionisationsprozeß gekennzeichnet.

Das Einsetzen einer Sättigung in der C_{60} -Ionenausbeute ist mit dem Auftreten von Fragmentation verbunden. Bei Pulsdauern über 3 ps ist die Kopplung der elektromagnetischen Anregung an die Schwingungsfreiheitsgrade bereits so stark, daß es auch mit niedrigsten Laserintensitäten nicht möglich ist, ohne Fragmentation zu messen.

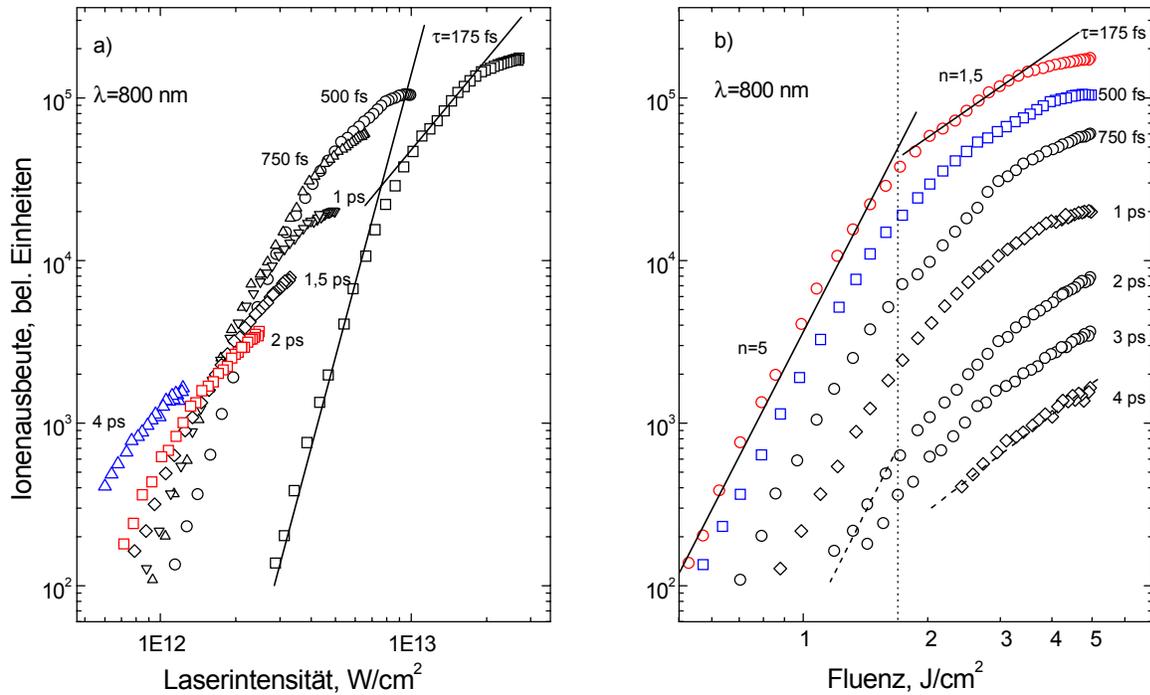


Abbildung 4.26: Doppeltlogarithmische Auftragung der C_{60}^+ -Ionenausbeuten bei Anregung mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm als Funktion der Laserintensität und Laserpulsenergie bei verschiedenen Laserpulslängen.

4.3 Resonanzstrukturen in den Elektronenspektren

Die im folgenden diskutierten Photoelektronenspektren wurden am Quantronix-Lasersystem gemessen. Die Vorgehensweise zur Intensitäts- und Pulslängenvariation entspricht der Darstellung in Kapitel 4.2. Der minimalen Pulsdauer dieses Systems von 175 fs bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm entspricht eine energetische Halbwertsbreite von 10 meV. Das ermöglicht die hohe Auflösung der Elektronenenergien in den Spektren im Vergleich zu den anderen Kurzpulssystemen. Im Anhang werden Elektronenspektren, die an den verschiedenen Lasersystemen gemessen wurden, verglichen und ihre Äquivalenz gezeigt. Abbildung 4.27 zeigt beispielhaft typische kinetische Energieverteilungen der Photoelektronen nach einer Anregung mit 1,5-ps-Laserpulsen, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und verschiedenen Intensitäten im Bereich von 10^{12} W/cm². Die linke Seite der Abbildung zeigt die Energieverteilung in logarithmischer Darstellung. Das exponentielle Verhalten deutet stark auf eine thermische Verteilung, wie in Kapitel 4.2 diskutiert, hin. Die rechte Seite der Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten ATI-Ordnung in linearer Darstellung. Bei allen weiteren Laserpulslängen im Bereich von 175 fs bis 5 ps stellen sich die kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen prinzipiell ähnlich dar. Bei den jeweils niedrigsten Intensitäten bzw. Fluenzen, bei denen ein noch meßbares Signal erhalten wird (vgl. auch Abb. 4.26), läßt sich die ATI-Struktur andeutungsweise bis zu den maximal zugänglichen Laserpulslängen von 5 ps nachweisen. Hier hat die bei diesem Pulslängenbereich bereits dominierende thermische Energieverteilung der Photoelektronen die geringste Temperatur, und der direkte Ionisationsprozeß läßt sich anhand einer schwachen ATI-Struktur beobachten. Mit steigender Laserintensität (und Fluenz) kommt es zum vollständigen Verschwinden der ATI-Struktur. Die thermische Energieverteilung erstreckt sich bei den höchsten erreichbaren Intensitäten bis zu 50 eV. Innerhalb der ATI-Struktur beobachtet man eine Unterstruktur, die sich über den gesamten Bereich einer Photonenenergie (1,55 eV) erstreckt. Das mit ansteigender Elektronenenergie abnehmende Auflösungsvermögen des Flugzeitspektrometers führt dazu, daß diese Resonanzen nur in der ersten ATI-Struktur aufgelöst werden. Diese sich auch schon bei den kurzen Pulsen andeutende Resonanzstruktur (vgl. Abb. 4.11) zeigt sich am ausgeprägtesten bei Anregung mit Laserpulsen im Bereich zwischen 1,5 bis 2 ps (vgl. Abb. 4.28).

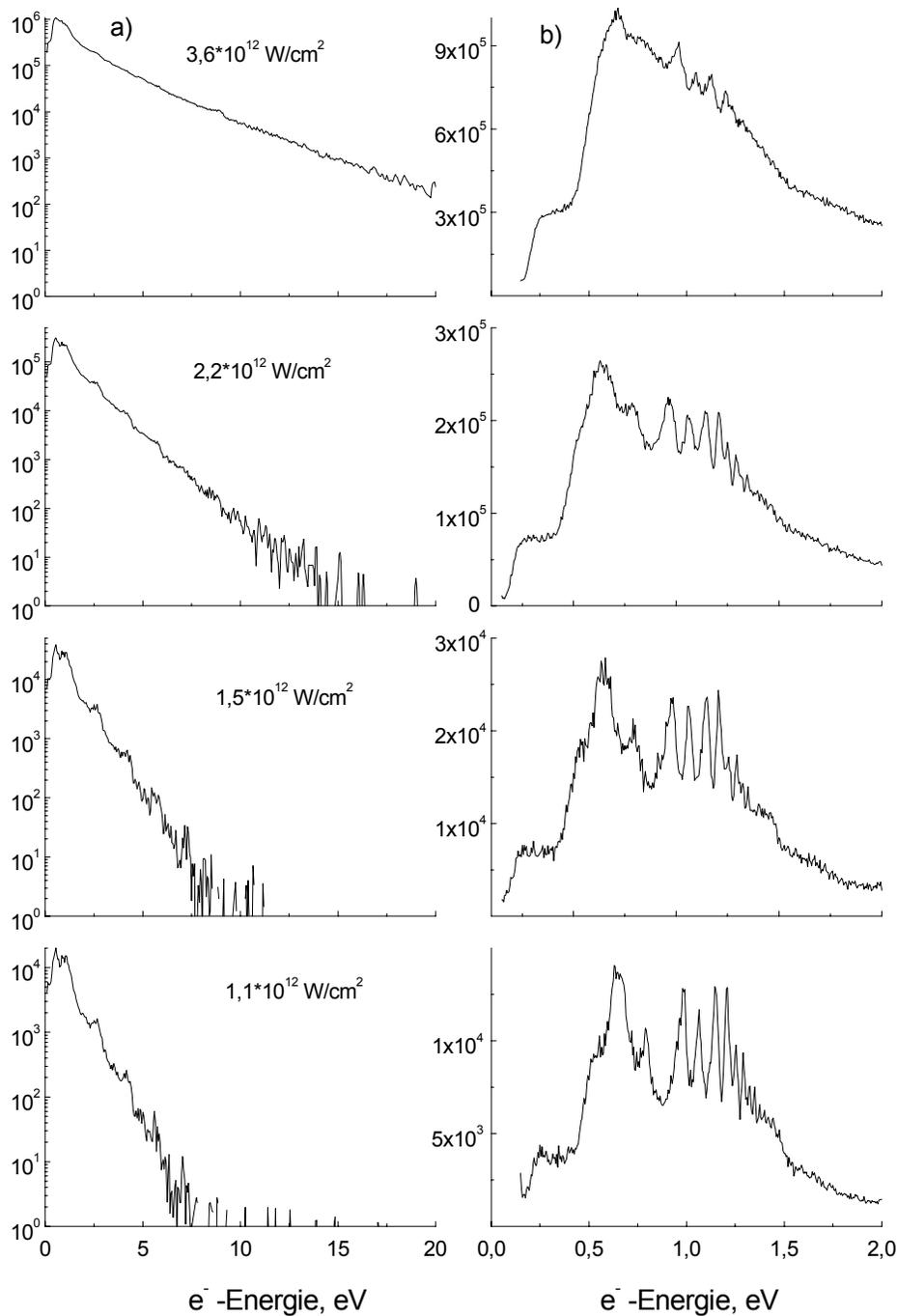


Abbildung 4.27: Kinetische Energieverteilung der C_{60} -Photoelektronen bei verschiedenen Laserintensitäten, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 800 nm mit 1,5-ps-Laserpulsen (vgl. auch Abb. 4.9). Die rechte Seite zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten ATI-Ordnung.

Die Struktur, mit einem sich zu höheren Elektronenenergien hin verkleinernden Energieabstand, ähnelt qualitativ den an Xenon gemessenen Resonanzstrukturen (Kap. 2.2.2.1 und Abb. 3.12), so daß es nahe liegt, diese als Rydbergserien zu interpretieren.

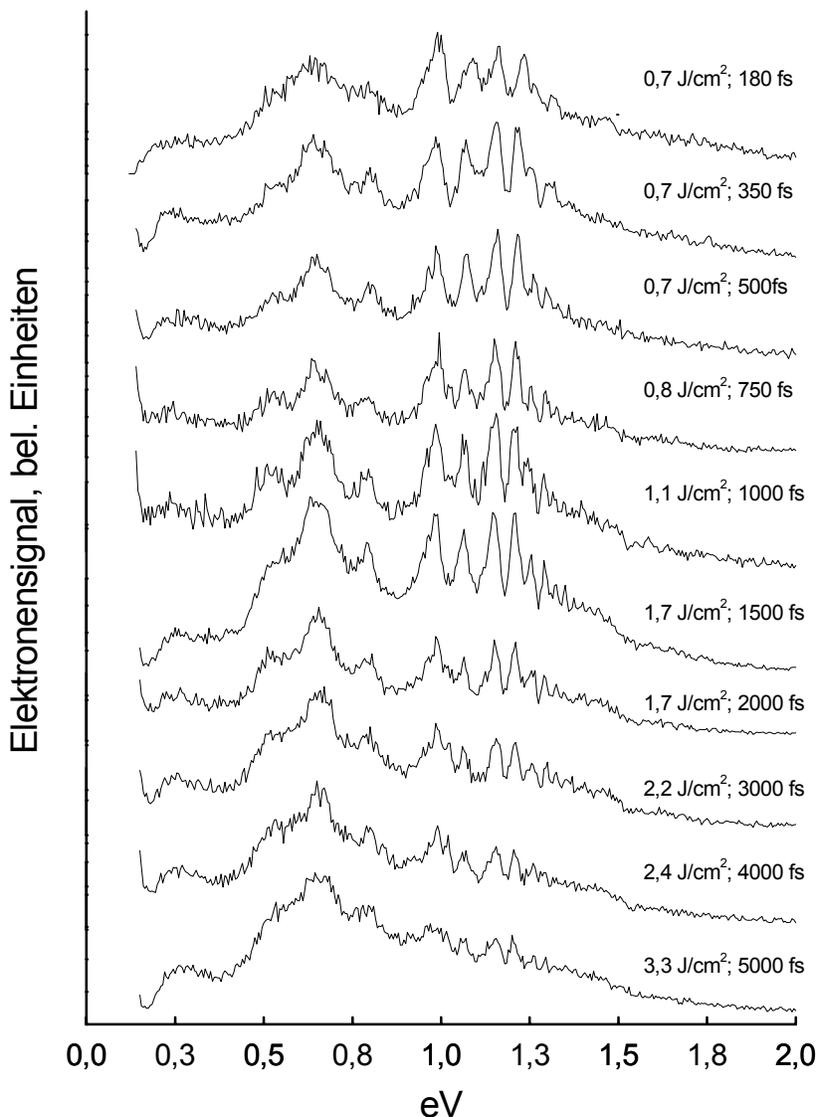


Abbildung 4.28: *Kinetische Energieverteilung der C₆₀-Photoelektronen in der ersten ATI-Ordnung bei verschiedenen Laserpulslängen, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 800 nm im unteren Intensitätsbereich. Für die korrespondierenden Ionenspektren vgl. auch Abb. 4.9.*

Eine vergleichende Darstellung der kinetischen Energieverteilungen der C₆₀-Photoelektronen in der ersten ATI-Ordnung bei verschiedenen Laserpulslängen im jeweiligen un-

teren Intensitätsbereich zeigt Abbildung 4.28. Die korrespondierenden Ionenspektren dieser Messung finden sich in Abbildung 4.9.

