

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war das Studium des Ionisations- und Fragmentationsverhaltens von  $C_{60}$  in kurzen Laserpulsen. Die Licht-Cluster-Wechselwirkung wurde anhand der entstehenden Photoelektronen und Photoionen unter systematischer Variation von Wellenlänge, Intensität und Pulsdauer analysiert. Innerhalb dieser Parameter konnte in Pump-Probe-Experimenten der Pulsabstand sowie die Lichtpolarisation variiert werden. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Molekularstrahlapparatur mit zwei Flugzeitspektrometern ausgebaut und geeignete Programme zur Experimentsteuerung, Datenaufnahme und Auswertung entwickelt. Mit den zur Verfügung stehenden Ti:Saphir-Lasersystemen war es möglich, Laserpulse mit einer Pulsdauer zwischen 25 fs und 5 ps in einem Intensitätsbereich von  $10^{11}$  bis  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> zu erzeugen.

$C_{60}$  wurde als Molekül für die Untersuchung ausgewählt, da es sich aufgrund seiner hohen Zahl von Freiheitsgraden bei gleichzeitig hoher Symmetrie und Stabilität als Modellsystem für große  $\pi$ -Systeme eignet. Es steht als massenselektierter Cluster zur Verfügung, dessen Präparation in der Gasphase unproblematisch ist.

Obwohl die elektronische und vibronische Spektroskopie von  $C_{60}$  recht gut bekannt ist, konnten im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe neuer Effekte beobachtet und offene Fragen zu den Kopplungsmechanismen von elektronischen und vibronischen Freiheitsgraden geklärt werden. Die Ergebnisse werden im folgenden zusammengefaßt:

Bei der Anregung mit Laserpulsen im sub-50-fs-Bereich zeigen die  $C_{60}$ -Massenspektren einen hohen Anteil mehrfach geladener Ionen. Bei hohen Lichtintensitäten werden 5-fach geladene  $C_{60}$ -Ionen und deren Fragmente nachgewiesen. Aus den gemessenen Abhängigkeiten der Ionenausbeuten von der Lichtintensität wurde die Ordnung des Multiphotonenionisationsprozesses bestimmt. Ein Vergleich mit experimentell belegten

und theoretisch berechneten Werten für die Ionisationspotentiale der  $C_{60}$ -Ionen zeigt, daß diese mit einem stufenweisen Multiphotonenprozeß, der von einem  $q$ -fach zu einem  $(q+1)$ -fach geladenen  $C_{60}$ -Ion führt, vereinbar sind. Das Auftreten von Fragmentation zeigt, daß die Kopplung der elektronischen Anregungsenergie an die Schwingungsfreiheitsgrade in Konkurrenz zur Erreichung höherer Ladungszustände verläuft.

Eine Multiphotonenanregung des  $C_{60}$ -Plasmons, wie sie von Hunsche et al. [HS196] vorgeschlagen wurde, konnte anhand dieser Messungen ausgeschlossen werden.

Bei der Ionisation von Atomen in intensiven Laserfeldern wird der Übergang von Multiphotonenionisation zur Tunnelionisation durch den Keldysh-Parameter charakterisiert. In den  $C_{60}$ -Elektronenspektren zeigt sich im unteren Intensitätsbereich die für einen Multiphotonenprozeß typische ATI-Struktur und bestätigt damit eindeutig die Ergebnisse der Ionenmessungen. Das Verschwinden der ATI-Struktur mit steigender Lichtintensität kann durch den Übergang vom Multiphotonen- ins Tunnelregime erklärt werden. Es kann gezeigt werden, daß die Größe des Keldysh-Parameters auch für  $C_{60}$  ein geeigneter Indikator für den jeweils vorherrschenden Ionisationsmechanismus ist.

Der zweite Teil der Meßergebnisse beschreibt das Ionisations- und Fragmentationsverhalten von  $C_{60}$  bei einer Variation der Anregungspulsdauer in einem Bereich von 25 fs bis 5 ps. Anhand von Experimenten mit verschiedenen Pulslängen, aber konstanter Intensität konnte ein Wechsel im Ionisationsmechanismus des  $C_{60}$  nachgewiesen werden.

Bei Anregung mit Pulsdauern im sub-50-fs-Bereich und Laserintensitäten, die nicht zur Fragmentation führen, handelt es sich um einen direkten Multiphotonen-Ionisationsprozeß, eindeutiger Beweis ist hier die Beobachtung der ATI-Strukturen in den Photoelektronenspektren.

Bei einer Erhöhung der Laserpulsdauer über 50 fs kommt es zu einer schnellen statistischen Energieumverteilung entlang den elektronischen Freiheitsgraden. Aus diesem angeregten Untersystem des  $C_{60}$  kommt es zu einer statistischen Elektronenemission. Das ist der vorherrschende Ionisationsmechanismus für Pulsdauern bis zu 500 fs Länge. Dieser statistische Ionisationsmechanismus führt zu einer Auslöschung der ATI-Strukturen in den Photoelektronenspektren. Auf der Zeitskala der Massenspektren erscheint er prompt, d.h., es sind keine Anzeichen einer verzögerten Ionisation zu beobachten.

