

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Thorsten Ergler

aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2006

**Zeitaufgelöste Untersuchungen zur
Fragmentationsdynamik von H₂ (D₂) in
ultra-kurzen Laserpulsen**

**Gutachter: Prof. Dr. Joachim Ullrich
Prof. Dr. Dirk Schwalm**

Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pump-Probe Experimente zur Fragmentation von H_2 (D_2) Molekülen in intensiven 6 bzw. 25 fs Laserpulsen durchgeführt, mit dem Ziel, die ultraschnelle Bewegung der beiden Kerne im gebundenen Zustand zeitaufgelöst abzubilden. Hierzu wurde ein hochstabiles Mach-Zehnder Interferometer aufgebaut, das zwei identische Laserpulse erzeugt, die mit einer Genauigkeit von 300 as über einen Bereich von 0-3300 fs zeitlich zueinander verzögert werden können. Die Fokussierung der Laserpulse in einen H_2 (D_2) Molekülstrahl führte bei Intensitäten von bis zu 10^{15} W/cm^2 zu Ionisation und/oder Dissoziation wobei die Impulse aller geladenen Bruchstücke mit einem Reaktionsmikroskop vermessen wurden. Mit 6 fs Pulsen gelang es, die zeitliche Entwicklung eines durch einen Pump-Puls vorbereiteten Kernwellenpakets im H_2^+ mit einem Probe-Puls abzufragen. Dabei konnte sowohl die Delokalisierung („Kollaps“) als auch eine anschließende Wiederherstellung („revival“) des Kernwellenpakets beobachtet werden. Ferner wurde eine Vibrationsanregung in D_2 beobachtet und erstmals zeitlich abgetastet, wobei die Dominanz eines neuen rein quantenmechanischen Anregungsmechanismus („Lochfrass“-Mechanismus) nachgewiesen werden konnte. Bei den Messungen mit 25 fs Pulsen konnte eine theoretisch vorhergesagte Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit bei einem internuklearen Abstand von 10 a.u. erstmals experimentell nachgewiesen werden.

Abstract:

In course of this work pump-probe experiments aimed to study ultrafast nuclear motion in H_2 (D_2) fragmentation by intense 6-25 fs laser pulses have been carried out. In order to perform time-resolved measurements, a Mach-Zehnder interferometer providing two identical synchronized laser pulses with the time-delay variable from 0 to 3000 fs with 300 as accuracy and long-term stability has been built. The laser pulses at the intensities of up to 10^{15} W/cm^2 were focused onto a H_2 (D_2) molecular beam leading to the ionization or dissociation of the molecules, and the momenta of all charged reactions fragments were measured with a reaction microscope. With 6-7 fs pulses it was possible to probe the time evolution of the bound H_2^+ (D_2^+) nuclear wave packet created by the first (pump) laser pulse, fragmenting the molecule with the second (probe) pulse. A fast delocalization, or „collapse“, and subsequent „revival“ of the vibrational wave packet have been observed. In addition, the signatures of the ground state vibrational excitation in neutral D_2 molecule have been found, and the dominance of a new, purely quantum mechanical wave packet preparation mechanism (the so-called „Lochfrass“) has been proved. In the experiments with 25 fs pulses the theoretically predicted enhancement of the ionization probability for the dissociating H_2^+ molecular ion at large internuclear distances has been detected for the first time.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Moleküle in intensiven Laserfeldern: Theoretische Modelle	7
1.1 Floquet-Darstellung	7
1.1.1 Lichtinduzierte Potentialkurven	10
1.1.2 Molekulare Eigenschaften auf lichtinduzierten Potentialkurven	13
1.1.3 Dreidimensionale Betrachtung des H_2^+	15
1.2 Einfachionisation des H_2 Moleküls in kurzen 25 fs-Laserpulsen	16
1.2.1 Multiphoton- und Tunnelionisation	16
1.2.2 Franck-Condon-Prinzip	18
1.2.3 R-Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit	19
1.3 Zeitliche Entwicklung eines gebundenen Wellenpakets	22
1.3.1 Die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets	22
1.3.2 Bestimmung der „revival“-Zeit eines gebundenen Vibrationswellenpakets	23
1.4 Doppelionisation des H_2 in intensiven Laserfeldern	26
1.4.1 Sequentielle Doppelionisation	27
1.4.2 Nicht-sequentielle Doppelionisation	30
2 Experimenteller Aufbau	33
2.1 Einführung in die Physik kurzer Laserpulse	33
2.1.1 Selbstphasenmodulation	36
2.2 Das Lasersystem	37
2.2.1 Das Verstärkersystem	38
2.2.2 Erzeugung intensiver, kurzer Laserpulse	39
2.2.3 Mach-Zehnder Interferometer	41
2.3 Das Reaktionsmikroskop	43
2.3.1 Spezielle Eigenschaften bei Experimenten mit intensiven, kurzen Laserpulsen	43
2.3.2 Berechnung der Impulse und Energien	46

2.3.3	Bestimmung der Longitudinalimpulse	46
2.3.4	Bestimmung der Transversalimpulse	48
2.3.5	Auflösung und Impulsakzeptanz	48
2.3.6	Vorzüge des Reaktionsmikroskops	50
2.4	Bestimmung der Spitzenintensität	52
2.5	Realisierung und Test des Interferometeraufbaus	56
2.5.1	Breitbandiger Strahlteiler	57
2.5.2	Langzeitstabilität des Aufbaus	58
2.5.3	Absolutkalibrierung und Linearität des Aufbaus	63
3	Ein-Puls-Messungen	67
3.1	Fragmentationskanäle des H ₂ -Moleküls	67
3.2	Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik bei 25 fs-Pulslänge	70
3.3	Fragmentationsdynamik bei unterschiedlichen Pulslängen	72
3.3.1	Energiebereich oberhalb 2 eV	72
3.3.2	Dissoziationsbereich unterhalb 2 eV	75
3.4	Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik bei 7 fs-Pulslänge	78
4	Pump-Probe-Experimente mit 25 fs-Pulsen	81
4.1	Visualisierung des dissoziierenden Wellenpakets	81
4.2	Wellenpaketsdynamik im Bereich überlagernder Pulse	85
4.2.1	Manipulation der Dissoziationspfade	86
4.2.2	Die „zick-zack“-Struktur	91
4.2.3	Detektion des zweiten CREI Maximums	94
5	Pump-Probe-Experimente mit 7 fs-Pulsen	99
5.1	Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D ₂ durch einen 7 fs Laserpuls	99
5.1.1	Vibronische Anregung des H ₂ /D ₂ durch <i>R</i> -abhängige Ionisation: „Lochfrass“	101
5.1.2	Vibronische Anregung des H ₂ /D ₂ durch Modifikation der Potentialkurve: „bond softening“	103
5.1.3	Experimentelle Beobachtung von „Lochfrass“	105
5.1.4	Einfluß der Grundzustandsschwingung auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit	109
5.2	Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H ₂ ⁺ /D ₂ ⁺ Wellenpakets	111
5.2.1	Bildung und „Kollaps“ des H ₂ ⁺ /D ₂ ⁺ Vibrationswellenpakets	112
5.2.2	„Revival“ des H ₂ ⁺ /D ₂ ⁺ Vibrationswellenpakets	116

5.2.3	Untersuchung der beitragenden Vibrationsniveaus des erzeugten D_2^+ Wellenpakets	124
	Zusammenfassung und Ausblick	129
	Anhang A	137
A.1	Atomare Einheiten	137
	Literaturverzeichnis	139

Einleitung

Bis hin zum späten achtzehnten Jahrhundert war die Möglichkeit den zeitlichen Ablauf irgendeines Prozesses zu beobachten auf die sensorische Empfindlichkeit des Auges begrenzt. Erst mit der Entwicklung der Photographie änderte sich dies drastisch und es konnten nun dynamische Prozesse in einzelnen Schritten mit einer Auflösung im Millisekunden-Bereich, einzig begrenzt durch die Belichtungszeit der Kamera, aufgenommen werden. Die berühmten, in Abbildung 1a gezeigten Bilder eines galloperenden Pferdes von Eadweard Muybridge (1878) sind das erste gut dokumentierte Beispiel eines zeitaufgelösten Experiments und stellen somit den Ursprung aller heutzutage verwendeten Zeitlupenaufnahmen dar. Seither ist die Auflösung für diese Art von Experimenten kontinuierlich weiterentwickelt worden. So gelang es im Jahre 1930 Harold Edgerton unter Verwendung eines Stroboskops Schnappschüsse einer durch einen Apfel fliegenden Gewehrkartridge auf einer Mikrosekunden-Zeitskala aufzunehmen (Abb.: 1b).

Für die Beobachtung molekularer oder atomarer Bewegungen in Echtzeit ist dies bei weitem nicht ausreichend. Zum „Photographieren“ der molekularen Kerndynamik benötigt man „Belichtungszeiten“ im Picosekunden- bis hin zum unteren Femtosekundenbereich. Die Grundlage für diese „ultraschnelle Photographie“ bildete die Entwicklung gepulster Femtosekunden-Lasersysteme in den 80-er Jahren [FGS81], [VFG85], [FCBS87] in Kombination mit dem so genannten Pump-Probe-Schema [Zew88], [Zew95]. Bei diesem induziert ein erster Pump-Laserpuls einen zu untersuchenden Prozess, indem er eine Molekülbindung aufbricht oder eine andere chemische Reaktion einleitet, wie beispielsweise Anregung oder Ionisation eines Moleküls etc., und startet damit eine Uhr, die nach einer gewissen Verzögerungszeit durch einen zweiten Probe-Puls gestoppt wird. Das zeitliche Auflösungsvermögen ist dabei wieder in erster Linie durch die „Belichtungszeit“ und somit durch die Länge des Probe-Pulses begrenzt. Wie bei einem Film ergibt sich die vollständige Abbildung der zeitlichen Entwicklung eines dynamischen Prozesses durch eine Serie einzelner „Schnappschüsse“, die nacheinander aufgenommen werden. Für den zeitaufgelösten Nachweis der Dynamik werden dabei verschiedene Techniken angewendet, wie Photoelektronenspektroskopie [GZN96], [ZGDN99], Lichtstreuung [PSM⁺94], [PBW01],

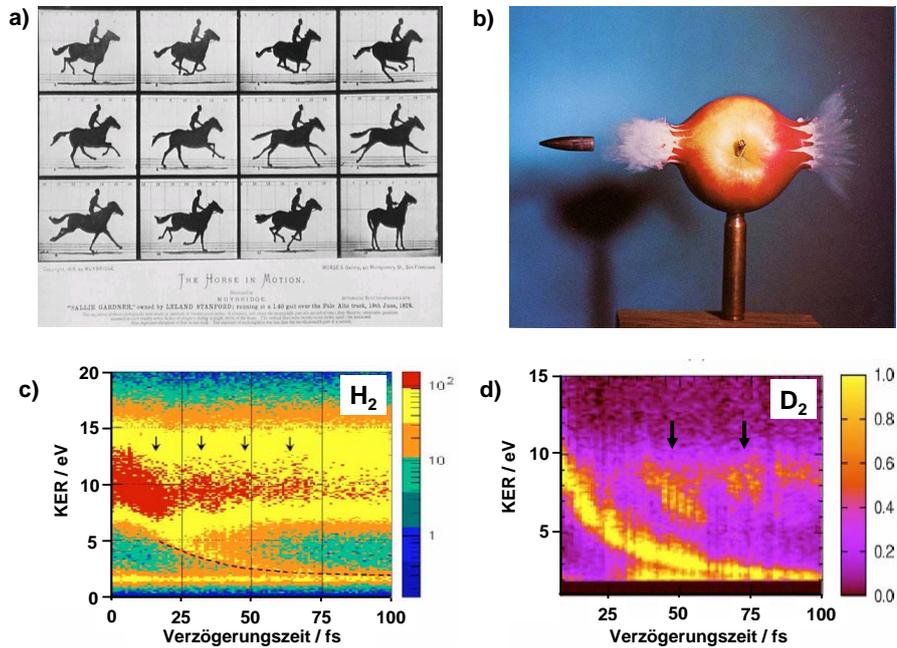


Abbildung 1: **a:** Photographie eines gallopiierenden Pferdes von Eadward Muybridge (1878). **b:** Hochgeschwindigkeitsaufnahme einer Gewehrkuugel von Harold Edgerton (1930). **c:** Zeitliche Kernwellenpaketsentwicklung des H_2^+ und **(d)** D_2^+ Moleküls [AUT⁺ 05].

Ionisation [KZ87], [VVS96], Absorptions- [RDZ88], [BR93] oder Fluoreszenzspektroskopie [DRZ87], [RRZ89], mit denen durch den Probe-Puls induzierte Signale detektiert werden.

Aus Sicht der Quantenmechanik entspricht die Einleitung einer molekularen Reaktion der Erzeugung eines Wellenpakets, so dass die Abbildung dieser Bewegung in einem Molekül mit Hilfe eines Pump-Probe-Experiments dem Abtasten der zeitlichen Entwicklung einer quantenmechanischen Kernwellenfunktion gleichkommt [Ray97]. Im Gegensatz zur Photographie eines klassischen Objektes, dessen Dynamik streng deterministisch verläuft, stellt die Propagation eines Wellenpakets die zeitliche Entwicklung einer quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichte dar, zu deren Visualisierung bei jeder Verzögerungszeit die Abfrage eines Ensembles von Molekülen unter gleichen Bedingungen oftmals zu wiederholen ist. Unter diesen Voraussetzungen besteht die Möglichkeit, die Form des Wellenpakets aus den experimentellen Daten zu rekonstruieren.

Die Entwicklung dieser Technik ermöglichte es erstmals, tiefe Einblicke in die Dynamik einfacher chemischer Reaktionen zu erlangen, und eröffnete das neue Gebiet der so genannten Femtochemie [Zew88], [Zew91], [Zew96]. Vorreiter bei der Entwick-

lung dieser Methode war A. Zewail, der 1990 dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [Zew00].

Spektakuläre technische Entwicklungen innerhalb der letzten Jahre, wo bei hohen Laserintensitäten Pulszeiten von wenigen optischen Zyklen bei vollständiger Kontrolle des Feldverlaufs [PLH⁺03], [LRE⁺04], [BUU⁺03], [KLT⁺06] realisiert wurden, lassen es nun möglich erscheinen, die schnellsten und grundlegendsten molekularen Bewegungen, Schwingungen in den einfachsten H₂ (D₂) Molekülen bzw. deren Ionen, erstmals in Echtzeit zu beobachten. Da darüber hinaus so hohe Pulsintensitäten zur Verfügung stehen, dass die molekularen Potentialflächen und damit die molekularen Dynamiken aktiv beeinflusst werden, besteht prinzipiell die Möglichkeit, diese zu steuern oder gar zu kontrollieren. Die Vision einer gezielt manipulierten Chemie rückt also in den Bereich des realisierbaren.

Die Wechselwirkung und gezielte Beeinflussung selbst einfacher molekularer Systeme durch intensive Laserfelder ist jedoch in keinsten Weise trivial und selbst für H₂ (D₂) nicht vollständig verstanden, da es bis heute nicht gelingt, eine quantenmechanisch vollständige Rechnung hierfür durchzuführen. In Modellrechnungen vorhergesagte Prozesse, wie „bond-softening“ [BZMS90], „bond-hardening“ [FPPC99], „above-threshold“- [GSHA90a], „below-threshold“- [NKA97] oder „zero-photon“-Dissoziation [PPF⁺00] und „enhanced ionization“ bei bestimmten internuklearen Abständen [ZB95], [SIC95] sind daher Gegenstand intensiver Forschung und Diskussion. Ihre zeitaufgelöste Beobachtung ist daher von größter Bedeutung, nicht zuletzt da H₂ und D₂ Prototypen für kompliziertere Moleküle darstellen und eine vollständige theoretische Beschreibung zumindest möglich erscheint.

Zeitaufgelöste Studien grundlegender Wellenpakets- und Fragmentationsdynamiken im H₂ (D₂) bzw. H₂⁺ (D₂⁺) waren jedoch bis vor kurzem trotz großer Anstrengungen wegen der extremen Anforderungen an die Länge des Probe-Pulses stark eingeschränkt, bzw. praktisch nicht möglich. So liegt beispielsweise die Periodendauer einer Schwingung der Kerne im H₂⁺ bei etwa 15 fs. Die ersten Pump-Probe-Experimente an H₂ [PPT⁺99] bzw. D₂ [TRS99] wurden mit 50 fs bzw. 80 fs Pulsen durchgeführt und blieben somit auf die Untersuchung des dissoziierenden Wellenpakets beschränkt. Die ersten zeitaufgelösten Studien des gebundenen Wellenpakets erfolgten mit dem so genannten „molecular clock“ Schema [NLH⁺02], [NLR⁺03]. Dabei wird das ionisierte Elektron, welches durch das oszillierende Laserfeld zurück zum Mutterion getrieben wird, als „ultraschneller Probe-Puls“ verwendet. Die Abfrage der Kernwellenpaketsbewegung erfolgt dabei entweder durch Messung der kinetischen Energie der Protonen nach Fragmentation des H₂⁺ Ions [NLH⁺02], [NLR⁺03], [ATO⁺04], [AOB⁺03] oder durch Detektion der hochenergetischen Photonen, die nach Rekombination des zurückkommenden Elektrons emittiert werden [BRH⁺06]. Dieser so genannte Rekollisionsprozess findet jeweils im Abstand der Laserperiode

statt und liefert somit eine hervorragende zeitliche Auflösung. Jedoch erfolgt diese Abfrage nur punktuell und kann weder über einen größeren Verzögerungszeitraum noch ohne weiteres auf andere Zeitintervalle ausgedehnt werden, da letzteres nur durch eine Wellenlängenänderung möglich ist. Aus diesem Grund ist ein beträchtlicher Aufwand betrieben worden, „klassische“ Pump-Probe-Experimente mit einer Zeitauflösung unterhalb von 10 fs durchzuführen. Wie in den Abbildung 1c und 1d zu erkennen ist, konnte kürzlich in einem Pump-Probe-Experiment tatsächlich die Vibrationsbewegung im gebundenen H_2^+ [AUT⁺05] bzw. D_2^+ , deren Periode durch die schwarzen Pfeile markiert ist, andeutungsweise beobachtet werden [AUT⁺05], [LLL⁺05], [NVC06].

Das Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Pump-Probe-Experimente zur zeitaufgelösten Untersuchung der Dynamik von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen und ihren molekularen Ionen in intensiven Laserfeldern durchzuführen. Neben einer Visualisierung der zeitlichen Kernwellenpaketsentwicklung sollten dabei auch die Fragmentationsmechanismen genauer studiert werden. In Abbildung 2 ist das Pump-Probe-Schema anhand der Potentialkurven des Wasserstoffmolekülions skizziert. Diese unterliegen durch die Kopplung mit dem Laserfeld einer Modifizierung wodurch sich neue mit 1ω und 2ω bezeichnete Potentialkurven ergeben. Durch Ionisation des neutralen Moleküls im Pump-Puls erzeugt man ein H_2^+ Kernwellenpaket, welches nun entweder dissoziieren oder im gebundenen Zustand oszillieren kann. Seine zeitliche Entwicklung wird dann nach einem bestimmten Verzögerungsintervall mit Hilfe des zweiten Probe-Pulses durch einen weiteren Ionisationsschritt, der zur Coulomb-Explosion des Moleküls führt, abgefragt. Da die kinetische Energie der Kerne gemäß dem Coulomb-Gesetz umgekehrt proportional zu ihrem Abstand ist, kann somit aus der gemessenen Energieverteilung der Protonen die Wellenpaketsentwicklung rekonstruiert werden. Diese Abfragetechnik bezeichnet man als „Coulomb-Explosion-Imaging“ [VNK89], [SCC95], [CCB99].

Die Durchführung solcher Experimente stellt, wie bereits angeführt, hohe Anforderungen an das Lasersystem. Neben der Erzeugung der intensiven, kurzen 6-7 fs Laserpulse benötigt man zur Untersuchung der Wellenpakets- und Fragmentationsdynamik auch eine gute Statistik, was lange Messzeiten von mehreren Tagen erfordert und somit eine hervorragende Langzeitstabilität des gesamten Aufbaus voraussetzt. Nicht zuletzt unterliegt auch das Interferometer diesen Ansprüchen, wobei hier zusätzlich eine hohe Präzision in der Einstellung der Verzögerungszeit zwischen erstem und zweitem Puls gefordert wird, um die Moleküldynamik auch im Bereich überlappender Pulse, d.h. bei konstruktiver und destruktiver Interferenz der elektrischen Laserfelder detaillierter untersuchen zu können. Ein zeitlicher Versatz von einer Femtosekunde entspricht einer räumlichen Verschiebung der Interferometerspiegel von 150 nm und somit weniger als 1/4 der verwendeten Laserwellenlänge.

Ziel war es, die interferometrische Langzeitstabilität bei einer Präzision der Verzögerungszeit von 0,3 fs über mehrere Tage hin zu gewährleisten und es zusätzlich zu gestatten, das Wellenpaket über einen Zeitraum von über 3000 fs zu verfolgen.

Für die möglichst präzise Abfrage des molekularen Systems zum Zeitpunkt des Probpulses benötigt man nicht zuletzt ein Spektrometer, welches es erlaubt die Fragmente mit einer Auflösung im meV Bereich im gesamten Raumwinkel und unabhängig von der jeweiligen Coulomb-Explosionsenergie zu detektieren. Darüber hinaus wäre es wünschenswert auch die emittierten Elektronen vollständig impuls aufgelöst zu erfassen, um so detaillierte Informationen über die jeweiligen Ionisationsschritte, bzw. die Elektronendynamik zu erhalten. All diese Anforderung erfüllt das so genannte Reaktionsmikroskop [UMD⁺03], [DMJ⁺00]. Hierbei werden die geladenen Fragmente durch schwache elektrische und magnetische Felder auf zwei ortsauflösende Detektoren gelenkt. Aus der Flugzeit und der Ortsinformation lassen sich die dreidimensionalen Impulsvektoren und somit die kinetische Energie der Protonen rekonstruieren.

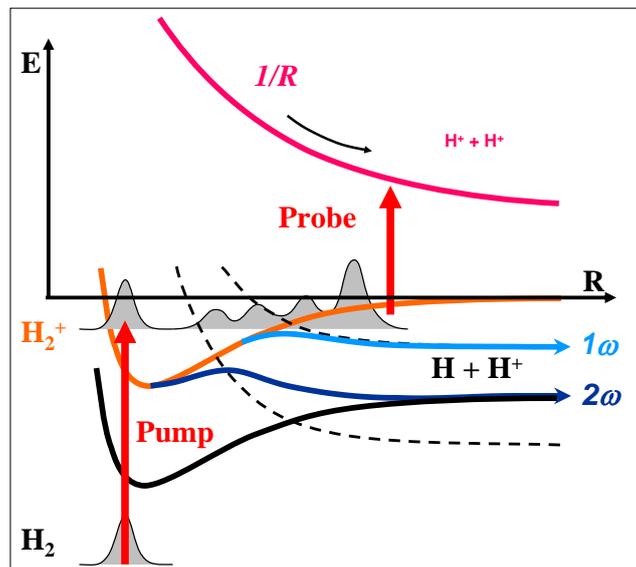


Abbildung 2: Schema der Pump-Probe-Technik anhand der relevanten Potentialkurven des H_2^+ Moleküls. Der erste Pump-Puls (roter Pfeil) ionisiert das neutrale Molekül und bereitet das Wellenpaket vor. Dieses kann nun entweder durch Nettoabsorption eines oder zweier Photonen dissoziieren oder gebunden bleiben. Der zweite Pfeil kennzeichnet den Probe-Puls, der durch eine weitere Ionisation die Entwicklung des Wellenpakets abfragt.

Erst die im Rahmen dieser Arbeit erstmals realisierte Kombination aus kurzen intensiven Laserpulsen, einem hochpräzisen Interferometer und einem Reaktionsmikroskop, im Detail beschrieben in Kapitel zwei, erlaubt die verlässliche zeitliche Untersuchung und vollständige Visualisierung der Fragmentationsdynamik auf der einen und der Wellenpaketsentwicklung im gebundenen Zustand auf der anderen Seite.

- Bei den mit 25 fs Pulsen durchgeführten Pump-Probe-Experimenten, welche in Kapitel 4 dargestellt sind, konnte mit Hilfe der „Coulomb-Explosion-Imaging“-Technik die Dissoziation des H_2^+ Wellenpakets visualisiert werden. Dabei wurde zum ersten Mal die Wellenpaketsentwicklung entlang der beiden durch das intensive Laserfeld des 25 fs Pulses induzierten Dissoziationspfade, den 1ω und 2ω Floquet-Kanälen, abgebildet.
- Die hohe Stabilität und Präzision des interferometrischen Aufbaus erlaubte es ferner das Antwortverhalten des Moleküls im Bereich überlappender Pulse abzufragen. Es konnte insbesondere gezeigt werden, dass durch eine kontrollierte Änderung des zeitlichen Profils des elektrischen Feldes die ultraschnelle molekulare Fragmentationsdynamik manipuliert werden kann. Dabei gelang es, bestimmte Dissoziationskanäle zu unterdrücken oder hervorzuheben, also eine einfache Form der Kontrolle einer molekularen Reaktion zu realisieren.
- Desweiteren konnte in dieser Pump-Probe-Messung eine theoretisch vorhergesagte Erhöhung in der H_2^+ Ionisationswahrscheinlichkeit bei größeren internuklearen Abständen, das so genannte zweite CREI-Maximum, zum ersten Mal experimentell beobachtet werden [ERF⁺05], [Erg05], [ERF⁺06a], [ERF⁺06b].
- Eine Reduzierung der Pulslänge auf 6-7 fs ermöglichte es die Vibrationsbewegung des H_2^+ bzw. D_2^+ zu visualisieren, welches in Kapitel fünf präsentiert wird. Nach einer Delokalisierung, einem so genannten „Kollaps“, des durch den Pump-Puls erzeugten Wellenpakets kommt es nach charakteristischen Zeiten wieder zu einem „revival“, einer phasengerechten Überlagerung der einzelnen Vibrationsniveaus, was sich durch deutlich periodische Strukturen in den experimentellen Daten bemerkbar macht [REF⁺].
- Nicht zuletzt wurde die Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 untersucht, wobei die Dominanz eines neuen, vor kurzem vorhergesagten, rein quantenmechanischen Anregungsmechanismus, des so genannten „Lochfrasses“, nachgewiesen werden konnte [ERF⁺].

Kapitel 1

Moleküle in intensiven Laserfeldern: Theoretische Modelle

Die Beschreibung von Molekülen in intensiven Laserfeldern lässt sich theoretisch nicht einheitlich darstellen, da sowohl eine analytische als auch -bis heute- eine exakte numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung selbst für einfachste Systeme nicht möglich ist. Abhängig von den Parametern des Laserfeldes einerseits und von den Eigenschaften des betrachteten Moleküls andererseits kommen unterschiedliche Näherungsverfahren zum Einsatz, deren jeweiliger Gültigkeitsbereich spezifiziert werden muss [CT04], [Chu81], [BN77], [Shi65], [CR77], [BS81].

Eine der wohl erfolgreichsten Beschreibungen liefert das so genannte Floquet-Bild. Dieses gibt einen sehr anschaulichen und quantitativen Einblick in die Moleküldynamik und die entsprechenden Reaktionsmechanismen. Es wird daher zur Erklärung einer Vielzahl von Phänomenen, insbesondere auch bei der Betrachtung des Wasserstoffmolekülions H_2^+ in intensiven Laserfeldern, in der Literatur herangezogen [HAGS88], [GSHA90b], [GSMD⁺95], [AJ94] und soll deswegen hier in seinen Grundlagen genauer beleuchtet werden.

1.1 Floquet-Darstellung

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffmolekülions H_2^+ in einem Lichtfeld ist gegeben durch

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (1.1)$$

wobei \mathbf{r} der Ortsvektor des Elektrons bezüglich des Schwerpunkts der Kerne ist

und \mathbf{R} den internuklearen Abstand beschreibt. Der vollständige Hamiltonoperator $H(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ kann aufgeteilt werden in den zeitunabhängigen, feldfreien Hamiltonoperator $H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und den Wechselwirkungsterm $V(\mathbf{r}, t)$ [Chu81]:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}, t), \quad (1.2)$$

mit

$$H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = T_R + H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.3)$$

T_R entspricht dem Operator der kinetischen Energie der Kerne und H_{el} dem Hamiltonoperator des Elektrons als Funktion des internuklearen Abstandes \mathbf{R} .

Die Wechselwirkung mit einem linear polarisierten, monochromatischen, elektrischen Laserfeld $\mathbf{F}(t) = e_z F_0 \cos(\omega t)$ ist in der Dipolnäherung gegeben durch

$$V(\mathbf{r}, t) = -e\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(t) = \frac{eF_0 z}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = V_- e^{i\omega t} + V_+ e^{-i\omega t}, \quad (1.4)$$

mit dem Dipolmoment $e\mathbf{r}$. Dabei wurde angenommen, dass die Molekülachse entlang der Laserpolarisation ausgerichtet ist. In dieser Näherung enthält der Wechselwirkungsterm $V(\mathbf{r}, t)$ die einzige Zeitabhängigkeit des Systems. Dies führt zu einem periodischen Verhalten des vollständigen Hamiltonoperators $H(t) = H(t + T)$ mit der Periode $T = 2\pi/\omega$.

Die Floquet-Theorie kann immer dann zur Lösung der Schrödinger-Gleichung herangezogen werden, wenn der Hamiltonoperator periodisch in Raum oder Zeit ist. Dem entsprechend lässt sich die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ schreiben als [Chu81], [Shi65]

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = e^{iEt/\hbar} \mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t), \quad (1.5)$$

wobei E als quasi Energie bezeichnet wird und die Funktion $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ periodisch mit T ist. Aufgrund dieser Periodizität kann $\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t)$ als Fourierreihe entwickelt werden

$$\mathcal{F}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{-in\omega t} \mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.6)$$

Mit Gleichung (1.5) und (1.6) lässt sich die Wellenfunktion nun schreiben als

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = e^{iEt/\hbar} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{-in\omega t} \mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.7)$$

Setzt man nun diesen Floquetansatz (1.7) unter Verwendung von (1.2) und (1.4) in die Schrödinger-Gleichung (1.1) ein, so transformiert sich die zeitabhängige Schrö-

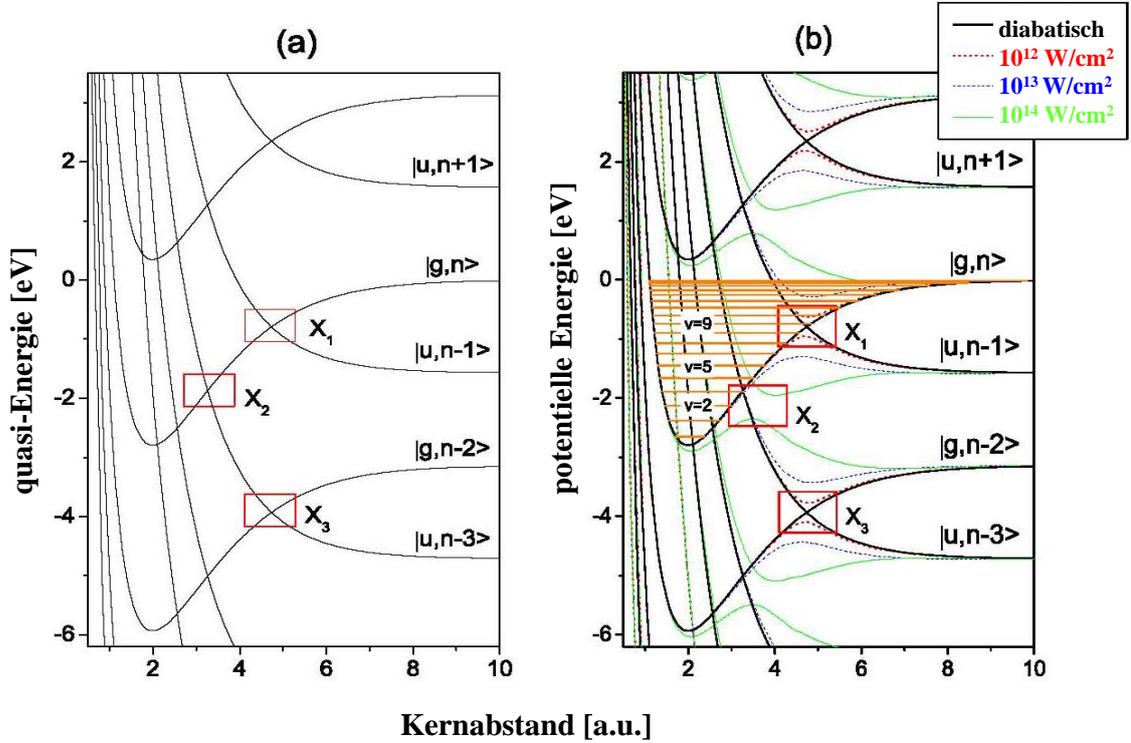


Abbildung 1.1: **a**: diabatische Potentialkurven der elektronischen Zustände $1\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ im intensiven Laserfeld („dressed“). Die mit X_1 , X_2 und X_3 bezeichneten Rechtecke markieren die Kreuzungsregionen. **b**: Die schwarzen Kurven zeigen nochmals die diabatischen Zustände. Die farbigen Kurven entsprechen dem adiabatischen Potentialverlauf bei drei unterschiedlichen Intensitäten [Pos04]. Die waagerechten Linien (orange) kennzeichnen die Vibrationsniveaus im feldfreien Potential des H_2^+ Moleküls.

dingler-Gleichung in einen Satz von zeitunabhängigen Differentialgleichungen, in welchen jeweils die benachbarten Fourierkomponenten gekoppelt sind:

$$[E + n\hbar\omega - H_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V_+ \mathcal{F}_{n-1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_- \mathcal{F}_{n+1}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.8)$$

Die Wellenfunktionen $\mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sind Lösungen des freien Hamiltonoperators H_0 , welche mit dem Phasenfaktor $e^{-in\omega t}$ in das Laserfeld quasi eingebettet sind. Man spricht dabei von so genannten „bekleideten Zuständen“ oder „dressed states“ [AT55], [Lau77], [BZ77]. Im Falle von H_2^+ entsprechen die Funktionen $\mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ den geraden und ungeraden Wellenfunktionen $\Phi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und $\Phi_u(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, der elektronischen Zustän-

de $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$:

$$\begin{aligned} H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |\Phi_{g,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= V_g(\mathbf{R}) |\Phi_{g,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \\ H_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |\Phi_{u,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= V_u(\mathbf{R}) |\Phi_{u,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \end{aligned} \quad (1.9)$$

Aus Gleichung (1.7) geht hervor, dass es identische Lösungen für Energien $E, E \pm \hbar\omega, E \pm 2\hbar\omega$, etc. gibt. Die feldfreien Lösungen $\mathcal{F}_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, die für H_2^+ die Wellenfunktionen $\Phi_g(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und $\Phi_u(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sind, können im Laserfeld als „dressed“ mit n Photonen angesehen werden, welches in Gleichung (1.9) durch den Index n zum Ausdruck gebracht wird. Sie sind in Abbildung 1.1a dargestellt und werden als diabatische Potentialkurven bezeichnet. Die Auf- und Absteigeoperatoren V_+ und V_- aus Gleichung (1.8) können physikalisch als Absorption bzw. Emission eines Photons interpretiert werden. Dies bedeutet, dass aufgrund der Dipolauswahlregeln nur Zustände unterschiedlicher Symmetrie koppeln können, z. B. $g \leftrightarrow u$. Infolgedessen müssen benachbarte Funktionen aus Gleichung (1.8) mit den Indices n und $n \pm 1$ zu unterschiedlichen elektronischen Zuständen gehören. Bezieht man diese mit ein, folgt aus Gleichung (1.8)

$$\begin{aligned} [E + n\hbar\omega - V_g(\mathbf{R})] |\Phi_{g,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= V_+ |\Phi_{u,n-1}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle + V_- |\Phi_{u,n+1}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \\ [E + (n+1)\hbar\omega - V_u(\mathbf{R})] |\Phi_{u,n+1}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle &= V_+ |\Phi_{g,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle + V_- |\Phi_{g,n+2}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle. \end{aligned} \quad (1.10)$$

1.1.1 Lichtinduzierte Potentialkurven

Der infinite Satz von Differentialgleichungen (1.12) kann als Matrix geschrieben werden. Daraus lassen sich dann durch Diagonalisierung die Energien berechnen.

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & & & \\ & \vdots & & & & \\ \cdots & & \vdots & & & \\ & V_{gu}(\mathbf{R}) & 0 & & & \cdots \\ \cdots & V_u(\mathbf{R}) - (n-1)\hbar\omega & V_{gu}(\mathbf{R}) & & & \cdots \\ & V_{gu}(\mathbf{R}) & V_g(\mathbf{R}) - n\hbar\omega & & & \cdots \\ \cdots & 0 & V_{gu}(\mathbf{R}) & V_u(\mathbf{R}) - (n+1)\hbar\omega & & \cdots \\ & 0 & 0 & V_{gu}(\mathbf{R}) & V_g(\mathbf{R}) - (n+2)\hbar\omega & \cdots \\ \cdots & 0 & 0 & 0 & V_{gu}(\mathbf{R}) & \cdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

mit

$$V_{ug}(\mathbf{R}) = V_{gu}(\mathbf{R}) \equiv \langle 2p\sigma_u | V_{\pm} | 1s\sigma_g \rangle = \frac{E_0}{2} \langle 2p\sigma_u | ez | 1s\sigma_g \rangle = \frac{\hbar\omega_R}{2}. \quad (1.12)$$

Dabei entspricht ω_R der Rabi-Frequenz. In der Praxis muss die Matrix (1.11) auf eine endliche Dimension begrenzt werden. Im einfachsten Fall entspricht dies einer

1.1. Floquet-Darstellung

2×2 Matrix, dem so genannten Floquet-Block. Setzt man zur Vereinfachung $n = 0$, so ergeben sich die Eigenwerte durch die Lösung der folgenden Gleichung:

$$\begin{vmatrix} V_g(\mathbf{R}) - E & V_{gu}(\mathbf{R}) \\ V_{gu}(\mathbf{R}) & V_u(\mathbf{R}) - \hbar\omega - E \end{vmatrix} = 0, \quad (1.13)$$

die als adiabatische Potentialkurven $E_-(\mathbf{R})$ und $E_+(\mathbf{R})$ bezeichnet werden:

$$E_{\pm}(\mathbf{R}) = \frac{V_g(\mathbf{R}) + V_u(\mathbf{R}) - \hbar\omega}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[V_g(\mathbf{R}) + \hbar\omega - V_u(\mathbf{R})]^2 + (\hbar\omega_R)^2}. \quad (1.14)$$

Abbildung 1.2b zeigt diese Potentialkurven für unterschiedliche Intensitäten des Laserfeldes berechnet nach (1.14).

Im feldfreien Fall werden alle Matrixelemente außerhalb der Diagonalen in Gleichung (1.13) Null und es ergeben sich aus den Eigenwerten die diabatischen Kurven $V_g(\mathbf{R})$ und $V_u(\mathbf{R}) - \hbar\omega$ (Abb.: 1.2a). Diese Kurven kreuzen sich bei dem resonanten Kernabstand $R = X_1$, an welchem die Energiedifferenz beider Kurven gleich der Photonenenergie ist.

Ist die Intensität größer Null, koppeln diese Potentialkurven an das Laserfeld und es entsteht bei $\mathbf{R} = X_1$ eine so genannte vermiedene Kreuzung. Das System geht über zu den adiabatischen Potentialkurven $E_-(\mathbf{R})$ und $E_+(\mathbf{R})$, zwischen denen sich eine Energielücke bildet, deren Breite proportional zur Wurzel der Intensität anwächst (47,49). Wie in Abbildung 1.2b dargestellt, erzeugt das Feld oberhalb der vermiedenen Kreuzung eine Potentialmulde und unterhalb einen Potentialwall.

Mittels dieser neuen adiabatischen Potentialkurven kann nun zum Beispiel die R-Abhängigkeit der Absorption eines Photons aus dem Laserfeld anschaulich beschrieben werden. Geht man entlang der bindenden $1s\sigma_g$ Kurve von $R < X_1$ auf den Kreuzungspunkt X_1 zu, so kann man im diabatischen Bild exakt bei X_1 ein Photon aus dem Feld absorbieren und endet auf der repulsiven Kurve $V_u(R)$.

Im adiabatischen Bild (Abb.: 1.2b) bewegt man sich entlang der Potentialkurven $E_-(R)$. Wandern die Protonen langsam auseinander, folgt das Elektron-Feld-System (dargestellt durch den schwarzen Punkt) der adiabatischen Kurve $E_-(R)$. Wenn der internukleare Abstand $R = X_1$ erreicht ist, ändert sich das Potential von einem attraktiven zu einem repulsiven. Das Molekül ist ab hier nicht mehr gebunden, würde also beim Überschreiten dieser Grenze dissoziieren. Dabei verliert das Feld ein Photon, welches von dem molekularen System absorbiert wird. Im Allgemeinen bezeichnet man diese Kreuzung auch als 1ω -Kreuzung [GSMD⁺95], [Pos04].

Die adiabatischen Potentialkurven in Abbildung 1.2b zeigen nur eine Resonanz, da sie mit dem kleinsten Floquet-Block (Gl.: (1.13)) berechnet wurden. Desweiteren konvergieren die Kurven $E_+(R)$ und $E_-(R)$ nicht zur Energie Null beziehungsweise $-\hbar\omega$. Für eine bessere Beschreibung muss die Kopplung mehrerer diabati-

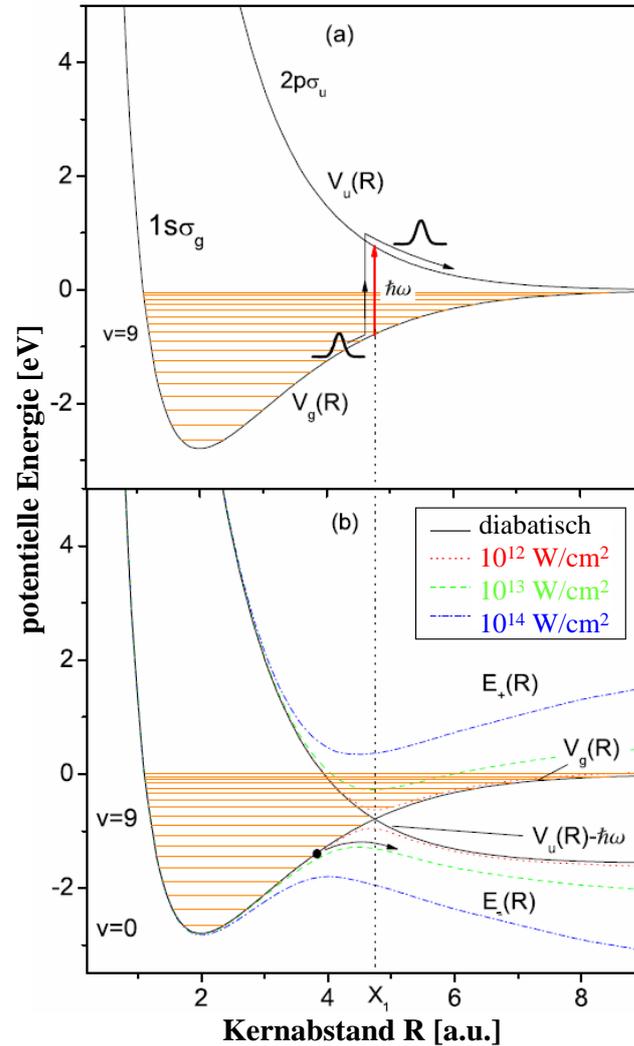


Abbildung 1.2: **a**: Feldfreie Potentialkurven der elektronischen Zustände $1\sigma_g$ und $2p\sigma_u$. **b**: Diabatische (schwarz) und adiabatische Potentialkurven des H_2^+ Moleküls, berechnet mit der 2×2 Floquet-Matrix aus Gleichung (1.13). Die diabatischen Kurven erhält man durch eine der Photonenenergie entsprechende Verschiebung des feldfreien Potentialverlaufs $V_n(\mathbf{R})$. X_1 kennzeichnet die resonante Stelle der vermiedenen Kreuzung. Links von dieser Kreuzung ist das adiabatische Potential des $1\sigma_g$ Zustandes im Wesentlichen attraktiv, rechts repulsiv. [Pav04]

scher Kurven (Abb.: 1.1a) mit einbezogen werden. Für die Berechnung der adiabatischen Potentialkurven in Abbildung 1.1b wurden 20 Floquet-Blocks verwendet. Dabei ergeben sich weitere vermiedene Kreuzungen, gekennzeichnet durch X_2 und X_3 . Die Resonanz X_2 , die sich erst bei Intensitäten von 10^{14} W/cm² bildet, entsteht beispielsweise durch die Kopplung der diabatischen Kurven $V_{g,n}$ und $V_{g,n-3}$.