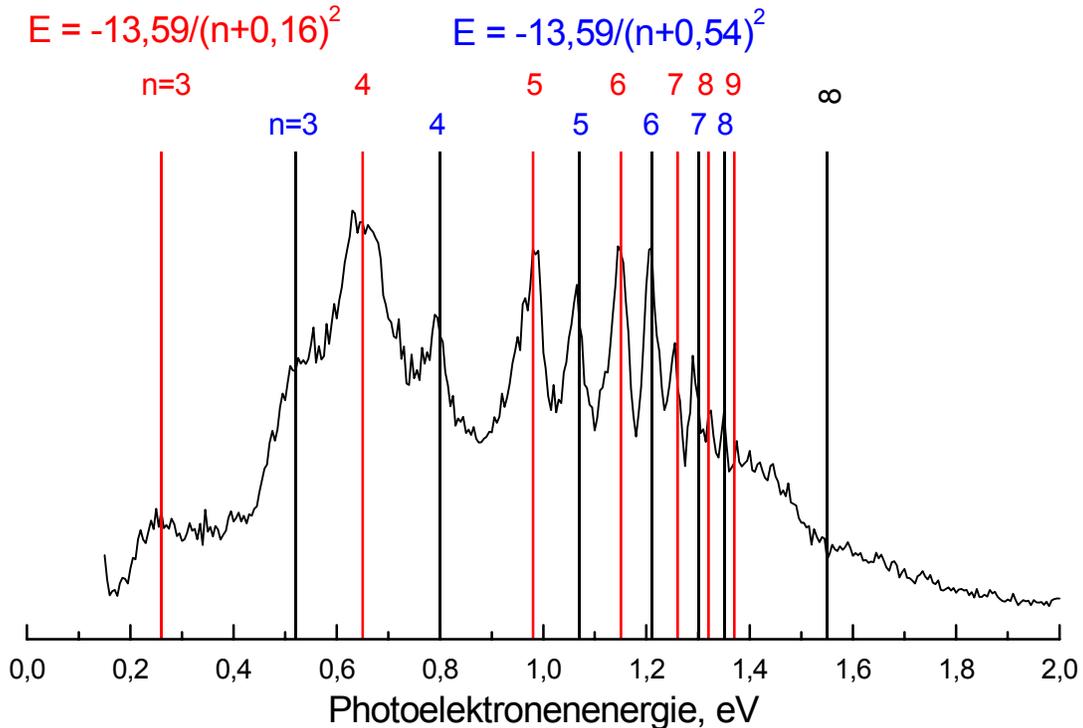


Abbildung 4.29: Energiespektrum der C_{60} -Photoelektronen, aufgenommen mit einer Pulsdauer von 1,5 ps (800 nm, $8,6 \cdot 10^{11}$ W/cm²). Oberhalb des Spektrums sind die zugeordneten resonanten Niveaus durch die Hauptquantenzahlen n gekennzeichnet.

In Abbildung 4.29 ist eine weitere Vergrößerung des bei Anregung mit 1,5 ps Laserpulsen erhaltenen Photoelektronenspektrums im Energiebereich von 0 bis 2 eV dargestellt. Die Analyse der Resonanzpositionen im Energieintervall $[0, h\nu]$ zeigt, daß sich mit einer Quantendefektabhängigkeit ($n^* = n - \delta$) mindestens zwei Rydbergserien mit den Hauptquantenzahlen $n=3 \dots 12$ zuordnen lassen. Zur Identifikation der Resonanzstruktur wurde folgende Gleichung benutzt:

$$E_{Rydberg} = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad \begin{array}{l} R : \text{ Rydbergkonstante} = 13,6 \text{ eV} \\ n : \text{ Hauptquantenzahl} \\ \delta : \text{ Quantendefekt} \end{array} \quad (4.4)$$

In Tabelle 4.6 findet sich eine Zusammenstellung gemessener und nach Gleichung 4.4

zugeordneter Linien. Dabei wurde davon ausgegangen, daß diese gegen das Ionisationspotential konvergieren.

Messung, eV			Zuordnung nach Gleichung 4.4			
e^-	E_{kin}	$E_{Rydberg}$	n	$E(\delta = 0, 16), eV$	n	$E(\delta = 0, 54), eV$
0,26	-1,29		3	-1,36		
0,52	-1,03				3	-1,09
0,65	-0,9		4	-0,79		
0,8	-0,75				4	-0,66
0,98	-0,57		5	-0,51		
1,07	-0,48				5	-0,44
1,15	-0,4		6	-0,36		
1,21	-0,34				6	-0,32
1,26	-0,29		7	-0,27		
1,3	-0,25				7	-0,24
1,32	-0,23		8	-0,21		
1,35	-0,2				8	-0,19
1,37	-0,18		9	-0,16		

Tabelle 4.6: Gemessene und zugeordnete Elektronenenergien bei Multiphotonenanregung von C_{60} mit 800-nm-Laserpulsen.

Abbildung 4.30 zeigt das Ergebnis einer Anpassung der beobachteten Elektronenenergien mit der Methode der kleinsten Quadrate an Gleichung 4.4. Eine durch den dynamischen Starkeffekt induzierte Verschiebung (vgl. Kap. 4.1.2) der Resonanzlinien, wie sie bei Atomen beobachtet wird, kommt aufgrund der geringen ponderomotiven Energie im gemessenen Intensitätsbereich nicht in Frage. Die ponderomotive Energie beträgt bei einer Intensität von 10^{12} W/cm² 60 meV. Man beobachtet aber das Auftreten der Rydberg-Resonanzstrukturen über eine gesamte ATI-Ordnung (0–1,55 $h\nu$). Für dieses breite Auftreten muß demnach ein anderer Anregungsmechanismus verantwortlich sein.

Der schwingungslose 5-Photonen-Übergang in den ionischen Grundzustand liegt 0,16 eV über dem Ionisationspotential. Aufgrund der geringen Transmission des Flugzeitspektrometers für kleine Elektronenenergien (und Oberflächenspannungen) werden in diesem Bereich keine Photoelektronen nachgewiesen. Für die beobachteten Strukturen muß ein 6-Photonenprozeß verantwortlich sein, dessen schwingungslose Übergangs-

energie bei 1,71 eV über dem IP liegt. Die Anregung der Rydbergzustände wird über den 5-Photonenprozeß erfolgen, der diese mit verschiedenen inneren (Schwingungs-) Energien anregt. Jeder Rydbergzustand besitzt so eine andere Schwingungsenergie. Aufgrund der Vielfalt der Anregungsmöglichkeiten innerhalb des 5-Photonenprozesses ist es möglich, die beobachteten Rydbergzustände simultan anzuregen.

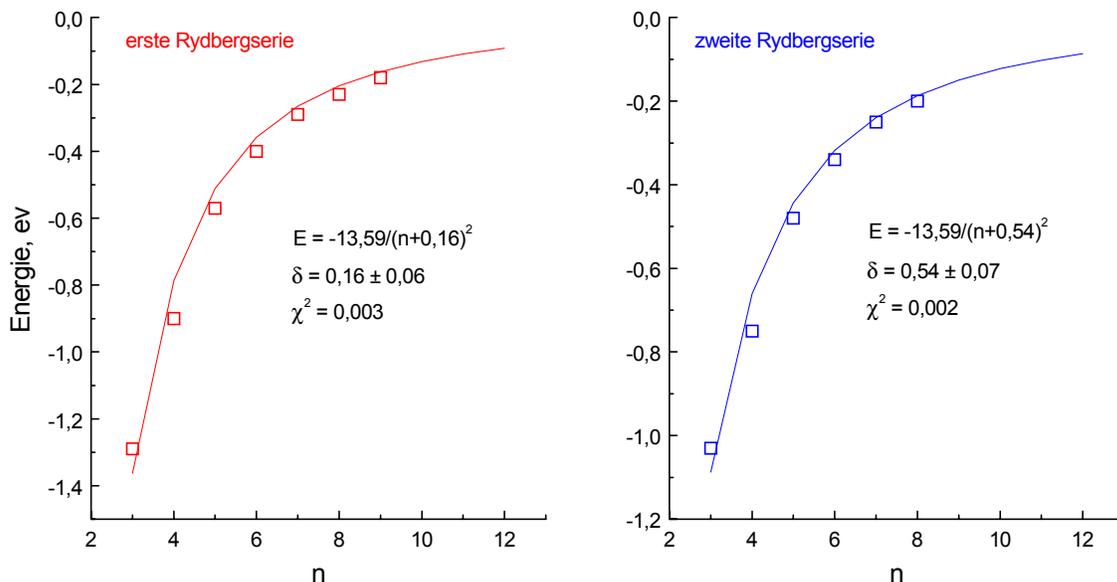


Abbildung 4.30: Anpassung der beobachteten C_{60} -Elektronenenergien mit der Methode der kleinsten Quadrate (vgl. Abb. 4.29).

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich die große Vielfalt der möglichen inneren Energien nach Absorption von 5 Photonen erklärt. Die Energie eines Photons der Wellenlänge 800 nm ist zu klein, um den ersten Singulett-Zustand von C_{60} anzuregen. Die energetisch tiefsten Singulett-Zustände (S_1 , S_2 , S_3) sind die elektronischen Zustände ${}^1T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$ und 1G_g [SZC97], die nur wenige Wellenzahlen auseinanderliegen. Die vibronische Struktur dieser drei elektronischen Zustände stellt sich sehr komplex dar, da sie Jahn-Teller-Wechselwirkung zeigen. Nach Absorption eines zweiten Photons kann schon eine große Vielfalt von vibronischen Zuständen erreicht werden, die alle etwa die Energie $2 h\nu$ besitzen. In diesem Energiebereich liegen nicht nur tiefliegende Schwingungszustände vom ${}^1T_{1u}$ -Elektronen-Zustand, sondern auch höhere Vibrationszustände der Elektronenzustände $2{}^1G_u$, $2{}^1H_u$, $1{}^1H_u$ und 1_1T_{2u} (z.B. [LVD92] Tab. 1). Damit zeigt sich, daß nach Absorption von 2 Photonen bereits eine relativ breite, noch mit einigen „Lücken“ behaftete Schwingungsverteilung vorliegt. Diese „Lücken“ dürf-

ten aber im Energiebereich $E=5 h\nu$ verschwunden sein.

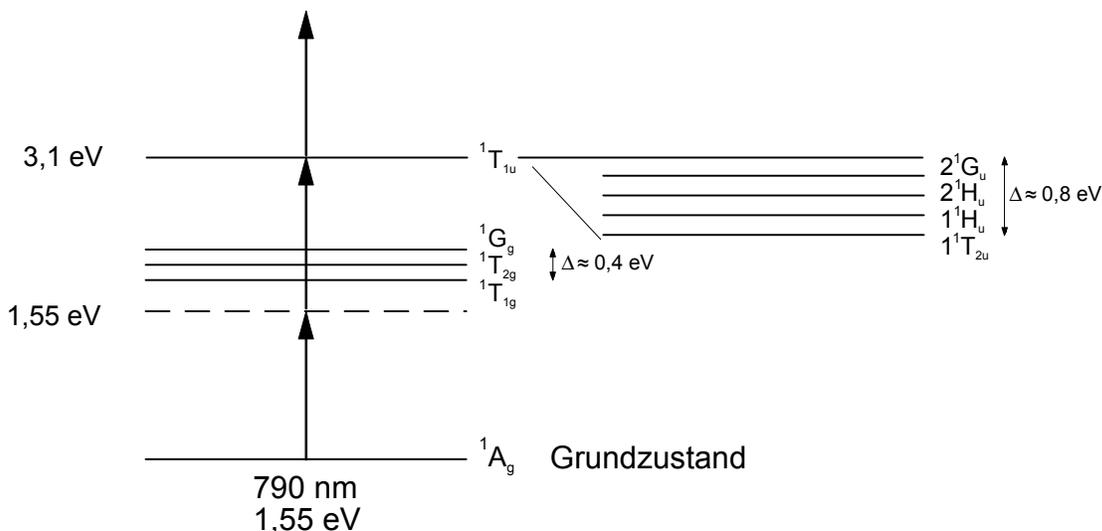


Abbildung 4.31: Schematische Darstellung des C_{60} -Termschemas. Nach der Absorption von 2 Photonen liegt eine breite Vibrationsverteilung vor (Energieniveaus nach [SZC97] und [LVD92]).