Eine weitere Verlängerung der Laserpulsdauern in die Größenordnung einer Picosekun-

de läßt dem  $C_{60}$ -Cluster ausreichend Zeit für eine statistische Umverteilung der Energie entlang den Schwingungsfreiheitsgraden. Detaillierte Messungen in diesem Bereich zeigen, daß die Kopplung der elektronischen Freiheitsgrade an die Schwingungsfreiheitsgrade in einem Zeitbereich um 700 fs erfolgt. Dieser Prozeß ist durch das Einsetzen der verzögerten Ionisation im  $\mu$ s-Bereich in den Ionenspektren charakterisiert.

Über den gesamten Bereich der zugänglichen Laserpulsdauern wird für  $C_{60}^{q+}$ -Ionen und die großen fullerenartigen Fragmentionen  $C_{60-2n}^{q+}$  ein verzögert auftretender  $C_2$ -Verlust beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt, daß es sich dabei um den gleichen statistischen Fragmentationsmechanismus handelt, der unabhängig von der Anregungspulsdauer und damit vom Anregungsmechanismus verläuft.

Die beispielhafte Auswertung der verzögerten Fragmentation ergibt, daß diese nur von der Anregungsenergie abhängt. Für  $C_{60}$  werden innere Temperaturen über 3000 K erhalten, das entspricht einer über die Schwingungsfreiheitsgrade verteilten Anregungsenergie von ca. 40 eV.

Resonanzstrukturen in den kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen zeigen, daß bei Multiphotonenionisation mit 800-nm-Laserpulsen Rydbergzustände im  $C_{60}$ -Cluster besetzt werden können. Mit den Quantendefekten lassen sich zwei Rydbergserien zuordnen. Resonanzstrukturen in den Spektren bei Anregung mit 400-nm-Laserpulsen können anhand der elektronischen und vibronischen Struktur des  $C_{60}$  erklärt werden.

Diese Beobachtungen zeigen, daß die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit kurzen Laserpulsen durch eine Reihe direkter und statistischer Ionisations- und Fragmentationsprozesse beeinflußt wird. Aus den gewonnenen Erfahrungen und Ergebnissen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Fortsetzung dieser Arbeit in vertiefenden Untersuchungen.

Eine weitere Verkürzung der Laserpulsdauer in folgenden Experimenten wird die Kopplung der Anregungsenergie an die Schwingungsfreiheitsgrade reduzieren. Interessant wäre die Klärung der Fragestellung, bei welchen Laserpulsdauern die gesamte Lichtenergie in die Bildung höherer Ionisationsstufen umgesetzt wird.

Eine Erhöhung der Laserintensität in weiteren Experimenten kann zur Untersuchung der Coulombexplosion im  $C_{60}$  eingesetzt werden. Eine Analyse der kinetischen Energien der Fragmentationen in dieser Arbeit zeigte, daß der Prozeß der Coulombexplosion bereits bei Intensitäten im Bereich um  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> einsetzt. Obwohl bereits einige Arbeiten bei höheren Intensitäten durchgeführt worden sind [CHH98][HSM99][KZS00], können

detaillierte Messungen diesen Prozeß weiter aufklären.

Durch den Einfluß des elektrischen Feldes können Elektronen nach einer Streuung am Ionenrumpf eine kinetische Energie erhalten, welche der Größenordnung von ungefähr zehnmal der Oszillationsenergie des freien Elektrons im elektromagnetischen Feld entspricht. Dieser Prozeß wurde bisher ausschließlich an atomaren Systemen beobachtet. Bei hohen Laserintensitäten können auch in den gemessenen  $C_{60}$ -Spektren Elektronen nachgewiesen werden, die ihre Endenergie aus diesem Prozeß beziehen. Es kann auch der Fall eintreten, daß das zum Kern zurückkehrende Elektron inelastisch mit dem Kern stößt (also nicht elastisch gestreut wird) und so höhere Harmonische erzeugt werden können. Ein weiterführendes Experiment sollte sich mit dem Nachweis von höheren Harmonischen an  $C_{60}$  beschäftigen.

Erste Pump-Probe-Messungen mit sub-50-fs-Laserpulsen zeigen, daß es experimentell sehr kompliziert ist, eine (selektive) Schwingungsanregung im  $C_{60}$  zu erreichen. Für weitere Untersuchungen wird sich ein bereits im Aufbau befindliches Experiment mit der Anregung von  $C_{60}$  mit definierten Laserpulsfolgen beschäftigen. Diese werden in einem Flüssigkeitskristall-Modulator erzeugt. Ist die Breite der Einzelpulse kurz im Vergleich zu typischen Schwingungsdauern des  $C_{60}$ , so wird erwartet, bestimmte Schwingungsmoden selektiv anzuregen, wenn der Abstand der Pulse in einer Sequenz der Schwingungsperiode entspricht.