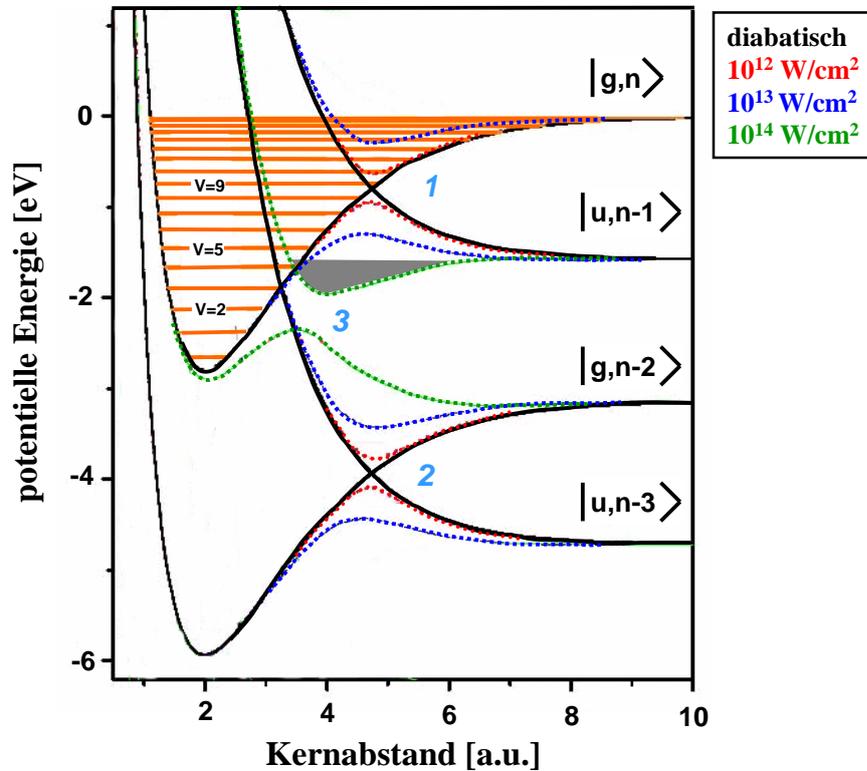


Abbildung 1.3: Diabatische und adiabatische Potentialkurven des H_2^+ entsprechend Abbildung 1.1b. Die orangenen, horizontalen Linien kennzeichnen die Vibrationsniveaus. Für verschiedene Intensitäten sind die vermiedenen Kreuzungen 1ω und 3ω eingezeichnet.

Folglich muss ein Molekül, welches entlang dieser Potentialkurve läuft, drei Photonen absorbieren, weswegen diese Verzweigung auch als 3ω -Kreuzung bezeichnet wird [GSMD⁺95], [Pos04].

1.1.2 Molekulare Eigenschaften auf lichtinduzierten Potentialkurven

Betrachtet man die lichtinduzierten, adiabatischen Potentialkurven genauer, so treten in intensiven Laserfeldern neue Effekte bezüglich der molekularen Bindung auf, wie beispielsweise „bond softening“ und „bond hardening“. Zur Verdeutlichung dieser Effekte, sind in Abbildung 1.3 nochmals einige der Potentialkurven aus Abbildung 1.1b dargestellt.

Aufweichen der Bindungsenergie („bond softening“)

In Abwesenheit des Laserpulses, wenn das elektrische Feld noch Null ist, befindet sich das H_2^+ -Molekül in den ungestörten, diabatischen Potentialkurven und alle Vibrationsniveaus sind gebunden. Mit der ansteigenden Flanke wächst das elektrische Feld an und die 1ω -Kreuzung „öffnet sich“. Die asymptotische Energie für $R \rightarrow \infty$ des Endzustandes $|u, n - 1\rangle$ liegt oberhalb des $v = 4$ Vibrationsniveaus. Dies bedeutet, dass nun alle Vibrationszustände mit $v > 4$ entlang der 1ω -Kreuzung dissoziieren können. Sie können entweder den Potentialwall überwinden oder hindurch tunneln.

Bei Intensitäten von 10^{14}W/cm^2 „öffnet sich“ zusätzlich die 3ω -Kreuzung. Alle Vibrationsniveaus des H_2^+ sind nun ungebunden und können unter Absorption dreier Photonen entlang der adiabatischen Kurve $|u, n - 3\rangle$ dissoziieren. Bei größeren Kernabständen R kommt man jedoch an eine sehr stark vermiedene 2ω -Kreuzung. Diese entsteht durch die Kopplung der $|u, n - 3\rangle$ und $|g, n - 2\rangle$ Zustände. Hier kann dann durch „Rückgabe“ eines Photons an das Feld die $|g, n - 2\rangle$ Kurve erreicht werden, so dass am Ende durch Nettoabsorption von zwei Photonen alle Vibrationszustände des H_2^+ instabil sind und dissoziieren können. Die Energie der dissoziierten Protonen ist einerseits bestimmt durch die Anzahl n der netto absorbierten Photonen und andererseits durch die Bindungsenergie E_v des Vibrationszustandes v :

$$E_{diss}(v) = \frac{1}{2}(\hbar\omega - |E_v|). \quad (1.15)$$

Dieses Aufweichen der Bindung und die daraus resultierende Ein- respektive Zwei-Photonen-Dissoziation bezeichnet man auch als „bond softening“ [Pos04], [GSMD⁺95], [ZBMS90], [BZMS90].

Einfang in lichtinduzierte Potentialmulde („bond hardening“)

Das H_2^+ -Molekül muss jedoch nicht zwangsläufig an der 3ω -Kreuzung dissoziieren. Während die vermiedene Kreuzung zu einer Potentialbarriere unterhalb der Energielücke führt, bildet sich oberhalb eine Potentialmulde (verdeutlicht durch den grau hinterlegten Bereich in Abb. 1.3). Diese hat in Anwesenheit des Laserfeldes die Signatur eines stabilen, gebundenen Zustandes. Während des Öffnens der 3ω -Kreuzung, also in der ansteigenden Flanke des Laserpulses, kann ein Teil der Vibrationszustände darin gefangen werden. Beim Abschalten des Laserfeldes werden diese Zustände des Moleküls entweder mit nahezu Null Energie dissoziieren (vgl. Abschnitt 4.2.1) oder aber in den gebundenen H_2^+ Zustand zurückkehren. Diesen Effekt bezeichnet man als „bond hardening“ oder „population trapping“ [ZB93], [AS91], [FPPC99].

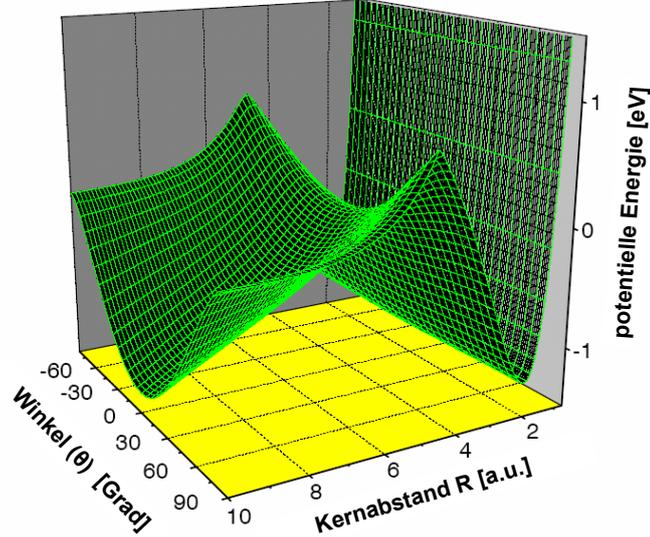


Abbildung 1.4: Dreidimensionale Potentialkurve der unteren, adiabatischen 1ω -Kreuzung des H_2^+ Moleküls, dargestellt bei einer Spitzenintensität von $7,5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ [Pav04].

1.1.3 Dreidimensionale Betrachtung des H_2^+

Die adiabatischen Potentialkurven in Abbildung 1.1 wurden für den speziellen Fall berechnet, dass die Molekülachse parallel zur Polarisation des Laserfeldes orientiert ist. Experimentell wird jedoch in der Regel die Ausrichtung der Moleküle zur Polarisationsachse zufällig sein. Die Dissoziationsdynamik eines Moleküls, dessen Molekülachse um einen Winkel θ zur Polarisationsrichtung gekippt ist, kann mit Hilfe von dreidimensionalen Potentialkurven beschrieben werden [ZBMS90], [NKA99]. Abbildung 1.4 zeigt eine adiabatische Potentialkurve für H_2^+ in der Umgebung der 1ω -Kreuzung, berechnet für eine Intensität von $7,5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Die Potentialbarriere der vermiedenen Kreuzung weist eine starke Winkelabhängigkeit auf. Sie ist minimal bei einer parallelen Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld ($\theta = 0^\circ$), wohingegen sie zu größeren Winkeln hin anwächst. Entsprechend verhält sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Sie ist am höchsten bei paralleler Ausrichtung des Moleküls zur Polarisationsachse und nimmt zu größeren Winkeln hin ab. Diese Eigenschaft wird im Allgemeinen als geometrische Ausrichtung bezeichnet, da sie hauptsächlich durch die Winkelabhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit verursacht wird.

1.2 Einfachionisation des H₂ Moleküls in kurzen 25 fs-Laserpulsen

In dem folgenden Abschnitt soll nach einer kurzen Beschreibung der Multiphotonen- sowie Tunnelionisation des Wasserstoffmoleküls ein Überblick über die sich daraus ergebende Moleküldynamik gegeben werden. Der elektronische Übergang auf die H₂⁺ Potentialkurve und die damit verbundene Besetzung der Vibrationsniveaus im ionisierten Zustand wird mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erläutert. Bei der Ionisation in intensiven Laserfeldern zeigen sich jedoch Abweichungen in der Gewichtung der Schwingungszustände im H₂⁺ von der so genannten Franck-Condon-Verteilung. Dies lässt sich unter Verwendung der molekularen ADK-Theorie und der Annahme einer Abhängigkeit des Ionisationspotentials vom internuklearen Abstand R erklären [Sae02], [TZL02], was im darauf folgenden Kapitel dargestellt wird. Anschließend folgt die Beschreibung eines durch die Ionisation entstehenden vibronischen Wellenpakets sowie dessen zeitliche Entwicklung in den neuen Potentialkurven.

1.2.1 Multiphoton- und Tunnelionisation

Bei der theoretischen Betrachtung der Einfachionisation in intensiven Laserfeldern, die von unterschiedlichen Parametern abhängt, unterscheidet man zwei große, voneinander getrennte Bereiche: den so genannten Multiphotonen- und den Tunnelbereich. Eine Klassifizierungsmöglichkeit bietet dabei der Keldysh-Parameter γ [Kel64], der die drei wichtigsten Parameter, Frequenz ω_{Laser} und Intensität I_{Laser} des Laserfeldes sowie das Ionisationspotential I_P , vereint.

$$\gamma = \sqrt{\frac{2\omega_{Laser}^2 I_P}{I_{Laser}}} \quad (1.16)$$

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Lasersystem kann ω_{Laser} als konstant angesehen werden, so dass γ bei der Ionisation von H₂/D₂, die ein vergleichbares Ionisationspotential haben, nur noch von der Laserintensität abhängt.

Für $\gamma > 1$, und somit bei niedrigen Intensitäten, wird die Ionisation, wie in Abbildung 1.5a schematisch dargestellt, durch Absorption von n Photonen, also unter expliziter Berücksichtigung der Quantennatur des Lichtfeldes, beschrieben (Multiphotonenionisation). Die Ionisationsrate w im Multiphotonenbereich ist proportional zu $w \propto I^n$. Dabei können insbesondere auch mehr Photonen als für die Überwindung des Ionisationspotentials unbedingt notwendig sind, absorbiert werden, was dann zu den so genannten ATI-Strukturen (**a**bove **t**hreshold **i**onization) führt. Die zusätzlich aufgenommene Energie manifestiert sich dabei im Elektronenspektrum

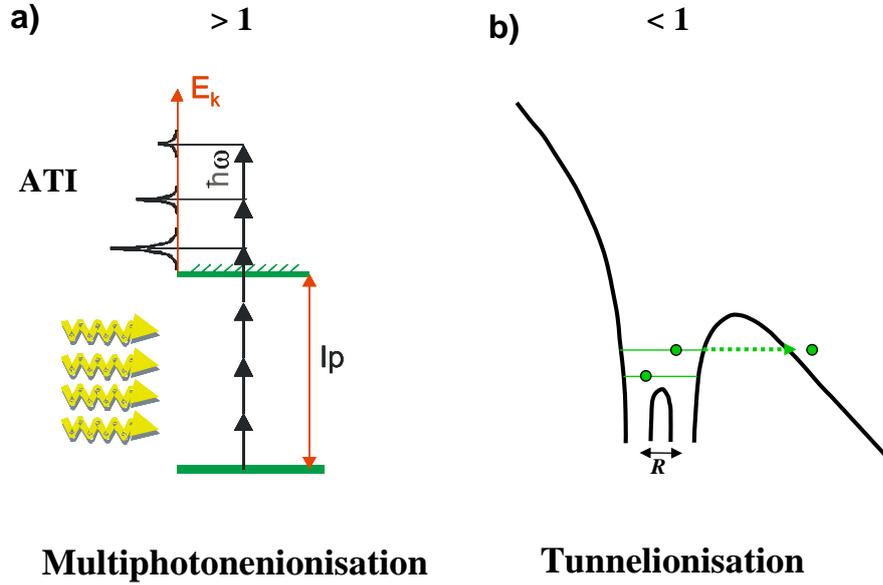


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Multiphotonenionisation (a) und der Tunnelionisation (b).

als diskrete Struktur mit Abständen zwischen den einzelnen Linien entsprechend der Photonenenergie [AD04], [Zro05].

Für $\gamma < 1$, und dementsprechend hohen Intensitäten, beschreibt man im Limes unendlich vieler Photonen das Lichtfeld als klassische elektromagnetische Welle, welche das Molekülpotential so stark verbiegen kann, dass die Ionisation, wie in Abbildung 1.5b dargestellt, als Tunnelprozess durch die vorhandene Potentialbarriere angesehen werden kann. In dieser so genannten Tunneltheorie geht das Ensemble von Photonen in eine klassische, quasistatische Betrachtungsweise des Laserfeldes über.

Die Ionisationswahrscheinlichkeit des H_2 Moleküls in intensiven Laserfeldern berechnet man für den letzteren Fall mit der so genannten molekularen ADK-Formel [TZL02]. Die ADK-Theorie (**A**mmosov-**D**elone-**K**rainov) [ADK86] wurde ursprünglich zur Berechnung von Ionisationsraten für Atome entwickelt und später auf molekulare Systeme übertragen. Für ein zweiatomiges Molekül ergibt sich [TZL03a]

$$w(F) = A(l, m) \kappa^{-\frac{2Z_c}{\kappa-1}} \left(\frac{2\kappa^3}{F} \right)^{\frac{2Z_c}{\kappa-|m|-1}} e^{-\frac{2\kappa^3}{3F}}. \quad (1.17)$$

Dabei wird $A(l, m)$ durch die Orbitalstruktur und die entsprechenden Quantenzahlen l und m vorgegeben, Z_c ist die auf das Valenzelektron wirkende effektive Ladung der Kerne und F die elektrische Feldstärke des Lichtes. Das Ionisationspotential I_p ist in $\kappa = \sqrt{2I_p}$ enthalten.

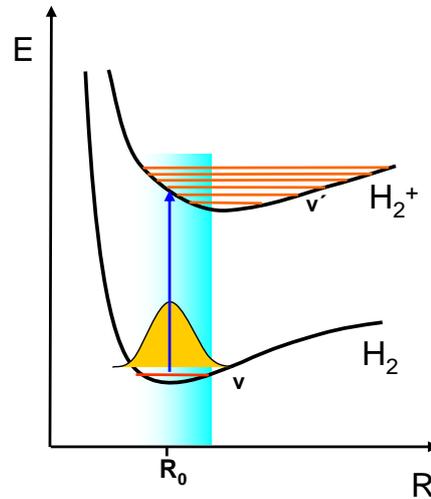


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der H_2 und H_2^+ Potentialkurven. Der **blaue Pfeil** kennzeichnet den instantanen Ionisationsprozess, wie er im Franck-Condon-Modell zu Grunde gelegt wird. Der **schattierte Bereich** symbolisiert in Verbindung mit der ADK-Theorie die R -Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit, welche zu einer vom Franck-Condon-Modell abweichenden Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus im H_2^+ führt.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Intensitäten der Laserpulse ergibt sich für den Keldysh-Parameter durchweg ein Wert $\gamma < 1$, so dass die Ionisation des H_2 Moleküls immer durch einen Tunnelprozess und folglich mit Hilfe der Tunneltheorie beschrieben werden kann.

1.2.2 Franck-Condon-Prinzip

In einem Molekül bewegen sich die Elektronen typischerweise viel schneller als die Kerne, so dass der Einfachionisationsschritt als instantan und somit unabhängig von der Kernbewegung angesehen werden kann. Dieses Einfrieren der Kerne in der Beschreibung elektronischer Zustände wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet. Betrachtet man nun elektronische Übergänge zwischen den so berechneten Potentialkurven, so entspricht dies einem vertikalen Übergang von der H_2 auf die H_2^+ Potentialkurve bei einem jeweils festen internuklearen Abstand R , wie in Abbildung 1.6 durch einen blauen Pfeil dargestellt.

Der Ionisationsschritt kann somit im Allgemeinen als eine Projektion der Grundzustandswellenfunktion Ψ_{H_2} durch das Dipolübergangsmatrixelement \mathbf{D} auf die neuen Zustände $\Psi_{H_2^+}$ angesehen werden:

$$\langle \Psi_{H_2^+} | \mathbf{D} | \Psi_{H_2} \rangle . \quad (1.18)$$

Dabei geht das Franck-Condon-Prinzip davon aus, dass \mathbf{D} nur eine Funktion von der Elektronenkoordinate \mathbf{r} ist und nicht vom internuklearen Abstand \mathbf{R} abhängt.

Unter Vernachlässigung der Rotation und des Spins lässt sich die Wellenfunktion des H_2 Moleküls als Produkt des vibronischen ψ_v und elektronischen ϕ_s Anteils schreiben

$$\Psi_{H_2} = \phi_{s_{H_2}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \psi_{v_{H_2}}(\mathbf{R}) . \quad (1.19)$$

Aus Gleichung 1.18 ergibt sich dann [BJ03]

$$\langle \Psi_{H_2^+} | \mathbf{D} | \Psi_{H_2} \rangle = \int \phi_{s_{H_2^+}}^* \mathbf{D}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{s_{H_2}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \psi_{v_{H_2^+}}^* \psi_{v_{H_2}} R^{-2} d\mathbf{R} . \quad (1.20)$$

Da das Übergangsmatrixelement \mathbf{D} unabhängig von \mathbf{R} ist, wird die Besetzungsverteilung der Vibrationszustände des ionisierten Moleküls durch das zweite Integral in Gleichung (1.20) bestimmt, so dass die Gewichtung der einzelnen Niveaus proportional zu dem so genannten Franck-Condon-Faktor $f_{v',v}$ ist

$$f_{v',v} = \int_0^\infty \psi_{v'}^* \cdot \psi_v dR . \quad (1.21)$$

1.2.3 R-Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit

Die Ionisationswahrscheinlichkeit des H_2 Moleküls in intensiven Laserfeldern berechnet man in der Tunneltheorie mit der in Gleichung (1.17) für ein zweiatomiges Molekül dargestellten molekularen ADK-Formel [TZL02]. Sie wird bei gegebener Feldstärke neben der Orbitalstruktur hauptsächlich durch das Ionisationspotential I_P bestimmt, so dass man zunächst bei gleichem I_P keine Unterschiede zwischen Atomen und Molekülen erwartet. Ein Vergleich der experimentellen Raten zweiatomiger Moleküle (H_2 , O_2 , N_2) mit Atomen (Xe, Ar) [TCC96], [CGG98], [TLC98] bei jeweils ähnlichem I_P zeigt jedoch starke Diskrepanzen. In [Sae00b] wird diese Diskrepanz durch eine R-Abhängigkeit des Ionisationspotentials erklärt, die sich durch eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes der Kerne und somit der Potentialkurven beim Übergang von dem Grundzustand in den ionisierten Zustand ergibt.

In Abbildung 1.7 sind drei Beispiele zweiatomiger Moleküle mit unterschiedlichen Gleichgewichtsabständen im ionisierten Zustand dargestellt. Die Ionisationsraten $\Gamma(R)$ wurden mit Hilfe der ADK-Formel (1.17) und einem R-abhängigen Ionisationspotential $I_P(R)$ gemäß

$$I_P(R) = E_{A_2^+}(R) - E_{A_2}(R) \quad (1.22)$$

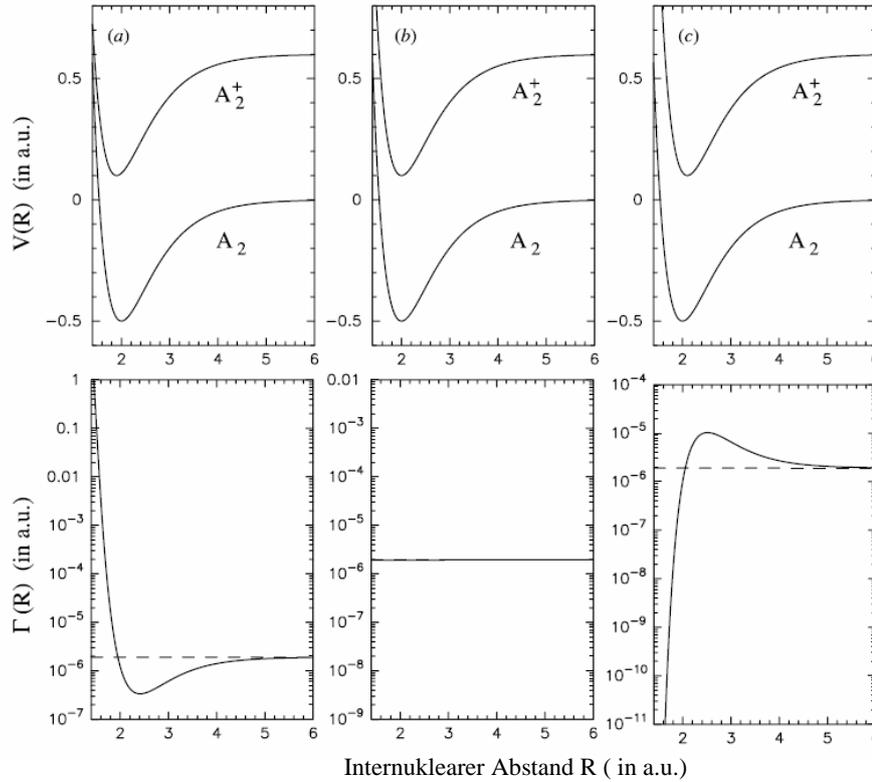


Abbildung 1.7: **Oben:** Schematische Darstellung der Potentialkurven bei drei unterschiedlichen Gleichgewichtslagen des ionisierten Zustandes gegenüber des jeweiligen Grundzustandes. **Unten:** Berechnete Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand bei einer Feldstärke von $F = 0,05$ a.u. [Sae00b].

berechnet.

Bei unverändertem Gleichgewichtsabstand (Abb. 1.7b) ist I_P und somit auch Γ unabhängig von R . Im Falle (a) und (c) variiert jedoch mit zunehmendem R die Ionisationsrate $\Gamma(R)$ um sechs Größenordnungen. Dies hat zur Folge, dass das Übergangsmatrixelement \mathbf{D} aus Gleichung (1.18) nun als R -abhängig angesehen werden muss und somit die Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus des ionisierten Zustandes nicht mehr durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt wird. Gleichung (1.21) erweitert sich demnach zu

$$f_{v'v} = \int_0^\infty \psi_{v'}^* \mathbf{D}(R) \psi_v dR. \quad (1.23)$$

Im Falle des H_2 Moleküls ist entsprechend Abbildung 1.7c der Gleichgewichtsabstand der Kerne im ionisierten Zustand größer als im Grundzustand. Wie in Abbildung 1.6 durch die hellblaue Schattierung angedeutet, hat dies zur Folge, dass Teile der Grundzustandswellenfunktion oberhalb des Gleichgewichtsabstandes R_0 bei

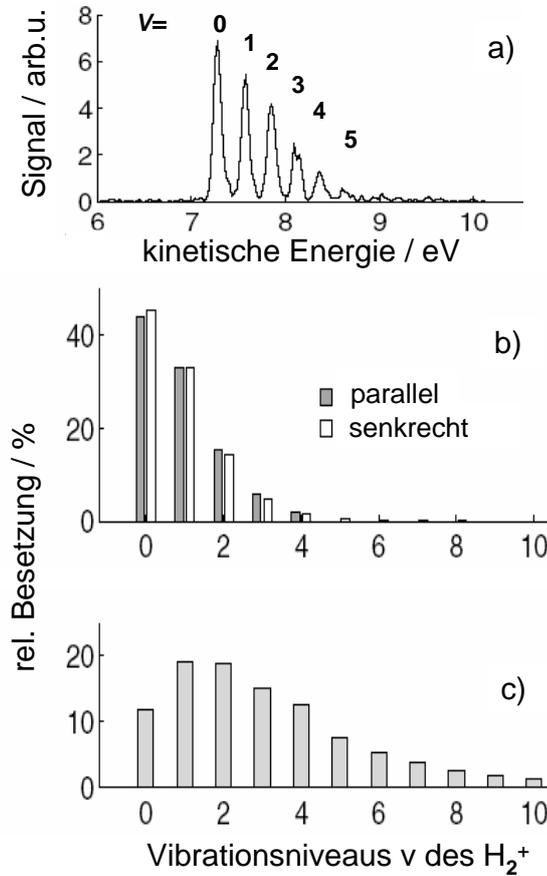


Abbildung 1.8: **a:** Messung der Vibrationsverteilung im H_2^+ nach der Ionisation mit einem 45 fs-Puls bei einer Intensität von $3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. **b:** Berechnete Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus unter Berücksichtigung der R -Abhängigkeit des Ionisationspotentials für eine Laserintensität von $3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ sowohl für parallele als auch senkrechte Ausrichtung der Molekülachse zur Laserpolarisation. **c:** Gemessene Besetzungsverteilung im H_2^+ nach der Stoßionisation durch 100 eV Elektronen. Es zeigen sich nur leichte Abweichungen von der Franck-Condon-Verteilung [UFSC⁺04].

der Projektion auf die neuen vibronischen Eigenzustände des H_2^+ stärker gewichtet werden. Dies führt zu einer Abweichung von der Franck-Condon-Verteilung in der Besetzung der Schwingungsniveaus.

Abbildung 1.8b zeigt eine Rechnung zur Besetzung der Vibrationsniveaus im H_2^+ unter Berücksichtigung der R -Abhängigkeit des Ionisationspotentials für eine Laserintensität von $3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Im Vergleich mit dem Experiment (Abb.: 1.8a) ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen [UFSC⁺04].

Desweiteren ist die im Elektronenstoß gemessene Verteilung dargestellt [BD72], die

sich im Gegensatz dazu sehr gut mit einem Franck-Condon-Übergang vergleichen lässt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der Ionisation im Laserfeld die einzelnen Schwingungszustände unterschiedlich gewichtet werden und unter Verwendung der ADK-Formel mit der zusätzlichen Annahme eines R -abhängigen Ionisationspotentials sehr gut beschrieben werden können.

1.3 Zeitliche Entwicklung eines gebundenen Wellenpakets

Durch die Ionisation des H_2 Moleküls mittels eines intensiven Laserpulses werden gemäß obiger Diskussion verschiedene Vibrationsniveaus des H_2^+ Ions besetzt. Da dieser Schritt als instantan betrachtet wird, ist zu diesem Zeitpunkt t_0 die Phasendifferenz zwischen den einzelnen besetzten Vibrationswellenfunktionen $|v\rangle$ Null, so dass sie sich zu einem so genannten Wellenpaket $\psi_{H_2^+}$ überlagern. Dieses kann dementsprechend geschrieben werden als

$$\psi_{H_2^+}(R, t) = \sum_v b_v |v\rangle e^{-iE_v t/\hbar}. \quad (1.24)$$

Dabei ist b_v ein konstanter Faktor, der die anteilige Besetzung des Vibrationseigenzustandes $|v\rangle$ wiedergibt, und E_v die Bindungsenergie des entsprechenden $|v\rangle$.

Nach der Projektion entwickelt sich das Wellenpaket gemäß den Bedingungen auf der H_2^+ Potentialkurve, d.h. es wird durch zugehörige Eigenzustände und Eigenenergien geprägt. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials führt die zeitliche Entwicklung zunächst zu einem Auseinanderlaufen des Wellenpakets. Nach einer Zeit $T_{revival}$ können sich die einzelnen Vibrationseigenzustände jedoch wieder phasengerecht überlagern, wodurch es zu einer Rekonstruktion, einem so genannten „revival“, kommt.

1.3.1 Die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets

Im Rahmen einer verallgemeinerten theoretischen Beschreibung betrachtet man die Entwicklung des Wellenpakets in einem mehrdimensionalen Raum $\psi(\mathbf{R}, t)$. Für die Interpretation einer Vielzahl von Experimenten benötigt man jedoch nur den eindimensionalen Mittelwert, die Autokorrelationsfunktion [VVU93]

$$P(t) = \langle \psi(\mathbf{R}, t) | \psi(\mathbf{R}, t = 0) \rangle = \sum_v |b_v|^2 e^{+iE_v t/\hbar}. \quad (1.25)$$

1.3. Zeitliche Entwicklung eines gebundenen Wellenpakets

Diese ist definiert als die Projektion des Wellenpakets auf seine Anfangszustände $\langle \psi(R, t) | \psi(R, t = 0) \rangle$ und hängt nur von der Zeit t ab. Der Wert $P(0)$ entspricht dabei der Besetzungsverteilung der angeregten Vibrationsniveaus

$$P(0) = \sum_v |b_v|^2 = 1. \quad (1.26)$$

Das Betragsquadrat $|P(t)|^2$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit das System nach einer Zeit t wieder in der Nähe der anfänglichen Struktur $\psi(R, t = 0)$ zu finden.

1.3.2 Bestimmung der „revival“-Zeit eines gebundenen Vibrationswellenpakets

Im Allgemeinen kann die zeitliche Entwicklung eines gebundenen Zustandes $\psi(R, t)$ (gemäß Gleichung 1.24) sehr kompliziert werden. Betrachtet man jedoch ein Wellenpaket, welches sich aus einer großen Anzahl von Schwingungsniveaus mit beispielsweise einer Gaußschen Besetzungsverteilung um $v_0 \gg 1$ zusammensetzt, so können die entsprechenden Energieeigenwerte E_v in einer Taylor-Reihe um dieses v_0 entwickelt werden [Rob04].

$$E(v) \approx E(v_0) + E'(v_0)(v - v_0) + \frac{E''(v_0)}{2}(v - v_0)^2 + \dots \quad (1.27)$$

Dabei entsprechen $E'(v_0) = (dE_v/dv)_{v=v_0}$ und $E''(v_0) = (d^2E_v/dv^2)_{v=v_0}$ den jeweiligen Ableitungen. Daraus ergibt sich die zeitliche Abhängigkeit für jeden einzelnen Eigenzustand durch

$$\begin{aligned} e^{-iE_v t/\hbar} &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}[E(v_0)t + (v - v_0)E'(v_0)t \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}(v - v_0)^2 E''(v_0)t + \dots]\right) \\ &\equiv \exp(-i\omega_0 t - 2\pi i(v - v_0)t/T_{cl} - 2\pi i(v - v_0)^2 t/T_{rev} - \dots) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Mit Ausnahme des ersten Terms $(-i\omega_0 t)$, der eine allgemeine, v -unabhängige Phase darstellt und nach der Bildung von $|\psi(R, t)|^2$ herausfällt, definiert jeder andere in dieser Entwicklung vorkommende Summand eine jeweils charakteristische Zeitskala des Systems:

$$T_{cl} = \frac{2\pi\hbar}{|E'(v_0)|} \quad \text{und} \quad T_{rev} = \frac{2\pi\hbar}{|E''(v_0)|/2}. \quad (1.29)$$

Dabei bezeichnet man T_{cl} als die klassische und T_{rev} als die „revival“-Schwingungszeit.

Entwicklung in einem harmonischen Potential

Die Schwingungsperiode T_{cl} entspricht derjenigen, die man bei einer klassischen Betrachtung der Schwerpunktbewegung erhalten würde. Nur im Falle eines harmonischen Potentials entspricht sie der quantenmechanischen, was bei der Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Wellenpaketes deutlich wird. Die Energieeigenwerte sind hier gegeben durch [BJ03]

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 . \quad (1.30)$$

Jeder Eigenzustand schwingt mit einer harmonischen der Grundfrequenz ω_0 , so dass sich der Schwerpunkt des Wellenpakets mit

$$T_{cl} = \frac{2\pi}{|E'(v_0)|} = \frac{2\pi}{\omega_0} \quad (1.31)$$

bewegt. Höhere Ableitungen fallen weg.

Entwicklung in einem anharmonischen Potential

Der gebundene Zustand des H_2^+ Potentials kann in guter Näherung durch ein Morsepotential mit der Anharmonizitätskonstanten α beschrieben werden, deren Energieeigenwerte gegeben sind durch

$$E_v = \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] , \quad (1.32)$$

und somit $|E'(v_0)| = (1 - \alpha - 2\alpha v_0)\hbar\omega_0$ und $|E''(v_0)| = 2\alpha\hbar\omega_0$.

Entsprechend Gleichung 1.29 erhält man für die klassische Schwingungsperiode den Wert

$$T_{cl} = \frac{2\pi}{(1 - \alpha - 2\alpha v_0)\omega_0} , \quad (1.33)$$

der aufgrund der Anharmonizität des Potentials größer ist als im harmonischen Oszillator.

Die quadratische Phase in Gleichung 1.28 ist nun ungleich Null und verursacht ein Auseinanderlaufen des Wellenpakets. Nach einer Zeit T_{rev} wird dieser Term $\exp(2\pi i(v - v_0)^2 t / T_{rev})$ wieder Eins und die Überlagerung der Eigenzustände entspricht der anfänglichen $\psi(R, T_{rev}) = \psi(R, t = 0)$, so dass es zu einem „revival“ kommt [AP89], [VVU93], [Rob04], [VVS96].

Ein vollständiges „revival“ des Wellenpakets bei der zeitlichen Entwicklung in einem Morsepotential gibt es nach

$$T_{rev} = \frac{2\pi}{\alpha\omega_0} \gg T_{cl} \quad \text{für} \quad \alpha \ll 1 \quad (1.34)$$

1.3. Zeitliche Entwicklung eines gebundenen Wellenpakets

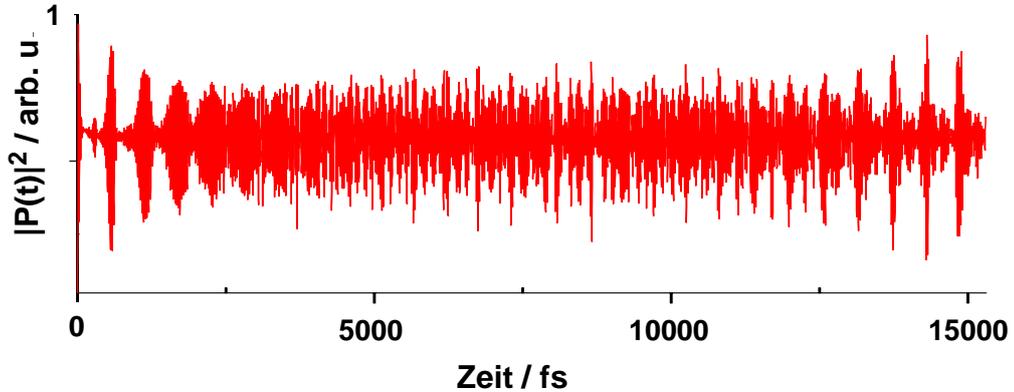


Abbildung 1.9: *Zeitliche Entwicklung eines Vibrationswellenpaketes im D_2^+ . Die Rechnung (B. Feuerstein) erfolgt mit Hilfe der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung unter Vernachlässigung möglicher Rotationen des Moleküls.*

und somit nach einer Zeit, die viel größer ist als die klassische Schwingungsdauer.

Desweiteren zeigen genauere Betrachtungen [VVU93], dass es nach

$$\frac{t}{T_{rev}} = \frac{p}{q} \quad \text{mit } p, q \in N, \quad p/q \text{ irreduzibel} \quad (1.35)$$

zu einer phasengerechten Überlagerung einzelner Eigenzustände kommt, wodurch so genannten „sub-revival“ entstehen.

Die erste Rekonstruktion des Wellenpakets nennt man Halb-„revival“. Sie findet nach der Zeit $t = T_{rev}/2$ bei $p/q = 1/2$ statt. Alle Eigenzustände überlagern phasengerecht, jedoch sind die geradzahigen $|2v\rangle$ um den Wert π gegenüber den ungeradzahigen $|2v + 1\rangle$ verschoben. In diesem Fall ist das Wellenpaket wieder vollständig hergestellt, besitzt jedoch gegenüber seiner Ausgangsform $\psi(R, t = 0)$ eine Phasenverschiebung von π [VVS96].

Zu einem so genannten Viertel-„revival“ kommt es dementsprechend nach $t = T_{rev}/4$. Die Überlagerung der Zustände führt zu einer Aufspaltung in zwei Sub-Wellenpakete, von denen sich jedes mit der klassischen Schwingungsperiode T_{cl} bewegt. Dabei kann der Fall eintreten, dass die beiden Gruppen gegenphasig oszillieren. In der gemessenen Autokorrelationsfunktion zeigt sich dann die doppelte klassische Schwingungsfrequenz $2f_{cl} = 2/T_{cl}$ [VVS96].

Für eine genaue Beschreibung der H_2 Potentialkurven müssen noch höhere Ordnungen in der Anharmonizität und dementsprechend auch in der Reihenentwicklung (Gl.: (1.28)) berücksichtigt werden. In Folge der daraus resultierenden Phasenterme und der damit verbundenen Dispersion, kommt es zu einer Reihe von zusätzlichen Periodizitäten (wie beispielsweise T_{super} [Rob04]), so dass ein vollständiges „revival“ des Wellenpakets erst nach sehr langer Zeit auftritt.

In Abbildung 1.9 ist die numerisch berechnete Entwicklung eines Vibrationswellenpaketes im D_2^+ über einen Zeitraum von über 15 ps dargestellt. Die klassische Schwingungsperiode beträgt etwa $T_{cl} = 21$ fs. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ausgangszustand $\psi(R, t = 0)$ selbst nach mehr als der 700-fachen klassischen Schwingungszeit noch nicht erreicht wird.

1.4 Doppelionisation des H_2 in intensiven Laserfeldern

Abbildung 1.10 zeigt nochmals die relevanten Potentialkurven des H_2 und H_2^+ Moleküls in intensiven Laserfeldern. Die senkrechten Pfeile skizzieren die verschiedenen Ionisations- und Fragmentationskanäle bei den entsprechenden internuklearen Abständen.

Bei der Einfachionisation des H_2 Moleküls wird die Grundzustandswellenfunktion auf die elektronische Potentialkurve $1s\sigma_g$ des H_2^+ Moleküls projiziert. Dies ist entsprechend der vorangegangenen Diskussion der Startpunkt der zeitlichen Entwicklung des bei der Ionisation entstehenden Wellenpakets, welches nun auseinander läuft und dabei eine Zeitskala für die nachfolgenden Fragmentationsprozesse vorgibt.

Das Molekül kann entweder durch den 1ω - respektive 2ω -Kanal dissoziieren oder entlang dieses Weges nochmals ionisiert werden, was zu einer Doppelionisation des Wasserstoffmoleküls und somit zu einer Anhebung auf die repulsive $H^+ + H^+$ Kurve führt. Die nicht mehr abgeschirmten Kerne stoßen sich hierbei ab oder laufen im Potentialbild entlang der $H^+ + H^+$ Kurve, wobei ihre Energie gemäß dem Coulomb-Gesetz $E \propto 1/R$ umgekehrt proportional zum internuklearen Abstand R ist, bei dem der zweite Ionisationsschritt stattgefunden hat.

In intensiven Laserfeldern kann man zwei Klassen von Ionisationsmechanismen unterscheiden. Als nicht-sequentielle Doppelionisation (SDI) bezeichnet man alle Prozesse, bei denen eine Korrelation zwischen den beiden ionisierten Elektronen notwendig ist, um den Übergang beider ins Kontinuum zu gewährleisten. In verschiedenen theoretischen Betrachtungen wurden dafür unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen, wie kollektives Tunneln („collective tunneling“) [EDM⁺00] oder „shake-up“ [FBCK92], [LFLV⁺05], wobei jedoch bis heute nur der so genannte „recollision process“ experimentell eindeutig nachgewiesen werden konnte [Kuc87], [Cor93].

Als sequenziell klassifiziert man die Doppelionisation dann, wenn beide Elektronen unkorreliert und zu unterschiedlichen Zeiten entfernt werden. Dabei zeigt sich, dass diese sequentiellen Schritte bei Molekülen oftmals eine starke Abhängigkeit vom internuklearen Abstand R aufweisen.

1.4.1 Sequentielle Doppelionisation

Im Gegensatz zur nicht-sequentuellen Doppelionisation gibt es bei dem sequentiellen Prozess keine Wechselwirkung zwischen beiden Elektronen, wie z.B. durch Rekollision, die den Ionisationsvorgang beeinflusst. Die Beschreibung der Doppelionisation kann somit auf eine Einfachionisation des H_2^+ Moleküls reduziert werden.