Aufgrund der eindeutigen Struktur in den Spektren kann davon ausgegangen werden, daß der letzte Schritt ($5 h\nu \rightarrow 6 h\nu$) ohne eine Änderung der Schwingungsenergie verläuft. Diese Annahme erscheint plausibel, da die Potentialfläche eines Rydbergzustandes dem Ionischen sehr ähnlich ist.

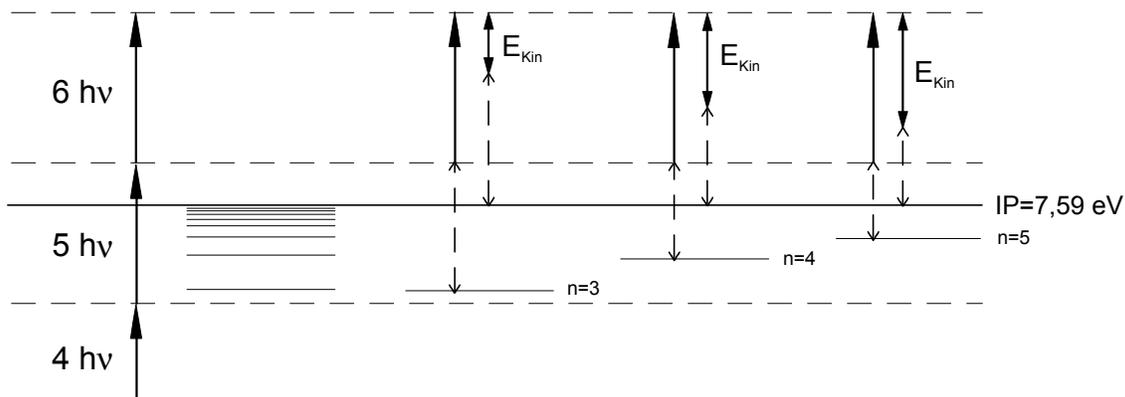


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung eines Anregungsmechanismus von Rydbergzuständen in C_{60} . Die mit 5-Photonen angeregte Energie (gestrichelte Linie) wird als Schwingungsenergie postuliert. Diese ist auch im Ion enthalten. Ein weiteres Photon wird benötigt, um die beobachtete kinetische Energieverteilung der Photoelektronen zu erzeugen.

Abbildung 4.32 zeigt schematisch diesen Anregungsmechanismus in 2 Schritten. Im linken Teil der Abbildung sind die Photonenenergien und die gegen das Ionisationspotential IP konvergierenden Rydbergzustände eingezeichnet. Beispielfhaft ist im rechten Teil der Abbildung für 3 Rydbergzustände $n=3-5$ die Anregung im 5-Photonenprozeß dargestellt, verschiedene innere Energien sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich aus der Photonenenergie und der Bindungsenergie der Rydbergzustände.

Bei Anregung mit 400-nm-Laserpulsen stellt sich die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen vollständig anders dar. Abbildung 4.33 zeigt analog zu Abbildung 4.27 die Entwicklung der Photoelektronenspektren mit steigender Intensität bei Anregung mit 280-fs-Laserpulsen. Die linke Seite der Abbildung zeigt die thermische Energieverteilung in logarithmischer Darstellung und die rechte Seite einen vergrößerten Ausschnitt der ersten ATI-Ordnung in linearer Darstellung. Eine Darstellung der kinetischen Energieverteilungen der C_{60} -Photoelektronen in der ersten ATI-Ordnung bei verschiedenen Laserpulslängen im Bereich von 280 fs bis 2,1 ps bei den jeweils niedrigsten erreichbaren Intensitäten zeigt Abbildung 4.34. Im unteren Teil der Abbildung ist ein typisches Xenonspektrum eingezeichnet. Anhand der beiden Zustände $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ läßt sich die Energieskala eichen.

In Abbildung 4.35 ist eine weitere Vergrößerung des bei Anregung mit 1,4 ps Laserpulsen erhaltenen Photoelektronenspektrums im Energiebereich von 0,5 bis 3,5 eV dargestellt. Die Daten wurden mit Lorentzfunktionen und einer thermischen Verteilung mit $T=8000$ K angepaßt. Eine Zusammenstellung der beobachteten Linien findet sich in Tabelle 4.7.

Aufgrund der höheren Photonenenergie (3,1 eV) ist es nicht möglich, die bei 800 nm Anregung erscheinende Rydbergstruktur zu beobachten, da das Gebiet der relevanten Rydbergzustände ($\approx 2,5 h\nu$) nicht erreicht wird. Weiterhin verläuft der erste Absorptionsschritt resonant und somit ist nicht eine so große Vielfalt von möglichen Schwingungsenergien zu erwarten. Das erhöht ebenfalls die Wahrscheinlichkeit eines schwingungslosen Multiphotonenübergangs in das C_{60} -Ion. Diesem Übergang in den elektronischen Grundzustand 2H_u des C_{60} -Ions kann die Linie bei 1,74 eV zugeordnet werden. Die zu niedrigeren Elektronenenergien hin auftauchenden Strukturen bei 1,29 eV und 1,59 eV können höheren elektronisch angeregten Zuständen im C_{60}^+ -Ion nach Absorption von 4 Photonen zugeordnet werden. Eine Zusammenstellung möglicher Zustände findet sich in der Arbeit von Bendale et al. [BSZ92] (vgl. Tab. 5).

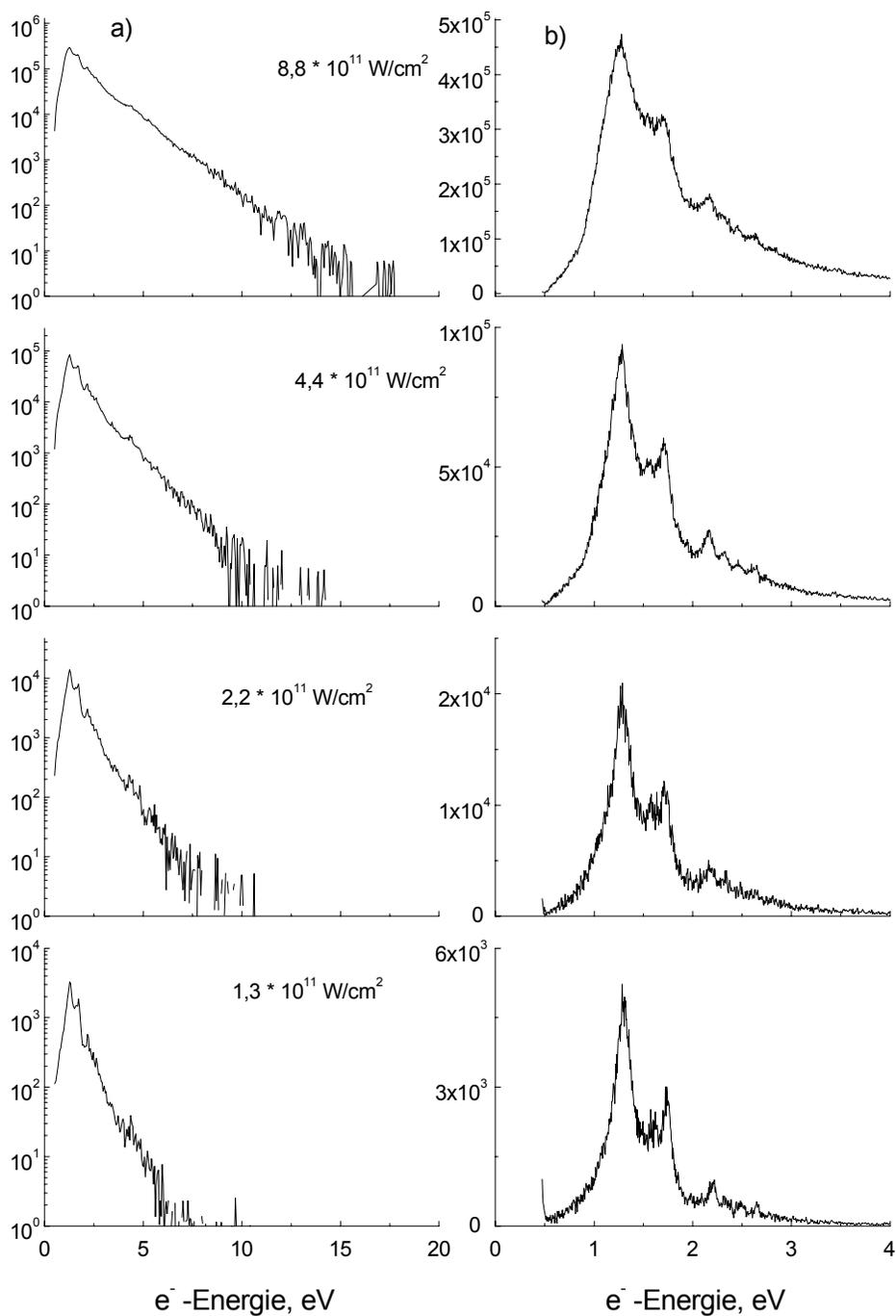


Abbildung 4.33: Kinetische Energieverteilung der C_{60} -Photoelektronen bei verschiedenen Laserintensitäten, aufgenommen bei einer Zentralwellenlänge von 400 nm mit 280-fs-Laserpulsen. Die rechte Seite zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der ersten ATI-Ordnung in linearer Darstellung.

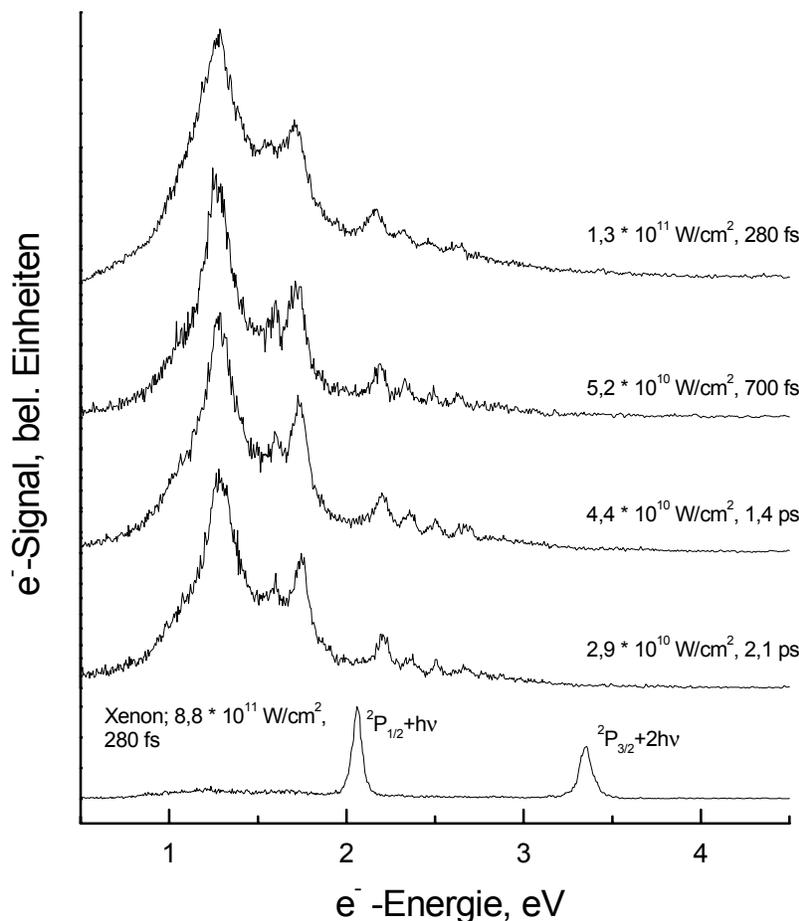


Abbildung 4.34: Kinetische Energieverteilung der C_{60} -Photoelektronen in der ersten ATI-Ordnung bei verschiedenen Laserpulslängen, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 400 nm im unteren Intensitätsbereich.

Für die Linie bei 1,59 eV ergibt sich eine weitere Interpretationsmöglichkeit. Sie liegt 150 meV unter dem elektronischem Grundzustand 2H_u von C_{60}^+ und kann damit Jahn-Teller-aktiven Moden h_g bzw. g_g [SZC97]¹ dieses Grundzustandes zugeordnet werden. Für höhere Elektronenenergien ($>1,74$ eV) ist ein 4-Photonenprozeß verantwortlich. Die hier auftauchenden Linien zeigen einen annähernd konstanten Abstand von 160 ± 15 meV ($=1260 \pm 120$ cm^{-1}). Diese Wellenzahl kann nicht den total symmetrischen Moden a_g im C_{60} zugeordnet werden. Die Wellenzahlen der beiden total symmetrischen Mo-

¹Dieser Übersichtsartikel liefert eine Zusammenstellung verschiedener experimenteller und theoretischer Arbeiten zur Zuordnung von Übergängen im C_{60} . Gute Übereinstimmung ergibt sich für folgende Moden: $h_g(6)$: 1243 cm^{-1} , $g_g(4)$: 1146 cm^{-1} und $g_g(5)$: 1370 cm^{-1} [NO96].

den liegen im Vergleich dazu bei $\nu_1=496\text{ cm}^{-1}$ (*breathing mode*) und $\nu_2=1470\text{ cm}^{-1}$ (*tangential stretch mode*) [BMT90][BMT91] (siehe auch [SZC97]). Der Abstand entspricht einer Progression der $h_g(6)$ -Mode, die Jahn-Teller-aktiv ist. Der entsprechenden schwingungslose elektronische Zustand im Ion (\tilde{X} , der Jahn-Teller-Wechselwirkung zeigt) kann nicht identifiziert werden.

Diese Beobachtung von h_g -Moden im C_{60} -Ion ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen zum elektronischem Absorptionsspektrums von C_{60}^+ -Ionen in Edelgasmatrizen [FJM93]. Die Absorptionsspektren wurden bei Probertemperaturen von 5 K (Ne) bzw. 10 K (Ar) und bei Bestrahlung mit Licht der NeI-Linie aufgezeichnet. Das Auftreten nicht total symmetrischer Moden im Spektrum wird hier ebenfalls über Jahn-Teller-Effekt gestörte elektronische Zustände erklärt. Die experimentellen Werte der $h_g(6)$ -Mode liegen hier bei 1289 cm^{-1} in Ar und 1280 cm^{-1} in Ne.

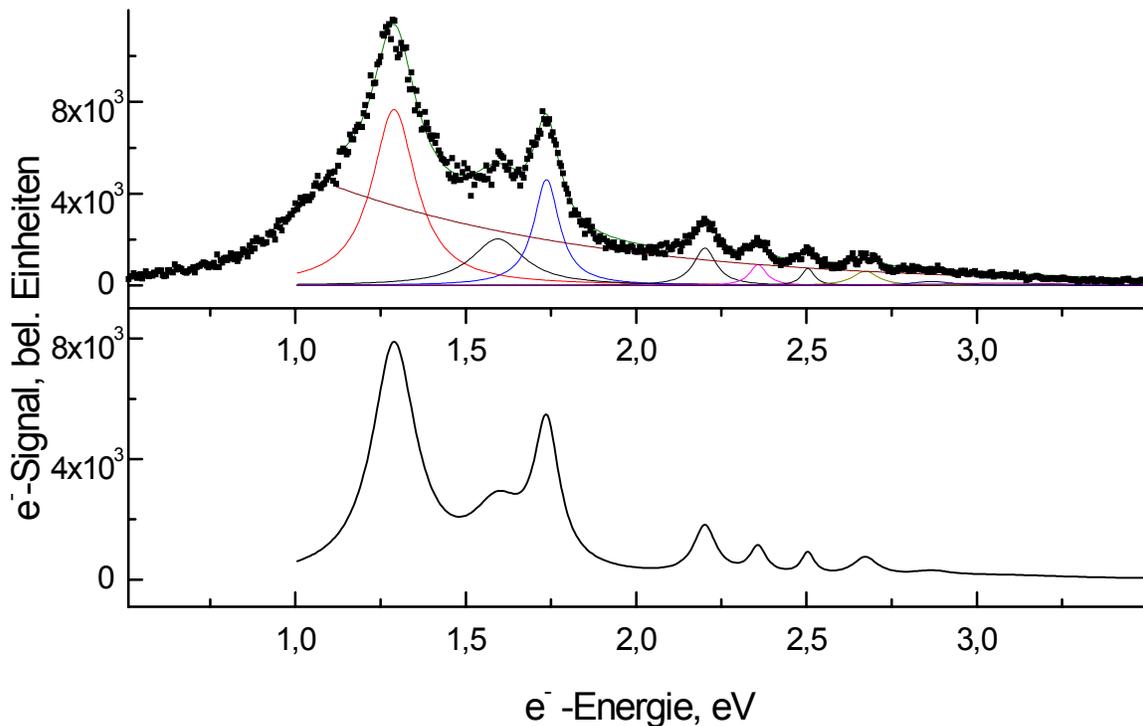


Abbildung 4.35: *Energiespektrum der C_{60} -Photoelektronen, aufgenommen mit einer Pulsdauer von 1,4 ps (400 nm, $4,4 \cdot 10^{10}\text{ W/cm}^2$). Beispielhafte Anpassung der Daten mit Lorentzfunktionen und einer thermischen Verteilung ($T=8000\text{ K}$) (oben). Summe der angepassten Lorentzfunktionen (unten).*

Messung E_{kin} , eV	Zuordnung
1,29	\tilde{X} , siehe Text
1,59	${}^2H_{u,h_g}(6)$, siehe Text
1,74	2H_u
2,2	\tilde{X} , $h_g(6)$
2,36	\tilde{X} , $h_g(6)$
2,5	\tilde{X} , $h_g(6)$
2,67	\tilde{X} , $h_g(6)$
2,87	\tilde{X} , $h_g(6)$

Tabelle 4.7: Gemessene und zugeordnete Photoelektronenenergien bei Anregung von C_{60} mit 400-nm-Laserpulsen.

4.4 Verzögerte Fragmentation

Die Beobachtung einer verzögerten Fragmentation metastabiler Ionen läßt auf einen statistischen Fragmentationsprozeß mit hoher Schwingungsanregung der zerfallenden Ionen schließen. Die Zerfallsrate hängt dabei von der inneren Energie der Cluster ab [THD00].

Mit dem verwendeten reflektierenden Flugzeitmassenspektrometer (s. Kap. 3.4) können verzögert gebildete Fragmente, die auf der ersten feldfreien Flugstrecke entstehen, von den direkten, im Abzugsfeld gebildeten Fragmenten getrennt werden. Durch die an Abzugs- und Beschleunigungsfeld anliegenden elektrischen Potentiale erhalten die Cluster-Ionen eine bestimmte kinetische Energie. Zerfällt ein metastabiles Ion auf der feldfreien Flugstrecke vor dem Reflektor unter Abspaltung eines neutralen Fragments, so verliert es dadurch an kinetischer Energie. Die Geschwindigkeit des entstandenen Fragmentions bleibt annähernd erhalten. Die kinetische Energie des Fragmentions E_F^{kin} ergibt sich dann aus der kinetischen Energie des metastabilen Mutterions E_M^{kin} :

$$E_F^{kin} = \frac{m_F}{m_M} \cdot E_M^{kin} \quad (4.5)$$

Aufgrund der geringen kinetischen Energie taucht dieses weniger tief in das Reflektorfeld ein als das Mutterion und erreicht deshalb den Detektor nach einer kürzeren Flugzeit. Die Differenz der Flugzeiten von Mutter- und Fragmention ist nicht abhängig vom Ort des Zerfalls auf der ersten feldfreien Strecke. Die Flugzeitdifferenz hängt von der am Reflektorfeld anliegenden Spannung ab. Je höher die Reflektorspannung ist, also je kürzer sich die Ionen im Reflektorfeld aufhalten, desto geringer ist der Unterschied der Flugzeiten von Mutter- und Fragmention. Durch Variation der Reflektorspannung ist es somit möglich zu überprüfen, welche Linien in den Massenspektren auf metastabile Fragmentation zurückzuführen sind. Zerfälle, die noch in der Beschleunigungsphase stattfinden, verursachen eine asymmetrische Verbreiterung der direkten Fragmentlinien zu längeren Flugzeiten. Zerfälle im Reflektor erzeugen ein Untergrundsignal, das nicht aufgelöst werden kann. Geschieht der Zerfall auf der zweiten feldfreien Flugstrecke nach Passieren des Reflektors, so ergibt sich kein Flugzeitunterschied zum Mutterion aufgrund der schon oben erwähnten gleichen Geschwindigkeiten von Mutter- und Fragmention.

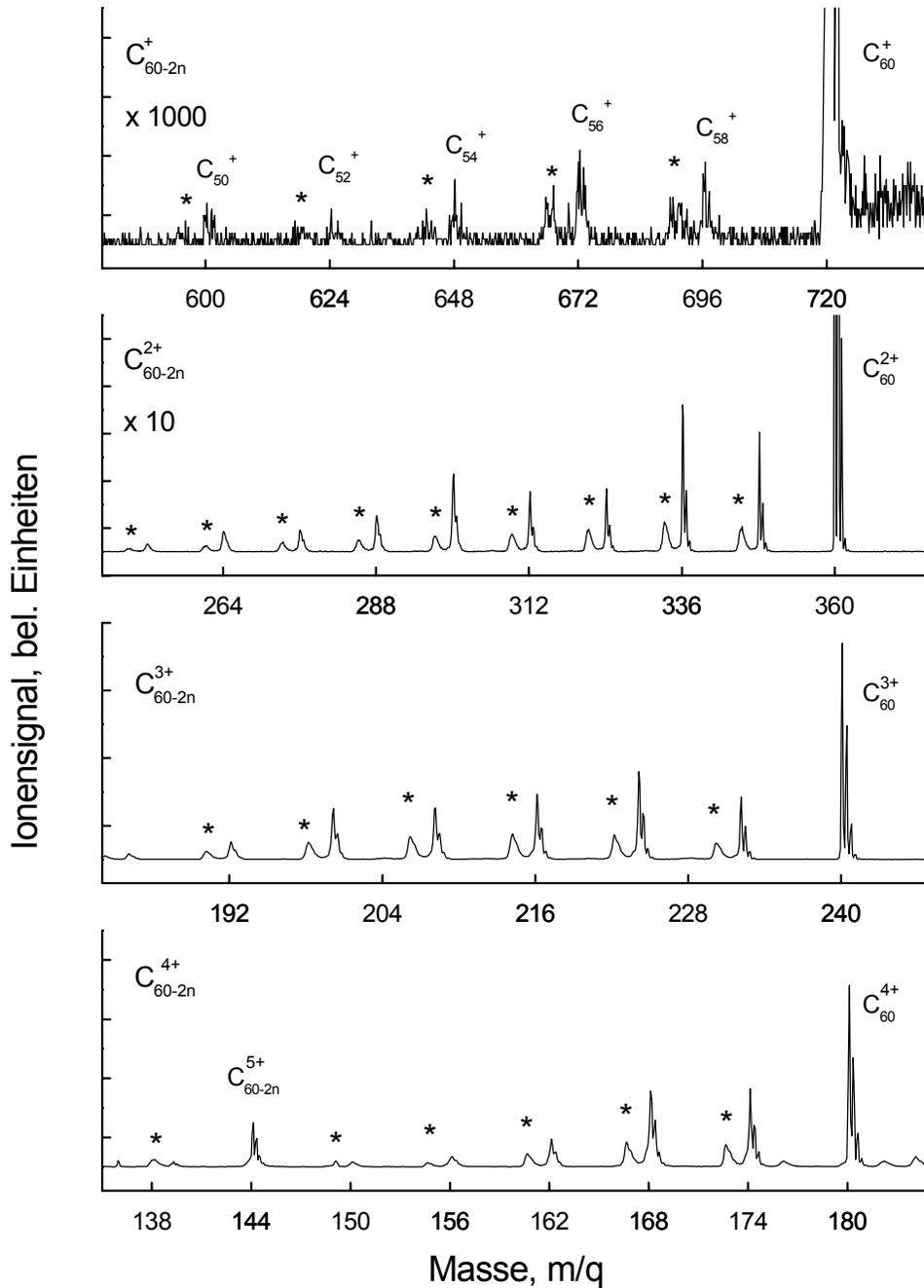


Abbildung 4.36: C_{60} Fragmentationsspektrum, aufgenommen bei einer Laserintensität von $1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$, einer Zentralwellenlänge 790 nm und 25 fs Pulsdauer. Gezeigt sind die großen Fragmente C_{60-2n}^{q+} . Die auftretenden Doppelstrukturen entstehen durch verzögerten C_2 -Verlust auf der ersten feldfreien Flugstrecke. Anhand der Isotopenstruktur lassen sich die direkten Fragmente identifizieren, die durch Zerfall eines metastabilen Mutterions gebildeten Fragmente (*) zeigen keine Isotopenstruktur mehr.