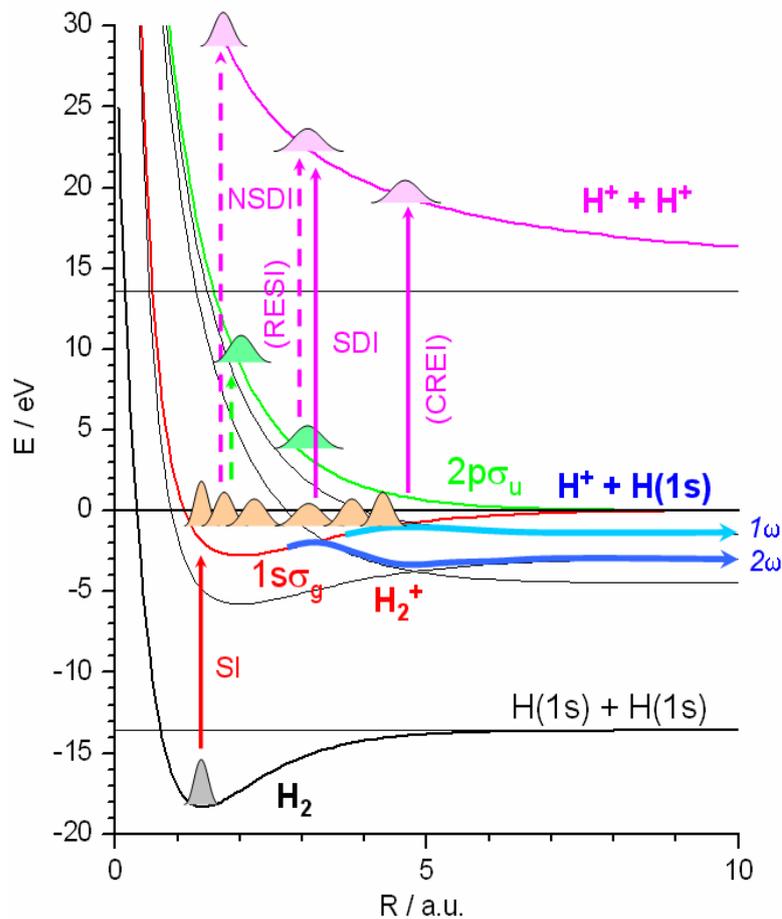


Abbildung 1.10: Potentialkurven des H_2 und des H_2^+ Moleküls im intensiven Laserfeld, dargestellt für eine Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm. Die Pfeile kennzeichnen die unterschiedlichen Fragmentationskanäle sowie den jeweiligen internuklearen Abstand, bei dem die einzelnen Prozesse vorwiegend stattfinden. SI: **S**ingle **I**onisation, SDI: **S**equentielle **D**oppelionisation, NSDI: **N**icht-**S**equentiell **D**oppelionisation, CREI: **C**harge **R**esonance **E**nhanced **I**onisation. [RFZ⁺ 05]

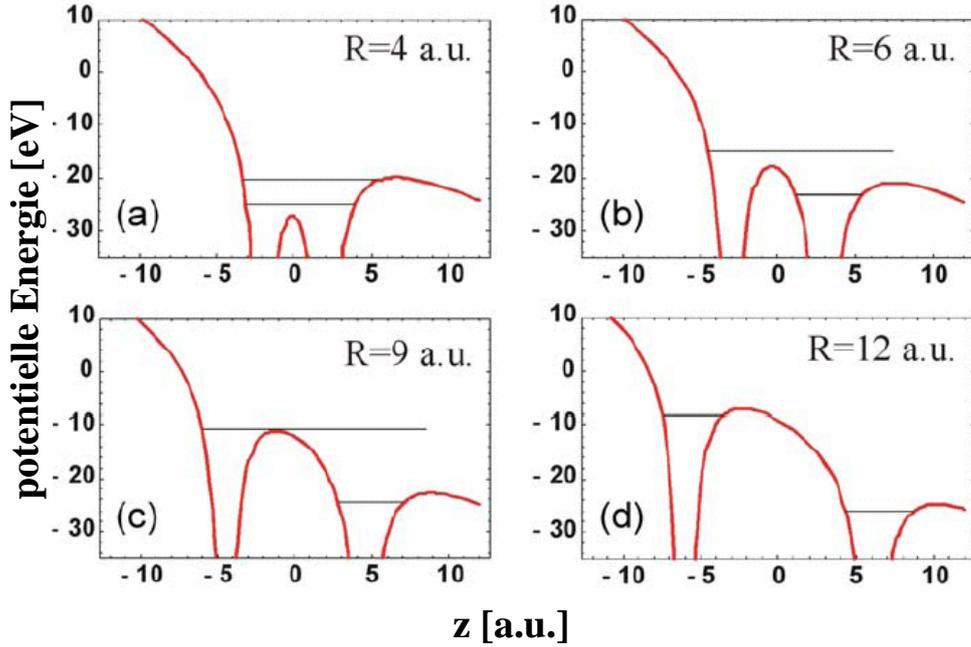


Abbildung 1.11: Potentielle Energie der Elektronen im Potential zweier Protonen (lokalisiert bei $-R/2$ und $R/2$), überlagert von einem statischen, elektrischen Feld (Gl.: 1.36). Die Amplitude des elektrischen Feldes ist $F_0 = 0,06$ a.u. ($I \approx 1,2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$). Die waagerechten Linien markieren die zwei niedrigsten elektronischen Zustände.

Die Ionisation des H_2^+ Moleküls führt zu einer Coulomb-Explosion der Kerne. Dabei nimmt jedes Proton, entsprechend des momentanen, internuklearen Abstandes R , die Hälfte der Coulomb-Energie $E = 1/2R$ (in atomaren Einheiten) auf. Die gemessene kinetische Energie der Protonen von $1 - 4$ eV [ZB93] ist jedoch beträchtlich kleiner als die Energie von 7 eV, welche man bei Ionisation am Gleichgewichtsabstand von $R = 2$ a.u. des H_2^+ erwarten würde. Diese Abweichung kann mit einem semiklassischen Modell, der so genannten „Charge-Resonant Enhanced Ionization (CREI)“, beschrieben werden [ZB95], [PM96], [BL00], [PDM⁺03], [VS04]. Dabei betrachtet man das Elektron im elektrostatischen Potential der beiden Protonen, welches von einem konstanten, hier als stationär angenommenen, elektrischen Feld F_0 des Lasers überlagert ist [SIC95]:

$$V(z, R, F_0) = -\frac{1}{\sqrt{(z - R/2)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(z + R/2)^2}} - F_0 z. \quad (1.36)$$

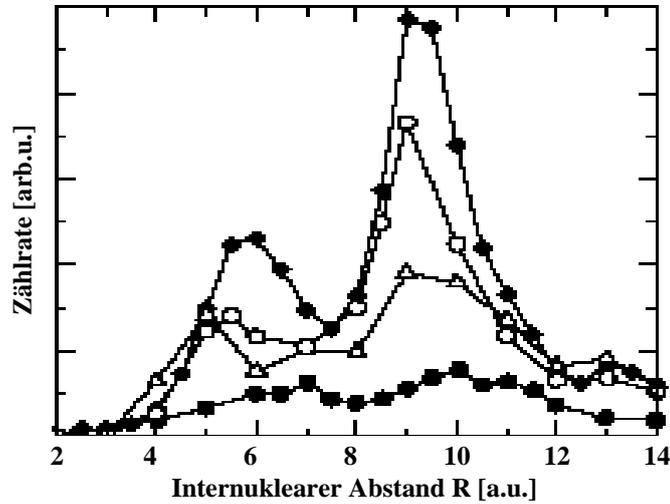


Abbildung 1.12: Verschiedene Kalkulationen für die Ionisationsrate des H_2^+ Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand R . Gefüllte Rauten [PM96], gefüllte Rechtecke [ZB95], offene Dreiecke und offene Rechtecke [PDM⁺03]. Jede dieser Berechnungen zeigt zwei Maxima. Das Erste liegt etwa bei $R = 6$ a.u. und das Zweite in der Umgebung von $R = 10$ a.u..

Abbildung 1.11 illustriert für vier unterschiedliche Kernabstände die Potentiale gemäß Gleichung (1.36). Die waagerechten Linien markieren die zwei niedrigsten elektronischen Zustände in einem solchen Potential. Der Stark-Effekt führt dabei zu einer energetischen Aufspaltung, die als proportional zu $F_0 R$ angesehen werden kann (vgl. Gleichung (1.12)). Bei kleinen internuklearen Abständen kann das Elektron frei zwischen den Kernen oszillieren (Abb.: 1.11a). Mit wachsendem Kernabstand erhöht sich die mittlere Barriere relativ zu den elektronischen Niveaus, wodurch der Ladungstransfer von einem Kern zum anderen verhindert wird (Abb.: 1.11b). Das Elektron bleibt hauptsächlich an einem der beiden Protonen lokalisiert.

Berücksichtigt man nun die Oszillation des Laserfeldes, so werden diese beiden Zustände nach jeder halben Periode angehoben bzw. abgesenkt und das Elektron kann „von einem Kern zum anderen wechseln“. Integriert über eine Laserperiode ergibt sich eine Besetzungswahrscheinlichkeit der Niveaus, die abhängig ist von der Stark-Aufspaltung und somit vom internuklearen Abstand R . Im Resonanzfall entspricht die Stark-Aufspaltung der Photonenenergie und beide Zustände sind gleichermaßen besetzt. Zu den Zeiten, bei denen sich das Elektron im oberen Zustand befindet, kann es einerseits die mittlere Barriere einfach überwinden (Abb.: 1.11a) und ist somit frei oder aber muss bei größeren Kernabständen (Abb.: 1.11c) durch diese

hindurchtunneln, was in beiden Fällen zu einer Coulomb-Explosion der Kerne führt.

Diese beiden Effekte, Besetzungswahrscheinlichkeit des oberen elektronischen Zustandes und Höhe der inneren Barriere, bestimmen nun die Ionisationswahrscheinlichkeit des Moleküls in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand.

In verschiedenen numerischen Kalkulationen wurden R -abhängige Ionisationsraten berechnet, die alle jeweils ein erstes Maximum bei $R = 6$ a.u. und ein zweites bei $R = 10$ a.u. aufweisen (Abb.: 1.12) [ZB95], [PM96], [PDM⁺03], [VS04], [CCZB96], [YZB96].

Bei einem Kernabstand von etwa $R = 6$ a.u. befindet sich der obere Zustand über der inneren Barriere, so dass das Elektron als frei angesehen werden kann (Abb.: 1.11b). Die Ionisationswahrscheinlichkeit wird somit bestimmt durch die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Zustandes. Mit wachsendem Kernabstand erhöht sich diese zwar, jedoch wächst auch die Höhe der inneren Barriere und das Elektron muss zur weiteren Ionisation durch diese hindurchtunneln. Dies führt zu einem Absinken der Ionisationsrate und einem Minimum bei etwa $R = 8$ a.u. .

Die Resonanz mit dem Laserfeld, die äquivalent zu der Gleichbesetzung des oberen und unteren Zustandes ist, tritt bei einem internuklearen Abstand von $R = 10$ a.u. auf und manifestiert sich in einem zweiten Maximum der Ionisationswahrscheinlichkeit [ZB95].

1.4.2 Nicht-sequentielle Doppelionisation

Im Falle von linear polarisiertem Laserlicht kann das zuerst emittierte Elektron im oszillierenden, elektrischen Feld hin- und hergetrieben werden, dabei Energie aus dem Laserfeld aufnehmen und wieder mit dem Ausgangsmolekül kollidieren. Das zurückkommende Elektron kann nun entweder das Molekül in einem Elektronenstoß ($e,2e$) direkt ionisieren, was zu einer Coulomb-Explosion führt, oder aber durch Stoßanregung auf die repulsive $2p\sigma_u$ Potentialkurve befördern. Neben einer Dissoziation entlang der $2p\sigma_u$ Kurve, bei der sich Protonenenergien von mehreren eV ergeben [SCP⁺02], besteht weiterhin die Möglichkeit das angeregte und nun leichter zu ionisierende Elektron durch Feldionisation in einem der folgenden Maxima des Laserpulses zu entfernen (RESI, *recollision-excitation followed by subsequent field ionization*) [JFZ⁺04], [KSV⁺06].

Direkte Ionisation durch Rekollision erfolgt nach etwa $3/4$ eines optischen Laserzyklus und somit bei kleinen internuklearen Abständen. Die Fragmente erhalten durch die Coulomb-Abstoßung eine hohe kinetische Energie, wodurch dieser Ionisationsmechanismus von den sequentiellen Prozessen unterschieden werden kann (siehe Kapitel 3.1). Bei der Verwendung von zirkular polarisiertem Licht verschwindet dieser Effekt, da die Elektronen am Ausgangsmolekül vorbeigetrieben werden und keine Rekollisionsenergie übertragen.

sion stattfindet. Dieser Mechanismus ist auch Ausgangspunkt für das so genannte „molecular clock“ Schema [NLH⁺02], [NLR⁺03], [AOB⁺03], [ATO⁺04], auf welches in Kapitel 3.1 noch genauer eingegangen wird.

Desweiteren bildet dieser Rückstreumechanismus die Grundlage für das neu entstandene Feld der Attosekundenphysik ($1as = 10^{-18}s$). Dabei wird das im Laserfeld beschleunigte Elektron wieder eingefangen und strahlt hochenergetische Photonen ab, die ein ungeradzahliges Vielfaches der Photonenenergie des ionisierenden Laserlichtes besitzen. Dieser Effekt wird auch als „high harmonic generation“ (HHG) bezeichnet. Mit Hilfe des hochenergetischen Frequenzspektrums lassen sich nun Laserpulse erzeugen, deren Pulslängen im as-Bereich liegen und ein neues Feld der zeitaufgelösten Spektroskopie eröffnen [AD04], [DK05].

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung der Pump-Probe-Experimente benötigt man einerseits ein Lasersystem, welches die intensiven, kurzen Laserpulse erzeugt, sowie ein Teilchenspektrometer, das es ermöglicht die einzelnen Fragmente hochaufgelöst zu detektieren. Zu Beginn dieses Kapitels soll eine kurze Einführung in die Physik kurzer Laserpulse gegeben werden, gefolgt von der Beschreibung des hier verwendeten Lasersystems und des Reaktionsmikroskops zum Nachweis der Fragmente. Das Hauptaugenmerk liegt dann in der ausführlichen Beschreibung der Realisierung des Interferometers sowie in der detaillierten Darstellung der durchgeführten Testmessungen und der daraus erzielten Resultate.

2.1 Einführung in die Physik kurzer Laserpulse

Die Kurzpulslasertechnologie eröffnet den Experimentatoren neue Wege bei der Untersuchung von Atomen und Molekülen. So können zum einen immer schnellere, molekulare Prozesse aufgrund der fortwährend kürzer werdenden Pulse immer besser abgetastet und erforscht werden. Zum anderen führt die zeitliche Bündelung der Lichtenergie zu sehr hohen Pulsspitzenleistungen und somit zu sehr hohen Intensitäten. Bei dem hier verwendeten Lasersystem können Werte von typisch $10^{14} - 10^{16} \text{W/cm}^2$ erreicht werden. Diese hohen Intensitäten ermöglichen es, neben den Kurzpulseigenschaften auch die nichtlineare Wechselwirkung zwischen Licht und Materie zu untersuchen.

Kurze Pulse

Kurze Laserpulse entstehen durch die Überlagerung vieler, longitudinaler Resonatormoden der Frequenzen ν_i , die eine feste Phasenbeziehung zueinander haben [KS89]. Bei einer konstanten Phasendifferenz benachbarter Moden interferieren diese so mit-

einander, dass das Laserlicht in Form kurzer Pulse emittiert wird. Für $2n+1$ simultan oszillierende Moden q identischer Amplitude F_0 und konstanter Phasendifferenz ϕ kann das elektrische Feld eines „stehenden“ Pulses geschrieben werden als

$$\begin{aligned} F(t) &= A(t)e^{\frac{i2\pi c}{\lambda_0}t} && \text{mit} \\ A(t) &= F_0 \frac{\sin[(2n+1)(2\pi\Delta\nu_{q,q+1}t + \phi)/2]}{\sin[(2\pi\Delta\nu_{q,q+1}t + \phi)/2]} . \end{aligned} \quad (2.1)$$

Dabei ist $\Delta\nu_{q,q+1}$ der Frequenzabstand benachbarter Moden und λ_0 die Zentralwellenlänge des Pulses.

Fourierlimit

Die zeitliche Länge eines Pulses τ_{FWHM} ist über die Fouriertransformation mit der Breite $\Delta\nu_{FWHM}$ des Frequenzspektrums der beteiligten Moden verbunden. Die Pulslänge hängt zusätzlich noch von der Pulsform ab. So ergibt sich beispielsweise für einen Gaußpuls die Relation [DR96]

$$\Delta\nu_{FWHM} \cdot \tau_{FWHM} \geq c_B \quad \text{mit} \quad c_B = 0,441 . \quad (2.2)$$

Dabei gilt das Gleichheitszeichen nur, wenn die Phasenbedingung aller beteiligten Frequenzen zueinander erfüllt ist und somit der kürzest mögliche Puls entsteht. Man spricht dann von einem Fourier-limitierten Puls.

Dispersion

Bei der Ausbreitung in Materie dispergiert der Laserpuls aufgrund der Tatsache, dass einzelne Frequenzkomponenten unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten haben und somit im zeitlichen Profil des Pulses zueinander verschoben werden. Es kommt zu einer Phasenverschiebung der einzelnen Wellen (Moden) zueinander, welche durch den frequenzabhängigen Verlauf des Brechungsindex bestimmt wird.

$$n(\omega) = \frac{\mathbf{k}(\omega)c}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{k}(\omega) = n(\omega)\frac{\omega}{c} . \quad (2.3)$$

Zur Beschreibung der Dispersion entwickelt man den Wellenvektor $\mathbf{k}(\omega)$ in einer Taylorreihe um die Zentralfrequenz des Pulses. Die sich daraus ergebenden Koeffizienten i -ter Ordnung ($i = 1, 2, 3, \dots$)

$$k_1|_{\omega_0} = GD/z \quad k_2|_{\omega_0} = GDD/z \quad k_3|_{\omega_0} = TOD/z \quad (2.4)$$

charakterisieren die dispersive Propagation in Materie entlang der Ausbreitungsrichtung z sowie die dabei auftretende Änderung der spektralen Phase des Pulses [Mor02]. GD (Group Delay) wird als Dispersion 1-ter Ordnung bezeichnet und

beschreibt den Unterschied zwischen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit. Demzufolge verschiebt sich während der Propagation die Einhüllende des Pulses gegenüber der Trägerfrequenz. Auf die räumliche und zeitliche Form des Pulses nimmt sie keinen Einfluß. Erst die *GDD* (Group Delay Dispersion) und die *TOD* (Third Order Dispersion) ändern die spektrale Phase und somit das zeitliche Profil des Pulses. Die *GDD* führt zu einer quadratischen Modulation der Phase, weshalb sie als Dispersion 2-ter Ordnung bezeichnet wird. Eine entsprechende Modulation 3-ter Ordnung verursacht die *TOD* und wird dementsprechend Dispersion 3-ter Ordnung genannt. Desweiteren unterscheidet man zwischen positiver (normaler) und negativer (anomaler) Dispersion. Im positiven Fall ordnen sich an der Vorderseite des Pulses die zu ω_0 rotverschobenen Anteile und an der Rückseite die blauverschobenen an. Die negative Dispersion verursacht eine inverse Verschiebung der Wellenlängen im Laserpuls. Diese Eigenschaft führt neben der Änderung des Pulsprofils auch zu einer Modulation der Trägerfrequenz.

Durch geschickte Kombination von optischen Komponenten und Materialien mit unterschiedlichen dispersiven Eigenschaften kann ein Laserpuls bis an sein Fourier-Limit komprimiert werden [Mor02]. Die Propagation durch Glas oder Luft verursacht immer positive Dispersion, die im Allgemeinen wieder durch negative Anteile kompensiert werden muss. Zur Erzeugung negativer Dispersion verwendet man neben Prismen- oder Gitterkompressoren heutzutage auch dispersive Spiegel (DCM, dispersive chirped mirror) sowie Flüssigkristallzeilen, so genannte „pulse-shaper“. Der Umgang mit Laserpulsen wird jedoch immer schwieriger, desto kürzer der Puls und dementsprechend breiter das Spektrum wird. Beispielsweise beträgt die Länge eines 25 fs Pulses (800 nm) nach der Propagation durch 1 mm Glas (BK7) noch 25,5 fs, während ein 6 fs Puls beim Durchlaufen desselben Mediums auf 21,5 fs gestreckt wird. Ursache dafür ist der große Gangunterschied, den die einzelnen spektralen Komponenten durch die Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex erfahren und der bei breiten Pulsspektren viel stärkere Auswirkungen hat.

Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex

Durch die zeitliche Bündelung der Lichtenergie und der daraus resultierenden hohen Pulsspitzenintensität wird der Brechungsindex zusätzlich intensitätsabhängig. Dies führt je nach Propagationsmedium zu den unterschiedlichsten nichtlinearen Effekten, wie beispielsweise stimulierter Ramanstreuung, Vierwellenmischung, Kreuzphasenmodulation, „self steepening“, Selbstphasenmodulation oder Frequenzverdopplung [Agr89]. Viele dieser nichtlinearen Effekte werden heutzutage in den unterschiedlichsten Lasertechnologien (Ramanlaser, optisch-parametrische Verstärker (OPA)) eingesetzt [Agr89]. Unter anderem verwendet man die Selbstphasenmodulation zur spektralen Verbreiterung bei der Erzeugung intensiver, kurzer Laserpulse. Die in die-

ser Arbeit präsentierten Experimente nutzen ebenfalls die Selbstphasenmodulation zur Erzeugung der 7 fs Pulse, so dass im Folgenden dieser Effekt genauer dargestellt wird.

2.1.1 Selbstphasenmodulation

Die Selbstphasenmodulation wird durch die Nichtlinearität des Brechungsindex

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t) \quad (2.5)$$

bei hohen Intensitäten hervorgerufen. Dabei bezeichnet man n_2 als nichtlinearen Brechungsindex. Das elektrische Feld eines Pulses mit der zentralen Frequenz ω_0 und der Einhüllenden $A(z, t)$, der mit der Wellenzahl $k_0(\omega_0)$ in Ausbreitungsrichtung z propagiert, kann geschrieben werden als

$$F(z, t) = A(z, t) e^{i(\omega_0 t - k_0(\omega_0) z)} . \quad (2.6)$$

Aus Gleichung (2.5) und (2.3) ergibt sich

$$F(z, t) = A(z, t) e^{i(\omega_0 t - k_0(\omega_0) z - \frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) z)} \quad (2.7)$$

mit der nichtlinearen Phase

$$\phi(t, z) = \frac{\omega_0}{c} n_2 I(t) z . \quad (2.8)$$

Gemäß dem Pulsprofil moduliert die Intensitätsänderung $I(t)$ den nichtlinearen Phasenverlauf, wodurch sich neue spektrale Anteile ergeben.

$$\Delta\omega = -\frac{d\phi}{dt} \propto \frac{\omega_0}{c} n_2 \frac{I_0}{\tau_0} z \quad (2.9)$$

Dabei entspricht I_0 der Spitzenintensität, τ_0 der Pulslänge, n_2 dem nichtlinearen Brechungsindex und z der Wechselwirkungslänge.

Abbildung 2.1 veranschaulicht die Auswirkungen der Selbstphasenmodulation auf einen Gaußschen Laserpuls während der Propagation durch ein optisches Medium. Die Pulsform und somit auch die Pulslänge wird durch diesen Prozess nicht verändert¹. In der ansteigenden Flanke des Pulses wird die Frequenz (ω_0) der Trägerwelle erniedrigt, während sie in der abfallenden Flanke erhöht wird. Es entstehen neue spektrale Anteile, die zu einem kürzeren Puls komprimiert werden können.

Den Effekt der Selbstphasenmodulation kann man sich auch folgendermaßen veranschaulichen. In gleichem Maße, wie die Intensität in einem Puls ansteigt und abfällt,

¹Die Dispersion des optischen Mediums wird an dieser Stelle vernachlässigt.

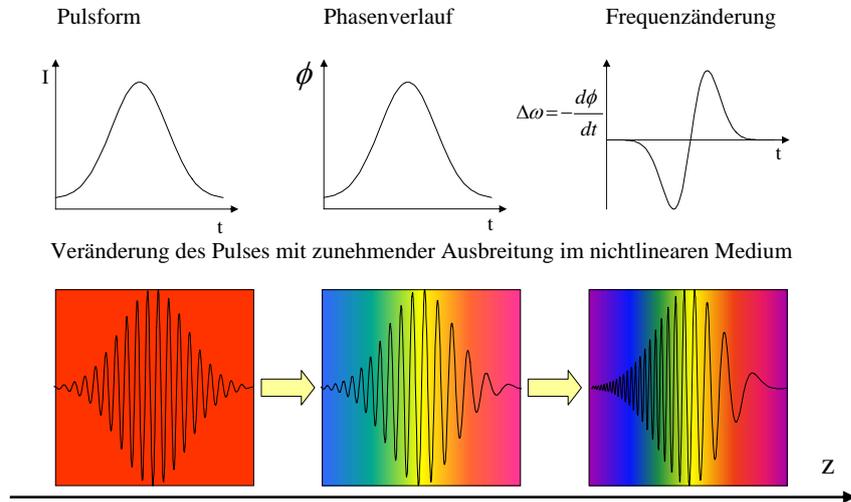


Abbildung 2.1: *Oben: Nichtlinearer Phasenverlauf als Antwort auf einen Gaußschen Laserpuls und die daraus resultierende Frequenzänderung. Unten: Veranschaulichung der Selbstphasenmodulation eines Laserpulses während der Propagation durch ein nichtlineares Medium entlang der Ausbreitungsrichtung z .*

ändert sich der Brechungsindex (Gl.:(2.5)) und somit auch die Phasengeschwindigkeit der Trägerwelle. Der Modulation des Brechungsindex durch die Intensitätsänderung folgt eine Modulation der Trägerwelle durch die Phasengeschwindigkeitsänderung. In der ansteigenden Flanke wird die Trägerwelle „auseinander gezogen“ und in der Abfallenden „gestaucht“. Wie in Abbildung 2.1 veranschaulicht, führt dies zu einer Rotverschiebung am Anfang und einer Blauverschiebung am Ende des Pulses.

2.2 Das Lasersystem

Der gesamte Laseraufbau setzt sich aus mehreren Einheiten zusammen. Die Grundlage bildet ein „Multipath“-Verstärkersystem, welches intensive, kurze Laserpulse mit Spitzenintensitäten von bis zu 10^{16} W/cm² zu Verfügung stellt. Durch eine spektrale Verbreiterung dieser 25 fs Pulse in einer Hohlleiter und anschließender Komprimierung kann eine Reduzierung der Pulslänge auf etwa 7 fs erreicht werden. Für die Durchführung der Pump-Probe-Experimente erzeugt man mit Hilfe eines Mach-Zehnder-Interferometers zwei identische Pulskopien, die mit einer hohen Genauigkeit zeitlich gegeneinander verzögert werden können.

2.2.1 Das Verstärkersystem

Das verwendete Lasersystem ist ein auf der so genannten „Chirped Pulse Amplification“-Methode beruhendes Verstärkersystem [SM85]. Es liefert bei einer Repetitionsrate von 3 kHz 25 fs Pulse (FWHM) mit einer Energie von bis zu 800 μJ , bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm. Allgemein lässt sich das System in drei Bereiche einteilen: den Oszillator, die Verstärkereinheit und den Pulskompressor (Abb.: 2.2).

Oszillator

Die Laserpulse werden durch einen breitbandigen ($\Delta\lambda \approx 120\text{ nm}$) Titansaphirlasersoszillator erzeugt [SLS⁺95], bei dem die auftretende Luft- und Materialdispersion ausschließlich durch dispersive Spiegel kontrolliert wird. Die mit einer Repetitionsrate von 75 MHz emittierten Pulse haben bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm eine Energie von 4 nJ und eine Pulslänge von 12 fs. Zur Vorbereitung der weiteren Verstärkung muss die Spitzenintensität im Puls gesenkt werden, da ansonsten die Zerstörschwelle des Verstärkerkristalls überschritten wird. Dies erfolgt während der Propagation durch 10 mm Glas (Material SF57). Der Puls wird dabei aufgrund der Materialdispersion auf eine Länge von 6 – 7 ps gestreckt. Bei der anschließenden Verstärkung erreicht man somit im Vergleich zum ungechirpten Puls die Zerstörschwelle des Verstärkermediums erst bei einer um den Faktor 100-1000 mal höheren Pulsenergie.

Verstärkereinheit

In dem Verstärkersystem passiert der aus dem Oszillator kommende Laserstrahl neun mal einen als Verstärkermedium dienenden Titansaphirkristall, der durch einen Nd:YAG Laser gepumpt wird. Mit Hilfe einer Pockelszelle erfolgt nach dem vierten Durchgang die Reduktion der Repetitionsrate von 75 MHz auf 3 kHz. Bei dieser „Chirped Pulse Amplification“-Methode werden Pulsenergien von bis zu 800 μJ erreicht, wobei jedoch das Pulsspektrum auf eine Breite von ungefähr 70 nm abnimmt.

Pulskompressor

Die durch den SF57 Glasblock und durch alle anderen optischen Elemente verursachte Dispersion wird mit einem Prismenkompressor kompensiert. Um die im gesamten Lasersystem auftretende Dispersion dritter Ordnung nahezu vollständig auszugleichen, verwendet man zusätzlich noch so genannte TOD-Spiegel (Third Order Dispersion, eingebaut in der Oszillatorregion). Die Wellenlängenakzeptanz des Kompressors beschränkt die Breite des Pulsspektrums auf etwa 40 nm FWHM, woraus sich bei 800 nm Zentralwellenlänge Fourier-limitierte Pulslängen von 25 fs ergeben.

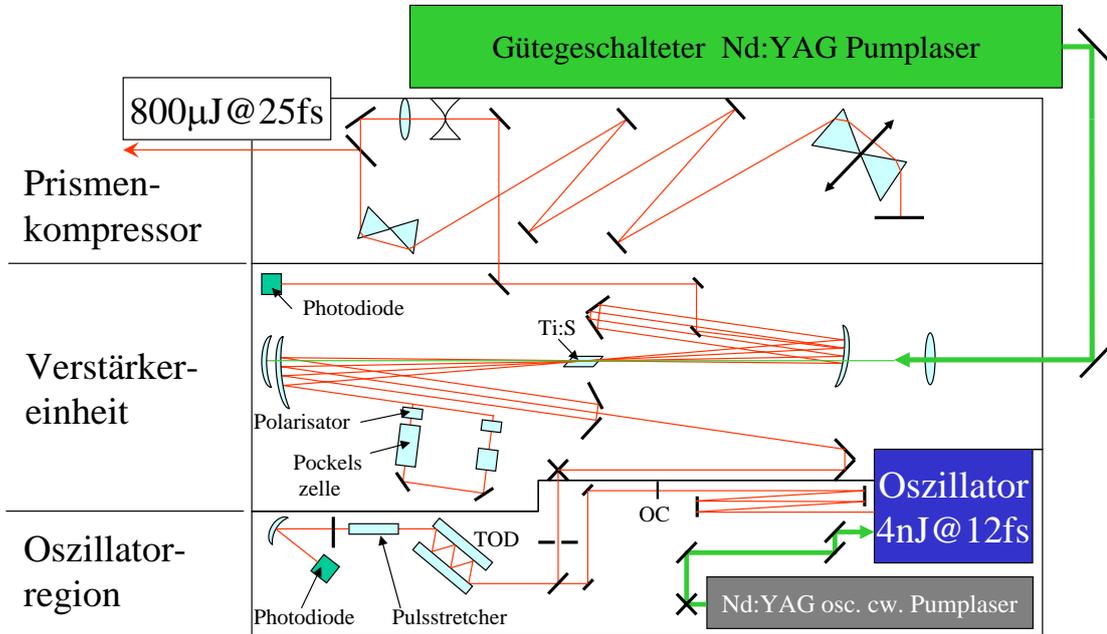


Abbildung 2.2: Die Abbildung zeigt den Gesamtaufbau des Verstärkersystems mit allen wichtigen optischen Elementen.

2.2.2 Erzeugung intensiver, kurzer Laserpulse

Da die Länge eines Laserpulses durch seine spektrale Breite limitiert wird, muss der 25 fs Puls des Verstärkersystems für eine weitere Verkürzung spektral verbreitert werden. Für diese spektrale Verbreiterung nutzt man den nichtlinearen Effekt der Selbstphasenmodulation, deren Effizienz nach Gleichung 2.9 abhängig ist von der Intensität I_0 , dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 und der Wechselwirkungslänge z . Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, fokussiert man den Laserstrahl in eine mit Neon oder Argon gefüllte Hohlkammer, in deren Grundmode sich das Licht weiter ausbreitet. Die Wechselwirkung zwischen Laserlicht und nichtlinearem Medium erstreckt sich dabei über den gesamten Propagationsweg in der Kapillare, wodurch die spektrale Verbreiterung durch die Selbstphasenmodulation effizienter wird. Als nichtlineares Medium werden Edelgase mit einem im Vergleich zu Festkörpern kleinen n_2 verwendet, da die Intensität der Laserpulse die Zerstörschwelle von Festkörpern überschreitet.

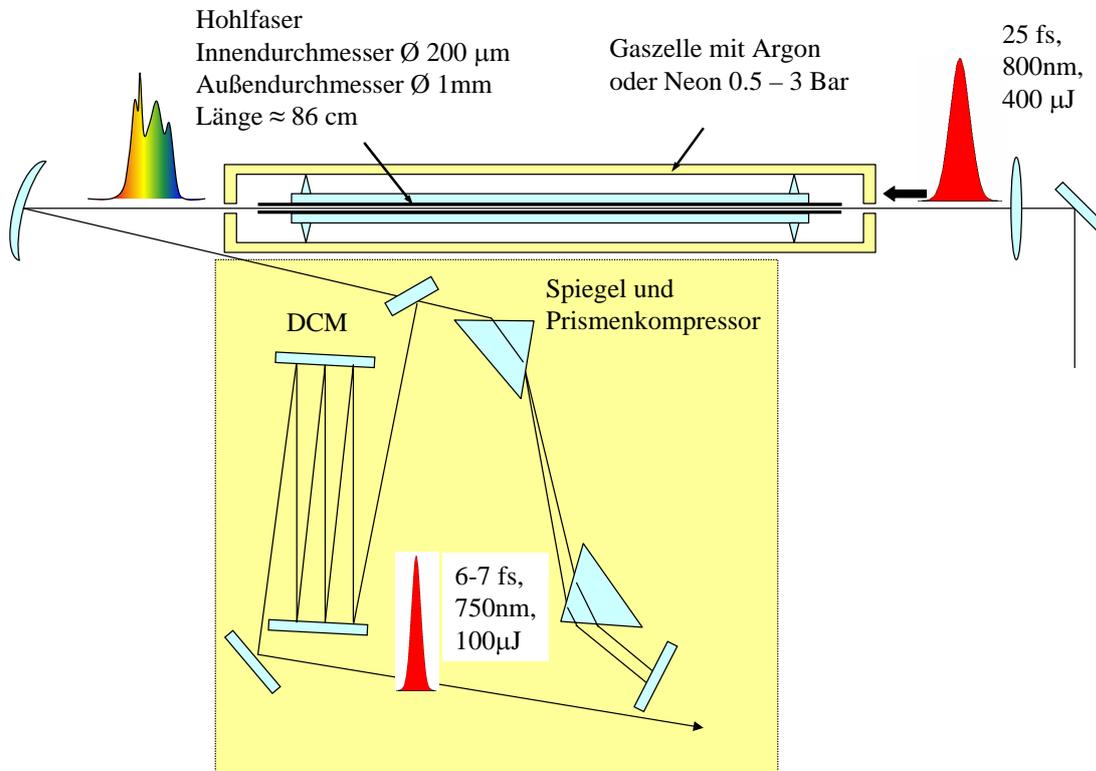


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der Hohlfaser und der Kompressionseinheit zur Erzeugung intensiver $6 - 7 \text{fs}$ Pulse. Der Laserstrahl wird mit einer Linse ($f = 1,5 \text{m}$) in die Faser fokussiert (Fokussdurchmesser $\approx 100 - 105 \mu\text{m}$) und durch Selbstphasenmodulation spektral verbreitert. Mit Hilfe des Prismenkompressors und der dispersiven Spiegel (DCM, Dispersive Chirped Mirrors) wird die auf dem Weg zum Experiment entstehende Dispersion kompensiert [Zro05].

Abbildung 2.4 zeigt die gemessene spektrale Verbreiterung nach der Hohlfaser für Argon und Neon als nichtlineares Medium. Die roten Kurven entsprechen dem Spektrum des 25fs Pulses vor der Faser und die schwarzen dem durch Selbstphasenmodulation verbreiterten Spektrum nach der Faser. Nach Kompression der einzelnen spektralen Anteile lassen sich Pulslängen von $6 - 7 \text{fs}$ erreichen. Dabei muß die Dispersion, der die Laserpulse auf dem Weg zum Experiment unterliegen (6m Luft, sowie 3mm Vakuumfenster), vorkompensiert werden. Hierzu wird eine Kombination aus Prismenkompressor und dispersiven Spiegeln verwendet. Die Bestimmung der Pulslänge und qualitativ auch der spektralen Phase erfolgt durch Messung der interferometrischen Autokorrelation (IAC) des Pulses. Dabei werden zwei Pulskopien kollinear überlagert und zeitlich zueinander verschoben, so dass sie interferieren. Für jeden Zeitschritt τ wird die Intensität des in einem nichtlinearen Medium fre-

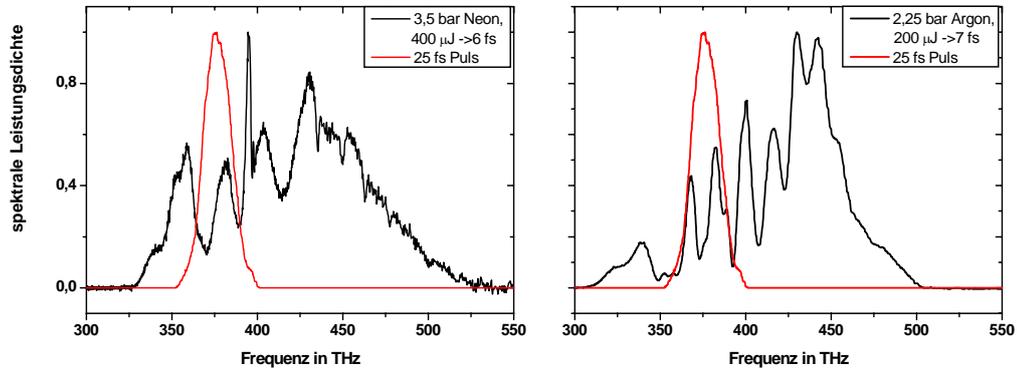


Abbildung 2.4: *Pulsspektren vor (rot) und nach (schwarz) der Propagation durch die Hohlfaser für Argon und Neon als nichtlineares Medium [Zro05].*

quenzverdoppelten Lichtes detektiert und man erhält

$$IAC(\tau) = \int [(F(t) + F(t + \tau))^2]^2 dt . \quad (2.10)$$

Obwohl man aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Form des Laserpulses ziehen kann, lassen sich dennoch qualitative Aussagen über Pulslänge und spektrale Phase extrahieren [Kel96]. Bei bekannter Pulsform, also Verlauf der Einhüllenden, unterscheidet sich die Breite der Autokorrelation nur durch einen Faktor von der Länge des Laserpulses. Desweiteren geben bestimmte Modulationen in der Autokorrelationsmessung Hinweise auf die unterschiedlichen dispersiven Anteile. Es sei noch einmal verdeutlicht, dass diese Messung keine eindeutige Pulsdiagnose beinhaltet, jedoch bei guter Übereinstimmung mit beispielsweise einer theoretisch bestimmten Autokorrelationsfunktion für eine gute Charakterisierung von Pulslänge und Pulsform ausreichend ist [Zro05].

2.2.3 Mach-Zehnder Interferometer

Zur Durchführung der Pump-Probe-Experimente und zur Charakterisierung der Laserpulse wurde ein Mach-Zehnder Interferometer neu aufgebaut und in Betrieb genommen. An dieser Stelle sollen das Prinzip und die speziellen Anforderungen an das System dargestellt werden. Eine ausführlichere Beschreibung zur Realisierung und zum Test des Aufbaus folgt in Kapitel 2.5.

Wie Abbildung 2.5 schematisch zeigt, wird im Interferometer mit Hilfe eines ersten Strahlteilers der einkommende Laserpuls in zwei identische Kopien aufgeteilt, die nach der Reflektion auf Umlenkspiegeln (SP) in den beiden Interferometerarmen mit einem zweiten Strahlteiler wieder vereinigt werden. Ein in einem Interferometerarm eingebrachter Piezo-Verschiebetisch ermöglicht es, die Umlenkspiegel parallel

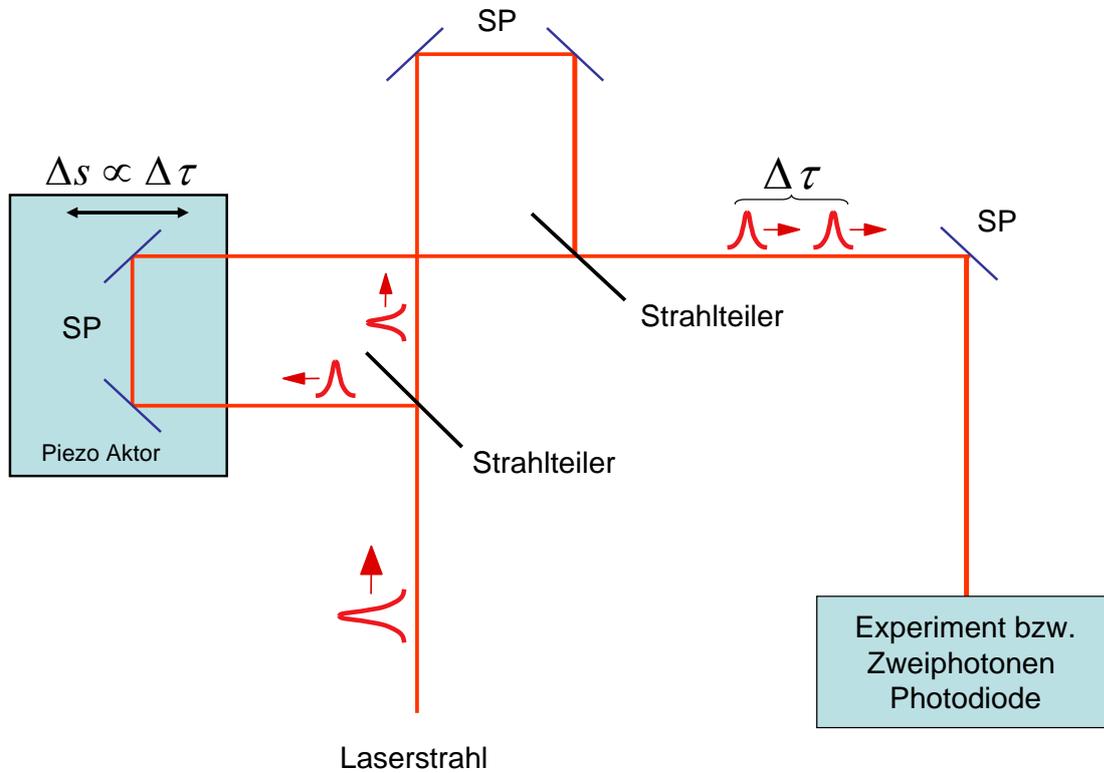


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Interferometers. Die Spiegel sind mit SP bezeichnet.

zum Laserstrahl zu verschieben. Die beiden Laserpulse erfahren durch diese optische Wegänderung Δs einen variablen zeitlichen Versatz $\Delta \tau$ gemäß $\Delta s \propto 2\Delta \tau$ und bilden, ausgekoppelt aus dem Interferometer, die Grundlage der Pump-Probe-Technik.

Die Durchführung solcher Messungen stellt verschiedene Anforderungen an den interferometrischen Aufbau. Neben einer Pulsdiagnostik auf dem Lasertisch soll die Autokorrelationsfunktion (Gl.: 2.10) auch direkt am Ort des Experiments, also im Reaktionsmikroskop, bestimmt werden. Dies ermöglicht es zum einen mehr Informationen über die Pulsform zu erhalten und zum anderen den zeitlichen Verlauf der Moleküldynamik im Bereich überlappender Pulse genauer untersuchen zu können. Hierzu benötigt man einen Verschiebetisch mit sehr kleiner Schrittweite und hoher Genauigkeit, die nicht nur eingestellt, sondern auch reproduzierbar gemessen werden kann. Bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm ist die Periodendauer eines Laserpulses 2,7 fs. Für die geplanten interferometrischen Untersuchungen sind somit Zeitschritte im Bereich von 200 – 300 as und demzufolge Schrittweiten kleiner 50 nm notwendig. Gleichzeitig muß die genaue Position des Aktors bei jedem Laserpuls abgefragt und an das Datenaufnahmesystem übermittelt werden. Für die

Visualisierung der Moleküldynamik benötigt man eine sehr hohe Statistik und folglich eine lange Meßzeit. Das System muß demnach so aufgebaut werden, dass eine interferometrische Langzeitstabilität über einen Zeitraum von mehreren Tagen gewährleistet ist.

Desweiteren soll die Moleküldynamik auch mit 6 – 7 fs Pulsen untersucht werden. Die verwendeten Strahlteiler müssen folglich für die gesamte spektrale Bandbreite des Pulses (Abb.: 2.4) ausgelegt sein und dürfen nur eine geringe Dispersion verursachen.

2.3 Das Reaktionsmikroskop

Reaktionsmikroskope ermöglichen es, kinematisch vollständige Experimente durchzuführen, d.h. die drei räumlichen Impulskomponenten aller beteiligten Teilchen im Endzustand zu bestimmen. In den letzten Jahren wurde diese Technik bereits erfolgreich in zahlreichen Experimenten zur Untersuchung von Elektronenstoßionisation, Einfang und Ionisation im Ion-Atom-Stoß, Einphotonenionisation und der Multiphotonen- bzw. Feldionisation in intensiven Laserfeldern eingesetzt [UMD⁺03], [DMJ⁺00], [JRF⁺04].

Das Reaktionsmikroskop besteht aus einer Kombination eines COLTRIM-Spektrometers (**C**old **T**arget **R**ecoil **I**on **M**omentum **S**pectrometer), mit dem der Impuls des ionisierten Targets ermittelt wird, und eines Elektronenspektrometers, das die Impulsbestimmung eines oder mehrerer niederenergetischer Elektronen über nahezu den vollen Raumwinkel erlaubt.

2.3.1 Spezielle Eigenschaften bei Experimenten mit intensiven, kurzen Laserpulsen

Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Funktionsweise des Reaktionsmikroskops. Mit Hilfe eines Überschallgasjet wird ein kalter, kollimierter Molekülstrahl erzeugt und in einer unter Ultrahochvakuum stehenden Reaktionskammer mit einem auf 7 μm fokussierten Laserstrahl gekreuzt. Die während des Wechselwirkungsprozesses emittierten Rückstoßionen und Elektronen werden durch ein schwaches elektrisches ($F \approx 1 - 9 \text{ V/cm}$) und magnetisches Feld ($B \approx 10 \text{ Gauss}$) auf zwei einander gegenüber liegende, ortsauflösende Detektoren (MCP, **M**ulti **C**hannel **P**late, mit anschließender Delay-Line-Anode [Roe]) geführt. Diese sind senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls montiert. Der Abstand vom Reaktionsvolumen beträgt 30 cm für den Ionen- und 20 cm für den Elektronendetektor. Aus der Flugzeit, deren Messung durch den Laserpuls gestartet und durch das Auftreffen des Fragments auf dem MCP-Detektor gestoppt wird, ist die so genannte longitudinale Impulskomponente

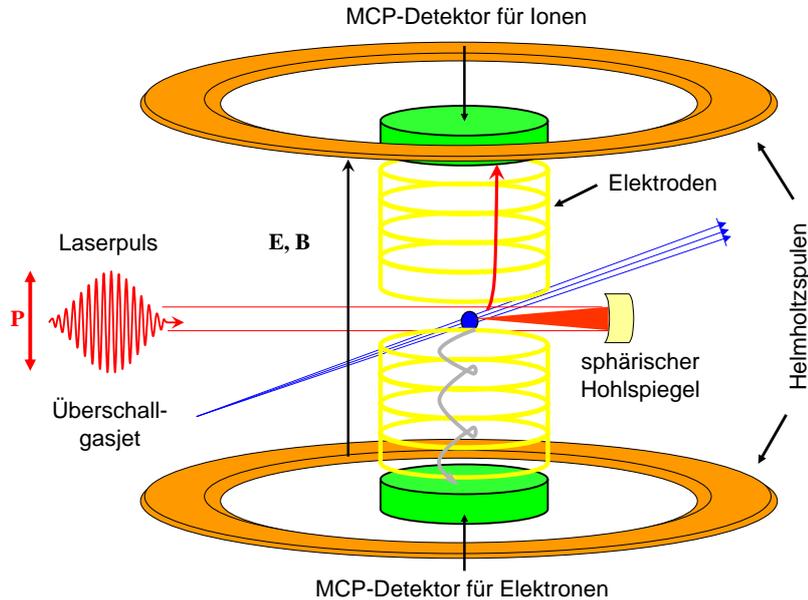


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Reaktionsmikroskops. Ein kalter Gasjet wird mit dem Laserstrahl gekreuzt und die entstehenden Fragmente mittels eines elektrischen und magnetischen Feldes auf zwei ortsauflösende Detektoren gelenkt. Zur Erzeugung des homogenen, elektrischen Absaugfeldes verwendet man über Widerstände miteinander verbundene Ringelektroden. Mittels zweier Helmholtzspulen werden die schnellen Elektronen über Zyklotronbahnen auf den Elektronendetektor fokussiert. Die Polarisation des Laserlichtes steht senkrecht zu den Detektoroberflächen und parallel zu den Absaugfeldern und definiert die longitudinale Flugachse.

errechenbar. Flugzeit- und Ortsinformation zusammen ermöglichen es, die transversalen Impulskomponenten p_x und p_y , parallel zur Detektorebene, zu ermitteln. Unter Verwendung der Bewegungsgleichungen für geladene Teilchen in elektrischen und magnetischen Feldern lassen sich somit aus der Orts- und der Flugzeitmessung die dreidimensionalen Anfangsimpulsvektoren aller detektierten Teilchen bestimmen.

Die bei der Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen in intensiven Laserfeldern auftretenden Ionenimpulse sind in der Größenordnung weniger atomarer Einheiten. Genau für diese Ansprüche ist die COLTRIM-Technik optimal geeignet, die ursprünglich entwickelt wurde, um kleine Impulsüberträge im Ion-Atom-Stoß zu untersuchen. Die hohe Raumwinkelakzeptanz des Elektronenspektrometers und die sehr kurze Totzeit der Detektoren (≈ 12 ns) erlauben den koinzidenten Nachweis von mehreren in einem Laserpuls erzeugten Fragmenten, welches dann Einblick in die Dynamik korrelierter Ionisations- und Fragmentationsprozesse ermöglicht.

Die räumliche Festlegung des Reaktionsortes im Target ist bei gepulsten Laserstrahlen wesentlich besser als bei Experimenten mit Elektronenstrahlen oder Ionenstrahlen aus einem Beschleuniger oder im Speicherring [JRF⁺04].

So lassen sich Fokusedurchmesser von $d \leq 7 \mu\text{m}$ bei einer Fokusbänge von etwa $l \leq 100 \mu\text{m}$ erreichen. Aufgrund dieses sehr kleinen Reaktionsvolumens benötigt man keine Zeit- und Ortsfokussierung, wie sie in Stoßexperimenten zur Kompensation eines ausgedehnten Wechselwirkungsbereiches eingesetzt wird. Bei einer Zeitfokussierung teilt man die Flugstrecke $x = a + d$ in eine Beschleunigungs- (a) und eine Driftstrecke (d) gemäß der Zeitfokussierungsbedingung $d = 2a$ auf. Da dies bei Experimenten mit gepulstem Laserlicht nicht notwendig ist, kann die Absaugspannung über die komplette Flugstrecke angelegt werden, so dass auch noch Fragmente höherer Energie auf den Detektor abgebildet werden. Die Energieakzeptanz für die Ionen verdreifacht sich ohne Verluste in der Impulsaufösung, die hauptsächlich durch die Positionsaufösung des Detektors, die Zeitaufösung der Elektronik und durch die Temperaturverteilung des Gastargets limitiert wird.

Voraussetzung für die hochauflösende Impulsspektroskopie ist ein kaltes Target, da die erreichbare Auflösung durch die thermische Impulsbreite der Targetatome stark beeinträchtigt wird. Die Impulse der Targetfragmente liegen bei der zu untersuchenden Moleküldynamik im Bereich von wenigen atomaren Einheiten ($1 \text{ a.u.} = 1,995 \cdot 10^{-24} \text{ kg m/s}$). Soll ein Wasserstoffmolekülion mit einer Impulsaufösung von $0,1 \text{ a.u.}$ nachgewiesen werden, so ist eine Auflösung seiner kinetischen Energie von $0,04 \text{ meV}$ erforderlich, was einer Targettemperatur von etwa 460 mK entspricht. Desweiteren darf das Ultrahochvakuum nicht durch das Targetgas beeinträchtigt werden, um Untergrund bei der Messung zu vermeiden. Für die koinzidente Messung korrelierter Ionisations- und Fragmentationsereignisse müssen die detektierten Ionen und Elektronen von ein und demselben Molekül stammen. Da der Laserpuls nahezu alle Teilchen im Fokus ionisiert, muss gewährleistet sein, dass sich durchschnittlich weniger als ein Molekül im Fokusbolumen befindet.

Diese Bedingungen werden mit einem Überschall-Gasjet realisiert [Fis03]. Durch Überschallexpansion an einer $30 \mu\text{m}$ Düse erzeugt man einen gerichteten kalten Targetstrahl ($T \approx 1 \text{ K}$), der mit Hilfe zweier so genannter Skimmer (Durchmesser $d_1 = 200 \mu\text{m}$ und $d_2 = 400 \mu\text{m}$) kollimiert wird. Diese sind in einem Abstand von $2,1 \text{ m}$ voneinander angebracht und blenden Moleküle mit großer transversaler Geschwindigkeit aus. Dadurch sinkt zum einen die transversale Temperaturverteilung und zum anderen wird die Targetdichte auf weniger als $10^8 \text{ Teilchen/cm}^3$ reduziert. Zusätzlich ermöglicht ein x-y-Schlitzpaar vor dem Eintritt in die Hauptkammer eine weitere Beschneidung des Molekülstrahls. Somit kann gewährleistet werden, dass sich durchschnittlich weniger als ein Teilchen im Fokusbolumen befindet. Differenzielle Pumpstufen im Jetbereich verhindern ein Ansteigen des Drucks in der Hauptkammer

und ermöglichen so einen Basisdruck von $2 \cdot 10^{-11}$ mbar. Hinter der Reaktionskammer wird der Gasstrahl in zwei weiteren differentiellen Pumpstufen vernichtet.

2.3.2 Berechnung der Impulse und Energien

Bei der Wechselwirkung mit intensiven Laserpulsen lässt sich aufgrund der Impulserhaltung eine Beziehung zwischen dem Impuls des Ions und der Summe der Impulse der Photoelektronen herleiten. Vor dem Ionisationsprozess ist der Impuls des Atoms oder Moleküls im mit der Jetgeschwindigkeit mitbewegten Koordinatensystem

$$\mathbf{p}_A = 0. \quad (2.11)$$

Nach der Ionisation von N Elektronen und der anschließenden Beschleunigung des Ions und der Elektronen im elektrischen Feld der Lichtwelle ist die Summe der Impulse des Rückstoßions \mathbf{p}_r und der N Photoelektronen $\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$ gleich dem entgegengesetzten Impuls $-\Delta\mathbf{p}_\gamma$, der durch die absorbierten Photonen auf das System übertragen wurde

$$\mathbf{p}_r + \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i = -\Delta\mathbf{p}_\gamma. \quad (2.12)$$

Dieser Photonenimpuls ist im Vergleich zu den gemessenen Ionen- und Elektronenimpulsen vernachlässigbar klein. Gleichung 2.12 vereinfacht sich somit zu

$$\mathbf{p}_r = -\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i. \quad (2.13)$$

Daraus folgt, dass der Impuls des Ions dem Summenimpuls der freigesetzten Elektronen entspricht. Für die Einfachionisation bedeutet dies, dass die Impulsverteilung der Ionen gleich der Impulsverteilung der Elektronen ist.

2.3.3 Bestimmung der Longitudinalimpulse

Zur Berechnung der longitudinalen Impulskomponente $p_{||}$ reicht sowohl für die Elektronen als auch für die Rückstoßionen die Kenntnis der Flugzeit aus. Die Kraft, die durch das Magnetfeld auf die Teilchen wirkt, ist in die zum Feld senkrechte Richtung, also senkrecht zur Extraktion, orientiert und beeinflusst die Bewegung in longitudinaler Richtung nicht.

Nach einem Ionisationsprozess ist die Startenergie des Teilchens in Extraktionsrichtung $E_{||} = p_{||}^2/2m$ (m : Elektronen- bzw. Rückstoßionenmasse). Das Teilchen gewinnt beim Durchlaufen der homogenen Beschleunigungsstrecke a die kinetische Energie $q \cdot U$ (q : Ladung des Teilchens, U : Extraktionsspannung). Die Elektronen durchfliegen nach der Beschleunigung noch eine feldfreie Driftstrecke d . Wie sich leicht zeigen

2.3. Das Reaktionsmikroskop

lässt [Fis03], beträgt dann die Gesamtflugzeit des Elektrons bzw. des Ions (hier ist $d = 0$)

$$t_{\pm}(E_{||}) = f \cdot \sqrt{m} \left[\frac{2a}{\sqrt{E_{||} + qU} \pm \sqrt{E_{||}}} + \frac{d}{\sqrt{E_{||} + qU}} \right]$$

mit $f = 719,9 \frac{\text{ns}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{eV}}{\text{amu}}} = 16,861 \frac{\text{ns}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{eV}}{\text{a.u.}}}$ (2.14)

Dabei ist das positive Vorzeichen zu verwenden, wenn das Teilchen in Richtung des Detektors emittiert wird, und entsprechend das negative bei entgegengesetzter Emissionsrichtung. Der Betrag des Faktors f hängt von den gewählten Einheiten ab. Die Werte in Gleichung 2.14 gelten dann, wenn t in ns, a und d in cm, $E_{||}$ und qU in eV sowie die Masse m in amu ($1 \text{ amu} = \frac{1}{12} C_6^{12}$) bzw. in a.u. (für Elektronen, $1 \text{ a.u.} = m_e$) angegeben werden.

Zur Bestimmung der longitudinalen Impulskomponenten muß die Umkehrfunktion von Gleichung 2.14 bestimmt werden, was jedoch analytisch nicht möglich ist.

Je nachdem, wie groß das Verhältnis $E_{||}/qU$ ist, beschreitet man zwei unterschiedliche Wege.

Für Ionen wie H_2^+ oder D_2^+ ist die durch die Ionisation übertragene kinetische Energie klein ($\approx \text{meV}$) gegenüber der Energie, die sie im Extraktionsfeld erhalten (je nach Absaugspannung sind dies mehrere eV) und man kann eine Taylorentwicklung durchführen. Demzufolge kann die Flugzeitdifferenz Δt_r zwischen einem Rückstoßion der Energie $E_{r||} = 0 \text{ eV}$ und einem Ion der Energie $E_{r||} \neq 0 \text{ eV}$ durch

$$\Delta t_r = t(E_{r||}) - t(E_{r||} = 0) \approx \left[\frac{d}{dE_{r||}} t(E_{r||}) \cdot \frac{d}{dp_{r||}} E_{r||} \right]_{p_{r||}=0} \cdot p_{r||} \quad (2.15)$$

angenähert werden. Mit Gleichung 2.14 ergibt sich somit für den Longitudinalimpuls der Rückstoßionen (in atomaren Einheiten)

$$p_{r||} = 8,04 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{qU}{a} \Delta t_r. \quad (2.16)$$

Der Vorfaktor ergibt sich bei der Angabe von qU in eV, a in cm und Δt_r in ns. Um mit dieser Gleichung den Longitudinalimpuls $p_{r||}$ zu berechnen, muss die Flugzeit $t(E_{r||} = 0)$ bestimmt werden. Diese liegt in der Regel im Maximum der entsprechenden Flugzeitverteilung.

Ist das Verhältnis $E_{||}/qU$ nahe 1, also die kinetische Energie aus dem Ionisationsprozess vergleichbar mit der Energie, die dem Teilchen im Extraktionsfeld zugeführt wird, kann Gleichung 2.15 nicht verwendet werden. Dies ist bei den Elektronen sowie den Coulomb explodierten Protonen der Fall. Die Bestimmung der Umkehrfunktion von Gleichung 2.14 erfolgt dann numerisch mit Hilfe des Newton-Verfahrens.

2.3.4 Bestimmung der Transversalimpulse

Für die Berechnung der transversalen Impulskomponente p_{\perp} benötigt man zusätzlich zur Flugzeitinformation noch den Auftreffort des Teilchens auf dem Detektor. Dabei muss bei der Ermittlung der transversalen Elektronenimpulse deren Zyklotronbewegung im Magnetfeld berücksichtigt werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Ionenspektren gemessen wurden, wird an dieser Stelle auf die detaillierte Beschreibung in [Fis03] verwiesen. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Ionenflugbahn kann aufgrund ihrer viel größeren Masse hingegen vernachlässigt werden, so dass sich eine einfache geometrische Beziehung zwischen dem Auftreffort $R_0 = R(p_{\perp} = 0)$ der Ionen ohne Transversalimpuls und dem Ort $R = R(p_{\perp} \neq 0)$ der Ionen mit transversaler Impulskomponente ergibt. Definiert man R_0 als Nullpunkt eines Koordinatensystems in der Ortsverteilung der Ionen, so berechnet sich der Transversalimpuls in atomaren Einheiten zu

$$p_{R\perp} = 833,3 \cdot \frac{R \cdot m_r}{t_r} . \quad (2.17)$$

Dabei ist R der Radius in mm, m_r die Ionenmasse in amu und t_r die gemessene Flugzeit des Rückstoßions in ns. Durch die Ausbreitungsrichtung des Gasstrahls kann die x-Achse des Koordinatensystems, und entsprechend senkrecht dazu die y-Achse, definiert werden. Mittels entsprechender Projektionen ergeben sich daraus p_x und p_y als transversale Impulskomponenten.

2.3.5 Auflösung und Impulsakzeptanz

Die Impulsakzeptanz des Spektrometers gibt an, aus welchem Raumwinkel die Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Impuls bzw. ihrer kinetischen Energie noch auf die Detektoren abgebildet werden können. Dieses wird begrenzt durch die Größe der eingesetzten Detektoren sowie die zur Abbildung verwendeten elektrischen und magnetischen Felder. Um eine hohe Auflösung und eine große Impulsakzeptanz zu gewährleisten ist das Reaktionsmikroskop mit großen MCP-Detektoren ausgestattet. Diese haben einen Durchmesser von 127 mm für den Ionen- und 86 mm für die Elektronennachweis. Mit der dahinter liegenden „delay-line“-Anode [Roe] können die Auftrefforte in zwei Dimensionen auf $100 \mu\text{m}$ genau bestimmt werden.

Die Abbildung von Fragmenten mit Longitudinalimpulsen in Richtung des Detektors ist uneingeschränkt möglich. Bei einer Extraktionsspannung von $9,6 \text{ V/cm}$ können hingegen beispielsweise Protonen, die in entgegengesetzter Richtung fliegen, noch bis zu einem Impuls von über 170 a.u. und Elektronen bis zu einem Impuls von 4,5 a.u. gemessen werden. Dabei beträgt die longitudinale Impulsauflösung $\Delta p_{\parallel} = 0,01 \text{ a.u.}$.

In transversaler Richtung wird die Impulsakzeptanz für die Elektronen durch das

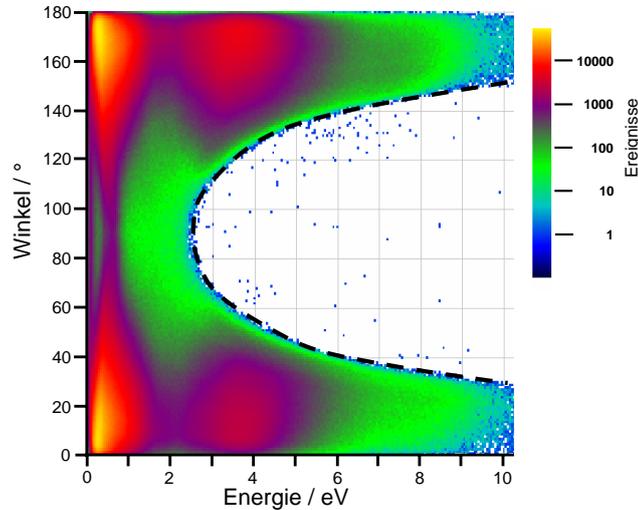


Abbildung 2.7: Energie- bzw. Impulsakzeptanz des Reaktionsmikroskops, gemessen bei der Fragmentation von D_2 . Die Laserpolarisation ist parallel zur longitudinalen Impulskomponente. Auf der Ordinate ist der Winkel zwischen dem Impulsvektor der Deuteronen und der Polarisation des Lasers aufgetragen, wobei über den Azimuthalwinkel integriert wurde. Abhängig von der kinetischen Energie der Fragmente, geht die Raumwinkelakzeptanz (angedeutet durch die U-förmige, gestrichelte Linie) zurück.

Magnetfeld bestimmt. Bei einer Feldstärke von 10 Gauss können Transversalimpulse bis zu $p_{\perp} = 2,4$ a.u. mit einer Genauigkeit von $\Delta p_{\perp} = 0,005$ a.u. aufgelöst werden. Dies entspricht kinetischen Energiewerten von $(78 \pm 0,33)$ eV.

Die Akzeptanz der transversalen Ionenimpulse (bei $p_{\parallel} = 0$ a.u.) ist hingegen durch das Extraktionsfeld vorgegeben. Bei $9,6$ V/cm werden nur noch Ionen mit $p_{\perp} \leq 18,5$ a.u. auf dem Detektor abgebildet. Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, entspricht dies einer maximalen kinetischen Energie von etwa $2,5$ eV. Aufgetragen ist die Winkelverteilung der Deuteronen nach der Fragmentation von D_2 im intensiven Laserfeld. Die Laserpolarisation stand dabei parallel zur longitudinalen Impulskomponente und markiert die ausgezeichnete Richtung der Winkelmessung. Da die Fragmentationsprozesse zylindersymmetrisch um die Polarisationsachse sind, kann man über den azimuthalen Raumwinkel integrieren. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle Fragmente, die in einem Winkelbereich von $\pm 30^\circ$ entlang der Flugzeitachse liegen, detektiert werden, wohingegen in transversaler Richtung die Akzeptanz auf kinetische Energiewerte kleiner $2,5$ eV beschränkt ist.

Eine Verbesserung kann man durch eine Erhöhung der Extraktionsspannung erzielen, was die momentane Konstruktion jedoch nicht ermöglicht. Um dies zu realisieren, müßten hochohmigere Widerstände zwischen den felderzeugenden Elektroden

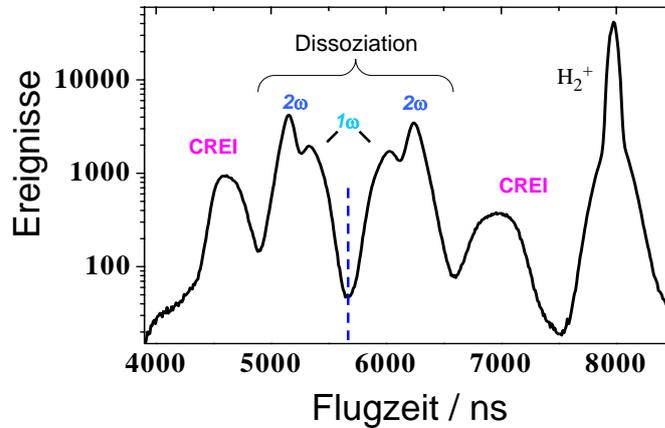


Abbildung 2.8: Die Abbildung zeigt das Flugzeitspektrum der Ionen nach der Fragmentation von H_2 mit einem 23 fs-Laserpuls bei einer Intensität von $0,2 \text{ PW/cm}^2$ und longitudinaler Laserpolarisation. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Flugzeit der Protonen mit $p_{\parallel} = 0$.

eingebaut werden.

2.3.6 Vorzüge des Reaktionsmikroskops

Für die Untersuchung der Ionisationsprozesse von Atomen und Molekülen ist es notwendig, die einzelnen Endzustandskanäle separieren zu können. Dies ist in vielen Fällen schon durch die reine Flugzeitmessung der einzelnen Fragmente möglich. Abbildung 2.8 zeigt das gemessene Flugzeitspektrum der Ionen nach der Fragmentation von H_2 durch einen 23 fs Laserpuls. Die verschiedenen Maxima reflektieren die unterschiedlichen Endzustandskanäle. Dabei entsprechen die langsamsten Ereignisse bei 8000 ns den H_2^+ -Ionen, wohingegen alle schnelleren Einträge den Protonen zugeordnet werden können. Dissoziation wie Coulombexplosion führen zu unterschiedlichen Impulsüberträgen, was sich in den einzelnen Maxima des Spektrums äußert. Die Spiegelsymmetrie zur gestrichelte Linie entsteht dadurch, dass die Protonen entweder in Richtung des Detektors oder entgegengesetzt emittiert werden. Je nach Emissionsrichtung und Impulsübertrag beschreiten die Protonen andere Trajektorien, was sich direkt in der Flugzeit bemerkbar macht. Neben dem H_2^+ lassen sich somit noch die Coulomb-Explosion des Moleküls (CREI) sowie die Dissoziation entlang des 1ω - bzw. 2ω -Kanals separieren.

Genauere Einblicke in die Dynamik und in die Korrelation der Prozesse liefert jedoch oftmals erst eine koinzidente Messung der beteiligten Fragmente. Durch Setzen geeigneter Bedingungen, wie beispielsweise die Forderung der Impulserhaltung, können diese hervorgehoben und der Untergrund unterdrückt werden.

2.3. Das Reaktionsmikroskop

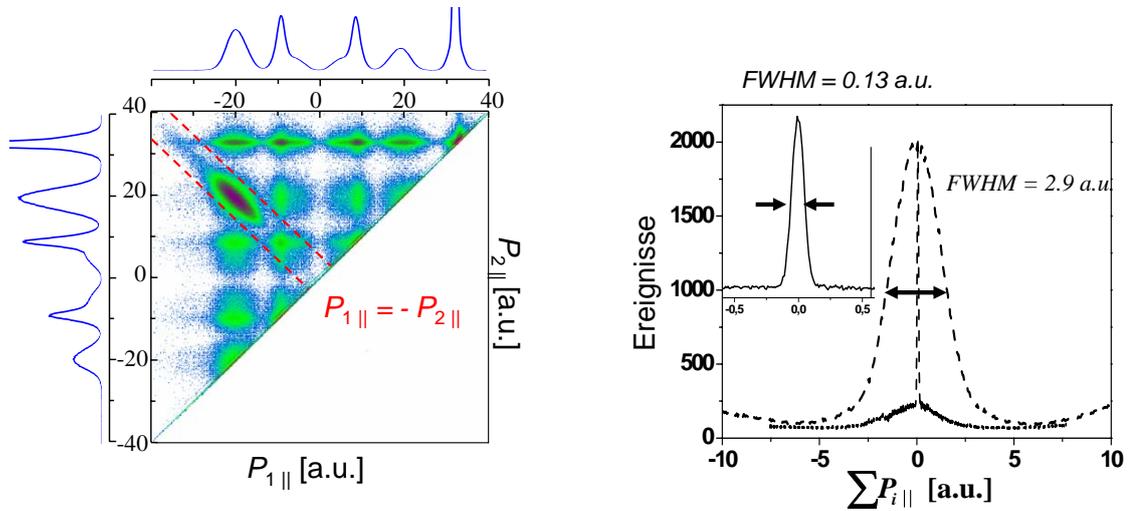


Abbildung 2.9: **Links:** Aus der Flugzeit berechneter Longitudinalimpuls des ersten detektierten Protons aufgetragen gegen den des zweiten. Korrelierte Ereignisse liegen auf der Diagonalen. **Rechts:** Schnitt durch die Coulomb explodierten Protonen. Die schmale Verteilung enthält die zusätzliche Bedingung, dass alle vier Fragmente, Protonen wie Elektronen, koinzident gemessen wurden. Aus der Halbwertsbreite kann eine obere Grenze der Impulsauflösung des Reaktionsmikroskops ermittelt werden [JRF⁺04].

Mit den Detektoren im hier verwendeten Reaktionsmikroskop kann man derzeit jeweils bis zu zehn Teilchen koinzident nachweisen. Diese Anzahl ist nur durch die Totzeit der Detektoren (12 ns) sowie die verwendete Messelektronik limitiert. Ein Beispiel einer koinzidenten Messung ist in Abbildung 2.9 gegeben. In dem zweidimensionalen Ionenspektrum (links) ist der Longitudinalimpuls des ersten gemessenen Teilchens gegenüber dem des zweiten aufgetragen. Bei der Coulomb-Explosion des Wasserstoffmoleküls erhalten beide Protonen denselben Impulsübertrag in entgegengesetzter Richtung. Korrelierte Ereignisse liegen somit auf einer Diagonalen und können durch geeignete Bedingungen von anderen Ereignissen getrennt werden. Die gestrichelte Kurve in Abbildung 2.9 (rechts) zeigt einen Schnitt durch die Coulomb explodierten Fragmente senkrecht zur Diagonalen. Die Breite von 2,9 a.u. der Verteilung ergibt sich aus der Vernachlässigung der Elektronenimpulse. Die durchgezogene Kurve verdeutlicht, wie durch koinzidente Messung aller vier Teilchen, der zwei Protonen sowie der zwei Elektronen, die Breite dieser Impulsverteilung weiter verschmälert werden kann. Der Beitrag des Untergrundes durch falsche Koinzidenzen ist in diesem Fall kleiner als 5 Prozent.

Da sich der Summenimpuls der vier in Koinzidenz gemessenen Teilchen zu Null ergibt, zeigt die Halbwertsbreite dieser Verteilung auch die obere Grenze der Auflösung

des Reaktionsmikroskops [JRF⁺04]

$$\sqrt{\Delta p_{r1||}^2 + \Delta p_{r2||}^2 + \Delta p_{e1||}^2 + \Delta p_{e1||}^2} = 0,13 \text{ a.u. .}$$

Geht man von einer gleichen Auflösung für alle vier Teilchen aus, so ergibt sich für jedes eine Auflösung von $\Delta p_{i||} \approx \pm 0,04 \text{ a.u.}$. Dies führt zu einer hervorragenden Energieauflösung, so dass Protonen mit einer kinetischen Energie von $E = 6 \text{ eV}$ auf $\Delta E = 100 \text{ meV}$ genau gemessen werden können.

2.4 Bestimmung der Spitzenintensität

Da die Fragmentationsdynamik in intensiven Laserfeldern stark von der Intensität des Pulses abhängt, ist es für einen Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie notwendig, diese möglichst gut zu bestimmen.

Dies ist prinzipiell rechnerisch mittels der Gaußschen Strahlenoptik möglich, wenn die Strahlparameter sowie die Fokussierungseigenschaften genau bekannt sind. Die Größe und Form des Fokus und folglich die erreichbare Spitzenintensität ist jedoch stark abhängig von der Form der Wellenfronten, dem Astigmatismus und dem Durchmesser des Strahls. Desweiteren ist die Spitzenintensität umgekehrt proportional zur Länge des Pulses. Alle diese Parameter sind schwer zu bestimmen und ermöglichen nur die grobe Einordnung in einen Intensitätsbereich.

Die in dieser Arbeit präsentierten Pump-Prope-Experimente wurden bei Spitzenwerten von $0,1\text{-}1 \text{ PW/cm}^2$ durchgeführt und somit im Übergangsbereich zwischen der strikten Anwendung der Multiphotonen- und Tunneltheorie. Die Intensität, welcher ein Atom oder Molekül bei der Fragmentation in diesem Bereich ausgesetzt ist, hat einen großen Einfluß auf die Fragmentationsdynamik und sollte deshalb gut bekannt sein.

Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben und in Abbildung 1.2 dargestellt, wächst beispielsweise die Breite der Energielücke an der 1ω -Kreuzung des H_2^+ -Moleküls proportional zur Wurzel der Intensität an. Dadurch sinkt die Barriere der adiabatischen Potentialkurve, so dass niedrigere Vibrationsniveaus einfacher dissoziieren können. Eine starke Intensitätsabhängigkeit wird ebenfalls bei der Einfachionisation sichtbar. Hier ist der durch das als klassisch angenommene Laserfeld auf das Elektron übertragene Driftimpuls lediglich abhängig vom Tunnelzeitpunkt t_0 relativ zum Feldmaximum. Wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt, ergibt sich der Driftimpuls aus der Integration über die Trajektorie des Elektrons im elektrischen Feld $F(t)$. Unter Verwendung atomarer Einheiten (Ladung des Elektrons $q_e = 1 \text{ a.u.}$) folgt somit

$$p(t_0) = \int_{t_0}^{\infty} F(t) dt . \quad (2.18)$$

2.4. Bestimmung der Spitzenintensität

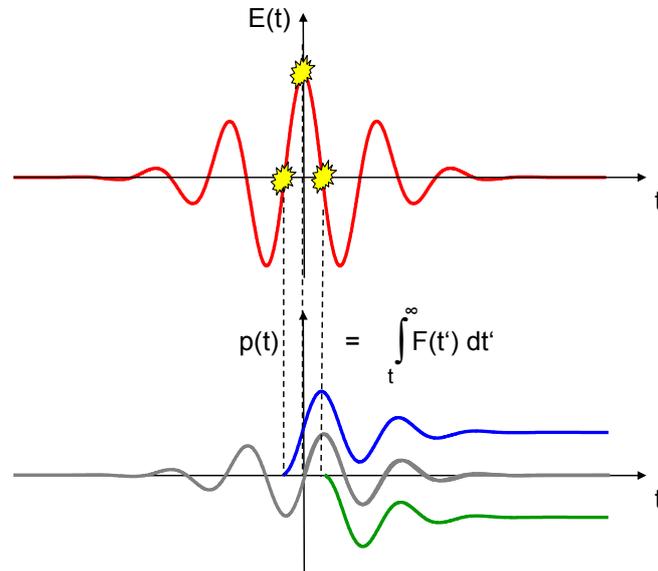


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des auf das Elektron übertragenen Driftimpulses in Abhängigkeit vom Tunnelzeitpunkt bzw. der Phase des elektrischen Feldes.

Tunnelt das Elektron im Feldmaximum, so wird kein Impuls übertragen. Erfolgt der Tunnelprozess jedoch bei einer anderen Phase des elektrischen Feldes, so ergibt sich ein Impulsübertrag von

$$p(t_0) = \frac{1}{\omega} F_{max} \sin(\Phi_0) = 2\sqrt{U_P} \cdot \sin(\Phi_0) . \quad (2.19)$$

mit $U_P = F_{max}/\omega$, dem so genannten ponderomotiven Potential. Der Impulsübertrag erreicht beim Nulldurchgang des Feldes, also bei $\Phi_0 = 90^\circ$, seinen größten Wert und ist direkt proportional zur maximalen Feldstärke F_{max} . Aus dem Maximalwert des Impulsübertrags lässt sich somit die Spitzenintensität $I_{max} = F_{max}^2$ des Laserpulses im Prinzip errechnen.

Basierend auf diesem Modell, wurde bei den einzelnen Messungen die Pulsspitzenintensität ermittelt. Dabei erfolgte die Bestimmung der maximalen Driftimpulse an Hand der Ionenimpulsverteilung, die aufgrund der Impulserhaltung ein Spiegelbild der Verteilung der Elektronenimpulse ist. Um dieses Verfahren über einen weiten Intensitätsbereich anwenden zu können, muss jedoch zum einen dessen Linearität bezüglich der Pulsenergie überprüft werden und zum anderen eine Abschätzung über die Genauigkeit dieser Methode getroffen werden.

Die Tunneltheorie sagt für die gemessenen Driftimpulse eine Gaußsche Verteilung voraus [DK98]. In Abbildung 2.11a ist das Impulsspektrum der Einfachionisation von Neon für die Impulskomponente entlang der Polarisationsrichtung dargestellt.

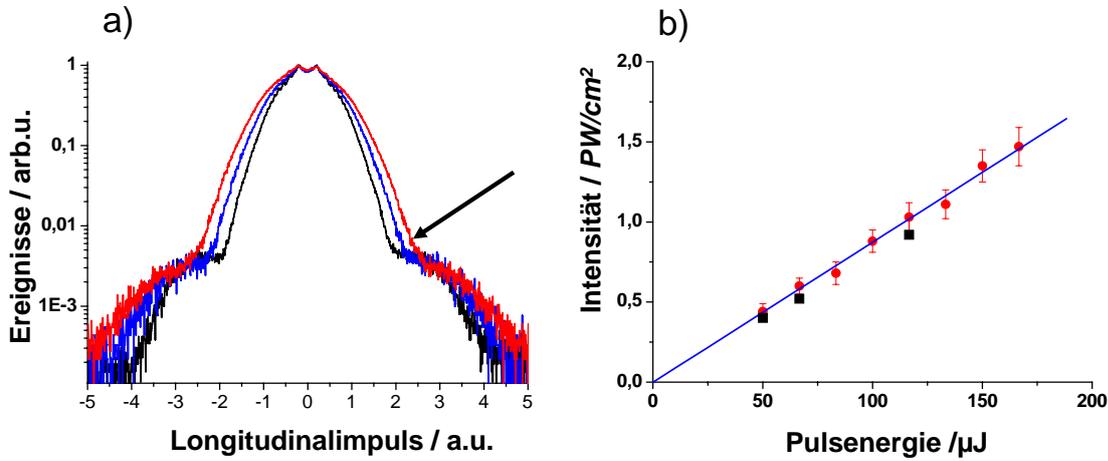


Abbildung 2.11: **a:** Ionenimpulsverteilung des einfach geladenen Neon-Ions für die Impulskomponente entlang der Polarisationsachse. Der Knick, gekennzeichnet durch den schwarzen Pfeil, entspricht der Stelle des angenommenen maximalen Driftimpulses. **b:** Aus dem Impulsspektrum errechnete Spitzenintensität in Abhängigkeit von der gemessenen Pulsenergie (rote Punkte) und zugehörige Ausgleichsgerade. Schwarze Punkte: Unabhängig bestimmte Intensität, errechnet aus der entsprechenden maximalen Elektronenenergie am Rande des so genannten Plateaus.

Es ist, bis auf ein kleines Minimum bei einem Impuls $p = 0$, dessen Auftreten im Wesentlichen verstanden ist und hier keine Rolle spielt [MUF⁺03], [DAY⁺04], eine Gaußsche Verteilung zu erkennen, die am Rande abknickt und in einen wohlbekannten Plateaubereich übergeht, der sich durch Rekollisionsprozesse des Elektrons mit dem Ion erklären lässt [PNX⁺94]. Man kann annehmen, dass die Ionenimpulse an dieser Knickstelle (verdeutlicht durch den schwarzen Pfeil) dem maximalen Driftimpuls von $p_{max} = 2\sqrt{U_P}$ entsprechen [JFZ⁺04], [RZS⁺04]. Durch Bestimmung dieser Impulswerte kann dann mit Gleichung (2.19) eine zugehörige Spitzenintensität errechnet werden.

Zur Überprüfung der Linearität dieser Methode wurde die Spitzenintensität bei verschiedenen Pulsenergien bestimmt. In Abbildung 2.11b sind die aus der Impulsverteilung ermittelten Intensitätswerte gegenüber der gemessenen Pulsenergie aufgetragen (rote Punkte). Der gerade Verlauf verdeutlicht das lineare Verhalten dieses Verfahrens über einen Bereich von 0,4-1,6 PW/cm². Die Abweichung, die sich aufgrund der Ablesegenauigkeit des Driftimpulses aus den Impulsspektren ergibt, ist dabei kleiner als 10%. Da beide Größen proportional zueinander sind, muß die Kurve der linearen Anpassung an die Messwerte in Abbildung 2.11b durch den Ursprung des Koordinatensystems gehen, was im Rahmen des 10%-igen Fehlers sehr gut erfüllt

2.4. Bestimmung der Spitzenintensität

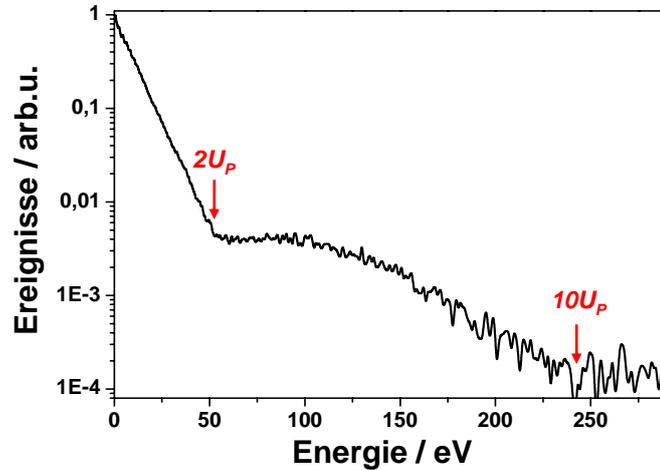


Abbildung 2.12: Ionenverteilung des einfach geladenen Neon. Die Impulse wurden in Energiewerte umgerechnet.

ist.

Bei diesem Verfahren wurde angenommen, dass der Knick in der Impulsverteilung dem maximalen Driftimpuls $p_{max} = 2\sqrt{U_P}$ entspricht. Durch einen Vergleich mit einer anderen Methode, bei der eine weitere signifikante Stelle in der Ionenverteilung zur Bestimmung der Spitzenintensität herangezogen wird, kann diese Annahme unterstützt werden. Nach [PNX⁺94] ist der durch Rekollision verursachte maximale Energieübertrag $E_{cutoff} = 10U_P$ und entspricht der Grenze des Plateaus in der Ionenverteilung.

In Abbildung 2.12 ist dieser Bereich der Einfachionisationsereignisse dargestellt. Die roten Pfeile markieren die Grenze des Plateaus bei $10U_P$ sowie den Knick an der Stelle des maximalen Driftimpulses, der umgerechnet einer kinetischen Energie von $E_{max} = 2U_P$ entspricht. Die auf diese Art und Weise bestimmten Spitzenintensitäten sind ebenfalls in Abbildung 2.11 eingetragen (schwarze Quadrate). Beide Verfahren zeigen im Rahmen der experimentellen Fehler eine gute Übereinstimmung. Da man für die Bestimmung der Plateaugrenze eine gute Statistik benötigt, wurde bei den hier dargestellten Experimenten das zu erst beschriebene Verfahren zur Berechnung der Intensitätswerte verwendet.

Der Fehler bei der Bestimmung der jeweiligen Spitzenintensität wird durch die Ablesegenauigkeit des maximalen Driftimpulses aus der Impulsverteilung verursacht. Der Knick in den Impulsspektren, und somit der Ablesepunkt, ist bei der Verwendung anderer Gastargets nicht so gut ausgeprägt, so dass die errechneten Intensitätswerte mit einem höheren Fehler behaftet sind. Deshalb wurde vor der Durchführung der Pump-Probe-Experimente zur Bestimmung der Spitzenintensität Neon als Ga-

starget verwendet.