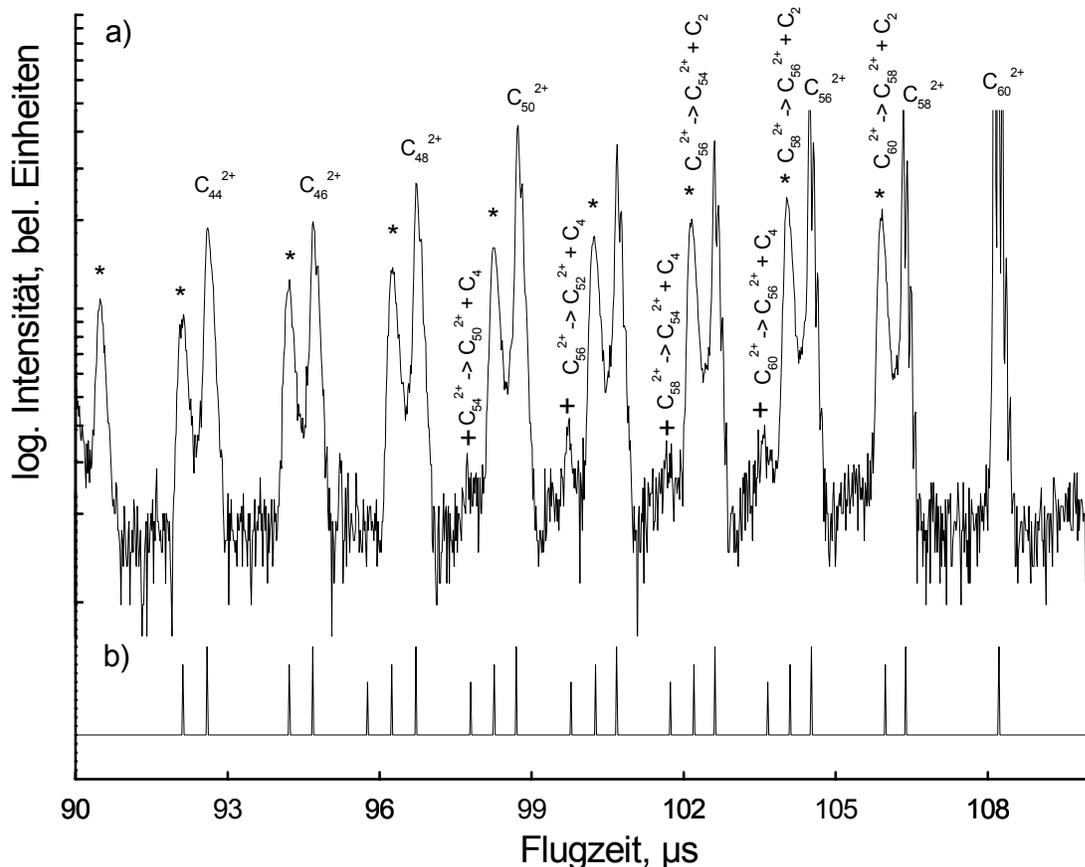
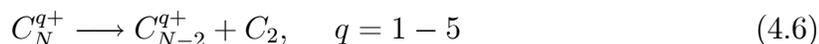


Abbildung 4.37: a) Vergrößerte Darstellung des Flugzeitmassenspektrums der zweifach geladenen Fragmentationen (vgl. Abb. 4.36) „*“: verzögerter C_2 -Verlust; „+“ verzögerter Verlust von einer C_4 - oder zwei C_2 -Einheiten auf der ersten feldfreien Flugstrecke. b) simulierte Flugzeiten der Fragmentationen und der Mutterionen.

Bei allen großen Fullerenfragmenten C_n^{q+} treten mit Einsetzen der Fragmentation Doppellinien auf, die auf den verzögerten Verlust von neutralen C_2 -Molekülen auf der ersten feldfreien Flugstrecke zurückzuführen sind.



Das Reflektrom ist so eingestellt, daß die verzögert zerfallenen Fragmentationen den Detektor jeweils vor den direkt in der Abzugsregion zerfallenen Ionen gleicher Masse erreichen (vgl. Abb. 3.1). In den vergrößerten Ausschnitten der Massenspektren (Abb. 4.36) sind diese entsprechend mit einem „*“ markiert.

Nach Gleichungen 4.5 und 6.2 können die Flugzeiten der direkt und verzögert gebildeten Ionen berechnet werden. Abb. 4.37 zeigt in einer weiteren Vergrößerung die

Flugzeiten der zweifach geladenen Fragmente im Vergleich mit den berechneten Flugzeiten der direkten und durch verzögerten Verlust gebildeten Fragmente. Die verzögerte Abspaltung von zwei C_2 -Einheiten oder einer C_4 -Einheit, die in der Abbildung 4.37 mit einem „+“ gekennzeichnet ist, konnte hier ebenfalls nachgewiesen werden (siehe z.B. [RHB90]). Allerdings ist dieser Zerfallsprozeß wesentlich unwahrscheinlicher als die Abspaltung einer C_2 -Einheit und so macht das seltene Auftreten eine weitere Analyse unmöglich.

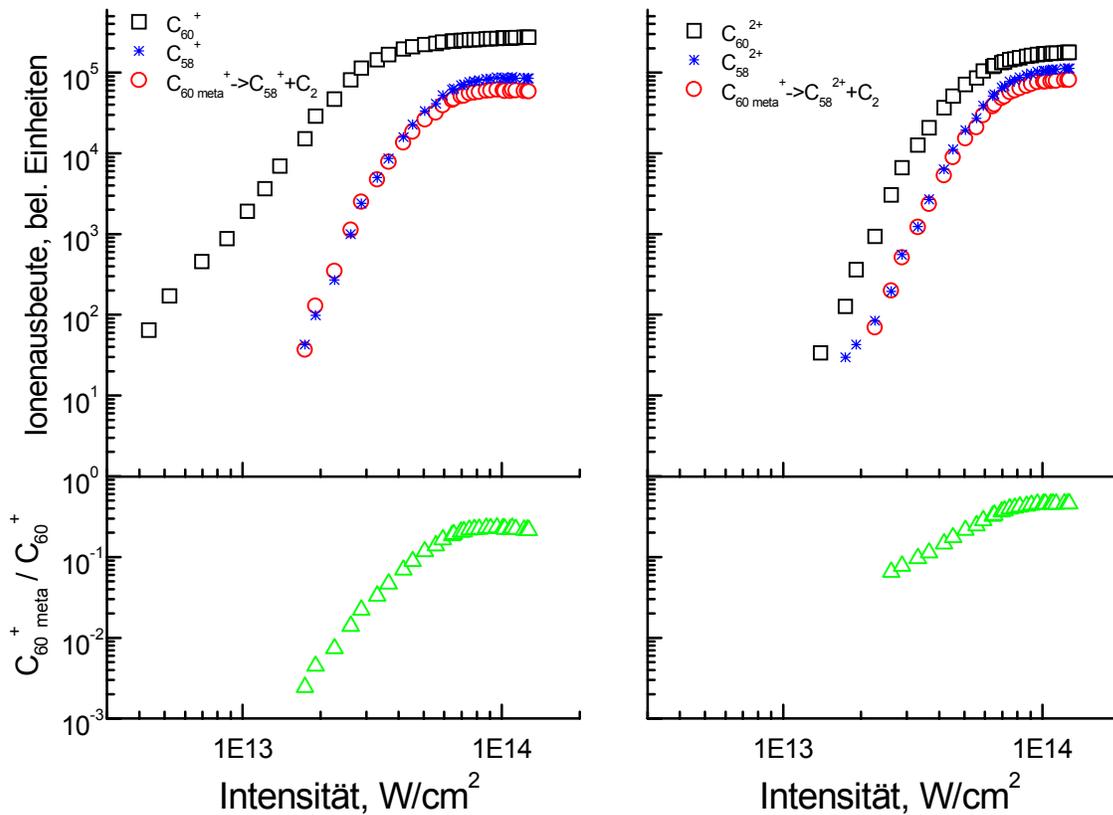


Abbildung 4.38: Intensitätsabhängigkeiten der C_{60}^{q+} -Ionenausbeute und der direkt und verzögert gebildeten C_{58}^{q+} -Fragmentionenausbeute. Unten ist prozentual das Verhältnis der verzögert gebildeten Ionen zur Mutterionenausbeute I_F/I_M gezeigt. Die Anregung der C_{60} -Cluster erfolgte mit 45-fs-Laserpulsen bei 395 nm Zentralwellenlänge.

In der Abbildung 4.38 ist beispielhaft gezeigt, wie die Ausbeute an Fragmenten C_{58}^{q+} aus dem direktem und verzögerten Zerfall ($C_{60}^{q+} \longrightarrow C_{58}^{q+} + C_2$) im Vergleich zur jeweiligen gemessenen Ausbeute an C_{60}^{q+} Mutterionen für $q = 1, 2$ von der eingestrahelten Laserintensität abhängt. In der Ausbeute folgen die verzögert gebildeten Ionen dem entsprechenden direkten Zerfallsprozeß. Der prozentuale Anteil der einfach gela-

denen verzögert zerfallenen Ionen steigt in dem betrachteten Intensitätsbereich um ca. zwei Größenordnungen linear an, bevor er dann mit dem Einsetzen der Sättigung der Mutterionen ebenfalls in Sättigung übergeht. Analog beobachtet man bei dem doppelt geladenen metastabilen Ionenanteil ein Ansteigen über eine Größenordnung im Bereich des linearen Anstiegs. Mit Einsetzen der Sättigung im Mutterionensignal zeigt sich auch hier eine Sättigung. Das bedeutet, daß mit steigender Laserintensität (Fluenz) mehr Mutterionen ausreichend innere Energie (Schwingungsanregung) besitzen, um eine verzögerte Fragmentation auszuführen, bis schließlich eine Sättigung einsetzt. Die Abweichung in den Anstiegen der betrachteten Ladungszustände folgt aus den verschiedenen Anstiegen von Mutter- und Fragmentionen. Aus dem dargestellten Verhältnis der Fragmentationen zu ihren Mutterionen ist es möglich, unter Berücksichtigung der verschiedenen Zerfallszeiten (Gleichung 6.2) die Zerfallskonstanten k der einzelnen Fragmente zu berechnen [CUB90].

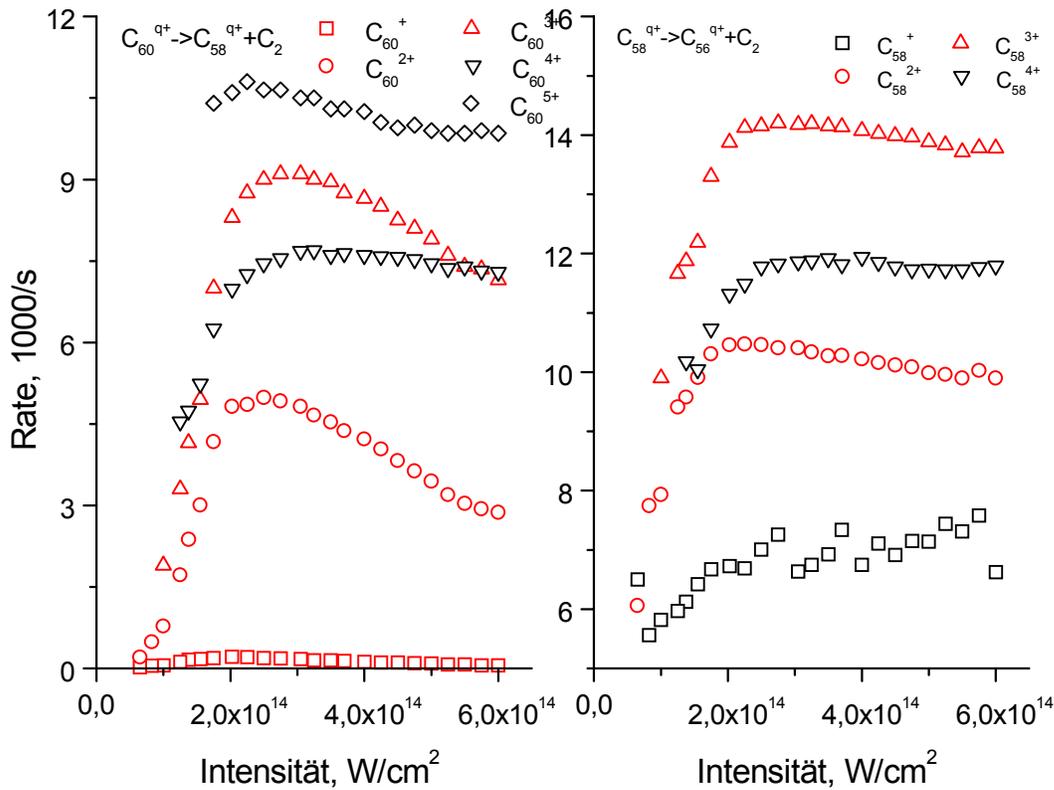


Abbildung 4.39: Zerfallsraten für die verzögerte Fragmentation von C_{60}^{q+} in C_{58}^{q+} und C_2 (links) und von C_{58}^{q+} in C_{56}^{q+} und C_2 (rechts) für $q=1-5$ bei Anregung der C_{60} -Cluster mit 25-fs-Laserpulsen der Zentralwellenlänge 790 nm.