Die Position der Knickstelle ist im Endeffekt durch die relative Stärke der Tunnelionisation bei Phasen um $\phi = 90^\circ$ und der elastischen Streuung am abgeschirmten Potential bei „mittleren“ Rekollisionsgeschwindigkeiten bestimmt. Die beobachtete Linearität dieser Position als Funktion der Laserenergie sowie insbesondere auch die Tatsache, dass die so erhaltene Gerade durch den Nullpunkt geht, ist somit beides nicht trivial und auch nicht unbedingt zu erwarten. Nichtsdestoweniger lässt sich diese Methode hervorragend benutzen, um sehr verlässliche Daten zu bekommen. Auch wenn die Absolutskala nicht korrekt sein sollte, sind somit doch alle aufgenommenen Spektren innerhalb von 10% relativ zueinander geeicht, was in der Kurzpuls Laserphysik bereits eine Besonderheit darstellt. Typische Unsicherheiten bei der Ermittlung der Spitzenintensität aus den Laserparametern liegen bei einem Faktor 2, also bei 100%.

2.5 Realisierung und Test des Interferometeraufbaus

In Abschnitt 2.2.3 wurden schon die Anforderungen an den Aufbau des Interferometers kurz beschrieben. Für die Durchführung der hier geplanten Messungen sind drei wichtige Bedingungen zu erfüllen:

1. Die verwendeten Strahlteiler sollen für Intensitäten bis zu 10 GW/cm^2 ausgelegt sein, den Laserpuls in zwei identische Kopien aufteilen und sowohl für Messungen mit 25 fs- als auch mit 7 fs-Pulsen eingesetzt werden können.
2. Für das Erreichen einer guten Statistik muss eine hervorragende Langzeitstabilität von Lasersystem und Interferometer gewährleistet sein. Über die gesamte Messzeit sollen die Schwankungen in der Verzögerungszeit der beiden Pulse, verursacht durch äußere Einflüsse, 300 as nicht überschreiten.
3. An den Verschiebetisch stellt sich die Anforderung kleiner Schrittweiten über einen möglichst großen Verfahrensweg. Die beiden Pulse sollen mit einer zeitlichen Auflösung von 300 as über einen Zeitbereich von mehreren Picosekunden verschoben werden können. Gleichzeitig muss bei jedem Laserschuss die aktuelle Position mit hoher Genauigkeit bestimmt und an die Ausleseelektronik des Experiments übermittelt werden.

2.5.1 Breitbandiger Strahlteiler

Für die Erstellung zweier identischer Kopien des Laserpulses muss jede Frequenzkomponente des Pulsspektrums zur Hälfte reflektiert und transmittiert werden. Üblicherweise realisiert man dies durch eine metallische oder dielektrische Beschichtung eines Glassubstrats. Da allerdings metallische Schichten einen Teil der Strahlung absorbieren, können sie nur bis zu Pulsspitzenintensitäten von einigen GW/cm^2 verwendet werden. Diese Absorptionsverluste treten bei dielektrischer Schichtung nicht auf, wodurch die Zerstörschwelle solcher Strahlteiler höher liegt und durch das eingesetzte Substrat vorgegeben wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Pulsspitzenintensitäten erlauben nur den Einsatz von dielektrischen Strahlteilern, bei denen die Aufteilung der einzelnen Frequenzkomponenten, ähnlich der Braggreflektion, an unterschiedlichen dielektrischen Schichten erfolgt. Um dies für 7 fs-Pulse und eine dementsprechend große spektrale Bandbreite (Abb.: 2.4) zu realisieren, ist eine vielschichtige Struktur notwendig. Solche Beschichtungen haben oftmals den Nachteil, dass sie die Wellenfronten des Laserlichts zerstören und eine schlecht kompensierbare Dispersion verursachen. Im Allgemeinen soll auch die Materialdispersion gering und somit das verwendete Substrat sehr dünn sein. Darüber hinaus verursachen dicke, mehrlagige Beschichtungen eine hohe Oberflächenspannung und führen somit zu Verformungen des Strahlteilers, wodurch ebenfalls das Strahlprofil beeinflusst wird. Die Reflexionseigenschaften dielektrischer Teilerschichten sind stark von der Polarisationsrichtung des Laserlichtes in Bezug auf die Reflexionsebene abhängig. Kommerzielle Strahlteiler werden in der Regel für eine Polarisation senkrecht zur Reflexionsebene ausgelegt, da sich diese durch einfache und dünne Beschichtungen realisieren lassen. Die geforderte Breitbandigkeit ist dann jedoch nur durch eine große Abfolge unterschiedlicher Materialien erreichbar. Durch Drehung der Polarisationsachse in die Reflexionsebene konnte in Zusammenarbeit mit U. Morgner ² eine dünne, breitbandige Strahlteilerbeschichtung entworfen werden, die aus sechs Si_2/TiO_2 -Schichten aufgebaut ist. Abbildung 2.13 zeigt die berechneten und gemessenen ³ Transmissionseigenschaften des Strahlteilers. Die spektrale Bandbreite erstreckt sich von 520 – 1150 nm bei einer maximal 3 %-igen Abweichung von dem optimalen 50/50-Teilungsverhältnis. Im Mach-Zehnder Interferometer werden die Pulse an den Strahlteilern je einmal reflektiert und transmittiert, so dass sich die spektralen Schwankungen im Teilungsverhältnis aufheben und beide Pulse als identische Kopie angesehen werden können.

Aufgrund der dünnen Schichtdicke konnte ein $500 \mu\text{m}$ dünnes Glassubstrat (Fused Silica) zum Einsatz kommen, wodurch die Materialdispersion, insbesondere für die

²Institut für Quantenoptik, 30167 Hannover

³Die Messungen wurden von der Firma Nanolayers durchgeführt, die ebenfalls die Beschichtung angefertigt hat.

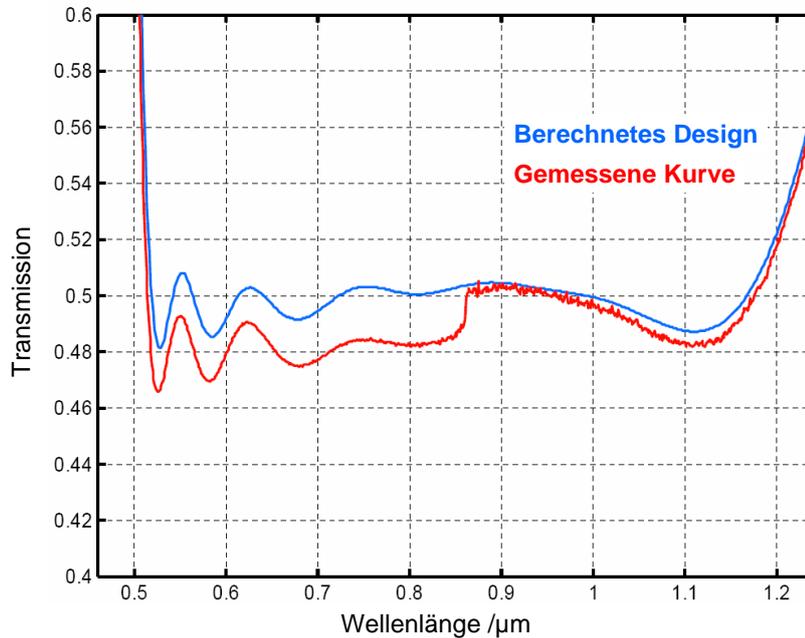


Abbildung 2.13: Berechnetes (blau) und gemessenes (rot) Transmissionsverhalten des Strahlteilers. Das 50/50 Teilungsverhältnis erstreckt sich von 520 – 1150 nm mit einer maximalen Abweichung von 3%. Der Sprung bei 860 nm lässt sich auf einen Detektorwechsel während der Messung zurückführen.

7 fs-Pulse, gering ausfällt.

2.5.2 Langzeitstabilität des Aufbaus

Für die Visualisierung der Moleküldynamik sollen die Pump-Probe-Experimente über einen Verzögerungsbereich von mehreren 100 fs durchgeführt werden. Nicht nur wegen der geforderten Genauigkeit von 300 as zwischen Pump- und Probe-Puls benötigt man ein präzises und stabiles System, sondern auch zum Erreichen einer guten Statistik. Bei der Messung in einem Zeitbereich von 600 fs sollte ein 300 as-Zeitfenster in etwa $3 \cdot 10^4$ und somit das ganze Spektrum $6 \cdot 10^7$ Ereignisse enthalten. Dies entspricht bei einer durchschnittlichen Zählrate von 150-200 echten Ereignissen pro Sekunde einer Messzeit von über 100 Stunden.

Die Stabilität des Systems wird dabei hauptsächlich durch drei Faktoren beeinflusst:

- Zirkulation der Raumluft,
- Bewegung der Strahlachse des Lasers (beam walk),
- Temperaturschwankungen.

Die Zirkulation der Raumluft, welche überwiegend durch das Gebläse der Klimaanlage verursacht wird, führt zu leichten Schwankungen der optischen Mechaniken, insbesondere der Spiegelhalterungen. In den Interferometerarmen macht sich dies durch eine Änderung der optischen Weglängen und somit in der Verzögerungszeit zwischen den beiden Pulskopien bemerkbar. Um diese Luftschwankungen zu unterdrücken, wurde das komplette System „windgeschützt“ in Metall- bzw. Plexiglasboxen aufgebaut.

Zur Erzeugung der kurzen Laserpulse wird der Laserstrahl in eine Hohlfaser fokussiert. Die Strahlwanderung des Lasers führt zu einem Versatz der Einkopplung, wodurch die Transmission durch die Faser und somit die Effizienz der Selbstphasenmodulation abnimmt. Um dies zu verhindern, wird die Fasereinkopplung mit Hilfe eines motorisierten Spiegels nachgeregelt. Das Setzen und Überwachen des Regelpunkts erfolgt dabei mit Hilfe einer Vier-Quadranten-Photodiode, die hinter dem letzten Umlenkspiegel vor der Einkopplung in die Faser angebracht ist.

Die größte Auswirkung auf die Stabilität der Anordnung des Aufbaus hat die Schwankung der Raumtemperatur, die eine Verformung der optischen Tische und somit eine Dejustage des kompletten Lasersystems zur Folge hat. Bei der Verstärkereinheit führt dies zu Intensitätsschwankungen sowie einer Veränderung des Strahlprofils, was wiederum direkte Auswirkungen auf die Erzeugung intensiver kurzer Laserpulse hat. Schwankungen in der Pulsspitzenintensität übertragen sich nach Gleichung 2.9 direkt auf die Verbreiterung des Spektrums und somit auf die erreichbare Länge des Laserpulses.

Das Strahlprofil und insbesondere der Astigmatismus beeinflussen die Einkopplungseffizienz in die Hohlfaser. Die Transmission durch die Faser ist am größten, wenn die Mode des Laserstrahls, also Divergenz und Durchmesser, an die Grundmode der Faser angepasst ist. Eine Änderung der Strahlparameter führt zu Einkopplungsverlusten, wodurch ebenfalls die Effizienz der Selbstphasenmodulation sinkt.

Desweiteren kann sich durch die Temperaturschwankung die Position der Vier-Quadranten-Diode und somit der Referenzpunkt der Einkopplungsregelung verschieben, so dass eine automatische Nachführung nicht mehr möglich ist.

Bei dem Interferometer verursacht die temperaturbedingte Längenänderung des Tisches einen direkten zeitlichen Versatz zwischen Pump- und Probepuls. Auch eine räumliche Überlagerung der beiden Laserstrahlen und somit der beiden Foki in der Reaktionskammer ist dann nicht mehr gewährleistet.

Um die Auswirkungen der Temperaturschwankungen zu minimieren, wurden alle Einheiten, Hohlfaser und Einkopplung sowie Kompressor und Interferometer, auf speziellen optischen Platten⁴ aufgebaut und mit einer Wasserkühlung auf konstanter Temperatur ($21 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) gehalten.

⁴TSBB Bread Board RA90, Fa. High Q Laser (Österreich)

Der Test des Aufbaus und die Überprüfung der Langzeitstabilität erfolgte durch die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion (Gl.: (2.10)) des Laserpulses. Bei dieser Messung werden die beiden Puls kopien interferometrisch überlagert und zeitlich gegeneinander verschoben. Für jeden Zeitschritt wird die Intensität des in einem nicht-linearen Medium frequenzverdoppelten Lichtes detektiert. Als nichtlinearer Detektor wurde zum einen eine Zweiphotonen-Photodiode und zum anderen das Reaktionsmikroskop verwendet.

Die Photodiode⁵ besitzt aufgrund ihrer großen Bandlücke einen sensitiven Wellenlängenbereich von 190 – 550 nm, welcher sowohl unterhalb der spektralen Bandbreite der 25 fs-Pulse (760-840 nm) als auch der 7 fs-Laserpulse (560 – 1100 nm) liegt. Das detektierte Photodiodensignal resultiert somit aus einer Zweiphotonenabsorption und entspricht einer für die Messung der Autokorrelation notwendigen Frequenzverdopplung des Laserlichtes.

Als nichtlineares Medium dient im Reaktionsmikroskop die Ionisationsrate bei der Fragmentation des molekularen Wasserstoffs in Abhängigkeit des zeitlichen Versatzes zwischen Pump- und Probepuls.

Die Überprüfung der Langzeitstabilität wurde sowohl unter Verwendung der 7 fs- als auch der 25 fs-Pulse durchgeführt. An dieser Stelle soll die Vorgehensweise und das erzielte Ergebnis an Hand der Messung mit 25 fs-Pulsen beschrieben werden.

In Abbildung 2.14 sind die gemessenen interferometrischen Autokorrelationen dargestellt, zum einen aufgenommen mit der Photodiode (grau) und zum anderen direkt im Reaktionsmikroskop (rot). Um beide Kurven miteinander vergleichen zu können, wurden bei der Photodiodenmessung die dispersiven Anteile, denen der Laserpuls auf dem Weg zur Reaktionskammer unterlag, auf dem optischen Tisch nachgebildet. Desweiteren wurde nach der Langzeitmessung nochmals die Pulsform an Hand der Autokorrelation überprüft und mit der anfänglichen verglichen.

Qualitativ und in weiten Bereichen quantitativ ist eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Kurven zu erkennen. Die Messzeit der Autokorrelationsfunktion im Reaktionsmikroskop betrug 72 Stunden und repräsentiert die Langzeitstabilität des interferometrischen Aufbaus. Destabilisierende Schwankungen in der Verzögerungszeit würden sich insbesondere in den Minima zwischen 0 und 20 fs durch eine Erhöhung der Zählrate bemerkbar machen. Es zeigt sich jedoch, dass die Anzahl der detektierten Ionen in diesem Bereich minimal ist und sich auf die Dunkelzählrate zurückführen lassen. Desweiteren wurden in einer nachträglichen Analyse der Daten die Positionen der Maxima und Minima in der Autokorrelationsfunktion über den gesamten Messzeitraum überprüft, so dass Schwankungen auf einer Zeitskala oberhalb 300 as ausgeschlossen werden konnten.

Die kleinen Unterschiede, die in den Flanken des Autokorrelationsmusters zu erken-

⁵G1961, Fa. Hamamatsu

nen sind, können auf die unterschiedlichen Intensitätsabhängigkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle zurückgeführt werden.

Wie in Abbildung 2.15b zu erkennen ist, variiert die Ionenausbeute in den unterschiedlichen Fragmentationskanälen stark mit der Intensität. Da dieses Verhalten zusätzlich noch von der Pulslänge abhängt und diese Kurven für 50 fs-Pulse berechnet wurden, können sie nur für einen qualitativen Vergleich herangezogen werden. Es zeigt sich deutlich, dass bei kleinen Intensitäten der Anteil der H_2^+ -Ionen dominiert und bei großen Intensitäten verschwindend gering ausfällt.

In der Autokorrelationsmessung entspricht der Übergang von konstruktiver zu destruktiver Interferenz einem Entlangfahren auf der Intensitätsachse der Abbildung 2.15b. In Abbildung 2.15a ist ein Ausschnitt des Flankenbereichs dargestellt. Zusätzlich wurde noch der Verlauf der H_2^+ -Ionenrate überlagert (blaue Kurve). Ein Vergleich mit dem Photodiodensignal zeigt, dass die Abweichungen nur bei destruk-

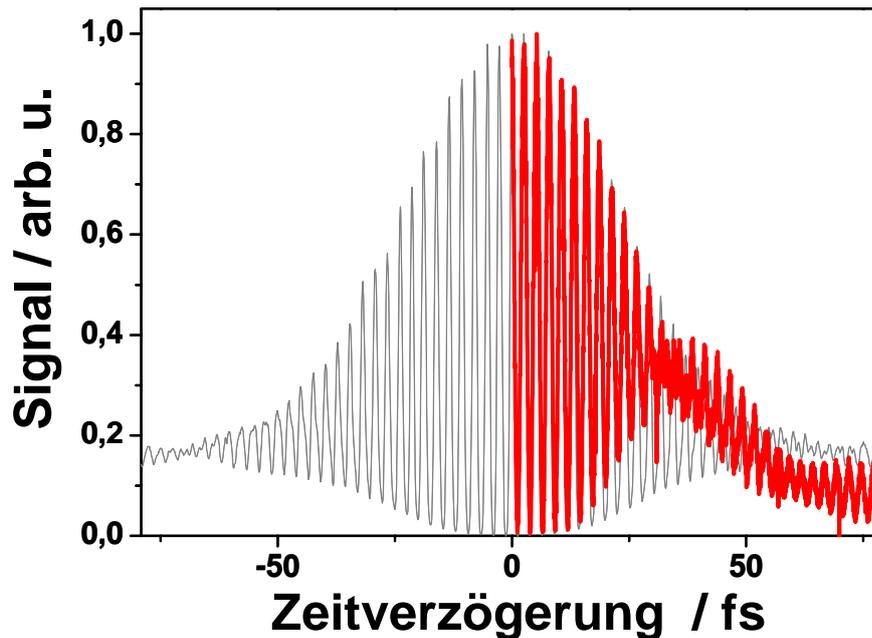


Abbildung 2.14: Interferometrische Autokorrelationsfunktion der 25 fs-Pulse, gemessen mit einer Zweiphotonen-Photodiode (grau) und dem Reaktionsmikroskop (rot). Als Target wurde H_2 verwendet und über alle Fragmentationskanäle integriert. Jeder Laserpuls hatte eine Intensität von etwa $2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Zur besseren Überlagerung der Ionenrate mit dem Photodiodensignal wurde die Dunkelzählrate subtrahiert. Die qualitativen Unterschiede in den Flanken sind auf die verschiedenen Ionisationswahrscheinlichkeiten der einzelnen Fragmentationskanäle in Abhängigkeit der Intensität zurückzuführen [ERF⁺ 06b].

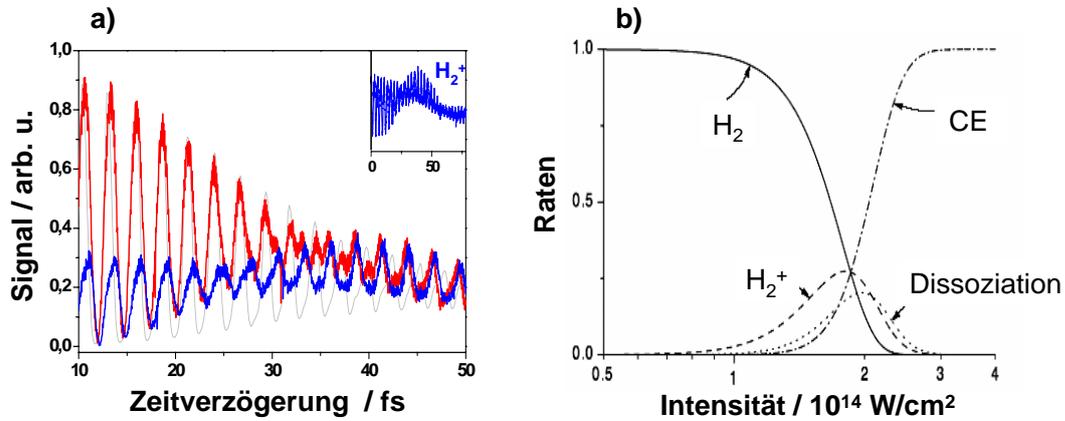


Abbildung 2.15: **a**: Ausschnitt aus dem Flankenbereich des Autokorrelationsmusters aus Abbildung 2.14. Die blaue Kurve entspricht der H_2^+ -Ionenrate und zeigt bei etwa 30 fs eine klare Gegenphasigkeit zu der anderen Kurve. Der gesamte Autokorrelationsbereich der H_2^+ -Rate ist rechts oben dargestellt. **b**: Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Fragmentationskanäle in Abhängigkeit von der Intensität. Die Kurven wurden für eine Pulslänge von 50 fs und einer Wellenlänge von 790 nm berechnet [PPT⁺ 99].

tiver Interferenz der beiden Pulse auftreten. In diesem Verzögerungsbereich löschen sich die Pulse nicht vollständig aus, so dass sich die Moleküle noch in einem von Null verschiedenen elektrischen Feld befinden. Bei einer Verzögerungszeit von etwa 30 fs ist eine klare Gegenphasigkeit der H_2^+ - und der Gesamtionenrate beziehungsweise des Photodiodensignals erkennbar. Die Intensität variiert in diesem Bereich beim Übergang von konstruktiver zu destruktiver Interferenz um das Maximum der H_2^+ -Rate, wodurch sich die Abweichungen im Autokorrelationsmuster erklären lassen.

2.5.3 Absolutkalibrierung und Linearität des Aufbaus

Abbildung 2.16 zeigt schematisch die Ansteuerung des Interferometers sowie die Ankopplung an das Datenaufnahmesystem des Reaktionsmikroskops. Nach der Justage des Interferometers kann über eine Software ein Verzögerungsbereich τ zwischen Pump- und Probepuls vorgegeben werden. Diese Information wird über eine analoge Spannung U_1 , die durch eine DAQ-Karte⁶ erzeugt wird, an die Ansteuerelektronik des Verschiebetisches übergeben. Ein kapazitiver Sensor misst die relative Position s_1 des Aktors in Form einer Spannung U_2 , welche, nachdem sie verstärkt wurde, mit Hilfe eines Analog-Digitalwandler (ADC) an die Datenaufnahmesoftware des Reaktionsmikroskops übermittelt wird.

Entlang dieser Steuerstrecke gibt es viele Fehlerquellen, welche die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen beeinflussen können. Einige dieser Fehler sind bekannt. So kann beispielsweise die Spannung der DAQ-Karte auf $\pm 2 \mu\text{V}$ genau ausgegeben werden. Die relative Position des Piezoaktors misst der kapazitive Sensor mit einer Präzision von $\pm 12 \text{ nm}$, was einem zeitlichen Versatz von $\pm 80 \text{ as}$ gleichkommt. Jedoch lassen sich die meisten Fehlerquellen (Verstärker, AD-Wandler, Rauschen entlang der Signalleitungen) nur schwer bestimmen.

Es gilt einen oberen Fehler abzuschätzen mit welcher Genauigkeit man den Verzögerungsbereich bestimmen kann und in welchem Maße dieser von der Vorgabe durch die Software abweicht. Um gleichzeitig die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden vier Langzeitmessungen der Autokorrelation des Laserpulses im Reaktionsmikroskop im Abstand von mehreren Wochen durchgeführt. Als Grundlage der

⁶Data Acquisition Karte, ermöglicht über analoge Ein- und Ausgänge Spannungen einzulesen und auszugeben.

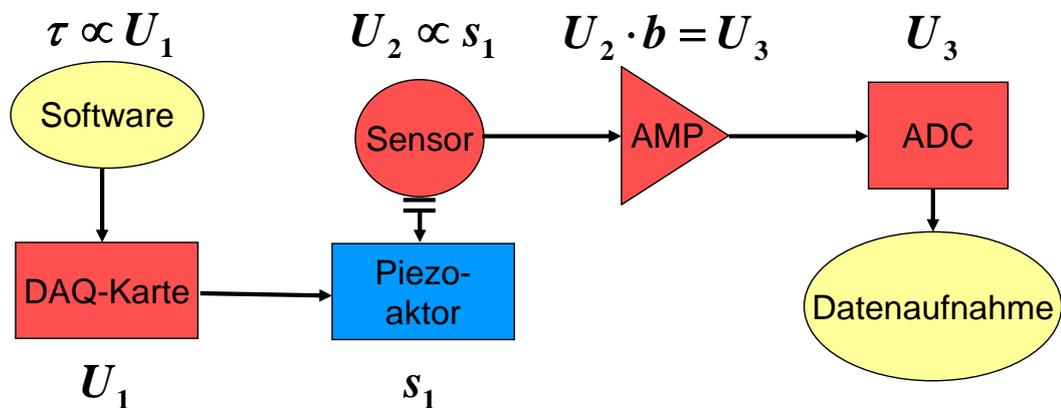


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Steuerung des Interferometers und Ankopplung an das Datenaufnahmesystem des Reaktionsmikroskops.

Meßwerte	
Laserperiode	$\tau = (2,669 \pm 0,016)$ fs
Verzögerungszeit	$\tau_1 = (199,35 \pm 1,27)$ fs
	$\tau_2 = (199,94 \pm 1,24)$ fs
	$\tau_3 = (200,45 \pm 1,23)$ fs
	$\tau_4 = (198,25 \pm 1,39)$ fs
Steuervorgabe	
Verzögerungszeit	$\tau = (200,14)$ fs

Tabelle 2.1: Die Tabelle enthält die aus den Langzeitmessungen bestimmten Verzögerungszeiten, die Periodendauer des Lasers sowie den per Software vorgegebenen Verfahrbereich.

Kalibrationsmessung diente die Zentralwellenlänge des Lasers (800 ± 5 nm), die aus dem Schwerpunkt des Pulsspektrums ermittelt werden kann. Diese spiegelt sich in den Oszillationen des Autokorrelationsmusters wider (vgl. Abb.: 2.14). Durch Positionsbestimmung der Maxima und Minima kann mittels linearer Regression die Periodendauer T in Einheiten von Kanälen $Ch_{T=1}$ des ADCs bestimmt und über

$$\tau = \frac{T}{Ch_{T=1}} \cdot Ch \quad (2.20)$$

der im Datenaufnahmesystem gemessene Verzögerungsbereich ermittelt werden. Dabei entspricht T der aus der Wellenlänge errechneten Periodendauer und Ch dem gesamten Verzögerungsbereich in Einheiten von Kanälen des ADCs.

In Tabelle 2.1 sind die aus den vier Langzeitmessungen ermittelten Werte gemeinsam mit dem Sollwert der Steuerung aufgeführt. Die geringen Abweichungen der einzelnen Messreihen zeigen die Reproduzierbarkeit der Steuerung sowie des interferometrischen Aufbaus. Die obere Fehlergrenze für die Bestimmung des Verzögerungsbereichs liegt bei etwa 0,6% und ist in guter Übereinstimmung mit den per Software vorgegebenen Einstellungen.

Das Interferenzmuster der Autokorrelation erstreckt sich nur über einen kleinen Verzögerungsbereich und lässt keine Aussage über die Linearität des Aufbaus außerhalb dieses Zeitfensters zu. Mit Hilfe einer Pump-Probe-Messung an D_2 kann das lineare Verhalten überprüft werden. Dabei dient die Vibration des Grundzustandes als innere Uhr, die durch den ersten Laserpuls gestartet und durch den zweiten gestoppt wird. Entsprechend der Schwingungsperiode variiert die Ionenzählrate und kann über den ganzen Verzögerungsbereich verfolgt werden (vgl.: Abschnitt 5.1). In Abbildung 2.17 sind die einzelnen Schwingungsmaxima und -minima in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit für zwei verschiedene Messungen aufgetragen. Dabei wurde die Verzögerungszeit direkt aus den Einstellungen der Steuerung bestimmt.

2.5. Realisierung und Test des Interferometeraufbaus

Der gerade Verlauf ($\chi_1^2 = 0,00397$ für Messung 1 und $\chi_2^2 = 0,00102$ für Messung 2) demonstriert die Linearität des Aufbaus über einen Verzögerungsbereich von 100-1250 fs. Desweiteren zeigt die sehr gute Übereinstimmung beider Messungen im Überlagerungsbereich von 400-800 fs die Reproduzierbarkeit des Systems. In Abbildung 2.17b ist das aus Messung 2 berechnete Fourier-Spektrum dieser molekularen Grundzustandsschwingung dargestellt. Bei der Bestimmung der Frequenzachse wurden die Einstellungen der Steuerung zu Grunde gelegt. Es ergibt sich eine Frequenz von 90,08 THz. Dies entspricht einer Periodendauer von 11,101 fs mit einem aus der linearen Regression ermittelten relativen Fehler von 0,001 fs. Der absolute Fehler beträgt 0,07 fs und wird hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der Wellenlängenmessung bei der Kalibration verursacht.

Die gemessene Schwingungsperiode von 11,1 fs stimmt mit dem theoretischen Wert von 11,14 fs hervorragend überein [BH73]. Dies zeigt, dass mit diesem Aufbau, ausgehend von den Vorgaben in der Steuerung, ebenfalls eine sehr gute Absolutgenauigkeit im Zeitbereich erzielt wird.

In der Kalibrationsmessung ist der größte Fehlerbeitrag durch die Wellenlängenbestimmung gegeben. Für Pump-Probe-Messungen mit einem höheren Anspruch an die Absolutgenauigkeit des Systems kann man unter Verwendung stabilisierter cw-Lasersysteme das Interferometer auf as-Genauigkeit kalibrieren. Hierzu überlagert man den cw-Laser mit dem eigentlichen Strahl im Interferometer und detektiert am zweiten Ausgang dessen Interferenzmuster. Durch Abzählen der Minima und Maxi-

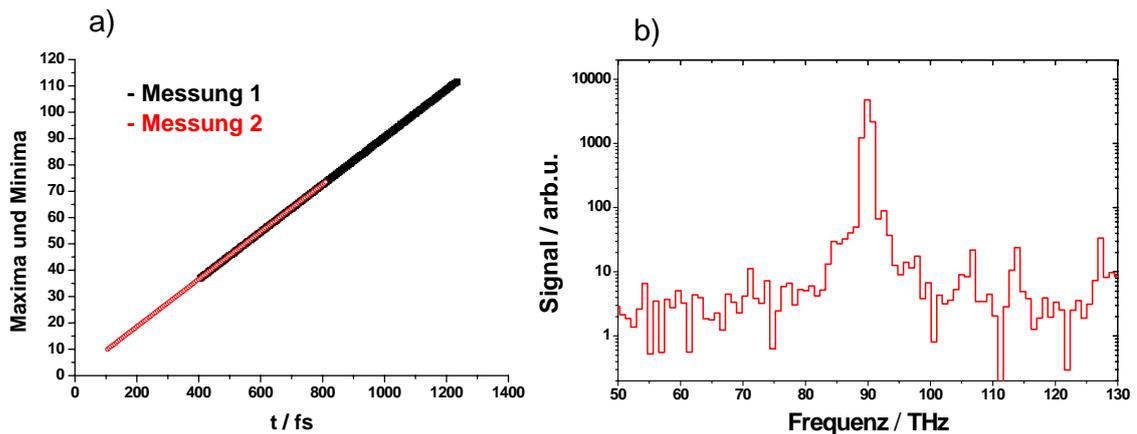


Abbildung 2.17: **a:** Abgezählte Maxima und Minima der Schwingung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls. Die Werte aus verschiedenen Messungen zeigen das lineare Antwortverhalten der Steuerung über einen Bereich von 100-1250 fs. **b:** Fourier-Spektrum der durch die roten Kreise gekennzeichneten Messung von 100-800 fs.

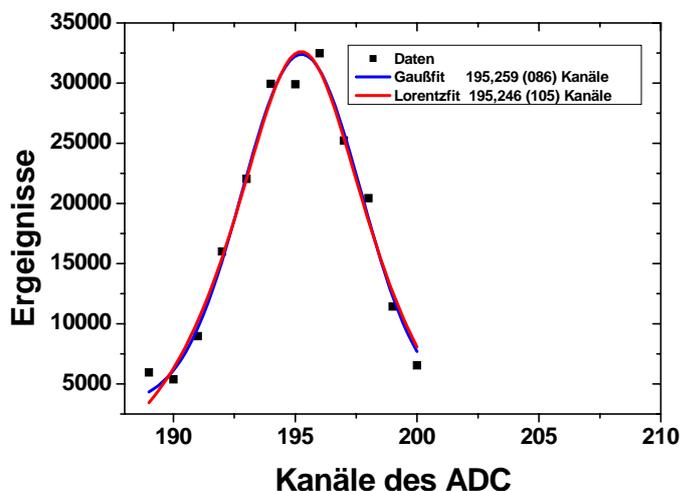


Abbildung 2.18: Dargestellt ist das zentrale Maximum einer Autokorrelationsmessung mit Hilfe des Reaktionsmikroskops. Da die genaue Kurvenform nicht bekannt ist, wurden zur Bestimmung des Maximums zwei unterschiedliche Funktionen angepasst. Der Nullpunkt kann dadurch auf $1/10$ eines Kanals des ADCs genau bestimmt werden.

ma während der Langzeitmessung kann so das ganze System absolut und über den ganzen Verfahrbereich kalibriert werden.

Die Bestimmung des zeitlichen Nullpunkts zwischen den beiden Laserpulsen erfolgte ebenfalls mit Hilfe der im Reaktionsmikroskop gemessenen Autokorrelation. Auf Grund der Spiegelsymmetrie dieser Funktion wird der Nullpunkt durch das zentrale Maximum festgelegt. Abbildung 2.18 zeigt das zentrale Maximum einer Autokorrelationsmessung. Aufgetragen ist die Anzahl der Ereignisse gegenüber der Verzögerungszeit in Einheiten von Kanälen des ADCs. Da die genaue Kurvenform nicht bekannt ist, wurden den Messdaten einmal eine Gauß-Kurve und einmal eine Lorentz-Kurve angepaßt. Die daraus bestimmten Werte für das Maximum ($Max_{Gauß} = 195,259 \pm 0,086$ Kanäle und $Max_{Lorentz} = 195,246 \pm 0,105$ Kanäle) zeigen nur eine minimale und somit vernachlässigbare Abweichung. Würde man für die Kalibrierung der Zeitachse die Grundzustandsschwingung von $11,1$ fs des D_2 Moleküls zu Grunde legen, so ergäbe sich eine zeitliche Genauigkeit bei der Bestimmung des Nullpunktes von 20 as.

Kapitel 3

Ein-Puls-Messungen

Für die Durchführung der Pump-Probe-Experimente und insbesondere für die Auswertung und Interpretation der Daten ist es notwendig, das Verhalten von H_2 Molekülen in einem intensiven Laserpuls zu verstehen. So variieren z. B. die Wahrscheinlichkeit einzelner Fragmentationskanäle stark mit der Spitzenintensität (vgl. Abb.: 2.15). Außerdem stößt die Beschreibung des H_2 -Moleküls im adiabatischen Floquet-Bild für sehr kurze 7 fs-Pulse an ihre Grenzen.

Sowohl Intensität als auch Pulslänge wurden bei den Pump-Probe-Experimenten variiert, so dass in diesem Abschnitt zunächst der Einfluss dieser Parameter auf die Fragmentationsdynamik bei der Verwendung eines Laserpulses beschrieben werden soll.

3.1 Fragmentationskanäle des H_2 -Moleküls

Mittels der adiabatischen Potentialkurven werden an dieser Stelle noch einmal die Fragmentationskanäle des H_2 -Moleküls unter Verwendung von 25 fs-Pulsen erläutert.

In Abbildung 3.1 sind die adiabatischen Potentialkurven sowie die einzelnen Fragmentationsmechanismen dargestellt. Nach der Einfachionisation (SI) kann das Wellenpaket durch den 1ω - oder 2ω -Kanal, via Nettoabsorption eines bzw. zweier Photonen, dissoziieren. Für eine direkte Dissoziation in zwei neutrale Wasserstoffatome wurde bis heute noch kein experimenteller Nachweis gefunden [Pos04].

Entlang dieser Dissoziationspfade können verschiedene Mechanismen auch zu einer Coulomb-Explosion des Moleküls führen. Die nicht-sequentielle Doppelionisation (NDSI), ausgelöst durch Rekollision des ersten Elektrons mit dem H_2^+ -Ion, erfolgt bei kleinen Kernabständen und führt dabei zu sehr hohen Protonenenergien. Das Wellenpaket kann außerdem während der Rekollision auf die repulsive $2p\sigma_u$ -Kurve angehoben werden. Neben einer daraus folgenden Dissoziation, bei der sich Protonenenergien von mehreren eV ergeben, besteht ferner die Möglichkeit einer wei-

teren Feldionisation („**R**ecollision induced **E**xcitation followed by **S**ubsequent field **I**onization“ (RESI)) [JFZ⁺04], [JRF⁺04], [RFZ⁺05].

Die Wahrscheinlichkeit des zweiten Ionisationsschrittes bei der sequentielle Doppelionisation (SDI) ist stark abhängig vom internuklearen Abstand der beiden Kerne und wird durch den „CREI“-Mechanismus (Charge resonant enhanced ionisation) beschrieben. Verschiedene Berechnungen (vgl.: Kapitel 1.4) zeigen dabei jeweils zwei Maxima, einmal bei einem Kernabstand von 5 a.u. und einmal bei 10 a.u. .

Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, können mit Hilfe des Reaktionsmikroskops viele

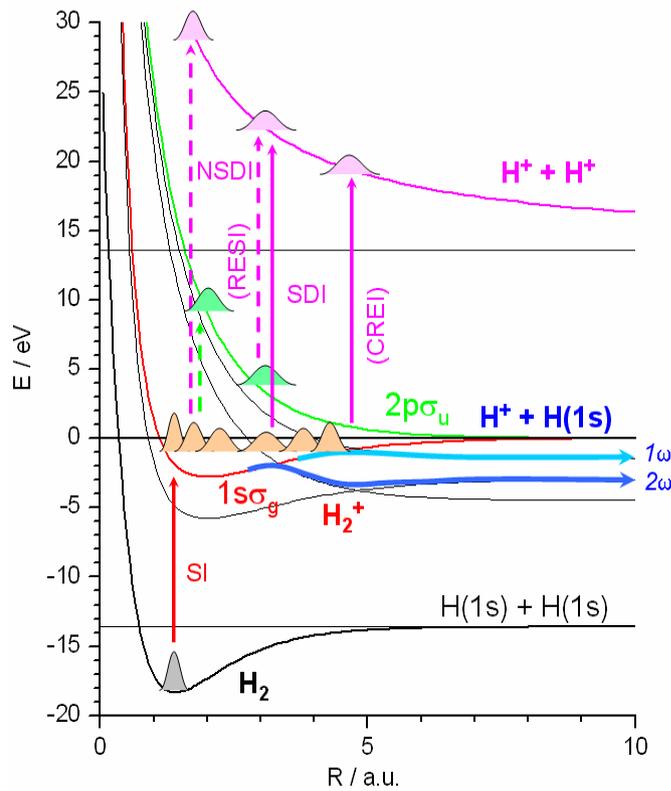


Abbildung 3.1: Ungestörte und adiabatische Potentialkurven des H_2 - und H_2^+ -Moleküls in intensiven Laserfeldern. Die senkrechten Pfeile kennzeichnen die unterschiedlichen Ionisationsprozesse, die, mit Ausnahme der Einfachionisation (SI), jeweils eine Coulomb-Explosion zur Folge haben. Nicht sequentielle Doppelionisation (NSDI), „recollision induced excitation followed by subsequent field ionization“ (RESI), sequentielle Doppelionisation (SDI), „Charge resonant enhanced ionisation“ (CREI). Desweiteren sind die 1ω - und 2ω -Dissoziationspfade dargestellt [RFZ⁺05].

3.1. Fragmentationskanäle des H₂-Moleküls

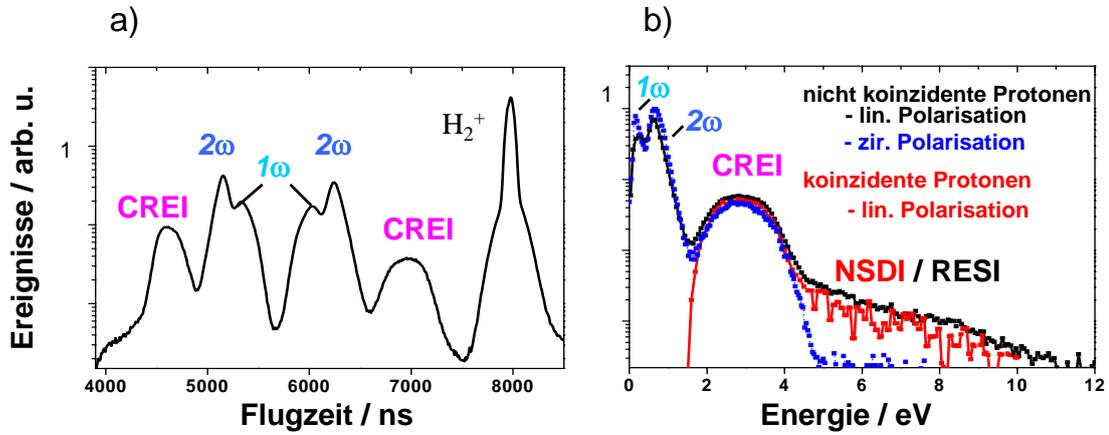


Abbildung 3.2: **a:** Flugzeitspektrum von Ionen nach der Fragmentation von H₂ bei einer Intensität von $2 \cdot 10^{14}$ W/cm² und linearer Polarisation des Laserlichtes (parallel zur Spektrometerachse) [RFZ⁺ 05]. **b:** Energiespektrum der Protonen für zirkular (blau) und linear (schwarz: ohne Koinzidenzbedingung, rot: mit Koinzidenzbedingung) polarisiertes Laserlicht. Die Ausbeute wurde zum besseren Vergleich im CREI-Bereich aufeinander normiert.

dieser Prozesse durch die Flugzeitmessung (a) und der daraus berechneten Protonenenergie (b) unterschieden werden (vgl. Abschnitt 2.3.6). Mittels der Flugzeitmessung lassen sich neben den H₂⁺-Ionen auch die verschiedenen Dissoziationskanäle sowie die Coulomb-Ereignisse separieren.

Abbildung 3.2b zeigt die gemessenen Protonenenergien nach der Fragmentation des H₂-Moleküls, zum einen mit linear (schwarz und rot) und zum anderen mit zirkular (blau) polarisiertem Laserlicht. Unter Verwendung von linearer Polarisation sind einmal die Ereignisse ohne (schwarz Linie) und einmal mit (blaue Linie) Koinzidenzbedingung dargestellt.

Es lassen sich deutlich drei Bereiche und somit drei Fragmentationsmechanismen unterscheiden. Durch den Vergleich koinzidenter (schwarz) und nicht koinzidenter (rot) Messung können die Ereignisse mit Energien kleiner als 1,8 eV der Dissoziation entlang der adiabatischen Potentialkurven des H₂⁺ zugeordnet werden, wobei die beiden Maxima bei 0,3 eV und 0,65 eV der netto Absorption von einem (1ω) beziehungsweise zwei Photonen (2ω) entsprechen.

Die koinzidente Messung beider Protonen (rot) zeigt, dass sich die sequentielle Doppelionisation (CREI) in einem Energiebereich von etwa 1,8 eV bis 4,5 eV manifestiert, welcher internuklearen Abständen von $R = 4 - 8$ a.u. entspricht und damit das erste CREI-Maximum reflektiert (Abb.: 1.12).

Die höherenergetischen Protonen bilden ein Plateau, das sich bis etwa 10 eV er-

streckt und durch nicht-sequenzielle Doppelsonisation entsteht [SCP⁺02], [AOB⁺03]. Verdeutlicht wird dies durch das mit zirkular polarisiertem Licht gemessene Energiespektrum (blaue Linie). Dort verschwindet das Plateau, da bei Zirkularpolarisation das zuerst ionisierte Elektron am Molekül vorbeigetrieben wird und somit kein Rekollisionsprozess stattfindet.