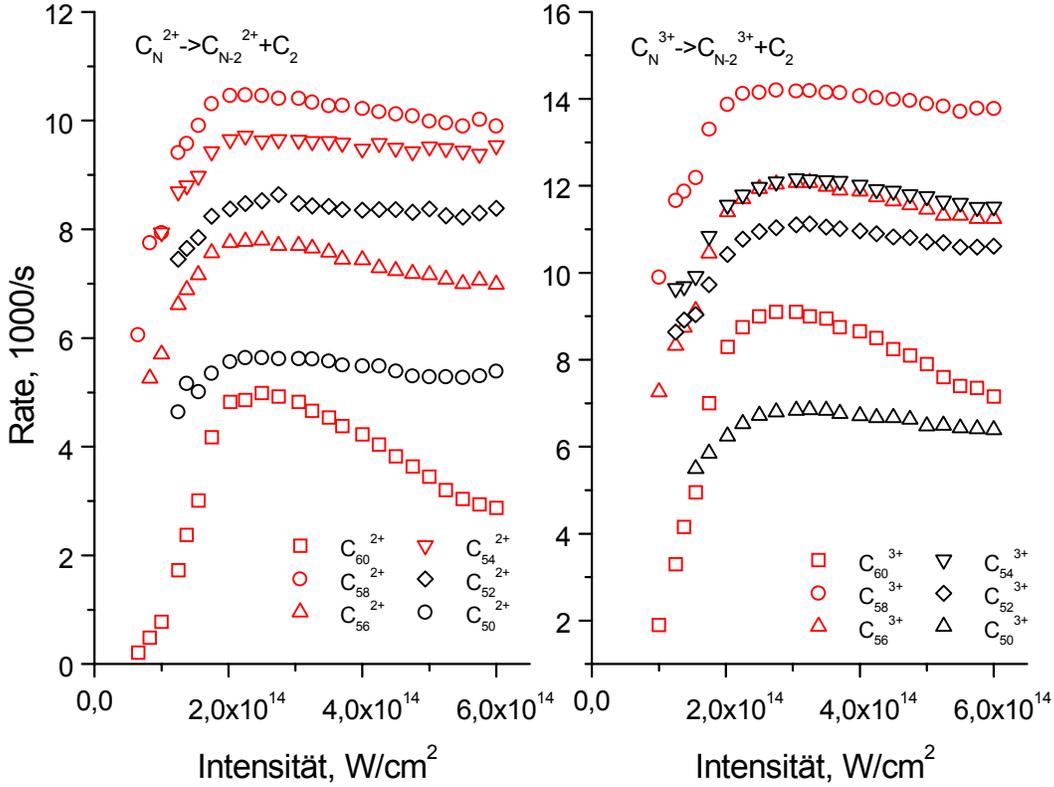


Abbildung 4.40: Zerfallsraten für die verzögerte Fragmentation der zweifach und dreifach geladenen großen Kohlenstoffcluster C_N^{q+} in C_{N-2}^{q+} und C_2 für $q=2,3$ bei Anregung der C_{60} -Cluster mit 25-fs-Laserpulsen und 790 nm Zentralwellenlänge.

Unter der Annahme eines exponentiellen Zerfalls gilt für die zeitabhängige Anzahl an Mutterionen:

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-kt) . \quad (4.7)$$

Nur Fragmente aus dem Zerfall metastabiler Zwischenprodukte, die auf der ersten feldfreien Flugstrecke (t_{ff}) entstehen, werden durch das reflektierende Flugzeitmassenspektrometer fokussiert und tauchen so als Fragmentlinien I_F im Massenspektrum auf. Die nachgewiesene Ausbeute an Mutterionen I_M dagegen ist auf Ionen zurückzuführen, die weder auf der ersten feldfreien Flugstrecke noch im Reflektor ($t_{ff}+t_{ref}$) fragmentieren. Somit erhält man für das Verhältnis der im Experiment nachgewiesenen Ausbeute an Fragmentionen zur Mutterionenausbeute folgenden von der Zerfallskonstante k abhängigen Ausdruck:

$$\frac{I_F}{I_M} = \frac{I_0 [1 - \exp(-kt_{ff})]}{I_0 [\exp(-k(t_{ff} + t_{ref}))]} = \exp(kt_{ref}) [\exp(kt_{ff}) - 1] . \quad (4.8)$$

Die Ergebnisse für die metastabilen Ionen C_{60}^{q+} und C_{58}^{q+} bei Anregung mit 25-fs-Laserpulsen bei 790 nm Zentralwellenlänge sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Die Zerfallsraten für den verzögerten Zerfall metastabiler Ionen sind intensitätsabhängig (fluenzabhängig). Die metastabilen Fragmentationsraten zeigen im unteren Intensitätsbereich innerhalb der verschiedenen Ladungszustände q ein lineares Ansteigen. Sie zeigen ein Maximum bei ca. $2 \cdot 10^{14}$ W/cm² und zeigen dann wie Ionenausbeuten der Mutterionen (vgl. Abb. 4.4) einen leichten Rückgang. Mit steigender Ladung kommt es auch zu einem Ansteigen der Zerfallsraten. Hierin spiegelt sich die höhere Schwingungsanregung der höher geladenen Cluster wider.

Abbildung 4.40 zeigt Serien ausgewählter Zerfallsraten für zweifach und dreifach geladene Fragmentionen in Abhängigkeit von der Intensität. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Abhängigkeit ist für die maximalen Intensitäten in Abbildung 4.41 dargestellt.

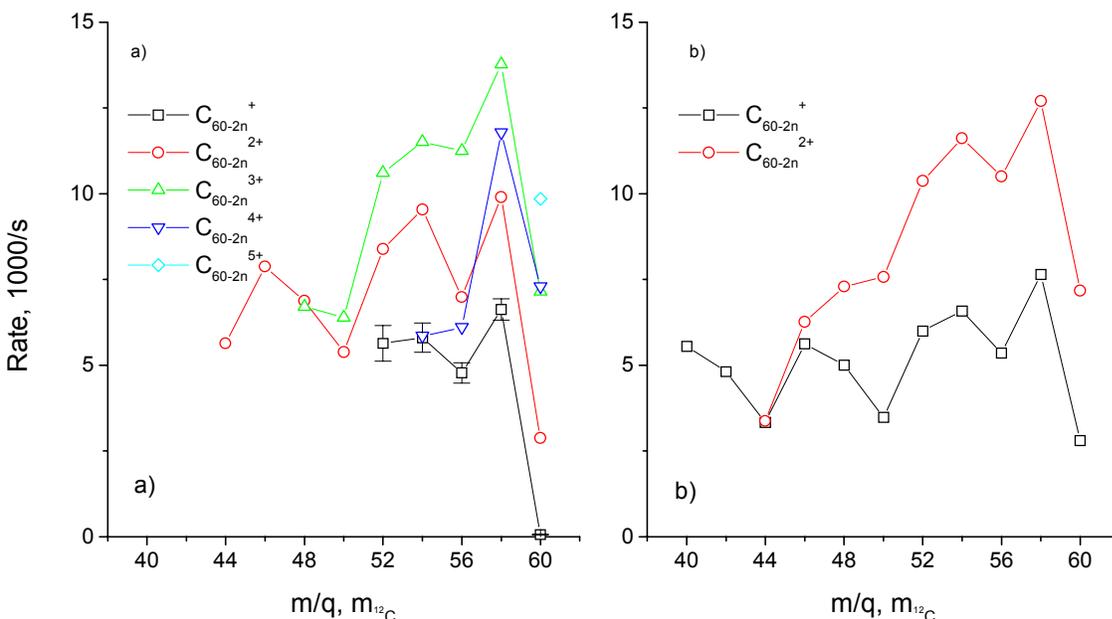


Abbildung 4.41: Zerfallskonstanten für den metastabilen Verlust eines neutralen C_2 -Moleküls der positiven Kohlenstoffcluster-Ionen bei Photofragmentation mit sub-50-fs-Laserpulsen. a) 790 nm, 25 fs, $I=6 \cdot 10^{14}$ W/cm²; b) 395 nm, 45 fs, $I=1 \cdot 10^{14}$ W/cm².

Hier werden die Zerfallskonstanten der großen metastabilen Fullerene für den verzögerten Verlust eines neutralen C_2 -Moleküls in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome gezeigt. Bei einer Anregung mit 395 nm und Pulsdauern von 45 fs werden die Raten der dreifach geladenen Ionen C_{60-2n}^{3+} durch darunterliegende Fragmente C_{20-n}^{+}

verfälscht und nicht dargestellt. Die Zerfallsrate von C_{60}^{q+} ist deutlich niedriger als die Zerfallsraten der kleineren Fullerene. Aufgrund des geringen Auftretens der Fragmentation und der entsprechend geringen Zählrate im Experiment ergibt sich bei der Auswertung hier der größte Fehler. Der relative Fehler liegt hier im Bereich zwischen 5–10% und ist in der Abbildung eingetragen. Die relativen Fehler der übrigen Zerfallsraten liegen aufgrund der besseren Zählstatistik unter einem Prozent und werden nicht angegeben.

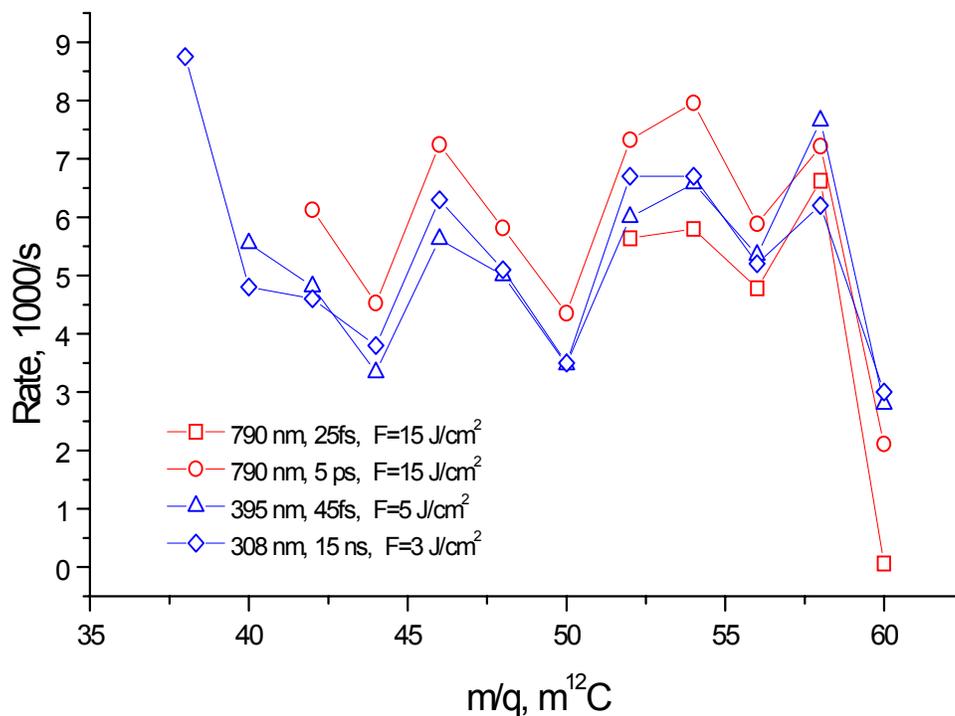


Abbildung 4.42: Vergleich der Zerfallsraten bei Photofragmentation mit fs-, ps- und ns-Laserpulsen verschiedener Wellenlänge für den Prozeß $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$.

In der Zerfallsrate spiegelt sich die Stabilität der einzelnen Fullerene wider. Auch hier treten die magischen Zahlen 44, 50 und 56, die in den Massenspektren als prominente Linien auffallen, aufgrund ihrer besonders niedrigen Zerfallskonstanten hervor.

Ein Vergleich der Zerfallsraten der einfach geladenen großen Fullerene, die unter verschiedenen Anregungsbedingungen erhalten wurden, zeigt Abbildung 4.42. Zwischen der Photofragmentation mit Nanosekunden- und Femtosekunden-Laserpulsen ist kein signifikanter Unterschied in der Häufigkeit des verzögerten Zerfalls zu erkennen. Die eingezeichneten Raten wurden Intensitätsbereichen der Sättigung entnommen. Als

weitere vergleichbare Parameter sind in der Abbildung die Fluenzen der verschiedenen Messungen eingetragen. Im allgemeinen wird erwartet, daß die Raten bei Anregung mit kurzen Pulsen geringer sind, da hier die Schwingungsanregung in Konkurrenz zur weiteren Ionisation verläuft.

Die Zerfallsrate eines Clusters gibt nicht nur Hinweise auf seine Stabilität, sondern ist auch ein Maß für seine innere Energie. Geht man von einem unimolekularen statistischen Zerfallsprozeß aus, so läßt sich mit Hilfe der statistischen Theorie die innere Energie eines Clusters abschätzen (vgl. Kap. 2.3). In dem Modell wird von einer Gleichverteilung der Anregungsenergie auf die $3n - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade der Cluster ausgegangen. Es wird angenommen, daß diese Bedingung gut erfüllt ist, da die betrachteten Anregungsenergien deutlich größer sind als die typische Energie von Schwingungsquanten $h\nu_{\max} \approx 0,25$ eV (z.B. [FLS93]).

Wenn die Dissoziationsenergie E_a bekannt ist [MSD99][LHM98], kann aus der für den verzögerten Zerfall ermittelten Zerfallsrate mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (vgl. Gl. 2.41) und nach dem Modell von Klots die innere Energie derjenigen Cluster bestimmt werden, die verzögert zerfallen (siehe Kapitel 2.3). Die Dissoziationsenergie E_a hat bei der Berechnung der inneren Energie das größte Gewicht, die erhaltenen inneren Energien der großen Fullerenionen werden von den Werten der entsprechenden Dissoziationsenergien dominiert.

In den letzten Jahren wurden in diesem Zusammenhang eine Reihe von Untersuchungen zur verzögerten Fragmentation von positiv geladenen Fullerenionen durchgeführt. Die Energetik dieses Fragmentationsprozesses ist Gegenstand einiger kontroverser Diskussionen, und in der Literatur finden sich für den Prozeß (Gl. 4.6, $q=1$) Angaben zu den Dissoziationsenergien zwischen 4 und 12 eV. Eine Zusammenstellung bisher veröffentlichter Werte findet man bei Matt et al. [MES99]. Arbeiten der letzten Jahre tendieren jedoch zu den höheren Werten [HC96] [MSD99][BFS97], die auch in Übereinstimmung mit Dissoziationsenergien von 10–11 eV sind, die sich aus theoretischen ab initio Rechnungen ergeben [BS98].

In dieser Arbeit wird für die weitere Auswertung für den Zerfallsprozeß $C_{60}^+ \longrightarrow C_{58}^+ + C_2$ eine Aktivierungsenergie $E_A=10,1$ eV angenommen. Dieser Wert wird von Matt et al. [MES99] mit einer Unsicherheit von -11% bis $+5\%$ als Mittelwert über verschiedene Ladungszustände $q=1-3$ und Clustergrößen C_n $n=60, 58$ angegeben und entspricht einem Gspann-Faktor von $\gamma = 33$ und damit einem Vorfaktor $A=2,1 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$ (vgl. Gl. 2.42).

Die Berechnung der Temperatur erfolgt nach Gleichungen 2.41 und 2.31. In diesen Gleichungen sind E_A und C auf das Elternion bezogen. Unterschiedliche Ladungszustände wurden nicht berücksichtigt. Bindungsenergien der kleineren Fullereene werden über relative Bindungsenergien r_n aus der Bindungsenergie des C_{60} berechnet

$$E_{A,n} = r_n \cdot E_{A,60} . \quad (4.9)$$

Die relativen Bindungsenergien r_n wurden Hansen et al. [HC96] entnommen, die experimentellen Bedingungen, unter denen diese Werte ermittelt wurden, sind vergleichbar mit denen dieser Arbeit. In Barran et al. [BFS97] findet sich eine vergleichende Zusammenstellung verschiedener bisher veröffentlichter Werte zu den relativen Bindungsenergien.

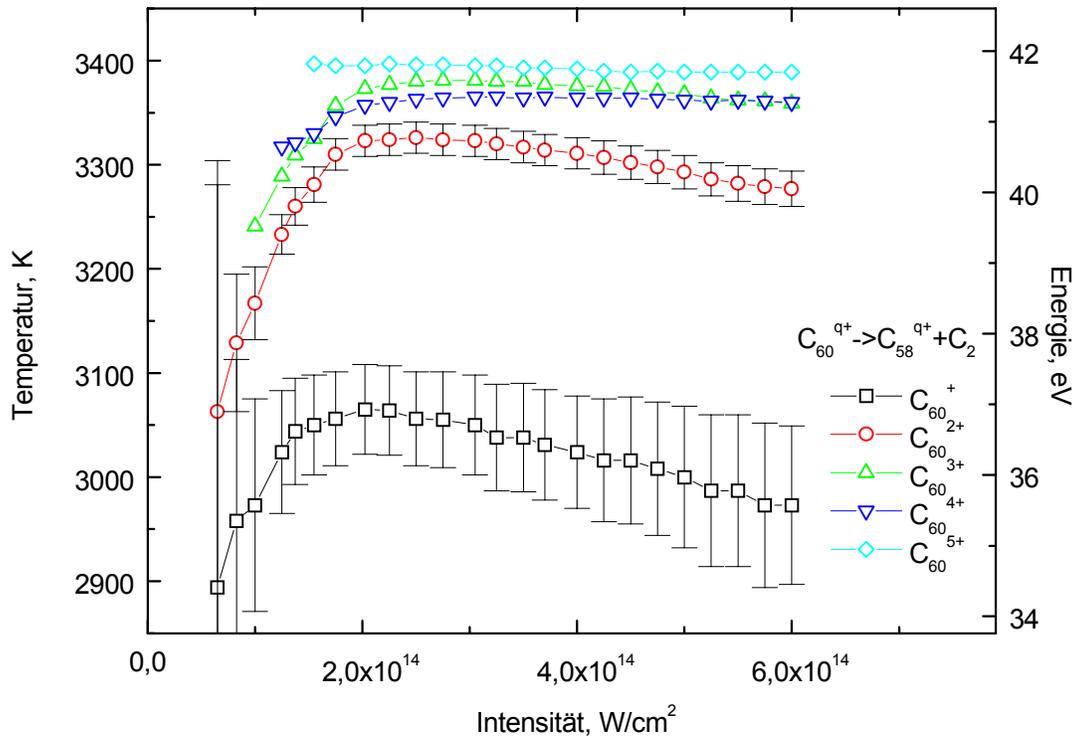


Abbildung 4.43: Intensitätsabhängigkeit der inneren Energie verzögert zerfallender mehrfachgeladener C_{60}^q -Ionen $q=1-5$ (vgl. Abbildung 4.39 a))

Die Berechnung der inneren Energien erfolgte nach Gl. 2.32, wobei für den Vorfaktor die Zahl der Freiheitsgrade $3n - 6$ des betrachteten Mutterclusters einzusetzen ist. Die mittlere Schwingungsfrequenz wurde aus den von Stanton et al. berechneten Schwingungsfrequenzen des C_{60} ermittelt [SN88] und mit einem Korrekturfaktor von

0,88 versehen [FLS93] ($h\bar{\nu} = 2,7 \cdot 10^{13}$ Hz). Für eine Skalierung der mittleren Schwingungsfrequenz mit der Clustergröße schlagen Foltin et al. [FLS93] eine Verringerung um die durch den C_2 -Verlust freiwerdenden Schwingungsfrequenzen vor. Rechnungen mit verschiedenen Annahmen zu den beteiligten Schwingungsfrequenzen zeigen, daß sich die mittlere Schwingungsfrequenz $h\bar{\nu} = \sum h\nu/(3n - 6)$ für die großen Fullerene dabei nicht wesentlich ändert. Der oben angegebene Wert für C_{60} wurde deshalb für alle betrachteten Clustergrößen als konstant angenommen.

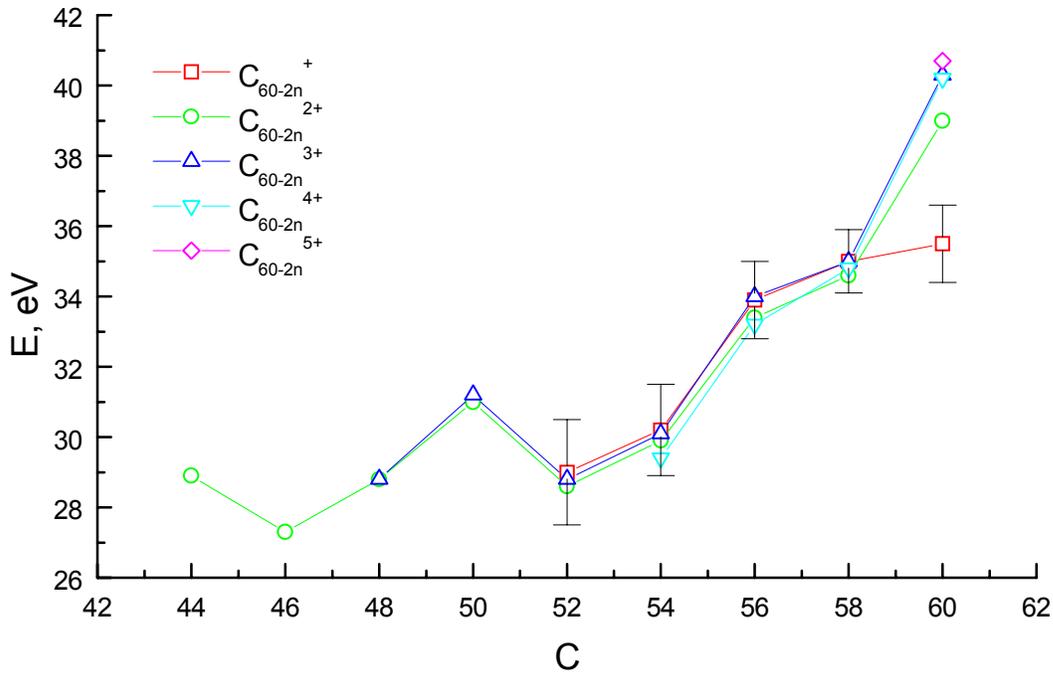


Abbildung 4.44: Innere Energien der großen Fullerenionen C_{60-2n}^{q+} ($q = 1 - 5$) in eV. Parameter siehe Abb. 4.41 a).

In Abbildung 4.43 sind beispielhaft die auf diese Weise aus den Raten (vgl. Abb. 4.39 a)) erhaltenen Temperaturen und inneren Energien dargestellt. Für einfach und zweifach geladene Ionen sind relative Fehler, die aus den Messungen folgen, eingetragen. Abbildung 4.44 zeigt die aus den 790-nm-Messungen ermittelten und über den Laserintensitätsbereich gemittelten ($\bar{F} = 10$ J/cm²) inneren Energien für die großen Fullerene. Eine Zusammenstellung dieser Werte sowie die korrespondierenden Raten und Temperaturen finden sich in Tabelle 4.8.

Die innere Energie der C_{60} -Ionen erreicht Werte um 40 eV, von denen ca. 1,6 eV

Mutterion	Ratenkonstante; k , s^{-1}	Temperatur, K	innere Energie, eV
C_{60}^+	137 ± 5	3026 ± 57	$36,3 \pm 0,9$
C_{60}^{2+}	4021 ± 48	3305 ± 16	$40,5 \pm 0,2$
C_{60}^{3+}	8095 ± 80	3369 ± 12	$41,4 \pm 0,2$
C_{60}^{4+}	7283 ± 67	3360 ± 12	$41,3 \pm 0,2$
C_{60}^{5+}	10167 ± 98	3391 ± 12	$41,7 \pm 0,2$

Tabelle 4.8: Zerfallskonstanten für den verzögerten C_2 -Verlust der C_{60} -Ionen. Angegeben sind korrespondierende Temperaturen und innere Energien der Mutterionen.

auf thermische Anregung im Molekularstrahlofen entfallen (vgl. Kap. 2.3, Gl. 2.32). Anregungsenergien dieser Größe wurden auch in Photofragmentationsexperimenten mit ns-UV-Lasern erreicht (vgl. Abb. 4.42, siehe z.B. [HEF95]).

Die durchgeführten Messungen zeigen, daß die Fragmentation über den gesamten Pulslängenbereich auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen ist und damit unabhängig von der Anregungspulsdauer ist und vollständig statistisch verläuft. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von der zur Verfügung stehenden Anregungsenergie. Dieses Ergebnis ist für den sub-50-fs-Bereich besonders interessant, da es sich hier um einen direkten Anregungsmechanismus mit ursprünglich reiner elektronischer Anregung handelt. Im Gegensatz dazu absorbiert der C_{60} -Cluster während der Anregung mit ns-Laserpulsen einzelne Photonen. In dem zeitlichen Intervall zwischen den einzelnen Absorptionsschritten kommt es zu einer Umverteilung der Anregungsenergie entlang den Schwingungsfreiheitsgraden des C_{60} .

4.5 Pump-Probe-Messungen

Weitere Experimente zum Studium der Multiphotonenionisation wurden mit zueinander verzögerten Pulsen in einer Pump-Probe-Konfiguration durchgeführt. Zum einen sollte der Einfluß resonanter Zwischenniveaus geklärt werden, andererseits sollte die in den bisherigen Experimenten beobachtete Abhängigkeit der Ionisations- und Fragmentationsmechanismen von der Lichtpulsdauer mittels Pump-Probe-Messungen genauer untersucht werden. Die Motivation für Experimente dieser Art lieferten vorangegangene Experimente mit verstärkten fs-Farbstofflasern. Hier konnten Strukturen im Pump-Probe-Signal beobachtet werden, die auf eine mögliche selektive Schwingungsanregung des C_{60} -Clusters hindeuteten [BG97][HCF94]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Pump-Probe-Experimenten bei verschiedenen Anregungswellenlängen (395 und 790 nm) durchgeführt.

Es stellte sich experimentell sehr schwierig dar, die für C_{60} charakteristische Laserpulslängenabhängigkeit (vgl. Kap. 4.2) mit zwei kurzen verzögerten Pulsen zu reproduzieren, um somit die erwarteten Elektronen-Elektronen- und Elektronen-Phononen-Kopplungszeiten zu bestätigen. Andererseits ist das Auftreten statistischer Prozesse auch durch die insgesamt zur Verfügung stehende Anregungsenergie bestimmt. D.h., es wird eine große Menge Energie in den kurzen Pulsen benötigt, um die statistische Ionisation zu beobachten, in die entweder allein die elektronischen Freiheitsgrade oder auch die Schwingungsfreiheitsgrade involviert sind.

Im folgenden werden die durchgeführten Experimente näher dargestellt und charakteristische Pump-Probe-Spektren gezeigt.