Die Doppelsonisation des H₂ bietet eine Möglichkeit, die Dynamik des Kernwellenpakets abzubilden, da die Energieverteilung der gemessenen Protonen Informationen über den zeitlichen Verlauf der Prozesse enthält [LLD⁺03]. Gemäß dem Coulomb-Gesetz entsprechen höhere Energiewerte kleineren Kernabständen. Demzufolge ist die Zeit zwischen dem ersten und zweiten Ionisationsschritt kürzer als bei den Ereignissen mit niedrigeren kinetischen Energien. Dies und der Rekollisionsmechanismus bilden die Grundlage des so genannten „molekular clock“ Schemas [NLH⁺02], [NLR⁺03], [AOB⁺03], [ATO⁺04], [TZL03b]. Gestartet durch den ersten Ionisationsschritt läuft das Kernwellenpaket entlang der adiabatischen Potentialkurven des H₂⁺ Moleküls, während das Elektron im oszillierenden Laserfeld vor- und zurückgetrieben wird. Dieses kann nun in zeitlichen Abständen der Laserperiode mit dem Ion kollidieren und eine weitere Ionisation auslösen, die eine Coulomb-Explosion der Kerne zur Folge hat. Die Messung der kinetischen Energien der Protonen entspricht dann einem Abtasten der Kernwellenfunktion entlang der adiabatischen Potentialkurve. Die Abfrage der Wellenpaketsdynamik durch den Rekollisionsmechanismus beschränkt dieses Verfahren jedoch auf kleine Kernabstände. Desweiteren ist das Abtasten nur zu diskreten, durch die Periode des Laserfeldes festgelegten Zeiten möglich. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich das H₂⁺ Wellenpaket nicht auf den ungestörten Potentialkurven entwickelt und seine Dynamik sehr wahrscheinlich stark von der jeweiligen zeitabhängigen Intensität des Laserpulses modifiziert wird.

3.2 Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik bei 25 fs-Pulslänge

Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben und in Abbildung 1.2 dargestellt ist der Verlauf der adiabatischen Potentialkurven und damit auch die Fragmentationsdynamik des H₂-Moleküls abhängig von der Stärke des Laserfeldes.

Bei der im Folgenden betrachteten Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik ist anzumerken, dass es sich bei den angegebenen Intensitäten jeweils um die Pulsspitzenintensität handelt. Die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserfeld erfolgt jedoch im gesamten Volumen des Fokus, der in alle drei Raumrichtungen eine Gaußsche Intensitätsverteilung hat. Im Experiment kann nicht unterschieden

3.2. Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik bei 25 fs-Pulslänge

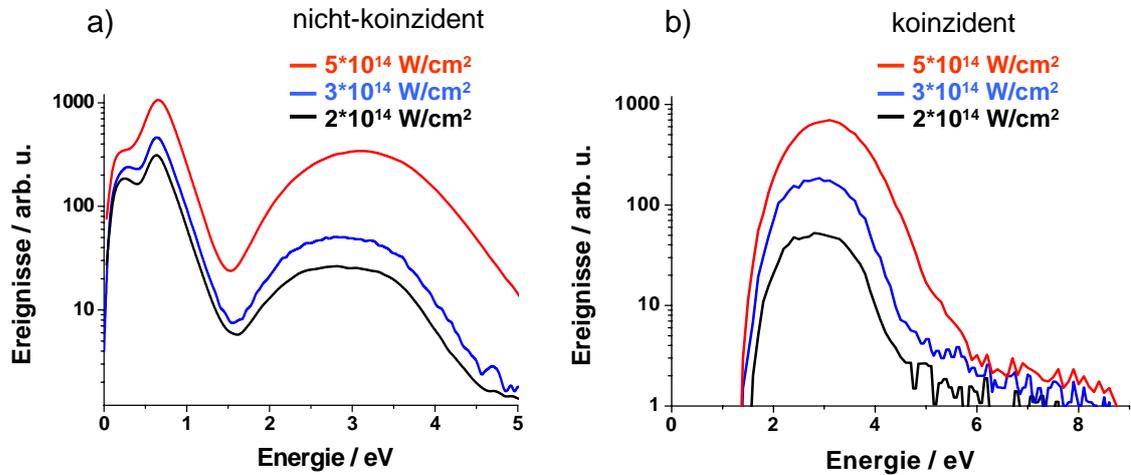


Abbildung 3.3: *Energiespektrum der Protonen bei unterschiedlichen Spitzenintensitäten. a: ohne Koinzidenzbedingung und b: mit Koinzidenzbedingung. Die Spektren wurden für einen qualitativen Vergleich aneinander angeglichen.*

werden, aus welcher Fokusregion und somit bei welcher Intensität das Molekül fragmentierte. Die in den Daten enthaltenen Informationen setzen sich also aus der Integration über die räumliche Intensitätsverteilung zusammen. Einen ähnlichen Effekt verursacht das zeitliche Profil des Laserpulses. Aufgrund der Unkenntnis des genauen Ionisationszeitpunktes während der ansteigenden oder abfallenden Flanke des Pulses spiegelt die Messung eine Integration über den kompletten Intensitätsbereich wider. Desweiteren vergrößert sich mit steigender Intensität das effektive Fokusvolumen. Die Integration über die räumliche Ausdehnung führt dazu, dass beim Vergleich zweier Messungen unterschiedlicher Spitzenintensität die Wechselwirkungsbereiche gleicher Intensität eine unterschiedliche Gewichtung erhalten. Dies erschwert die Interpretation der experimentellen Daten und ermöglicht häufig nur eine qualitative Aussage zu den Ergebnisse.

Abbildung 3.3 zeigt das Energiespektrum der Protonen mit und ohne Koinzidenzbedingung bei drei verschiedenen Intensitäten und einer Pulslänge von 25 fs. Es ist zu erkennen, dass bei unterschiedlichen Intensitäten die relativen Beiträge der einzelnen Fragmentationskanäle variieren.

So wird das Verhältnis von 1ω - versus 2ω -Dissoziation mit steigender Intensität kleiner. Dies ist auf die Nichtlinearität der Dissoziation durch den 2ω -Kanal zurückzuführen. Entlang dieses Dissoziationspfades ist der erste Schritt eine Dreiphotonenabsorption (Kapitel 1.1.1), die, gefolgt von der Emission eines Photons, zu einer Nettoabsorption zweier Photonen führt.

Bei der 1ω -Dissoziation muss das Wellenpaket zum Erreichen der 1ω -Kreuzung

die 3ω -Kreuzung passieren. Die Wahrscheinlichkeit einer Dreiphotonenabsorption an der 3ω -Kreuzung steigt jedoch stark mit der Intensität an, so dass eine vermehrte Dissoziation durch den 2ω -Kanal stattfindet [SCP⁺02].

Desweiteren ist in Abbildung 3.3a deutlich zu erkennen, dass mit steigender Intensität die Coulomb-Explosion, insbesondere der CREI-Mechanismus, im Verhältnis zur Dissoziation zunimmt (siehe Abbildung 2.15b).

Abbildung 3.3b zeigt das Spektrum der in Koinzidenz gemessenen Protonen. Die breite Verteilung ergibt sich durch den CREI-Mechanismus, wohingegen der zu höheren Energien auslaufende Teil durch Rekollision hervorgerufen wird (siehe auch Abb.: 3.2).

Man erkennt mit ansteigender Intensität eine leichte Verschiebung des CREI-Maximums sowie eine Verbreiterung des Spektrums in Richtung höherer Energien. Höhere Energiewerte entsprechen einer Fragmentation des Moleküls bei kleineren Kernabständen. Die Verschiebung resultiert daraus, dass aufgrund der R-abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit mit steigender Intensität das Wellenpaket früher und somit bei kleineren internuklearen Abständen auf die Coulomb-Kurve projiziert wird [RFZ⁺05], [WIC97], [TTT⁺97].

3.3 Fragmentationsdynamik bei unterschiedlichen Pulslängen

Wie Abbildung 3.4 zeigt, ändert sich mit abnehmender Pulslänge das Energiespektrum der Protonen sowohl im Bereich der Doppelsonionisation als auch der Dissoziation. Alle Messungen wurden bei einer Spitzenintensität von $2 \cdot 10^{14}$ W/cm² durchgeführt.

Bei der qualitativen Beschreibung soll an dieser Stelle zwischen der Doppelsonionisation (Energien >2 eV) und der Dissoziation unterschieden werden.

3.3.1 Energiebereich oberhalb 2 eV

In Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass der bei 25 fs Pulsen noch stark ausgeprägte höherenergetische Protonenbereich zwischen 2 eV und 5 eV mit kürzer werdender Pulslänge im Verhältnis zur Dissoziation immer mehr abnimmt. Diese Ereignisse stammen überwiegend aus der Coulomb-Explosion bei unterschiedlichen Kernabständen.

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, entsprechen gemäß dem Coulomb-Gesetz höhere Energiewerte kleineren Kernabständen. Demzufolge ist die Zeit τ_{12} zwischen dem ersten und zweiten Ionisationsschritt kürzer als bei den Ereignissen mit niedrigerer kinetischer Energie [LLD⁺03].

3.3. Fragmentationsdynamik bei unterschiedlichen Pulslängen

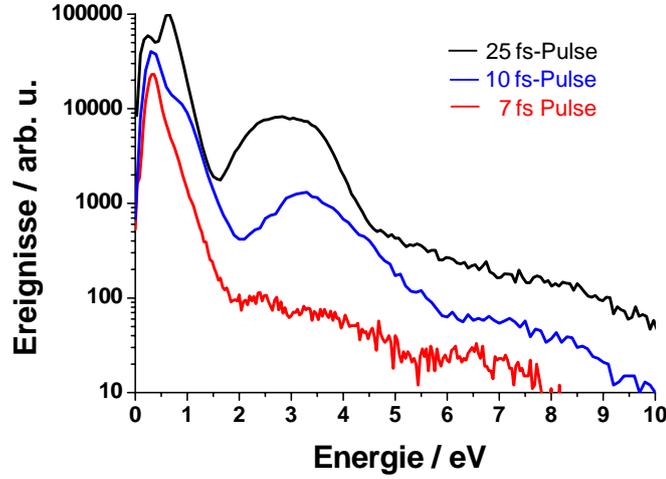


Abbildung 3.4: *Energiespektrum der Protonen bei unterschiedlichen Pulslängen. Die Spitzenintensitäten betrug jeweils $2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Die Spektren wurden für einen qualitativen Vergleich aneinander angeglichen.*

Für das Erreichen der 3ω -Kreuzung ($R \approx 2 \text{ a.u.}$) benötigt das Wellenpaket im Bild der adiabatischen Potentialkurven, ausgehend von dem Gleichgewichtsabstand des H_2^+ ($R \approx 3,8 \text{ a.u.}$), etwa eine Zeit von 10 fs [FPPC99]. Geht man von der einfachen Annahme einer konstanten Geschwindigkeit der Kerne aus, so kann äquivalent zum internuklearen Abstand eine Zeitachse definiert werden.

Abbildung 3.5 zeigt die adiabatischen Potentialkurven des H_2 und des H_2^+ Moleküls. Die mit 1ω und 3ω markierten, gestrichelten Linien kennzeichnen den Ort der 1ω - bzw. 3ω -Kreuzung.

Im oberen Bereich ist das zeitliche Intensitätsprofil jeweils für einen 7 fs, 10 fs und 25 fs Puls (FWHM) dargestellt. Die Skalierung der eingezeichneten Zeitachse erfolgte unter der Annahme einer konstanten Geschwindigkeit des Wellenpakets entlang der adiabatischen Potentialkurve. Die eingezeichneten Pfeile τ_{12} symbolisieren das Zeitfenster zwischen dem ersten und zweiten Ionisationsschritt und kennzeichnen gleichzeitig die Region der Kernabstände, in welchem diese stattfinden können.

Bei einer Reduzierung der Pulslänge von 25 fs auf 10 fs wird τ_{12} und somit der internukleare Abstand des zweiten Ionisationsschrittes eingeschränkt, wodurch sich das Maximum der Protonenenergieverteilung zu größeren Werten verschiebt. Gleichzeitig geht, aufgrund der R -Abhängigkeit des CREI-Prozesses (vgl. Abb.: 1.12) und der sinkenden Intensität in der abfallenden Flanke des Laserpulses, die Wahrscheinlichkeit einer Coulomb-Explosion zurück.

Unter Verwendung von 7 fs Pulsen kann das Wellenpaket größere Kernabstände fast gar nicht mehr erreichen. Das Energiespektrum geht direkt über in den Plateaubereich.

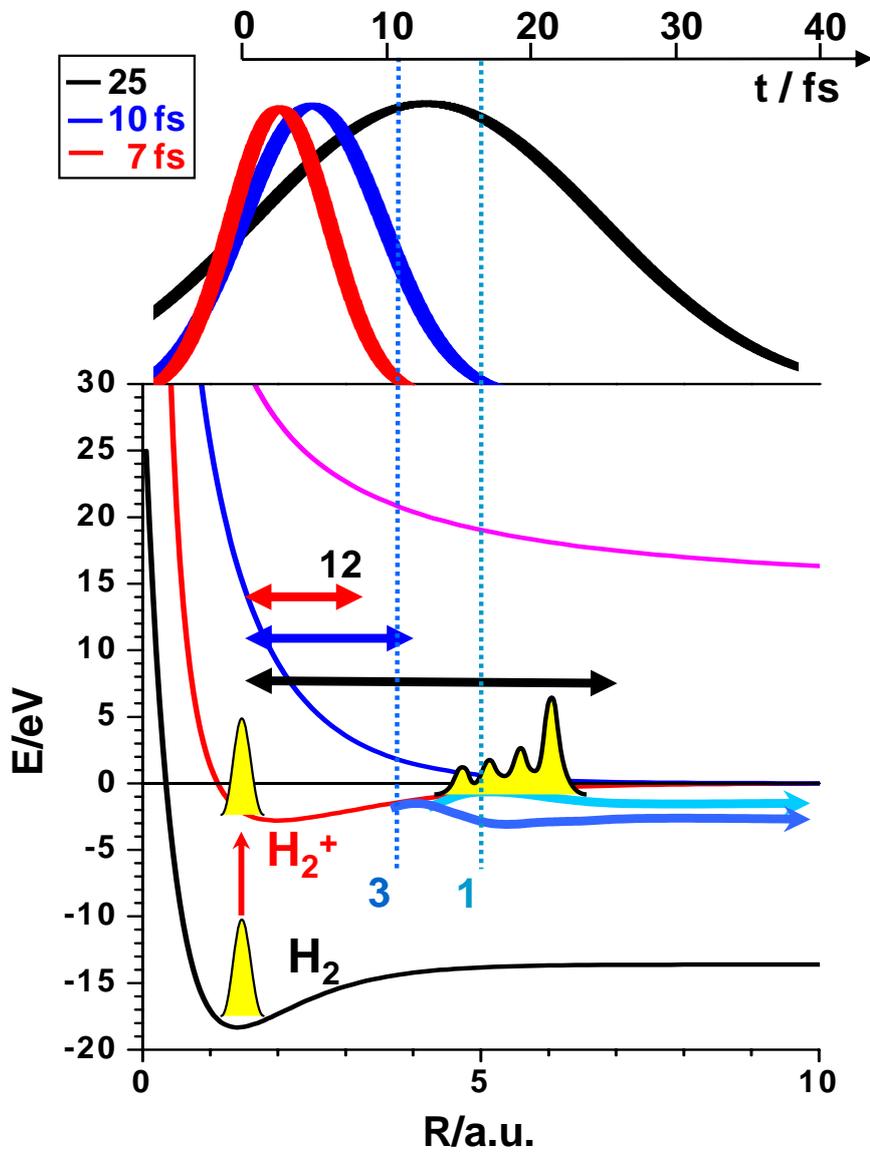


Abbildung 3.5: Adiabatische Potentialkurven des H_2 und des H_2^+ . Die mit 1ω und 3ω gekennzeichneten, gestrichelten Linien deuten jeweils den internuklearen Abstand der 1ω - bzw. 3ω -Kreuzung im Floquet-Bild an. Oberhalb der Kurven ist das Pulsprofil für einen 7 fs, 10 fs und 25 fs Puls (FWHM) skizziert. Die Pfeile τ_{12} deuten, in Analogie zur Zeitskala der Pulsprofile, den Bereich der Kernabstände an, in dem die beiden Ionisationsschritte stattfinden können.

reich, der durch Rekollisionsprozesse verursacht wird.

3.3.2 Dissoziationsbereich unterhalb 2 eV

Mit abnehmender Pulslänge stößt die Beschreibung der Dissoziation im Bild der adiabatischen Potentialkurven an ihre Grenzen. Bei der Anwendung des Floquet-Ansatzes (vgl. Kap.: 1.1) geht man formal von einem zeitlich unbegrenzten, streng periodischen äußeren Feld, in diesem Fall von dem elektrischen Feld des Laserpulses, aus (vgl. Gleichung (1.6)). Bei einem 7 fs Puls erstreckt sich die Periodizität jedoch nur noch über 2-3 Zyklen, so dass die Gültigkeit des Floquet-Bildes und die der adiabatischen Potentialkurven in Frage gestellt werden muss. Auf welche Art und Weise der Dissoziationsprozess tatsächlich stattfindet, ist Gegenstand aktueller Diskussionen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung eine Dissoziation voraussagt. Sie liefert jedoch keine Information über die Reaktionsmechanismen, die das System von dem Anfangs- in den Endzustand überführen.

Annahmen zur weiteren Verwendung des Floquet-Prinzips

Im Folgenden soll für eine qualitative Betrachtung der Messergebnisse die Gültigkeit der adiabatischen Potentialkurven mit der Argumentation angenommen werden, dass sich im Experiment die Fußbreite des Pulses, ansteigende bis abfallende Flanke, über einen großen Zeitbereich erstreckt und somit ein periodischer Ansatz möglich ist.

Ein Gaußpuls mit einer Spitzenintensität von $2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ist nach etwa 7 fs auf $2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ abgefallen, woraus sich eine Fußbreite von 14 fs ergibt. Autokorrelationsmessungen des Laserpulses zeigen über einen Bereich von 40 fs und somit etwa 15 Zyklen des elektrischen Feldes leichte Vor- und Nachpulse, die durchaus noch 5% der Spitzenintensität erreichen können. Das Molekül befindet sich somit aufgrund dieser Vor- und Nachpulse noch über einen längeren Zeitraum hinweg in einem periodischen, elektrischen Feld mit einer, gemäß dem Pulsprofil, variierenden Amplitude. Eine Periodizität für die Gewährleistung des Floquet-Ansatzes bei niedriger Intensität wäre somit vorhanden.

Die dann noch zu berücksichtigende Intensitätsänderung macht sich im Bild der adiabatischen Potentialkurven lediglich in der Breite der Energielücke einer vermiedenen Kreuzung bemerkbar (vgl. Abbildung 3.6). Die Potentialkurven variieren demnach entsprechend des Intensitätsprofils des Pulses und nehmen so zusätzlich Einfluß auf die Moleküldynamik.

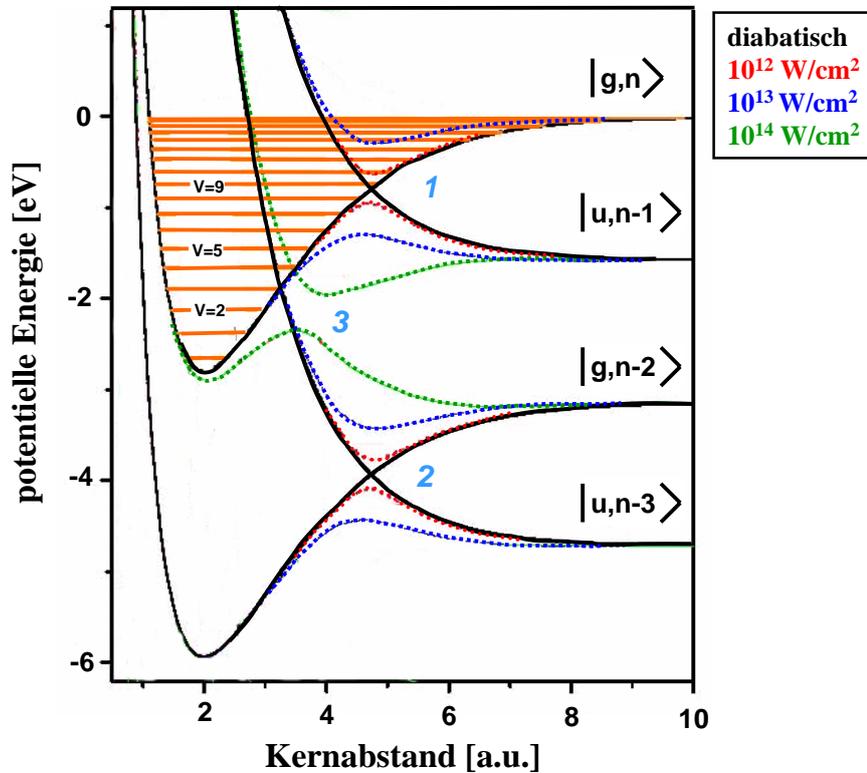


Abbildung 3.6: Übergang von den diabatischen zu den adiabatischen Potentialkurven, dargestellt für drei unterschiedliche Intensitäten.

Diskussion der Messergebnisse

An dieser Stelle soll noch einmal kurz an die intensitätsabhängigen Änderungen im Verlauf der Potentialkurven erinnert werden, die in Abbildung 3.6 für den diabatischen sowie den adiabatischen Fall dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass die 1ω -Kreuzung schon bei etwa 10^{12} W/cm^2 entsteht und ihre Energielücke mit steigender Intensität immer größer wird. Die 3ω -Kreuzung „öffnet“ hingegen erst bei etwa 10^{14} W/cm^2 . Das „Öffnen“ und dementsprechend auch das „Schließen“ der vermiedenen Kreuzungen bei unterschiedlichen Intensitäten, und somit zu unterschiedlichen Zeiten entlang des Pulsprofils, reflektiert die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines oder dreier Photonen.

Reduzierung der Pulslänge auf 10 fs

Bei der Fragmentation des H_2 mit 25 fs als auch mit 10 fs Pulsen sind in Abbildung 3.4 noch klare Strukturen bei Energiewerten entsprechend der 1ω bzw. 2ω Dissoziation zu erkennen, so dass die folgende Diskussion anhand der adiabatischen

Potentialkurven geführt wird.

In Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass sich das Verhältnis 1ω zu 2ω Dissoziation bei einer Reduzierung der Pulslänge von 25 fs auf 10 fs umkehrt. Dies kann auf die Änderung des zeitlichen Pulsprofils zurückgeführt werden. Vergleicht man den zeitlichen Verlauf des Wellenpakets während des 10 fs und 25 fs Pulses in Abbildung 3.5, so zeigt sich, dass beim Erreichen der 3ω -Kreuzung, die Intensität des 10 fs Pulses schon auf die Hälfte abgefallen ist, wohingegen sie beim 25 fs Puls gerade maximal wird. Die stark intensitätsabhängige Dreiphotonenabsorption ist demzufolge bei kürzeren Pulslängen stark unterdrückt. Wie in Abbildung 3.6 zu erkennen, sind jedoch selbst bei 10^{12} W/cm² die Zustände $v \geq 8$ noch ungebunden und können in der abfallenden Flanke des Laserpulses entlang des 1ω -Pfades dissoziieren, so dass sich insgesamt das Verhältnis von 1ω zu 2ω Dissoziation gegenüber den Gegebenheiten bei 25 fs Pulsen umkehrt.

Reduzierung der Pulslänge auf 7 fs

Bei einer Pulslänge von 7 fs ist der Floquet-Ansatz klar in Frage zu stellen. Wie bereits ausführlich diskutiert und in Abbildung 3.6a dargestellt, koppeln die Potentialkurven für den 1ω Übergang jedoch auch noch bei einer Intensität von 10^{12} W/cm² an das Laserfeld, so dass sich die entsprechende Einphotonenkreuzung aufgrund der im Autokorrelationsspektrum nachgewiesenen Vor- und Nachpulse durchaus ausbilden und eine Dissoziation stattfinden kann.

Wie in den Meßdaten zu erkennen, zeigt sich für 7 fs Pulse bei Energiewerten von 0,4 eV eine breite Verteilung, die einer Dissoziation durch Absorption eines Photons entsprechen könnte. Der Maximalwert ist jedoch im Vergleich zur Messung mit 25 fs Pulsen ($E_{max} = 0,3$ eV) leicht zu höheren Energiewerten verschoben. Vergleicht man wieder den zeitlichen Verlauf des Wellenpakets diesmal während des 7 fs und 25 fs Pulses in Abbildung 3.5, so zeigt sich, dass beim Erreichen der 1ω -Kreuzung die Intensität des 7 fs Pulses schon fast vollständig abgefallen ist, wohingegen sie beim 25 fs Puls gerade maximal wird. Wie in Abbildung 3.6 zu erkennen, sind bei hohen Intensitäten (10^{14} W/cm²) Schwingungszustände mit $v > 4$ und bei niedrigen (10^{12} W/cm²) mit $v \geq 8$ ungebunden. Im Podest des 7 fs Laserpulses würden somit vermehrt die höheren Vibrationsniveaus dissoziieren.

Nach Gleichung 1.1.2 ergibt sich die kinetische Energie der dissoziierten Protonen aus der Bindungsenergie E_v des beitragenden Vibrationszustandes $|v\rangle$ und der Photonenenergie $\hbar\omega$.

$$E_{diss}(v) = \frac{1}{2}(\hbar\omega - |E_v|)$$

Da Zustände mit $v \geq 8$ schwächer gebunden sind, führen sie dementsprechend zu höheren Energien und somit zu einer Verschiebung des Dissoziationsmaximums.

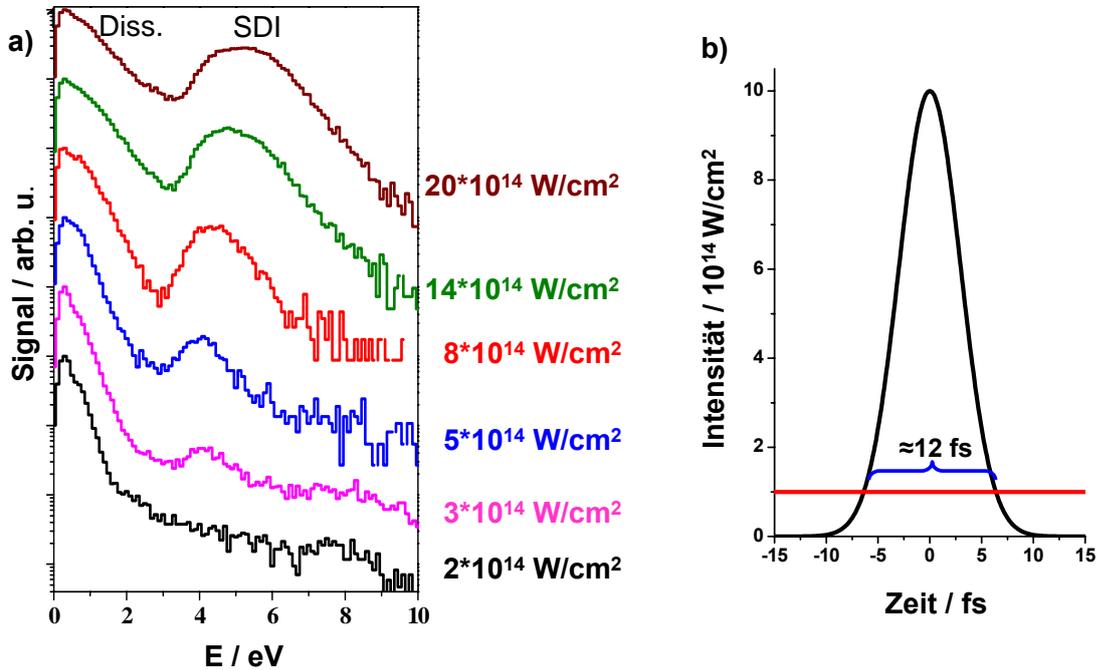


Abbildung 3.7: **a**: Energieverteilung der Protonen nach der Fragmentation des H_2 Moleküls in einem 7 fs Puls bei unterschiedlichen Spitzenintensitäten. **b**: Gaußpuls mit einer Spitzenintensität von $10 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Die rote Linie kennzeichnet den Bereich der ansteigenden und abfallenden Flanke, bei dem die Intensität $1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ beträgt.

3.4 Intensitätsabhängigkeit der Fragmentationsdynamik bei 7 fs-Pulslänge

Abbildung 3.7 zeigt die Energieverteilung der Protonen für 7 fs Pulse bei unterschiedlichen Spitzenintensitäten.

Bei Werten ab etwa $3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bildet sich im Bereich von 4 eV ein mit zunehmender Intensität stark anwachsendes Maximum aus, dessen Verteilung sich mit steigender Intensität zu höheren Energien erstreckt. Diese Ereignisse stammen aus der sequentiellen Doppelionisation des H_2 Moleküls. Sowohl die Verschiebung des Maximums als auch die Verbreiterung des Spektrums ist darauf zurückzuführen, dass mit wachsender Feldstärke der zweite Ionisationsschritt bei abnehmenden Kernabständen erfolgt, wodurch auf die Protonen eine größere Coulomb-Energie übertragen wird [TZL03a].

Im „eigentlichen“ CREI-Bereich bei 3 eV, der bei der Fragmentation mit 25 fs Pulsen sehr stark ausgeprägt ist, sind so gut wie keine Ereignisse vorhanden. Dies bedeutet,

dass zu der Zeit, zu der das Wellenpaket nach dem ersten Ionisationsschritt diese Kernabstände erreicht, die Intensität im Puls schon so weit abgefallen ist, dass der zweite Ionisationsschritt nicht mehr stattfinden kann [RFZ⁺05], [LLD⁺03]. Das Energiespektrum der Protonen beinhaltet somit eine Information über den Intensitätsverlauf im Flankenbereich des Pulses. Dies hat eine wichtige praktische Komponente, denn das Antwortverhalten des Moleküls kann zur Diagnostik der Laserpulse und bei der Einstellung des Lasersystems ausgenutzt werden. Die Energieverteilung der Protonen liefert neben der Autokorrelationsmessung eine zusätzliche Information über die Höhe von eventuell vorhandenen Vor- und Nachpulsen und wird so als ergänzendes Diagnosewerkzeug bei der Kompression der Laserpulse eingesetzt.

Bei der Dissoziation erstreckt sich die abfallende Flanke des Maximums mit zunehmender Intensität ebenfalls zu höheren Energiewerten. Im Bild der abiabatischen Potentialkurven könnte dies, neben der 1ω Dissoziation, durch einen zusätzlichen Beitrag von Dissoziationsereignissen entlang des 2ω -Pfades beschrieben werden. Betrachtet man das Intensitätsprofil eines Laserpulses mit einem Spitzenwert von etwa 10^{15} W/cm², so ergibt sich, wie in Abbildung 3.7b skizziert, ein Zeitfenster von etwa 12 fs zwischen ansteigender und abfallender Flanke, in dem die Intensität größer als 10^{14} W/cm² und somit die 3ω -Kreuzung „geöffnet“ ist. Nach der Einfachionisation im Fuß der ansteigenden Flanke des Laserpulses könnte ein hier gestartetes Wellenpaket, welches etwa 10 fs benötigt, um diesen Kernabstand zu erreichen, an dieser Kreuzung durchaus eine Dreiphotonenabsorption mit anschließender Einphotonenemission in der abfallenden Flanke des Laserpulses vollführen und entsprechend dissoziieren, was zur Ausprägung des hochenergetischen Teils des Dissoziationsmaximums in Abbildung 3.7a beitragen kann.

Kapitel 4

Pump-Probe-Experimente mit 25 fs-Pulsen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ergeben sich durch die Kopplung des Laserfeldes an die Molekülstruktur des H_2^+ charakteristische Fragmentationseigenschaften. Neben der Dissoziation durch Nettoabsorption eines respektive zweier Photonen zeigt sich in den Ein-Puls-Messungen auch eine starke Abhängigkeit der Doppelionisation vom internuklearen Abstand R . Die Fragmentation in einem Laserpuls bietet jedoch nur begrenzte Möglichkeiten, Aussagen über die Kerndynamik zu treffen.

Mit Hilfe der Pump-Probe-Technik kann, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets entlang der feldinduzierten, adiabatischen Potentialkurven abgebildet und dabei die Fragmentationsdynamik genauer untersucht werden. Neben der Visualisierung des dissoziierenden Wellenpakets wird das Antwortverhalten des Moleküls bei überlappenden Pulsen dargestellt. In diesem Bereich ändert sich mit steigender Verzögerungszeit kontinuierlich das zeitliche Profil des Laserfeldes, wodurch die Fragmentationsdynamik beeinflusst wird.

4.1 Visualisierung des dissoziierenden Wellenpakets

An dieser Stelle wird noch einmal das Pump-Probe-Schema an Hand der adiabatischen Potentialkurven des Wasserstoffmoleküls dargestellt (vgl. Kapitel 3.1). Wie in Abbildung 4.1 skizziert, präpariert der erste Puls durch Ionisation des H_2 das Wellenpaket, welches sich dann entlang der adiabatischen Potentialkurven des H_2^+ ausbreitet. Die zeitliche Entwicklung wird nach einem bestimmten Zeitintervall mit Hilfe des zweiten Laserpulses abgefragt, der das Wellenpaket durch einen weiteren Ionisationsschritt auf die repulsive Coulomb-Kurve projiziert. Die Energie der ge-

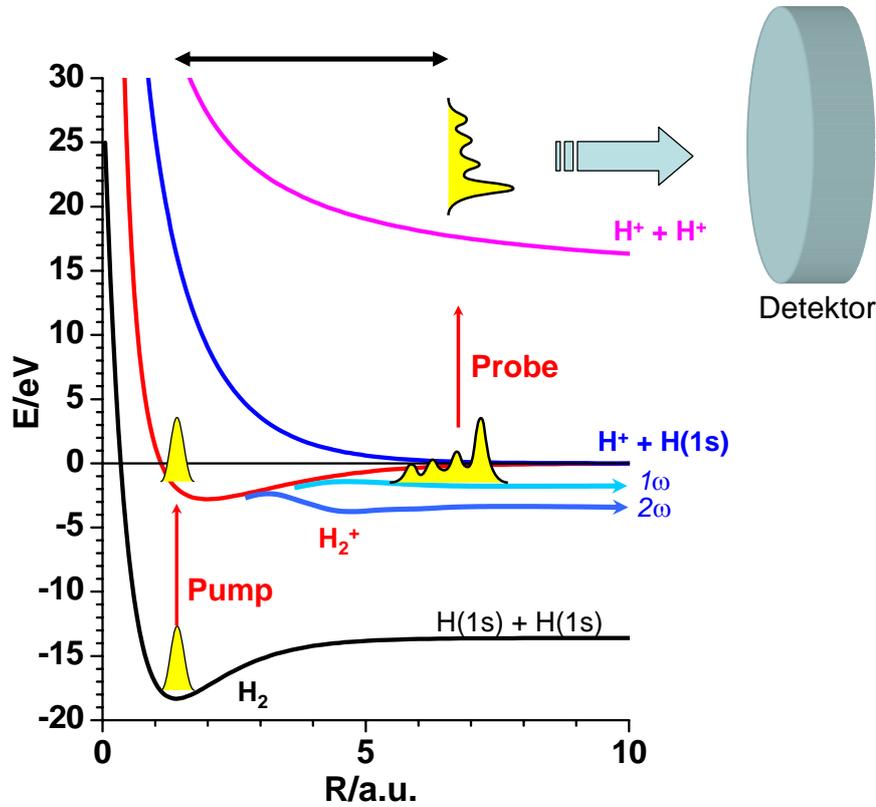


Abbildung 4.1: An Hand der adiabatischen Potentialkurven des H_2 ist das Pump-Probe-Schema dargestellt. Die Dissoziationskanäle sind durch 1ω und 2ω gekennzeichnet. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets, gestartet durch die Einfachionisation im ersten Pump-Puls, wird nach einer Verzögerungszeit τ mit einem zweiten Probe-Puls abgefragt.

messenen Fragmente setzt sich zusammen aus der Dissoziationsenergie (Gl.: 1.1.2) und der Coulomb-Energie $E_{CE} = 1/R$, wobei der internukleare Abstand R wiederum von der Verzögerungszeit τ abhängt.

$$E = E_{Dis} + \frac{1}{R(\tau)} \quad (4.1)$$

Unter Verwendung von Gleichung 4.1 kann die Wellenpaketsentwicklung aus der gemessenen, kinetischen Energieverteilung der Fragmente rekonstruiert und abgebildet werden.

Bei den folgenden Pump-Probe-Experimenten wurden zwei identische 25 fs-Pulse mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ verwendet. Die Spitzenintensität betrug $I = 2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ je Laserpuls. Bei einer Repetitionsfrequenz des Lasers von 3 kHz ergab sich eine Ionenrate bei nicht überlappenden Pulsen von etwa 150 Ereignissen pro Sekunde.

Abbildung 4.2 zeigt die gemessene Energieverteilung der durch Coulomb-Explosion des H_2 erzeugten Protonen als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. Um die Protonen der Coulomb-Explosion von denen der Dissoziation zu separieren, enthält das Spektrum nur Ereignisse, bei denen zwei Protonen koinzident detektiert wurden und zusätzlich die Impulserhaltungsbedingung erfüllt war (vgl.: Kapitel 2.3). Das Durchfahren des Verzögerungsbereichs, der sich von 0-600 fs erstreckte, erfolgte kontinuierlich mit einer Frequenz von 1 MHz.

Das dargestellte Spektrum kann in zwei Bereiche eingeteilt werden, einen oberhalb und einen unterhalb von 2 eV.

Energiebereich oberhalb von 2 eV

Oberhalb von 2 eV zeigt sich ein breites Band, das sich über den gesamten Zeitbereich erstreckt und dem ersten Maximum des CREI-Mechanismus zugeordnet werden kann. Die, bis auf den Anfangsbereich, zeitunabhängige Energieverteilung entspricht der einer Ein-Puls-Messung und entsteht durch die Doppelionisation des Moleküls entweder im Pump- oder im Probe-Puls. Ebenfalls können zu diesem Band Ereignisse beitragen, bei denen der erste Ionisationsschritt im Pump-Puls erfolgte und das gebundene Molekül dann durch den Probe-Puls zur Coulomb-Explosion gebracht wurde.

Im Bereich zwischen 0 und 75 fs überlagern sich die beiden Pulse, wodurch es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz kommt. Bei konstruktiver Interferenz addieren sich die elektrischen Felder und die Pulsintensität steigt bis auf das 4-fache der Spitzenintensität eines Pulses an. Dies führt auf der einen Seite zu einer Erhöhung der Zählrate, respektive der detektierten Ereignisse, und auf der anderen Seite, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zu einer leichten Verschiebung und Verbreiterung des CREI-Bereichs hin zu größeren Energien. Die erhöhte Intensität im Bereich der überlagernden Pulse ist ebenfalls die Ursache für den Anteil an falschen Koinzidenzen unterhalb von 1 eV. Die hier im Spektrum auftretenden Ereignisse ergeben sich aus der Dissoziation zweier unterschiedlicher Wasserstoffmoleküle während eines Laserschusses, da durch die Intensitätserhöhung und die damit verbundene Vergrößerung des Fokusvolumens nicht mehr gewährleistet ist, dass sich nur ein Molekül im Fokusvolumen befindet.

Energiebereich unterhalb von 2 eV

Im Bereich des Spektrums mit Protonenenergien kleiner 2 eV erkennt man ein zeitabhängiges Band, welches sich in einer Ein-Puls-Messung nicht beobachten lässt. Ausgehend von der CREI-Region verläuft dieses mit ansteigender Verzögerungszeit zu niedrigeren Energien und spaltet sich nach etwa 300 fs in zwei separate Bänder auf.

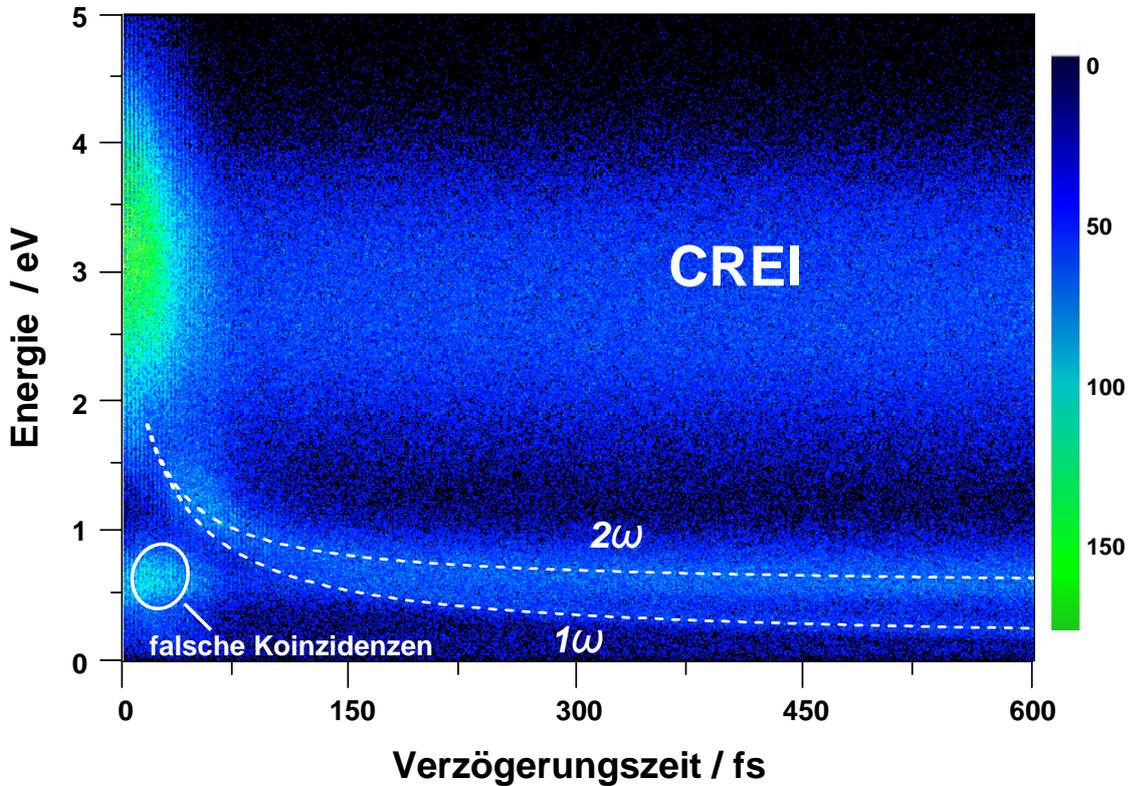


Abbildung 4.2: Energiespektrum der in Koinzidenz gemessenen Protonen als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen zwei identischen 25 fs Pulsen [ERF⁺05], [ERF⁺06b].

Diese zeitabhängige Struktur entsteht dadurch, dass der erste Laserpuls das neutrale Wasserstoffmolekül ionisiert und eine Dissoziation entlang des 1ω oder des 2ω Kanals startet. Abhängig von der Verzögerungszeit des nachfolgenden Probe-Pulses, welcher das dissoziierende H_2^+ Ion bei einem bestimmten internuklearen Abstand R ionisiert, beobachtet man unterschiedliche Protonenenergien. Nach Gleichung 4.1 setzen sich diese aus der Dissoziationsenergie und der R -abhängigen Coulomb-Energie zusammen.

Bei sehr großen Verzögerungszeiten und somit großen internuklearen Abständen wird die repulsive Coulomb-Energie vernachlässigbar klein. Die Energieverteilung dieser zeitabhängigen Dissoziationsstruktur geht dann über in die gleiche Verteilung, wie man sie mit einer Ein-Puls-Messung erhält. Mit einem 25 fs Puls ergeben sich dabei zwei Dissoziationsmaxima (vgl.: Abb.: 3.2), eines bei 0,3 eV, entsprechend der Dissoziation durch den 1ω Kanal, und eines bei 0,65 eV, entsprechend der Dissoziation durch den 2ω Kanal.

Basierend auf dieser Grundlage und unter der Annahme einer klassischen Bewegung

des Wellenpaketes konnte mit Gleichung 4.1 die Propagation des dissoziierenden Wellenpaketes rekonstruiert werden (gestrichelte, weiße Linie in Abbildung 4.2).

Die gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt, dass diese zeitaufgelöste Coulomb-Explosions-Abbildungstechnik („Coulomb-Explosion-Imaging“) ein direkter Weg ist, die Bewegung von Kernwellenpaketen abzutasten und zu visualisieren. Hiermit ist es erstmals gelungen die beiden unterschiedlichen Dissoziationspfade unabhängig zeitaufgelöst zu verfolgen [ERF⁺05], [ERF⁺06b], [Erg05], [ERF⁺06a].

4.2 Wellenpaketsdynamik im Bereich überlagernder Pulse

Der Autokorrelationsbereich in Abbildung 4.2 bietet eine hervorragende Möglichkeit, das molekulare Antwortverhalten bei verschiedenen Feldkonfigurationen zu untersuchen.

Ausgehend vom Nullpunkt variiert mit wachsender Verzögerungszeit kontinuierlich die Überlagerung der elektrischen Felder beider Pulse. Der daraus resultierende Wechsel zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz führt zu einer ständigen Modifizierung des Pulses in Form und Länge und somit zu einer kontinuierlichen wohl-kontrollierten Änderung des Intensitäts- und Zeitprofils.

Infolgedessen ist ein Wasserstoffmolekül bei jedem Zeitschritt anderen Bedingungen ausgesetzt. Die Langzeitstabilität des Interferometers und die hohe Genauigkeit in der Einstellung der Verzögerungszeit ermöglichen es nun, das Verhalten des H₂⁺ Wellenpaketes im Bereich überlagernder Pulse genauer zu untersuchen.

Abbildung 4.3 zeigt das nicht-koinzidente Energiespektrum der Protonen im Bereich teilweise überlagernder Laserpulse. Der Verzögerungsbereich erstreckt sich von 17,5 fs bis 45 fs. Im Gegensatz zu den koinzidenten Daten in Abbildung 4.2 enthält dieses Spektrum sowohl Ereignisse aus der Dissoziation als auch aus der Doppelionisation. Protonen mit Energien größer 1,2 eV resultieren aus der Coulomb-Explosion, wohingegen Fragmente kleinerer Energien der Dissoziation zugeordnet werden können. Das Spektrum zeigt ein Autokorrelationsmuster, welches sich mit ansteigender Verzögerungszeit merklich ändert. Der linke Teil ist vergleichbar mit dem Bereich bei 0 fs, in dem die beiden Pulse sich bei destruktiver Interferenz fast vollständig auslöschen und bei konstruktiver Interferenz in einen Puls mit der vierfachen Intensität übergehen. Dementsprechend beobachtet man im destruktiven Fall so gut wie keine Ereignisse und im konstruktiven Fall Maxima in allen Fragmentationskanälen (Linie 1 in Abb.: 4.3).

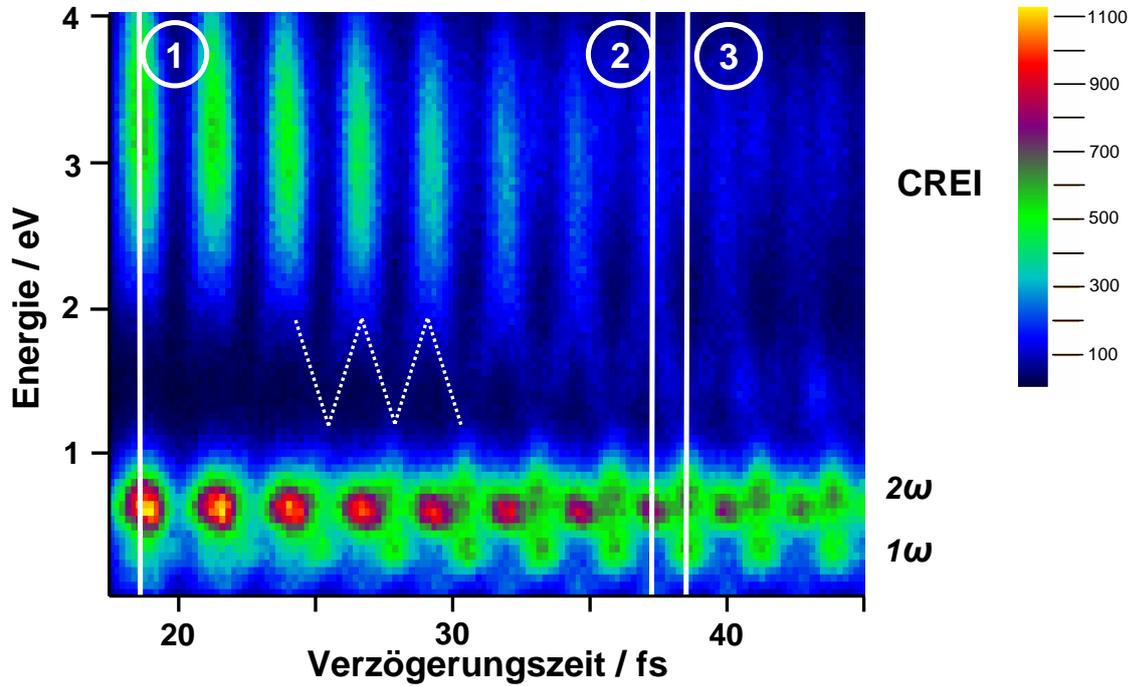


Abbildung 4.3: Nichtkoinzidentes Energiespektrum der Protonen für einen Verzögerungsbereich von 17,5 fs bis 45 fs. Die Linien 1, 2 und 3 markieren Verzögerungszeiten entsprechend 7, 14, und 14,5 optischen Zyklen [ERF⁺05], [Erg05].

4.2.1 Manipulation der Dissoziationspfade

Mit ansteigender Verzögerungszeit werden im Spektrum jedoch auch bei destruktiver Interferenz Ereignisse sichtbar (Linie 3 in Abb.: 4.3), deren kinetische Energieverteilung sich gegenüber dem konstruktiven Fall klar unterscheidet. Im Bereich der Dissoziation erkennt man beim Übergang von konstruktiver zu destruktiver Überlagerung der Pulse eine starke Variation der Dissoziationsmaxima. Neben ihrer Ausprägung ändert sich auch ihre energetische Lage.

Um die Fragmentationsmechanismen im Bereich überlagernder Pulse genauer zu verstehen, ist in Abbildung 4.4a das berechnete Intensitätsprofil der beiden Laserpulse für konstruktive und destruktive Interferenz zu sehen. Die gewählten Verzögerungszeiten von 14 bzw. 14,5 optischen Zyklen entsprechen dabei den Linien 2 und 3 in Abbildung 4.3. Desweiteren ist noch das Intensitätsprofil eines einzelnen Pulses eingezeichnet. Wie man erkennen kann, ist das Molekül bei diesen Verzögerungszeiten sowohl im destruktiven als auch im konstruktiven Fall einem relativ intensiven Laserfeld ausgesetzt. Es zeigen sich hauptsächlich Unterschiede im Intensitätsprofil. Durch konstruktive Überlagerung ergibt sich ein langer Puls mit zwei kleinen Maxima, wohingegen sich bei destruktiver Interferenz zwei gut separierte Pulse mit etwas

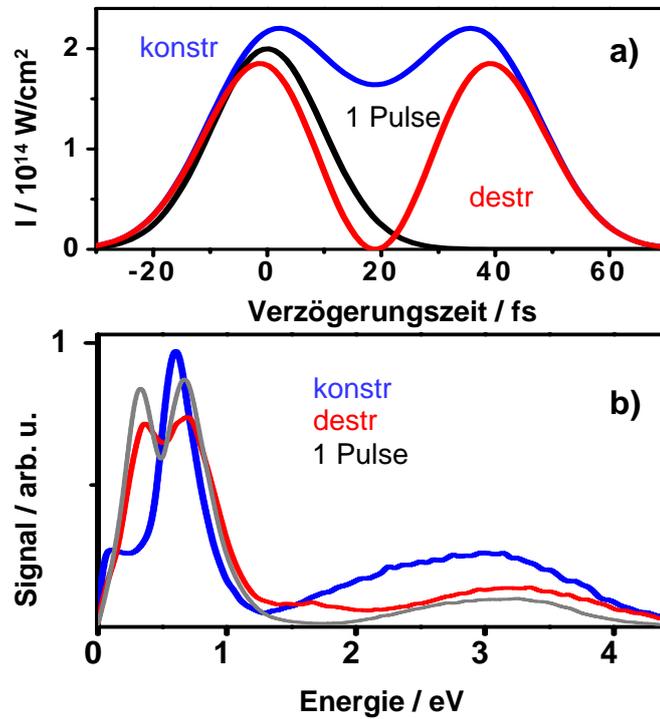


Abbildung 4.4: **a**: Zeitunabhängiges Intensitätsprofil für einen Laserpuls (schwarz) sowie für zwei überlagerte Pulse mit einer Zeitverzögerung von 14 (blau), bzw. 14,5 optischen Zyklen (rot). **b**: Entsprechendes Energiespektrum der nicht-koinzidenten Protonen. Die „Zwei-Puls“ Daten wurden für konstruktive und destruktive Interferenz an der Stelle der Linien 2 und 3 in Abbildung 4.3 über ein Verzögerungsintervall von $\pm 0,3$ fs integriert. Die relative Höhe der beiden Kurven spiegelt die Fragmentationswahrscheinlichkeit bei den entsprechenden Feldkonfigurationen wider. Die Signalthöhe der Ein-Puls-Daten wurde den „Zwei-Puls“ Daten angeglichen [ERF⁺ 05].

niedrigerer Spitzenintensität ausbilden.

Abbildung 4.4b enthält die Energiespektren der nicht-koinzidenten Protonen für eine Ein-Puls-Messung sowie für eine Verzögerungszeit von 14 bzw. 14,5 optischen Zyklen entsprechend Linie 2 und 3 in Abbildung 4.3. Sie zeigen das molekulare Antwortverhalten auf die in 4.7a dargestellten Intensitätsprofile. Die „Zwei-Puls“ Daten wurden für konstruktive und destruktive Interferenz an der Stelle der Linien 2 und 3 in Abbildung 4.3 über ein Verzögerungsintervall von $\pm 0,3$ fs integriert. Die relative Höhe der beiden Kurven spiegeln die Fragmentationswahrscheinlichkeit des Moleküls bei den entsprechenden Feldkonfigurationen wider.

Für destruktive Überlagerung der Pulse, ist der dissoziative Teil in Spektrum 4.4b (bis zu 1,2 eV) vergleichbar mit den Daten der Ein-Puls-Messung. Daraus lässt sich schließen, dass die Dissoziation von beiden Pulsen unabhängig induziert wird und

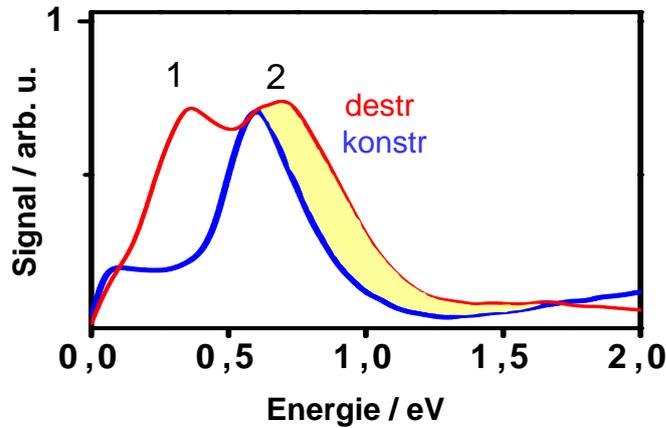


Abbildung 4.5: Dissoziationsereignisse für konstruktive und destruktive Überlagerung der Laserpulse. Die Signalhöhe des Energiespektrums für konstruktive Interferenz wurde mit einem Faktor 0,72 skaliert.

somit entweder im ersten Puls erfolgt oder im zweiten.

Im Falle einer konstruktiven Überlagerung beider Pulse ist im Vergleich zur Ein-Puls-Messung das 1ω Maximum unterdrückt und zu Energien nahe 0 eV verschoben. Das 2ω Maximum ist stärker ausgeprägt und erfährt ebenfalls eine leichte Verschiebung zu kleineren Energien.

Die stärkere Ausprägung des 2ω Maximums ist auf die höhere Spitzenintensität bei konstruktiver Überlagerung der Pulse zurückzuführen. Entlang dieses Ionisationspfades ist der erste Schritt eine Dreiphotonenabsorption an der 3ω Kreuzung, die, gefolgt von der Emission eines Photons an der 2ω Kreuzung, zu einer Nettoabsorption von zwei Photonen führt (vgl.: Kapitel 1.1.1). Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, erhöht sich die Dissoziationswahrscheinlichkeit entlang des 2ω Kanals mit ansteigender Intensität, da die vermiedene 3ω Kreuzung weiter geöffnet ist und somit die Wahrscheinlichkeit einer Dreiphotonenabsorption zunimmt.

Welche dynamischen Prozesse für die Verschiebungen der beiden Maxima zu niedrigeren Energien hin verantwortlich sind, kann aus den Daten nicht bestimmt werden.

Nach Gleichung 1.1.2 ergibt sich die kinetische Energie der dissoziierten Protonen aus der Bindungsenergie E_v des beitragenden Vibrationszustandes $|v\rangle$ und der Photonenenergie $\hbar\omega$ zu

$$E_{diss}(v) = \frac{1}{2}(\hbar\omega - |E_v|).$$

Im H_2^+ sind viele dieser Schwingungszustände besetzt, so dass sich die Breiten der 1ω und 2ω Maxima aus einer Überlagerung der verschiedenen dissoziierenden Vibrationsniveaus ergeben. Abbildung 4.5 zeigt die beiden Dissoziationsverteilungen nochmals im Detail für konstruktive und destruktive Interferenz. Die Signalhöhe

4.2. Wellenpaketsdynamik im Bereich überlagernder Pulse

v	E_v [eV]	$E_{diss}(v)$ [eV]
5	-1,44515	0,0524
6	-1,2479	0,1511
7	-1,06461	0,2427

Tabelle 4.1: Protonenenergie für Dissoziation von H_2 berechnet nach Gleichung 1.1.2 unter Verwendung der Daten aus [HYP74].

der Protonenspektren wurde hier zum besseren Verständnis so skaliert, dass die 2ω Maxima für konstruktive und destruktive Interferenz bei 0,5 eV in ihrer Höhe übereinstimmen.

Es ist bei konstruktiver Überlagerung der Pulse eine deutliche Reduzierung der höherenergetischen Ereignisse zu erkennen. Insbesondere ist die 2ω Verteilung schmaler, so dass die Verschiebung der Maxima als ein Fehlen höherenergetischer Dissoziationsbeiträge angesehen werden kann. Diese Beiträge ergeben sich nach Gleichung 1.1.2 aus der Dissoziation der oberen Schwingungsniveaus. Eine Verschiebung der Maxima zu kleineren Energiewerten würde somit bedeuten, dass höhere Schwingungszustände nicht dissoziieren.

Welches die genauen Ursachen hierfür sein mögen, kann aus den Messdaten nicht extrahiert werden. Einerseits könnte durch das Pulsprofil eine Selektion der Schwingungszustände auf dem Dissoziationspfad stattfinden, indem beispielsweise für höhere Vibrationsniveaus die Ionisationswahrscheinlichkeit steigt und der entsprechende Teil des Wellenpakets auf die Coulomb-Kurve projiziert wird, andererseits besteht die Möglichkeit, dass die Feldkonfiguration Auswirkungen auf die anfängliche Besetzung der Vibrationsniveaus und somit einen Einfluss auf den ersten Ionisationsschritt hat.

Wie in Kapitel 1.1.2 beschrieben, können entlang des 1ω Kanals nur Wellenpakete mit $v > 4$ propagieren. Eine Entvölkerung der oberen Schwingungsniveaus würde die starke Unterdrückung des 1ω Maximums erklären. In Tabelle 4.1 sind die Bindungsenergien sowie die nach Gleichung 1.1.2 berechneten Dissoziationsenergien der Vibrationszustände $v = 5, 6, 7$ dargestellt. Der verbliebene Anteil des 1ω Maximums könnte sich aus Dissoziationsereignissen dieser Schwingungsniveaus ergeben.

An dieser Stelle sei noch ein weiterer Effekt erwähnt, der ebenfalls zu sehr niedrigen Dissoziationsenergien führt. Wie in [FP99] beschrieben, beobachtet man bei der Fragmentation des H_2 mit zunehmender Pulslänge eine Verschiebung des 1ω Maximums zu 0 eV hin. Als Ursache dieser Dissoziationsdynamik wird das in Kapitel 1.1.2 skizzierte „bond hardening“ diskutiert. Zur schematischen Erläuterung dieses Effekts ist in Abbildung 4.6 das „Öffnen“ der 3ω Kreuzung im H_2^+ Potential schematisch dargestellt. Skizziert wird der Übergang von den diabatischen Potentialkurven

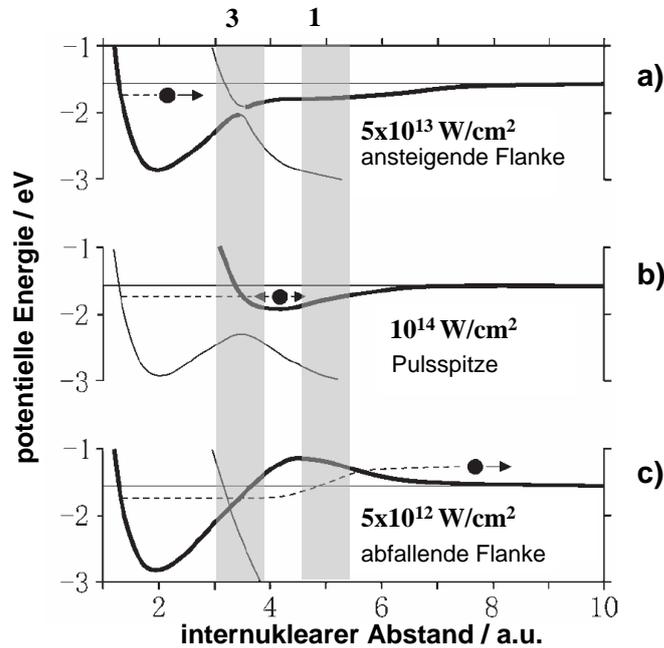


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des „Öffnens“ der 3ω Kreuzung im H_2^+ Potential. Skizziert sind die adiabatischen Potentialkurven bei unterschiedlicher Intensität. **a:** Ansteigende Pulsflanke, **b:** Pulsspitze, **c:** abfallende Flanke. [FPFC99]

zu den adiabatischen (a, b) und wieder zurück (c). Diese Wechsel erfolgen während der zeitlichen Intensitätsänderung, also in der ansteigenden und abfallenden Flanke des Laserpulses. Die gestrichelte Linie skizziert die Propagation des Wellenpaketes, welches durch einen schwarzen Punkt dargestellt ist.

Nach einer Ionisation des H_2 am Anfang des Pulses adaptiert sich das Wellenpaket an die H_2^+ Potentialkurve. Mit wachsender Intensität im Laserpuls gehen die diabatischen Potentialkurven in die adiabatischen über bzw. verändern sich die adiabatischen in charakteristischer Weise und die 3ω Kreuzung öffnet sich. Bei diesem Übergang kann ein Teil des Wellenpaketes in der sich bildenden Potentialmulde oberhalb der vermiedenen Kreuzung gefangen werden (4.6b). Dieser Effekt wird im Allgemeinen als „bond hardening“ oder „vibrational trapping“ bezeichnet. Während der abfallenden Flanke des Laserpulses gehen die adiabatischen Potentialkurven wieder über in die diabatischen. Wie in Abbildung 4.6c skizziert, kehrt sich auf dem Weg dorthin die Potentialmulde in einen Potentialwall um. Ein Teil des Wellenpaketes kann nun während dieses Umklappvorgangs unter Absorption eines Photons auf die 1ω Kurve übergehen und mit nahezu Null Energie dissoziieren. Dieser Prozess wird umso effizienter, je gleitender und somit langsamer der Übergang von der adiabatischen zur diabatischen Potentialkurve ist. In [FPFC99] wurde gezeigt, dass dieser

Prozess bei Pulslängen von 540 fs die Dissoziation entlang des 1ω Pfades dominiert.

Die niederenergetischen Ereignisse in Abbildung 4.5 könnten diesem Dissoziationsmechanismus zugeordnet werden. Sie wären damit jedoch kein Resultat des längeren Pulses, da sich im Falle der konstruktiven Überlagerung das Intensitätsprofil in der abfallenden Flanke gegenüber der Ein-Puls-Messung nicht geändert hat, sondern würden vielmehr erst durch die Unterdrückung der Dissoziation entlang des 1ω Pfades in den Vordergrund treten.

Durch konstruktive und destruktive Überlagerung der Pulse können mit Hilfe des Interferometers unterschiedliche Intensitätsprofile erzeugt werden. Diese einfache Art der Pulsformung bietet die Möglichkeit, die Dissoziation entlang des 1ω Kanals zu unterdrücken und so auf einem kontrollierten Wege, die ultraschnelle Moleküldynamik zu manipulieren [ERF⁺05], [Erg05], [ERF⁺06b].

4.2.2 Die „zick-zack“-Struktur

In dem in Abbildung 4.3 dargestellten Verzögerungsbereich unterscheidet sich für konstruktive und destruktive Interferenz der beiden Pulse nicht nur die Dissoziationsdynamik, sondern auch die der Doppelionisation. Für Protonenenergien zwischen 1 und 2 eV beobachtet man in Abbildung 4.3 eine zeitabhängige zick-zack-Struktur (verdeutlicht durch die gestrichelte weiße Linie).

Um die Fragmentationsmechanismen in diesem Bereich genauer zu verstehen, ist in Abbildung 4.7a noch einmal das berechnete Intensitätsprofil der beiden Laserpulse für konstruktive und destruktive Interferenz abgebildet. Die gewählten Verzögerungszeiten von 14 bzw. 14,5 optischen Zyklen entsprechen dabei wieder den Linien 2 und 3 in Abbildung 4.3.

Abbildung 4.7b enthält die Energiespektren der koinzidenten Protonen jeweils für eine Ein-Puls-Messung sowie für eine Verzögerungszeit von 14 bzw. 14,5 optischen Zyklen. Sie zeigen das molekulare Antwortverhalten auf die in 4.7a dargestellten Intensitätsprofile. Die „Zwei-Puls“ Daten wurden für konstruktive und destruktive Interferenz auch hier über ein Verzögerungsintervall von $\pm 0,3$ fs integriert. Die relative Höhe der beiden Kurven spiegeln die Ionisationswahrscheinlichkeiten bei den entsprechenden Feldkonfigurationen wider.

Das koinzidente Spektrum (Abb.: 4.7b), welches nur Ereignisse aus der Coulomb-Explosion enthält, zeigt für destruktive Interferenz eine klare Aufspaltung in zwei Maxima bei 1,5 eV und 3 eV, wohingegen für konstruktive Überlagerung eine breite Verteilung zu erkennen ist. Abbildung 4.8 soll das molekulare Verhalten schematisch verdeutlichen. Oberhalb der Potentialkurven ist das Intensitätsprofil für beide Fälle, den konstruktiven (4.8a) und den destruktiven (4.8b), skizziert.

Definiert man das Zeitintervall τ_{12} zwischen dem ersten und dem zweiten Ionisa-

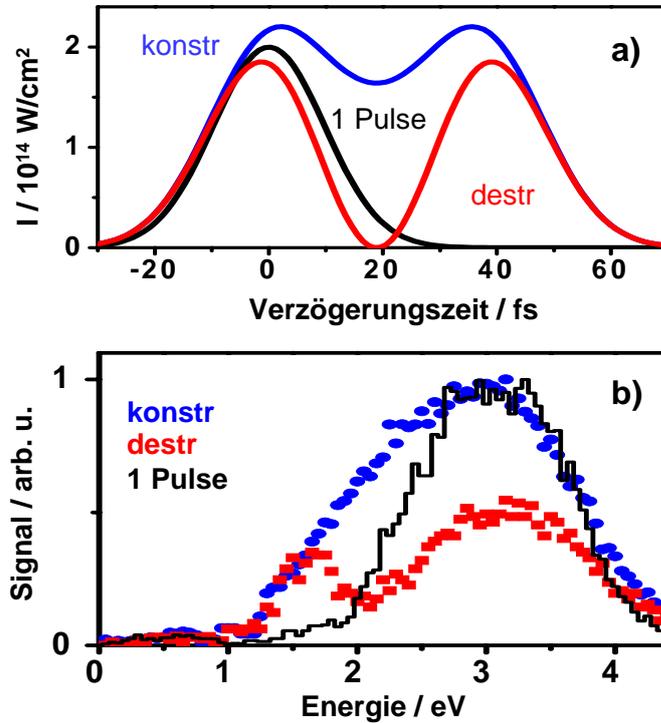


Abbildung 4.7: **a**: Gleiche Intensitätsprofile wie in Abbildung 4.4a. **b**: Entsprechendes Energiespektrum der koinzidenten Protonen. Die „Zwei-Puls“ Daten wurden für konstruktive und destruktive Interferenz an der Stelle der Linie 2 und 3 in Abbildung 4.3 über ein Verzögerungsintervall von $\pm 0,3$ fs integriert. Die relative Höhe der beiden Kurven spiegelt die Ionisationswahrscheinlichkeit der entsprechenden Feldkonfigurationen wider, wohingegen die Signalhöhe der Ein-Puls-Daten an das Maximum bei konstruktiver Interferenz angeglichen wurde [ERF⁺ 05].

tionsschritt, dann kann bei konstruktiver Interferenz der zweite Ionisationsschritt zu allen Zeiten τ_{12} nach dem Zeitpunkt der Einfachionisation erfolgen, so lange bis die Intensität im Puls abgefallen ist. Daraus resultiert die breite Energieverteilung der Protonen, die sich über einen Bereich von (1-4,5) eV erstreckt. Sie reflektiert die Zeit, die dem Wellenpaket für die Propagation entlang der Potentialkurven zur Verfügung steht. Schränkt man dieses Zeitfenster ein, so können größere Kernabstände nicht erreicht werden, wodurch das Energiespektrum an der niederenergetischen Seite beschnitten wird. Dies verdeutlicht der Vergleich mit der Ein-Puls-Messung in Abbildung 4.7c. Die Verwendung einer kürzeren Pulsdauer führt zu einer Reduktion der niederenergetischen Ereignisse.

Bei destruktiver Überlagerung lassen sich, wie in Abbildung 4.8 skizziert, zwei Fälle unterscheiden. Einerseits können beide Ionisationsschritte im gleichen Puls, also im

4.2. Wellenpaketsdynamik im Bereich überlagernder Pulse

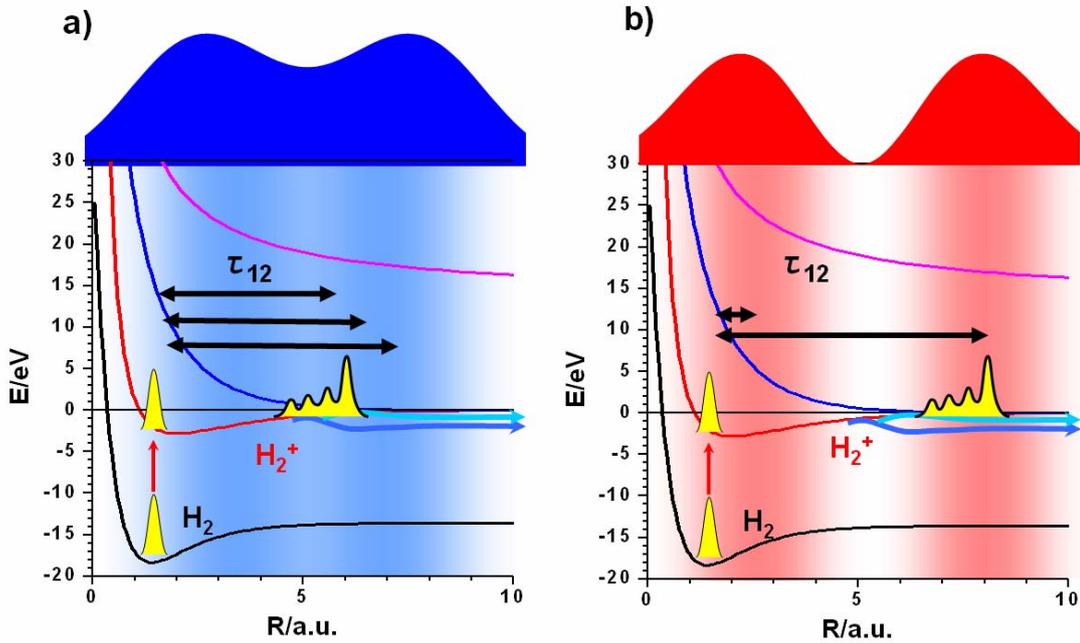


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des molekularen Verhaltens im Laserpuls. Die Breite des Laserpulses soll die Beziehung zwischen Zeit und internuklearem Abstand der Protonen skizzieren. **a:** Konstruktive Interferenz der Laserpulse. Das H_2^+ Wellenpaket kann während der kompletten Pulsdauer und somit über einen ganzen Bereich von internuklearen Abständen ionisiert werden. Dies führt zu einer breiten Energieverteilung von (1 - 4,5) eV. **b:** Destruktive Interferenz der Laserpulse. Durch das zwischenzeitliche Abfallen der Laserintensität kann das Molekülion bei bestimmten Kernabständen nicht ionisiert werden, wodurch sich ein Minimum in der Energieverteilung ergibt.

ersten oder im zweiten, erfolgen. Aufgrund des kurzen Zeitintervalls τ_{12} findet dann die Coulombexplosion bei kleineren Kernabständen statt. Im Energiespektrum führt dies zu einer Verteilung, die vergleichbar mit der einer Ein-Puls-Messung ist und ein Maximum bei 3 eV aufweist. Andererseits kann die Einfachionisation im ersten und die Doppelionisation im zweiten Puls erfolgen. Das Wellenpaket erreicht in dieser Zeit größere Kernabstände. Die Coulombexplosion führt dann zu Protonenenergien von 1,5 eV. Für zwei gut separierte Pulse können somit bestimmte Werte von τ_{12} nicht beitragen, wodurch die Ionisation bei gewissen Kernabständen unterdrückt ist. In der Energieverteilung der Protonen äußert sich dies im Vergleich zu derjenigen im Falle eines langen Pulses durch das Minimum bei 2 eV.

Es zeigt sich, dass die Energiespektren der Protonen somit das Intensitätsprofil der Laserpulse reflektieren. Die in Abbildung 4.3 beobachtete zick-zack-Struktur

entspricht dabei der molekularen Antwort auf die Änderung der Pulsform beim Übergang von konstruktiver zu destruktiver Interferenz mit allen dazwischen liegenden Konfigurationen von zwei gut separierten Pulsen bis hin zu einem langen Puls [ERF⁺05].

Im Falle destruktiver Interferenz bilden sich zwei getrennte Pulse aus (Abb.: 4.4a), wodurch ein reines Pump-Probe-Schema realisiert ist, welches die Möglichkeit bietet, das Wellenpaket auch im Bereich überlappender Pulse zu verfolgen und die Fragmentationsdynamik zu untersuchen.

4.2.3 Detektion des zweiten CREI Maximums

Wie in Kapitel 1.4 beschrieben und nochmals in Abbildung 4.9a dargestellt, ändert sich die Ionisationswahrscheinlichkeit des H_2^+ Moleküls in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand R . Verschiedene Theorien zu diesem CREI-Mechanismus weisen dabei zwei Maxima, einmal bei etwa 5 a.u. und einmal bei 10 a.u., auf. Das zweite CREI-Maximum konnte jedoch bisher experimentell nicht beobachtet werden [ZB95], [PM96], [BL00], [PDM⁺03], [VS04].

Abbildung 4.10 zeigt erneut das Ergebnis der Pump-Probe-Messung mit 25 fs Pulsen. In der dissoziierenden Struktur erkennt man bei einer Energie von etwa 1,2 eV eine Erhöhung in der Zählrate (gekennzeichnet durch den weißen Pfeil). Nach Gleichung 4.1 entspricht dieser Energiewert ungefähr einem internuklearen Abstand von 11 a.u. und kann somit dem zweiten CREI-Maximum zugeordnet werden.

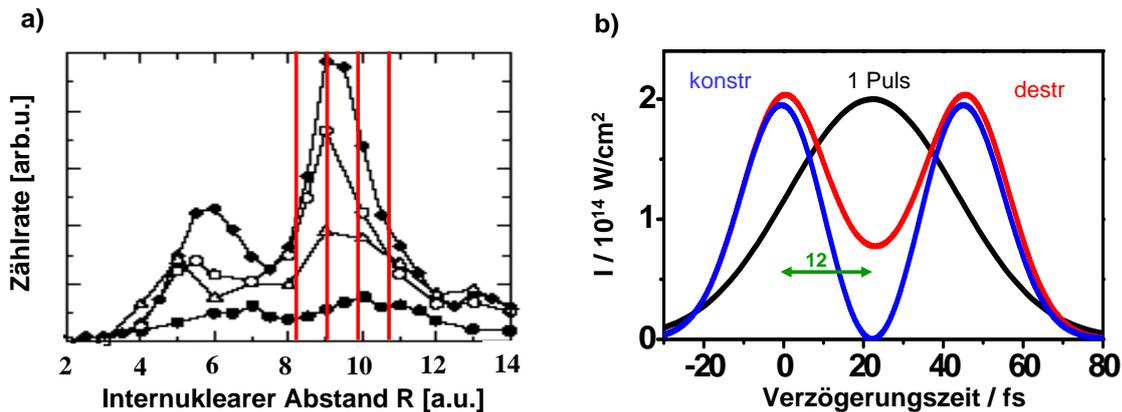


Abbildung 4.9: **a:** Verschiedene Berechnungen bezüglich der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit (CREI) des H_2^+ Moleküls. Die roten Balken deuten die Bereiche der in Abbildung 4.11 dargestellten Projektionen an. **b:** Pulsprofil für destruktive und konstruktive Überlagerung der beiden Pulse bei einer Verzögerungszeit von 44,55 fs und 45,9 fs sowie eines einzelnen 50 fs Pulses.

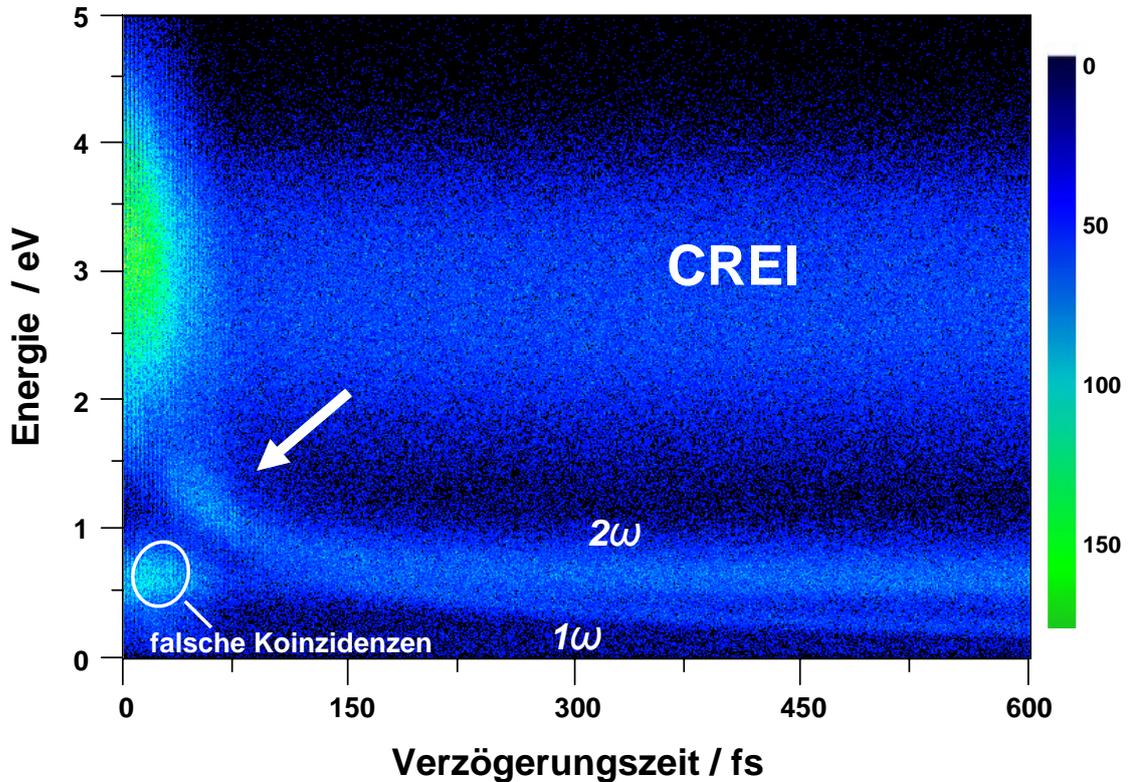


Abbildung 4.10: Energiespektrum der in Koinzidenz gemessenen Protonen als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen zwei identischen 25 fs Pulsen. Der weiße Pfeil zeigt den Bereich des zweiten CREI-Maximums.

Diese Erhöhung in der Zählrate ist nur sichtbar, da sowohl bei der konstruktiven als auch destruktiven Überlagerung in diesem Verzögerungsbereich (vgl. Abbildung 4.9b) die Intensität im Pulsprofil zwischendurch abnimmt. Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, unterdrückt man dadurch zu gewissen Zeiten τ_{12} den zweiten Ionisations-schritt. Erst dadurch wird es dem Wellenpaket ermöglicht, größere Kernabstände und somit die zweite CREI-Region zu erreichen. Durch eine Änderung der Verzögerungszeit, verdeutlicht durch die roten Linien in Abbildung 4.9a, ist es nun möglich, diesen Bereich durchzufahren und abzutasten. Die Entwicklung des Wellenpaketes kann dabei weiterhin als Propagation entlang der adiabatischen Potentialkurven angesehen werden, da nach der abfallenden Flanke des ersten Pump-Pulses sofort die ansteigende Flanke des Probe-Pulses beginnt und sich das Molekül nur für eine kurze Zeit in einem abgeschwächten Feld befindet.

Um auszuschließen, dass die Erhöhung in Abbildung 4.10 nicht durch einen Intensitätseffekt hervorgerufen wird oder sich durch das Zusammenlaufen der beiden Dissoziationspfade ergibt, sind in Abbildung 4.11 fünf Projektionen bei verschiede-

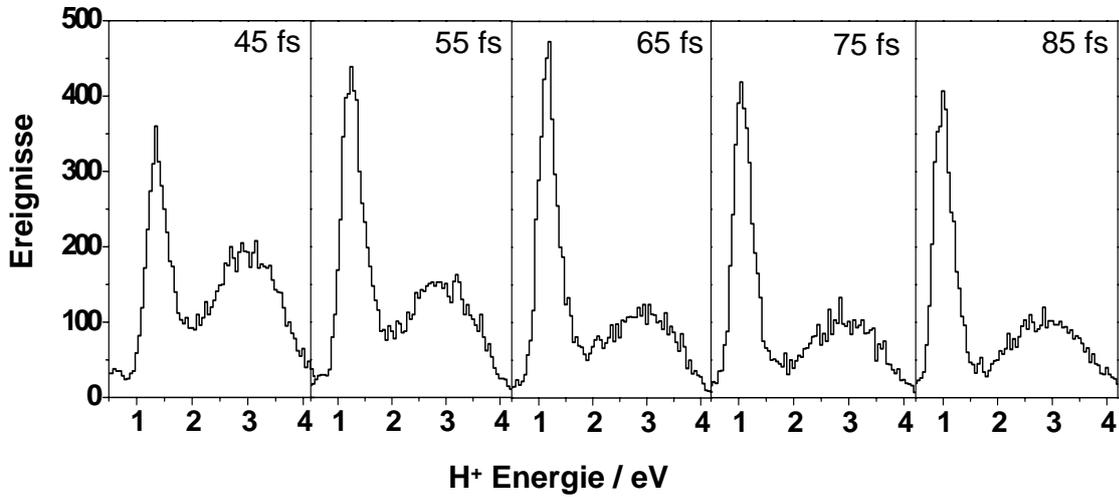


Abbildung 4.11: Verschiedene Projektionen aus Abbildung 4.10 bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten. Die Höhe der Verteilung bei 1,2 eV spiegelt die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit des auslaufenden Wellenpakets wieder [ERF⁺ 06a].

nen Verzögerungszeiten dargestellt. Dabei wurden die Daten bei den angegebenen Zeiten jeweils über ± 3 fs integriert. Das erste Maximum bei etwa 1,2 eV entspricht dem auslaufenden Wellenpaket, welches durch den ersten Puls gestartet und den zweiten abgefragt wurde. Die breite Verteilung bei 3 eV resultiert aus der Doppelionisation bei kleineren Kernabständen und reflektiert das erste CREI-Maximum bei $R \approx 5$ a.u. .

Wie in Abbildung 4.9a durch die roten Linien skizziert, entsprechen diese Projektionen einem Abtasten des Wellenpaketes bei unterschiedlichen Kernabständen im Bereich des vorhergesagten zweiten CREI-Maximums. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung der Ereignisse bei 1,2 eV sich nicht in zwei Maxima aufspaltet und somit ein Zusammenlaufen der beiden Dissoziationspfade als Ursache für die Erhöhung ausgeschlossen werden kann. Vergleicht man die Ausprägung der beiden Maxima mit ansteigender Verzögerungszeit, so zeigt sich, dass die Anzahl der Ereignisse bei 3 eV langsam und stetig abnimmt, wohingegen das Maximum bei 1,2 eV erst nach dem Erreichen eines Höchstwerts bei einer Verzögerungszeit von 65 fs zurück geht.

Würde diese Erhöhung durch einen Intensitätseffekt aufgrund des mit steigender Verzögerungszeit variierenden Pulsprofils hervorgerufen werden, so müsste sich dieser in beiden Maxima gleichermaßen bemerkbar machen, wodurch dies ebenfalls als Ursache für die erhöhte Zählrate ausgeschlossen werden kann. Nach Gleichung 4.1 entspricht dieser Energiewert von 1,2 eV einem internuklearen Abstand von 11 a.u. und reflektiert in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie das zweite CREI-

Maximum.

Die Stärke der Ausprägung der Verteilung bei 1,2 eV spiegelt jedoch nicht direkt die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit des entlang der adiabatischen Potentialkurven auslaufenden Wellenpakets wider, sondern ist zusätzlich noch mit dessen Dichte gefaltet. Durch Normierung auf eine weitere Messung mit sehr intensivem Probe-Puls, der alle H_2^+ Moleküle unabhängig vom internuklearen Abstand auf die Coulomb-Kurve projiziert, gelänge es, beides voneinander zu entkoppeln und die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit explizit zu extrahieren.

In dieser Messung konnte zum ersten Mal mit Hilfe der Pump-Probe-Technik die Existenz des zweiten CREI-Maximums nachgewiesen werden [ERF⁺05], [ERF⁺06a], [ERF⁺06b]. Dies war zum einen, wie eingangs beschrieben, nur durch das zwischenzeitliche Absinken der Intensität im Pulsprofil möglich und zum anderen dadurch, dass bei dieser Messung ein schwacher Probepuls verwendet wurde, wodurch sich die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit stark bemerkbar machte. Häufig erfolgt das Abfragen des Wellenpaketes mit einem sehr intensiven zweiten Laserpuls, was jedoch zur Folge hat, dass alle Moleküle im Laserfokus fragmentiert werden und somit diese R -Abhängigkeit unterdrückt wird.