Der experimentelle Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes entspricht prinzipiell einem Interferometer nach Michelson, in dem der einlaufende Strahl an einem 50-Prozent-Strahlteiler (1 mm Dicke) in zwei identische Pulse aufgespalten wird. Der Endspiegel in einem Interferometerarm ist auf einem Verschiebetisch beweglich aufgebracht. Der in diesem Arm laufende Puls kann daher kontinuierlich gegen den im zweiten Arm laufenden Puls verzögert werden. Am Ort des Experimentes werden die Teilstrahlen aus den beiden Interferometerarmen räumlich überlagert (kollineare Geometrie, vgl. Abb. 4.45 b)). Ersetzt man einen Endspiegel durch einen Dachspiegel, so wird der Strahl in Reflexion parallel versetzt und es läßt sich die nichtkollineare Anordnung realisieren (vgl. Abb. 4.45 a)).



Abbildung 4.45: *Justage der Strahlüberlagerung bei nichtkollinearer a) und kollinearer Geometrie b). Am Ort der Probe befindet sich ein BBO-Kristall zur Bestimmung der SHG-Autokorrelation oder C_{60} .*

Für die Messungen an C_{60} mit einer Zentralwellenlänge von 790 nm wurde eine Anordnung gewählt, die es ermöglichte, die SHG-Autokorrelation (kollinear und nichtkollinear) gleichzeitig zum C_{60} Pump-Probe-Signal zu messen. Dazu wurde ein Teil des Laserstrahls vor der in die Kammer fokussierenden Linse mit einem 1 mm dicken, einseitig antireflexbeschichteten Quarzplättchen ausgekoppelt und in einen 100 μm dicken BBO-Kristall fokussiert. Ein identisches Quarzplättchen wurde vor dem BBO-Kristall eingefügt, um in beiden Strahlengängen das gleiche Dispersionsverhalten zu erzeugen. Nach dem Kristall wurden die Grundwellen mit einem Absorptionsfilter (BG38, Schott) geblockt und die frequenzverdoppelte Welle mit einer Photodiode meßtechnisch erfaßt. Abbildung 4.46 zeigt in der interferometrischen Betriebsart aufgenommene Spektren für zwei verschiedene Laserintensitäten. Zur Auswertung der interferometrischen Pump-Probe-Messungen werden im Anhang 6.3 Autokorrelationen höherer Ordnung betrachtet. Da untere und obere Einhüllende der interferometrischen Autokorrelationsfunktionen asymptotisch gegen den Wert 1 laufen, wurde der konstante Signalanteil bei allen Messungen auf 1 normiert. Da maximale und minimale Interferenz bei Wegunterschieden von nur 400 nm aufeinander folgen, wird deutlich, daß hohe Stabilitätsanforderungen an den Autokorrelator sowie den gesamten optischen Aufbau gestellt werden müssen. Aufgrund der Schwierigkeit, das C_{60}^+ - und SHG-Signal parallel zu vermessen, wurde in allen Messungen das C_{60}^+ -Signal optimiert und auf eine optimale Darstellung der SHG-Autokorrelationsfunktion verzichtet.

Die gemessenen SHG-Autokorrelationsfunktionen sind Autokorrelationen 2. Ordnung. Ausgeprägt erscheint der 8:1-Kontrast der Einhüllenden zum Hintergrund. Die Chirpfreiheit dieser Pulse kann bereits optisch anhand der Autokorrelation nachgewiesen werden. Sie ist gegeben, wenn keine Modulationen in den Seiten der Autokorrelationsspur vorliegt [DR96]. Durch direktes Abzählen der Zyklenzahl der Autokorrelationsspur kann die Halbwertsbreite exakt bestimmt werden (vgl. Abb. 6.3). Für den Zusammenhang zwischen der Pulsdauer $\Delta\tau_P$ und der Breite der Autokorrelations-

funktion $\Delta\tau_G$ ergibt sich bei Annahme einer gaußförmigen Pulsform ein Faktor von $\Delta\tau_P/\Delta\tau_G=0,652$ und bei einer sech²-Pulsform $\Delta\tau_P/\Delta\tau_G=0,593$. Die Angaben zur Pulsbreite in Abb. 4.46 beziehen sich auf die in Anhang 6.3 unter Annahme gaußförmiger Pulse bestimmten Entfaltungsfaktoren. Sie liefern also etwas längere Pulsbreiten.

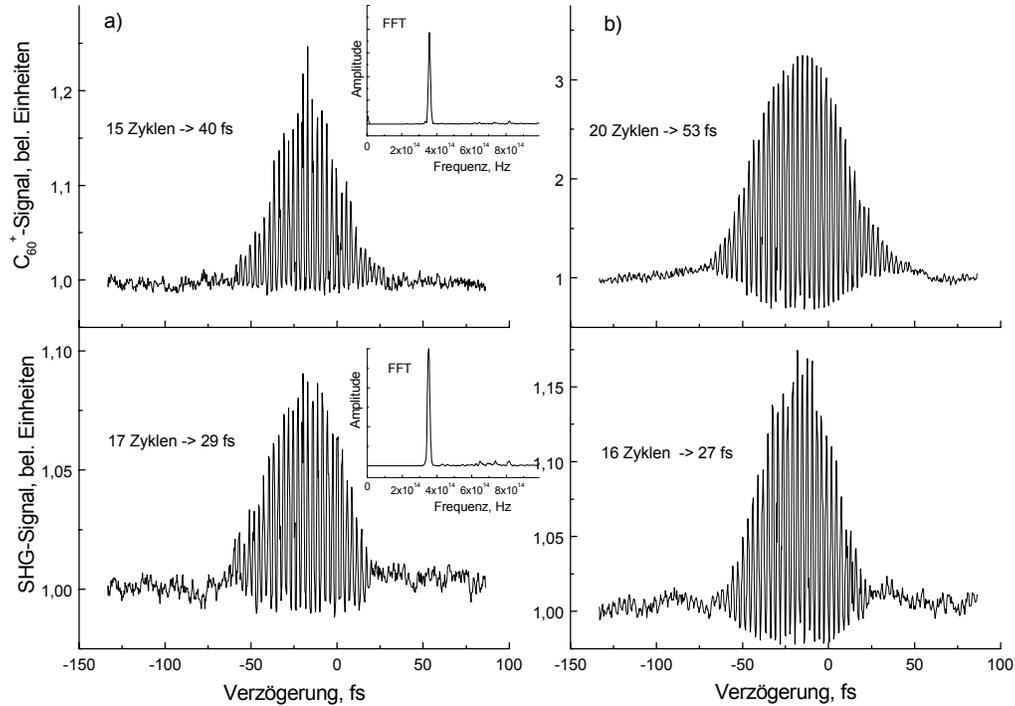


Abbildung 4.46: *Pump-Probe-Experiment an C_{60} mit einer Schrittweite von $0,05$ fs, 790 nm Anregungswellenlänge und jeweils gleicher Intensität in den beiden Interferometerarmen a) $2,5 \cdot 10^{13}$ W/cm²; b) $5 \cdot 10^{13}$ W/cm². Die als Referenz gemessene SHG-Autokorrelation ist im unteren Bildteil gezeigt.*

Zur Ionisation von C_{60} werden mindestens fünf Photonen benötigt (vgl. Kap. 4.1.1.1). In diesem Fall würde eine Korrelationsfunktion 5. Ordnung den Prozeß korrekt beschreiben. Da sich aber bei konstruktiver Interferenz beider Laserstrahlen bereits (vor dem Experiment) eine vierfache Intensitätserhöhung $4I$ ergibt, erreicht man bereits bei geringer Intensität der Einzelpulse den Sättigungsbereich der Ionisation (vgl. Abb. 4.3). Dies führt zu der beobachteten intensitätsabhängigen Verbreiterung der Autokorrelationsspur und Verringerung im Kontrastverhältnis in den gemessenen C_{60}^+ -Pump-Probe-Kurven. In Abbildung 4.47 sind weitere Pump-Probe-Experimente über einen größeren Abtastbereich dargestellt, aufgrund der größeren Schrittweite kommt es zum

Verschwinden der Intensitätsmodulation. Ein zeitabhängiger Signalanteil wird bei allen Messungen außerhalb des Kohärenzmaximums nicht beobachtet.

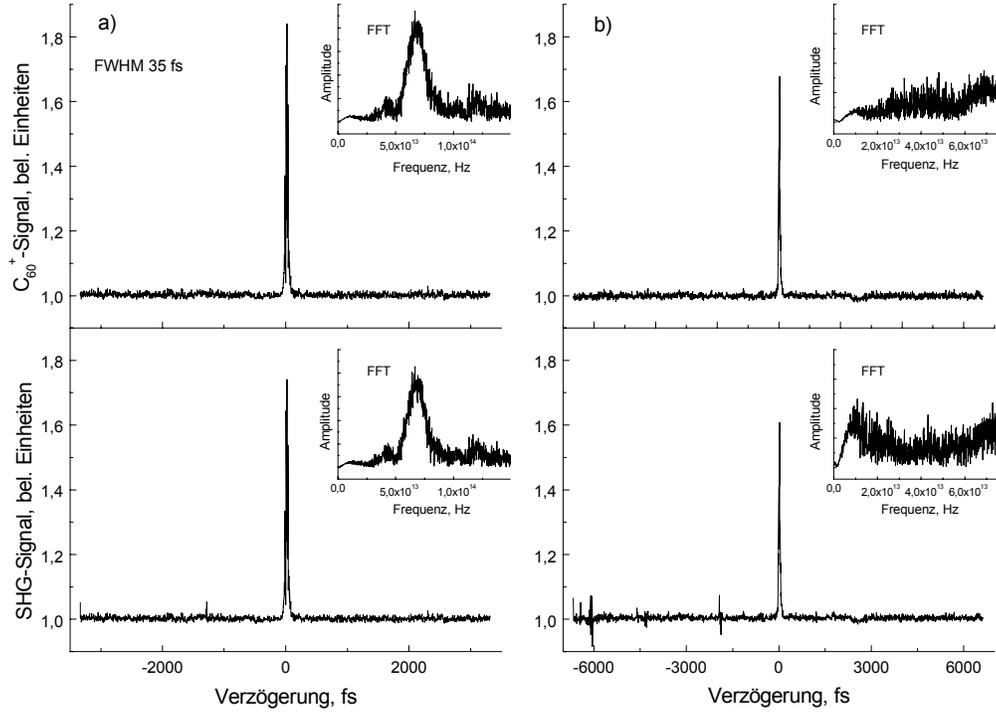


Abbildung 4.47: Kollineares Pump-Probe-Experiment mit großem Abtastbereich an C_{60} mit einer Schrittweite von a) 3,25 fs, b) 6,5 fs, 790 nm Anregungswellenlänge und einer Intensität von $I=3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Mögliche Gründe dafür, daß außerhalb der Kohärenzlinie bei $\Delta t = 0$ kein Signal beobachtet wird, welches von der Pump-Probe-Verzögerungszeit abhängt, sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Der Pumplaserpuls führt bereits zur Bildung von C_{60}^+ -Ionen. Während der Multiphotonenionisation kann es daneben zu einer Besetzung angeregter C_{60} -Zustände nach der Absorption von 1 bis 5 Photonen kommen (vgl. Kap. 4.3). Eine Energieumverteilung im C_{60} aufgrund von Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Kopplung (vgl. Kap. 4.2) führt dann zu einer Besetzung weiterer angeregter Zustände, die sich entsprechend der Kopplung zeitlich ändert, bis ein thermisches Gleichgewicht erreicht ist. Möglicherweise kann es auch zur Ausbildung eines kohärenten Wellenpaketes kommen. Der Probepuls ionisiert dieses zeitlich variierende Ensemble angeregter Zustände und sollte ein von der Pump-Probe-Verzögerungszeit abhängiges Signal erzeugen. Neben den bereits angeregten C_{60} -Clustern ionisiert der Probepuls aber ebenfalls die vom

Pumppuls nicht angeregten bzw. ionisierten Cluster im Grundzustand.

Ein von der Pump-Probe-Verzögerungszeit abhängiges Signal wird bei diesem Szenario nicht detektiert, wenn die Relaxation ins thermische Gleichgewicht schneller erfolgt als die Dauer der Lichtpulse ist. Das kann für die Elektron-Elektron-Relaxation erfüllt sein. Eine Elektron-Phonon- und Phonon-Phonon-Gleichgewichtsverteilung stellt sich jedoch erst nach Zeiten ein, die wahrscheinlich deutlich länger als die Laserpulsdauer sind. Die zugeordnete Relaxation sollte also als zeitabhängiges Pump-Probe-Signal beobachtbar sein. Mögliche Gründe, warum es nicht im C_{60}^+ Ionensignal nachgewiesen wurde, sind:

1. Die Ionisationswahrscheinlichkeit der angeregten C_{60} -Cluster ist gering gegenüber der Wahrscheinlichkeit, den C_{60} -Grundzustand zu ionisieren.
2. Die tatsächliche Zahl der nach dem Pumppuls angeregten C_{60} -Cluster ist klein gegenüber der vom Pumppuls nicht angeregten bzw. ionisierten Cluster.

Diese zwei Punkte führen dazu, daß ein zeitabhängiges Signal aus der Ionisation angeregter C_{60} -Cluster klein gegenüber dem C_{60}^+ -Signal aufgrund der Ionisation von C_{60} im Grundzustand ist, das sowohl vom Pump- als auch vom Probepuls erzeugt wird und damit durch statistische Schwankungen des insgesamt großen C_{60}^+ -Signals überdeckt wird.