Kapitel 5

Pump-Probe-Experimente mit 7 fs-Pulsen

Die klassische Schwingungsperiode des H_2^+ Moleküls ist, je nach Besetzung der Vibrationsniveaus, in der Größenordnung von (14-18) fs, so dass diese Bewegung des Wellenpakets mit 25 fs Pulsen nicht mehr abgebildet werden kann. Mit Pulslängen von 6-7 fs ist dies möglich, so dass die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im gebundenen Zustand abgetastet und untersucht werden kann. Um eine noch höhere Auflösung der Wellenpaketsdynamik zu erzielen, wurde ferner die molekulare Zeitskala verlängert, indem einige der im Folgenden präsentierten Messungen an D_2 durchgeführt wurden, welches eine klassische Schwingungsperiode von etwa 21-25 fs im gebundenen, ionischen Zustand besitzt. Wie im Folgenden gezeigt wird, bieten diese Pulslängen sogar die Möglichkeit, ein spezifisch im D_2 Grundzustand angeregtes Wellenpaket, welches eine Periodendauer von 11 fs besitzt, in der Zeitdomäne abzufragen. Dessen Anregung durch den Pump- und die Abfrage durch den Probe-Puls werden im ersten Abschnitt dargestellt, gefolgt von der Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Wellenpaketsentwicklung sowohl im ionischen Zustand des D_2^+ als auch des H_2^+ .

5.1 Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 durch einen 7 fs Laserpuls

Die meisten experimentellen Untersuchungen zur Dynamik molekularer Wellenpakete, induziert durch intensive Laserfelder, sind auf elektronisch angeregte oder ionische Zustände beschränkt. Insbesondere gilt dies für homonukleare, zweiatomige Moleküle, bei denen Dipolübergänge zwischen zwei unterschiedlichen Vibrationsniveaus des gleichen elektronischen Zustandes verboten sind. Die Präparati-

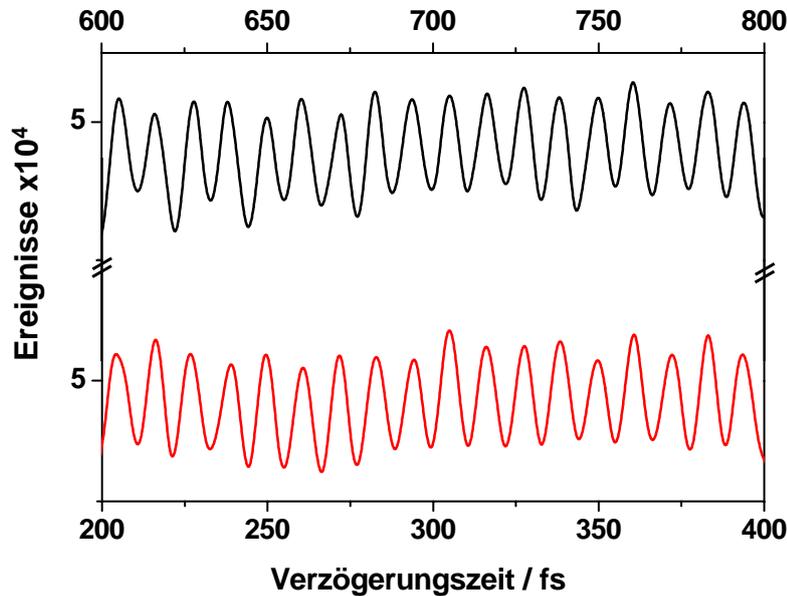


Abbildung 5.1: 11 fs Oszillation in der D_2^+ Rate. **Oben:** In einem Zeitbereich von 700-900 fs und **unten:** 200-400 fs bei einer Intensität von etwa $4 \cdot 10^{14}$ W/cm² je Puls. Der konstante Untergrund ergibt sich durch die Ionisation des D_2 in einem, entweder dem Pump- oder Probe-Puls, wohingegen die Modulation auf die Vibrationsanregung im ersten und die Abfrage im zweiten Laserpuls zurückzuführen ist [ERF⁺].

on eines Wellenpaketes im elektronischen Grundzustand kann jedoch beispielsweise über den Umweg eines elektronisch angeregten Zustandes mittels stimulierter Ramanstreuung [BEMG92], [SPHK98], [CB97] erfolgen. In so genannten „Pump-Dump“-Experimenten wurde nach einer resonanten, elektronischen Anregung z.B. eines K_2 -Moleküls durch einen Pump-Puls mit Hilfe eines zweiten, frequenzverschobenen „Dump“-Pulses über stimulierte Emission ein Grundzustandswellenpaket erzeugt und in einem dritten Ionisationsschritt abgefragt [SPHK98]. Bei einem anderen Pump-Probe-Experiment [WSR⁺95] konnten vibronisch angeregte Zustände in einem neutralen Cluster aus Silberatomen nach dem so genannten NeNePo Schema (Negativ, Neutral, Positiv) besetzt und das so erzeugte Wellenpaket abgetastet werden. Dabei erfolgte die Präparation durch die Neutralisation eines negativ geladenen Clusters durch einen ersten und die Abfrage mit einem ionisierenden zweiten Laserpuls.

Das Ziel der im Folgenden dargestellten Pump-Probe-Experimente ist die Untersuchung einer durch den Pump-Puls möglicherweise induzierten Vibrationsanregung im neutralen D_2 Molekül. Dabei wird die Grundzustandsschwingung im ersten Pump-Puls gestartet und mit dem zweiten Probe-Puls durch Ionisation des neutralen Moleküls abgefragt. Die starke R -Abhängigkeit der Ionisation (vgl. Kap.: 1.2.3)

bietet dabei die Möglichkeit, diese Oszillation als Modulation in der D_2^+ Zählrate sichtbar zu machen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit des D_2 ist bei größeren internuklearen Abständen höher, so dass die Zählrate hier ansteigt, wohingegen man bei kleineren R weniger D_2^+ Moleküle erzeugt.

Abbildung 5.1 zeigt die beobachtete D_2^+ Rate als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls, zum einen in einem Bereich von 200-400 fs und zum anderen von 700-900 fs. Die klar erkennbare Oszillation, gestartet durch den ersten und abgefragt im zweiten Puls, besitzt eine Periodendauer von 11,1 fs, welches der Frequenz eines Wellenpakets im neutralen D_2 Molekül entspricht, bei dem lediglich die Schwingungszustände $|v\rangle = 0$ und $|v\rangle = 1$ besetzt sind. Sie ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($\tau_{v=0,1} = 11,14$ fs [BH73]).

Damit ist die hier dargestellte Abtastung der 11 fs Grundzustandsozillation im D_2 die schnellste molekulare Bewegung, die je direkt im Zeitraum abgebildet wurde. Gleichzeitig ist man mit dieser Pump-Probe-Messtechnik sensitiv auf eine Änderung des Kernabstandes von $\Delta R \leq 0,02$ Å.

Um die vibronische Anregung eines H_2 bzw. D_2 Moleküls durch einen intensiven, kurzen Laserpuls zu erklären, wurden zwei unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Zum einen das „bond softening“ des Grundzustandes [Sae00a], das im Photonenbild der nicht-resonanten, stimulierten Ramanstreuung entspricht, und zum anderen der so genannte „Lochfrass“-Mechanismus [GWS], welche beide im Folgenden kurz vorgestellt werden.

5.1.1 Vibronische Anregung des H_2/D_2 durch R -abhängige Ionisation: „Lochfrass“

Der kürzlich als „Lochfrass“ beschriebene Effekt [GWS] einer R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit in Anwesenheit eines intensiven, kurzen Laserpulses führt zu einer vibronischen Anregung des D_2 Grundzustandes. Ausgangspunkt der im Folgenden skizzierten Theorie, die entsprechend der Berechnungen in [GWS] für das H_2 dargestellt wird, ist der erste Ionisationsschritt des neutralen Moleküls.

Der zeitabhängige Hamiltonoperator, der die Kernbewegung im H_2 Molekül in Anwesenheit eines Laserfeldes beschreibt, ist in der Born-Oppenheimer-Näherung gegeben durch

$$\mathbf{H}(R, t) = \mathbf{H}_0(R) + \mathbf{V}(R, t) . \quad (5.1)$$

Dabei ist $\mathbf{H}_0(R)$ der zeitunabhängige Hamiltonoperator, der die Kernbewegung in Abhängigkeit vom internuklearen Abstand R auf den feldfreien Potentialkurven des H_2 Grundzustandes wiedergibt. Der Operator $\mathbf{V}(R, t)$ beschreibt die Wechselwirkung mit dem Laserfeld.

Eine vollständige Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung müsste beide Elektronen sowie deren Wechselwirkung mit dem Laserfeld beinhalten. Durch eine Aufteilung des Operators $\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{U}(R, t) - i\mathbf{W}(R, t)$ in einen Real- und Imaginärteil kann die Ionisation vereinfacht durch ein imaginäres Potential $\mathbf{W}(R, t)$ beschrieben werden, welches vergleichbar mit einer Absorption oder einem Verlustkanal ist. Die Berücksichtigung der Ionisation führt so zur zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left(\mathbf{H}_0(R) - i \frac{\mathbf{W}(R, t)}{2} \right) \psi(R, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(R, t) \quad (5.2)$$

mit der Kernwellenfunktion $\psi(R, t)$. Wie in Abschnitt 1.2.3 dargestellt, berechnet man die Ionisationswahrscheinlichkeit des H_2 Moleküls in intensiven Laserfeldern gemäß der Tunneltheorie mit der molekularen ADK-Formel (Gl.: (1.17)), welche aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtslage der Kerne beim Übergang in den ionischen Zustand R -abhängig wird.

Ersetzt man in Gleichung (1.17) das Ionisationspotential I_P durch

$$I_P(R) = E_{\text{H}_2^+}(R) - E_{\text{H}_2}(R), \quad (5.3)$$

wobei $E_{\text{H}_2^+}(R)$ und $E_{\text{H}_2}(R)$ die H_2 bzw. H_2^+ Potentialkurven in der Born-Oppenheimer-Näherung sind, so steigt die Ionisationsrate und damit $\mathbf{W}(R, t)$ exponentiell mit dem Kernabstand R an.

Wäre \mathbf{W} unabhängig von R , so würde zwar nach Gleichung (5.2) die Norm der Wellenfunktion $\psi(R, t)$ mit der Zeit exponentiell abfallen, $\psi(R, t)$ wäre jedoch immer noch eine Eigenfunktion von $\mathbf{H}_0(R)$. Aufgrund der R -Abhängigkeit der Ionisationsrate ist dies jedoch nicht mehr gewährleistet, so dass im elektronischen Grundzustand ein Wellenpaket erzeugt wird.

Die zeitliche Entwicklung der H_2 Grundzustandswellenfunktion in einem 8 fs Laserpuls (FWHM des elektrischen Feldes) ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Ionisationsvorgang als solcher entspricht dabei einer in jedem Laserzyklus stattfindenden, teilweisen Projektion der Wellenfunktion auf den H_2^+ Zustand. Aufgrund der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit nimmt dabei die Dichte der Wellenfunktion bei größeren R schneller ab, so dass sich der Schwerpunkt der Dichteverteilung nach innen verlagert. In die Grundzustandswellenfunktion wird somit bei größeren internuklearen Abständen ein „Loch gefressen“. Der verbleibende Teil ist nun keine Eigenfunktion mehr, sondern setzt sich aus der Überlagerung verschiedener Vibrationsniveaus zusammen, so dass ein Wellenpaket entsteht.

In Abbildung 5.3 ist die zeitliche Entwicklung des Erwartungswertes $\langle R \rangle$ des Wellenpakets für einen 8 fs und 12 fs Puls aufgetragen. Als Startzeitpunkt $t = 0$ wurde bei der Berechnung der Fuß der ansteigenden Flanke des Pulses gewählt. Die Oszillationen des elektrischen Feldes und die damit verbundene Schwankung in der Io-

5.1. Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 durch einen 7 fs Laserpuls

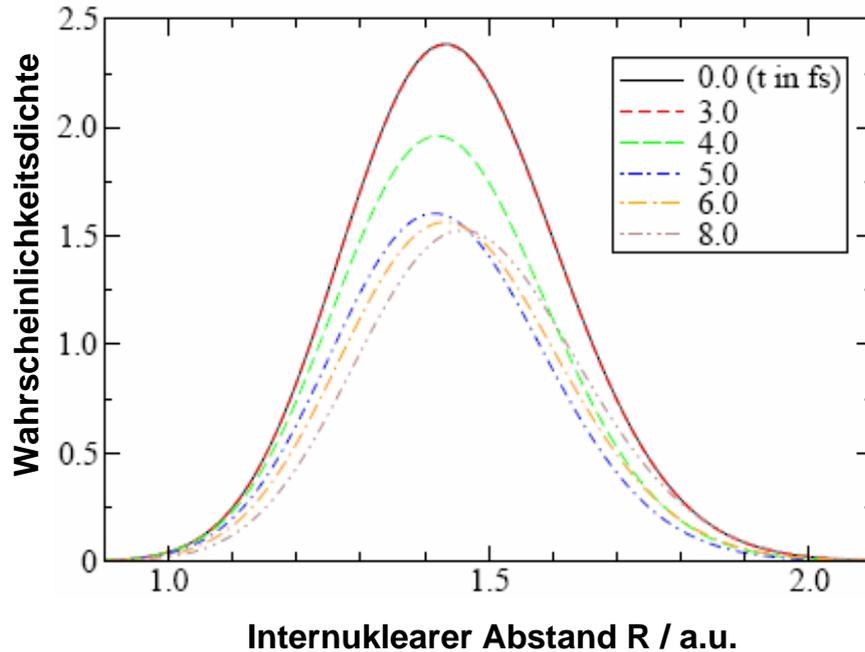


Abbildung 5.2: Zeitliche Entwicklung von $|\psi(R, t)|^2$ des H_2 Grundzustandes während eines 8 fs Laserpulses mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ und einer Spitzenintensität von $6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ [GWS].

nisationswahrscheinlichkeit spiegeln sich in der schubweisen Bewegung im Anfangsbereich bei 4-6 fs wider. Jeweils im Feldmaximum verschiebt sich der Schwerpunkt durch die teilweise Ionisation zu kleineren R und bewegt sich zwischendurch wieder in Richtung der Gleichgewichtslage. Am Ende des Pulses besteht das verbleibende Wellenpaket hauptsächlich aus dem ersten angeregten und dem Vibrationsgrundzustand, wodurch es zu einer Schwingung des Moleküls mit einer Periodendauer von 8 fs kommt. (Nach [GWS] berechnete Besetzungswahrscheinlichkeiten: $a(v_0) = 0,653393$, $a(v_1) = 0,004412$, $a(v_2) = 0,000005$)

5.1.2 Vibronische Anregung des H_2/D_2 durch Modifikation der Potentialkurve: „bond softening“

Bei der Beschreibung der vibronischen Anregung durch „Lochfrass“ bezieht man in der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung nur den Imaginärteil des Wechselwirkungsoperators $\mathbf{V}(R, t) = \mathbf{U}(R, t) - i\mathbf{W}(R, t)$ mit ein. Vernachlässigt man nun diesen und betrachtet statt dessen ausschließlich den Realteil, so führt dieser auch zur Bildung eines Wellenpakets im Grundzustand. Im Photonenbild bezeichnet man diesen Effekt als stimulierte Ramanstreuung, bei der durch Absorption eines

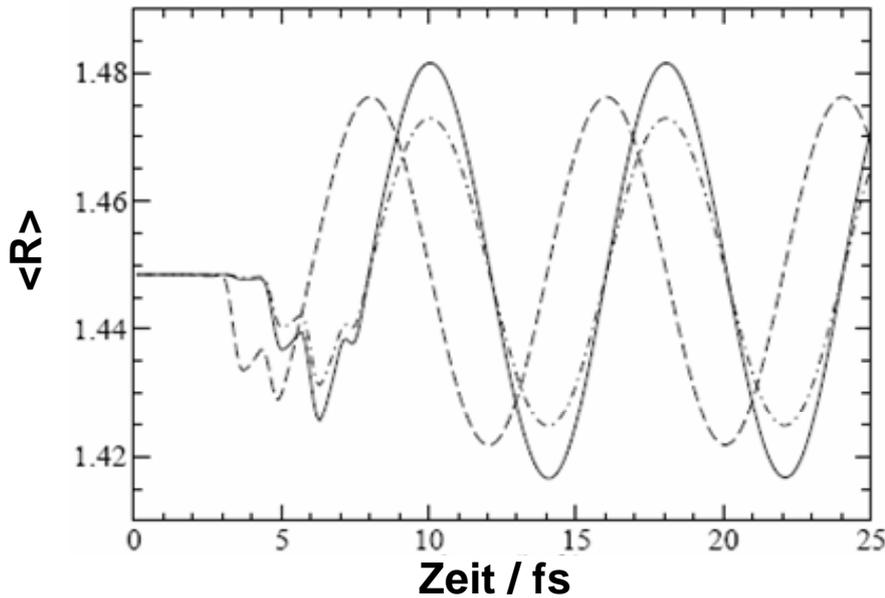


Abbildung 5.3: Erwartungswert von $\langle R \rangle$ als Funktion der Zeit während und nach eines 8 fs (gestrichelte Linie) und 12 fs (durchgezogene Linie) Laserpulses mit einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ und einer Spitzenintensität von $6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Als Startzeitpunkt $t = 0$ wurde bei der Berechnung der Fuß der ansteigenden Flanke des Pulses gewählt. Die strichpunktierte Kurve zeigt die Entwicklung bei einem 12 fs Puls mit einer Intensität von $5,264 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ [GWS].

Photons, gefolgt von stimulierter Emission über ein virtuelles Energieniveau höhere Schwingungszustände besetzt werden können. Wie in Abbildung 5.4a dargestellt, muss dabei die Energiedifferenz der beiden Photonen gerade dem Energieabstand des induzierten Übergangs entsprechen. Die stimulierte Ramanstreuung entspricht in der quasistatischen Näherung einer Kopplung des Laserfeldes an die diabatischen Potentialkurven des H_2 Moleküls, wodurch diese modifiziert werden [Sae00a]. Für den ionischen Zustand wurde dies ausführlich in Kapitel 1.1 beschrieben. Das elektrische Feld des Laserpulses überlagert sich dabei dem Molekülpotential, wodurch es entsprechend der Feldoszillationen zu einer Verbiegung der Potentialkurve kommt.

Dies ist in Abbildung 5.4b durch die roten adiabatischen Kurven (untere für maximales und obere für minimales elektrisches Feld) angedeutet. Die D_2 Grundzustandswellenfunktion ist in diesen modifizierten Potentialkurven nun wiederum keine Eigenfunktion mehr, sondern entspricht einer Überlagerung von Schwingungsniveaus des feldinduzierten, adiabatischen Potentials. Es formt sich ein Wellenpaket, das sich auf seine neue Gleichgewichtslage zu bewegt. Im Mittel liegt dieser bei größeren internuklearen Abständen, weshalb dieser Effekt in Analogie zur Aufweichung der

5.1. Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 durch einen 7 fs Laserpuls

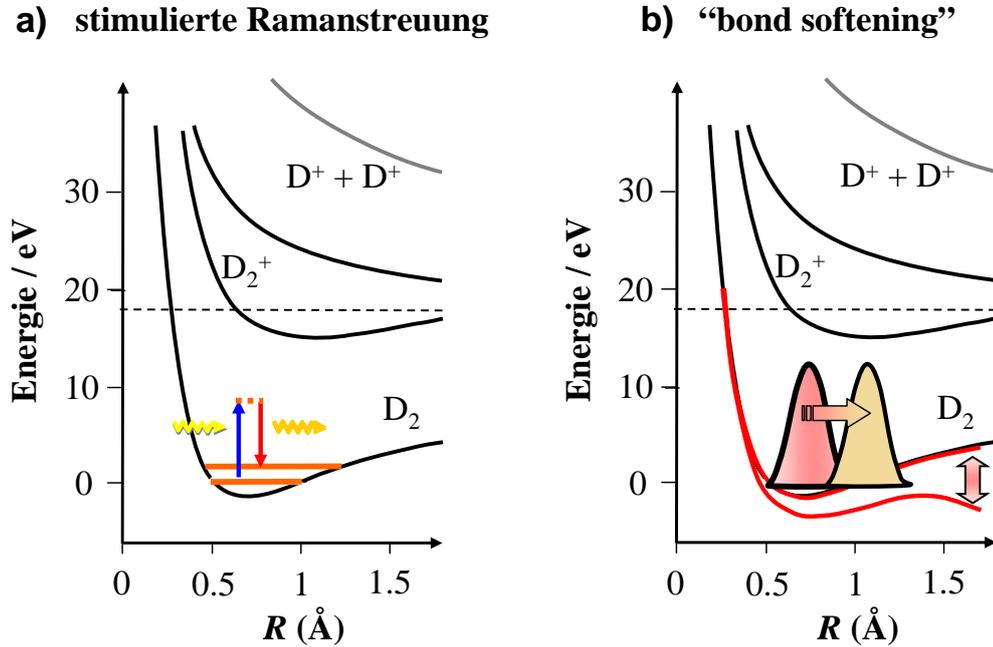


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der vibronischen Anregung des D_2 Moleküls, **a**: im Bild der Photonen durch stimulierte Ramanstreuung und **b**: durch „bond softening“ im quasistatischen Bild.

Bindung des ionischen Zustandes als „bond softening“ bezeichnet wird.

Aufgrund der Entwicklung des Wellenpaketes im zeitlichen Profil des Laserpulses befindet sich das Molekül nach dem Abklingen des elektrischen Feldes nicht mehr im Vibrationsgrundzustand der diabatischen Potentialkurve. Es formt sich ein Wellenpaket, welches sich aus einer Überlagerung der Schwingungsniveaus des D_2 zusammensetzt.

5.1.3 Experimentelle Beobachtung von „Lochfrass“

Sowohl der „Lochfrass“- als auch der „bond softening“-Mechanismus führen zu einer vibronischen Anregung des neutralen D_2 im elektronischen Grundzustand. Wie in Abbildung 5.5 veranschaulicht, gibt es zwischen beiden Prozessen jedoch einen entscheidenden Unterschied. Durch „Lochfrass“ bewegt sich der Schwerpunkt des Wellenpaketes $\langle R(t) \rangle$ erst effektiv zu kleineren R , bis das Intensitätsmaximum des Laserpulses erreicht ist, und kehrt dann um. Gemäß

$$\langle R(t) \rangle = \langle R_0 \rangle + \Delta \langle R \rangle \cdot \cos(\omega t - \phi_{LF}) \quad (5.4)$$

kommt es danach zu einer Oszillation. Dabei entspricht $\langle R_0 \rangle$ der Gleichgewichtslage in der diabatischen Potentialkurve des D_2 , ω der Schwingungsfrequenz, $\Delta \langle R \rangle$ dem

Erwartungswert der Amplitude und ϕ_{LF} der Phasenlage der Schwingung bezüglich des zeitlichen Nullpunkts der Pump-Probe-Messung.

Das „bond softening“ hingegen verursacht direkt in der ansteigenden Flanke des Pulses ein „Aufweichen“ der Molekülbindung, so dass sich das Wellenpaket zu größeren R bewegt, wodurch es zu einer anderen Phasenlage ϕ_{BS} kommt.

Entsprechend dem oben skizzierten einfachen Modell wurde von B. Feuerstein¹ für D_2 die eindimensionale, zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für den Real- und Imaginärteil numerisch, mit der Crank-Nikolson Split-Operator-Methode [PTVF92] gelöst und daraus die Phasenlage sowie die Schwingungsamplitude, auf deren maximalen Wert später noch näher eingegangen wird, bestimmt [ERF⁺]. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.6 für eine Intensität von $4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ dargestellt. Für einen besseren Vergleich mit den experimentellen Daten wurde die Zeitachse in Einheiten entsprechend der Periodendauer T der Grundzustandsschwingung gewählt.

Es ist zu erkennen, dass die maximale Amplitude bei reiner Anregung durch „Lochfrass“ (blaue, strichpunktierte Kurve) bei $\phi_{LF} = \pi$ erreicht wird, wohingegen der Umkehrpunkt der Schwingung, verursacht durch „bond softening“ (rote, gestrichel-

¹Physikalisches Institut, Universität Heidelberg

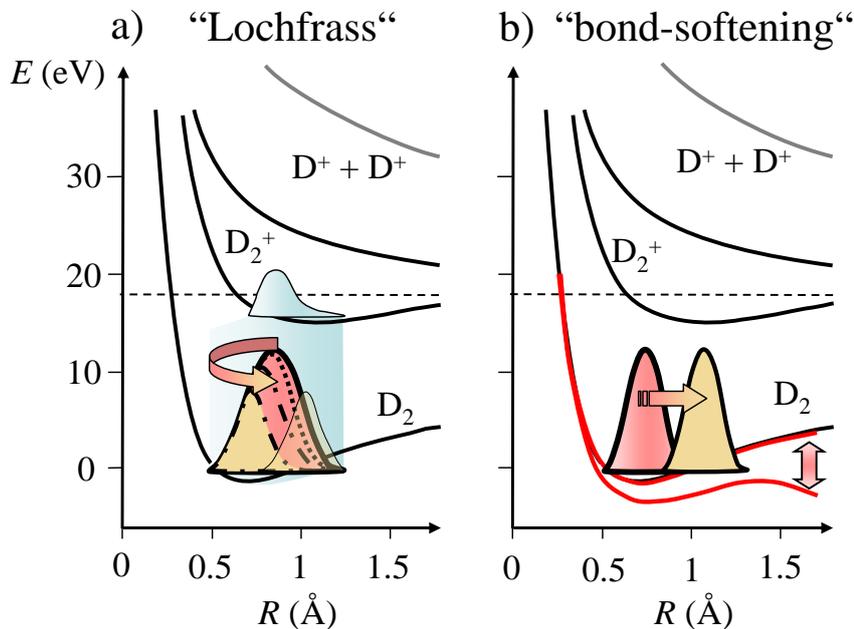


Abbildung 5.5: Einfaches Modell für „Lochfrass“ und „bond softening“: Beim Lochfrass bewegt sich der Schwerpunkt des Wellenpaketes erst zu kleineren R , wohingegen das „bond softening“ eine Ausbreitung zu größeren R verursacht [ERF⁺].

5.1. Anregung einer Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 durch einen 7 fs Laserpuls

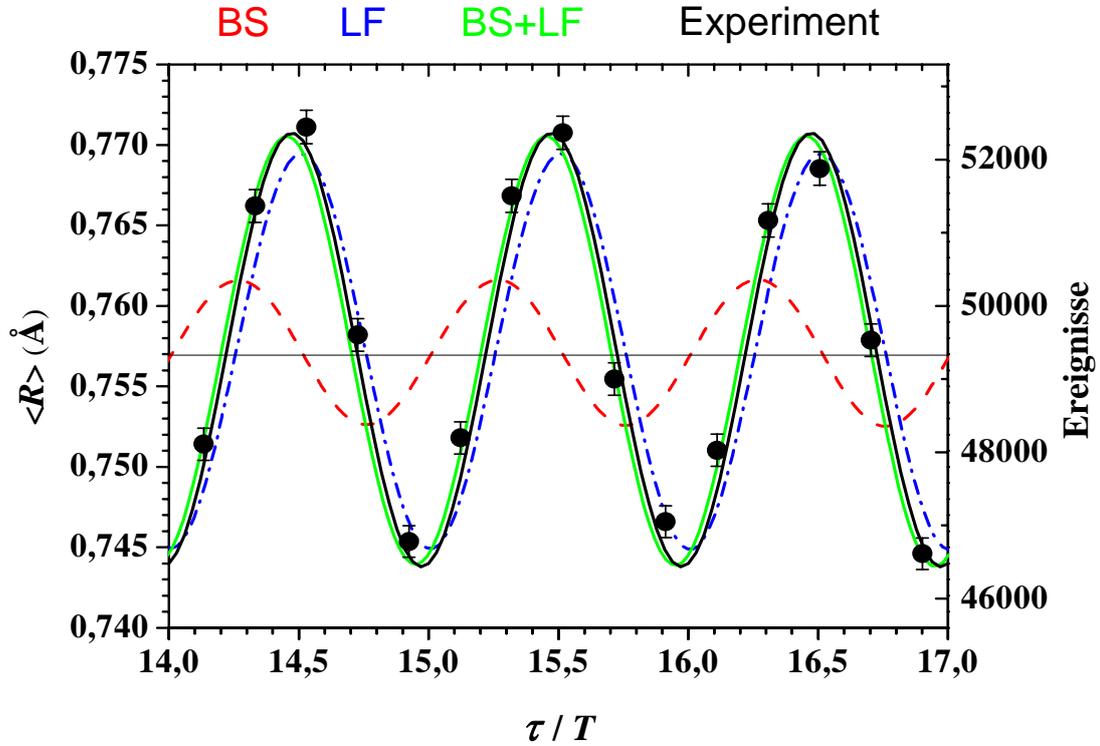


Abbildung 5.6: Berechnete Oszillation des Grundzustandes angeregt durch „bond softening“ (rot) und Lochfrass (blau). Die Kombination beider Prozesse ergibt bei den hier gewählten Intensitäten die grüne Kurve. Entsprechend den Ergebnissen der Rechnung wurde die Amplitude der Messdaten (schwarze Punkte) angeglichen. Die schwarze Kurve entspricht der Anpassung einer Sinus-Funktion an die experimentellen Daten. Die Fehlerbalken auf der Zeitachse sind durch den Durchmesser der Datenpunkte gegeben [ERF⁺].

te Kurve), bei $\phi_{BS} = 0,5\pi$ liegt. Zwischen den beiden Oszillationen besteht somit eine Phasenverschiebung von einer viertel Periode. Zusätzlich führt der „Lochfrass“-Mechanismus in den Berechnungen zu einer Amplitude $\langle R \rangle$, die um einen Faktor zwei größer ist als beim „bond softening“. Addiert man beide Oszillationen in einer kombinierten Rechnung auf (grüne Kurve), so ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (schwarze Punkte). Zur Bestimmung der Phase wurde an die Messpunkte eine Sinus-Kurve angepasst, woraus sich ein Wert von $\phi_{exp} = (0,95 \pm 0,05)\pi$ extrahieren lässt. Der Fehler resultiert dabei im Wesentlichen aus der experimentellen zeitlichen Auflösung von $(0,3 \text{ fs} \pm 0,05\pi)$ (vgl. Kap.:2.5).

Bevor allerdings „Lochfrass“ als dominanter Anregungsmechanismus bezeichnet werden kann, muss sichergestellt sein, dass sowohl die Phase ϕ_{LF} als auch ϕ_{BS} nicht

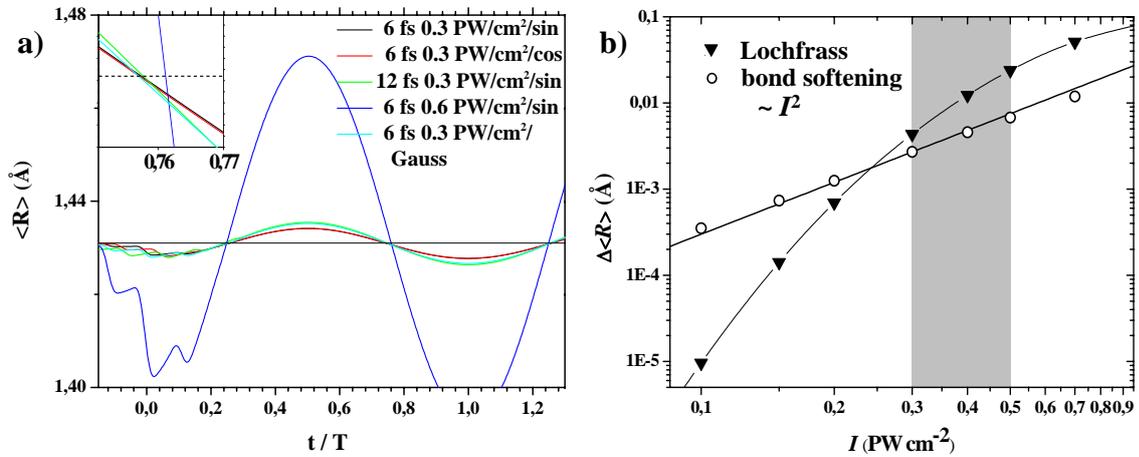


Abbildung 5.7: **a:** Verschiedene Berechnungen (B. Feuerstein) zur Überprüfung der Stabilität der absoluten Phase bei Variation der Intensität, Länge und Form sowie CEO-Phase des Pulses. In der Legende bezeichnet *sin*, *cos* und *Gauss* die verwendete Pulsform bzw. CEO-Phase. Links oben ist eine Vergrößerung des Nulldurchgangs dargestellt. Es ist eine maximale Phasenänderung von $\pm 0,001\pi$ zu erkennen. **b:** Schwingungsamplitude als Maß für die vibronische Anregung des Moleküls in Abhängigkeit von der Intensität. $\Delta \langle R \rangle$ bezeichnet die maximale Amplitude. Der graue Bereich kennzeichnet den im Experiment gewählten Intensitätsbereich.

von der Intensität, der Länge beziehungsweise der Form des Pulses und der CEO-Phase (carrier envelope offset phase; bzw. Phase des elektrischen Feldes bzgl. der Einhüllenden) abhängig ist. Wiederum wurden hierzu von B. Feuerstein verschiedene Berechnungen durchgeführt, von denen einige am Beispiel „Lochfrass“ in Abbildung 5.7a dargestellt sind. Es zeigen sich dabei nur geringfügige Phasenverschiebungen, die in der Größenordnung der experimentellen Fehler sind und in Abbildung 5.6 dem Durchmesser der Datenpunkte entsprechen.

Eine Änderung der Pulsspitzenintensität hat hingegen starke Auswirkungen auf die Größe der Schwingungsamplitude. In Abbildung 5.7b ist diese Abhängigkeit für beide Mechanismen dargestellt. Dabei sei jedoch angemerkt, dass sowohl die genaue Intensitätsbestimmung während der Messung als auch die Berechnung der maximalen „bond-softening“-Amplitude weniger verlässlich sind als die experimentelle Bestimmung der absoluten Phase, so dass hierüber nur qualitative Aussagen getroffen werden können. Gemäß Kalkulationen in [CB97], nach denen sich eine effiziente Population des ersten Schwingungsniveaus durch nichtresonante, stimulierte Ramanstreuung erst nach mehreren 100 fs in einem „gechirpten“ Laserpuls ergibt, würde man in einem 6 fs Puls durch „bond softening“ einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur gesamten Amplitude erwarten. Allerdings beträgt die Besetzung des $v = 1$

Zustandes bei dem durch „Lochfrass“ erzeugten Wellenpakets auch nur 0,5%, so dass die hier gemachte Beobachtung durchaus mit dieser Rechnung verträglich ist, genauere quantitative Aussagen jedoch nicht getroffen werden können.

Wie in Abbildung 5.7b dargestellt, liegen für den Intensitätsbereich, in welchem das Experiment durchgeführt wurde (gekennzeichnet durch den grauen Balken) die berechneten Amplituden beider Mechanismen in der gleichen Größenordnung. Bei dieser Abschätzung wurde angenommen, dass die „bond softening“-Anregung nur entlang der Laserpolarisationsachse stattfindet, wohingegen der Lochfrass für alle Orientierungen des Moleküls gleich wahrscheinlich sein sollte [GWS].

Interessanterweise steigt für das „bond-softening“ die Amplitude entsprechend der Zweiphotonen Ramanstreuung quadratisch an, wohingegen sie sich beim „Lochfrass“ gemäß der Tunneltheorie exponentiell verhält. Die Amplituden für „Lochfrass“ und „bond softening“ in Abbildung 5.6 wurden aus den in Abbildung 5.7 dargestellten Berechnungen, für die im Experiment gewählte Spitzenintensität von $4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bestimmt.

Auch wenn hierbei geringe Abweichungen auftreten, so zeigt doch der Vergleich der Phasenlage bezüglich des Nullpunktes der Pump-Probe-Messung, dass für die Vibrationsanregung des D_2 in einem intensiven kurzen Laserpuls „Lochfrass“ der dominante Mechanismus ist. Der experimentelle Nachweis dieses Prozesses ist nur durch eine zeitaufgelöste Messung möglich, da man hier zusätzlich zur Schwingungsdauer noch eine präzise Information über die Phasenlage erhält [ERF⁺].

Nach unseren einfachen Abschätzungen (Abbildung 5.7b) sollte sich durch Variation der Intensität die Phasenlage ändern. Jedoch konnte in den aktuellen Messreihen, die bei Spitzenintensitäten von $3 - 7 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ durchgeführt wurden, im Rahmen der experimentellen Fehler ($0,3 \text{ fs} \hat{=} 0,05\pi$, vgl. Kap.:2.5) keine Verschiebung festgestellt werden. Messungen bei niedrigeren Intensitäten, bei denen „bond softening“ dominieren sollte, stehen noch aus, so dass die Frage ob dieser Mechanismus im Grundzustand ein Wellenpaket erzeugt oder nicht, offen bleiben muss.

5.1.4 Einfluß der Grundzustandsschwingung auf die Dissoziationswahrscheinlichkeit

Wie eingangs beschrieben, ist die Detektion der Grundzustandsschwingung nur durch die R -Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit möglich, die im D_2 für größere Kernabstände höher ist als für kleinere (vgl. Kap.:1.2.3). Im Experiment kann diese Oszillation außer in der D_2^+ -Rate auch im Dissoziationskanal beobachtet werden. Wie in Abbildung 5.8 zu erkennen, zeigt sich dabei zwischen beiden Ionisationskanälen eine Phasenverschiebung von π .

Eine genaue Ursache für dieses molekulare Antwortverhalten ist aus den Daten

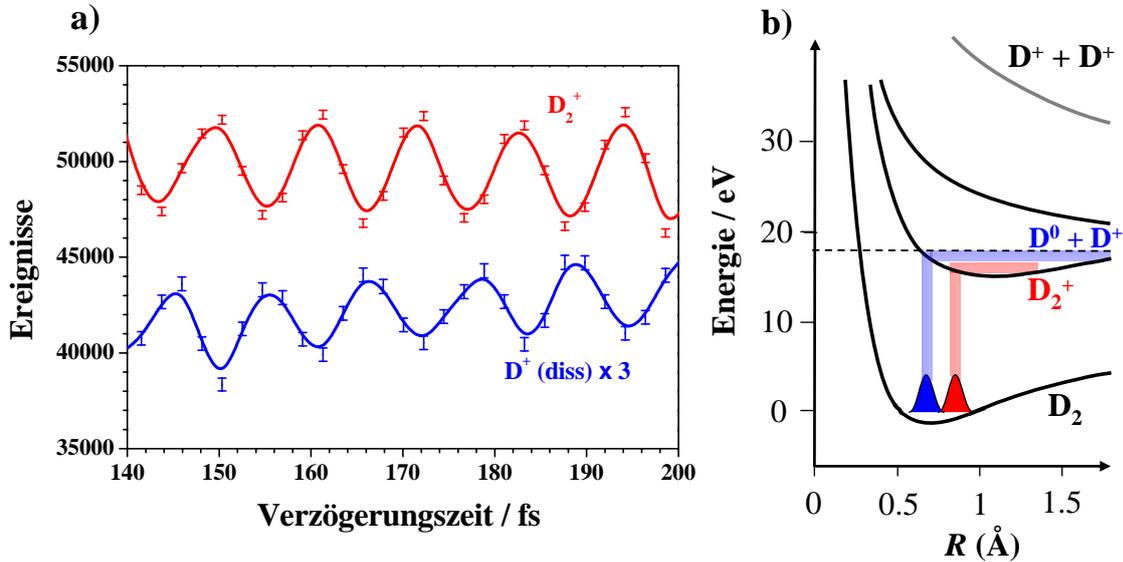


Abbildung 5.8: **a**: Ereignisse im D_2^+ - (rot) und Dissoziationskanal (blau). Die Anzahl der Ereignisse in der Dissoziation wurden mit einem Faktor drei multipliziert. **b**: Schematische Darstellung zur Erklärung einer Möglichkeit des gegenphasigen Verhaltens.

nicht extrahierbar, jedoch kann anhand der Bindungseigenschaften der Vibrationsniveaus im D_2^+ (vgl. Kap.:1.1.2) in Verbindung mit der durch den ersten Ionisationschritt induzierten Besetzungsverteilung eine qualitative Aussage getroffen werden. Aufgrund der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit (vgl. Kap.:1.2.3) weicht die Besetzung der Vibrationsniveaus $|v\rangle$ im H_2^+ von der reinen Franck-Condon-Verteilung ab. Die Berechnungen zeigen in Übereinstimmung mit dem Experiment [UFSC⁺04], dass vermehrt niedrige $|v\rangle$ bevölkert werden. Im Bild der adiabatischen Potentialkurven des H_2^+ Moleküls dissoziieren alle Zustände mit $v > 4$ (vgl. Kap.:1.1.2) und die niedrigen v bleiben gebunden. Diese Grenze liegt im D_2^+ Molekül bei etwa $v \approx 7$.

Wie in Abbildung 5.8b skizziert, könnte die Oszillation des Grundzustandes unter qualitativer Berücksichtigung unterschiedlicher Franck-Condon-Überlappfunktionen nun zur Folge haben, dass nach Ionisation am äußeren Umkehrpunkt vermehrt niedrige Vibrationsniveaus im D_2^+ besetzt werden, welche gebunden bleiben und am inneren Umkehrpunkt eher höhere Zustände populiert werden, die dann in der abfallenden Flanke des Laserpulses (vgl. Kap.: 3.3) dissoziieren können. Erste statische Rechnungen (A. Seanz²) bestätigen diese Abhängigkeit, womit diese Phasenverschiebung von π erklärt wäre [ERF⁺].

²Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin

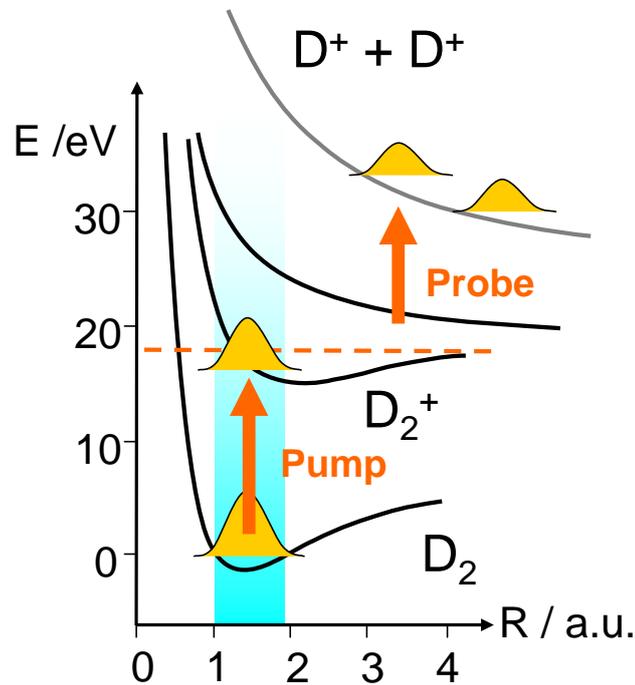


Abbildung 5.9: Pump-Probe-Schema anhand der diabatischen Potentialkurven des D_2 Moleküls. Durch Einfachionisation erzeugt man ein Wellenpaket im ionischen Zustand, dessen zeitliche Entwicklung mittels eines Probe-Pulses, in einem zweiten Ionisationsschritt, abgefragt wird.

5.2 Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+ / D_2^+ Wellenpakets

In Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass die „Coulomb-Explosion-Imaging“-Technik hervorragend geeignet ist, die Wellenpaketdynamik in intensiven Laserfeldern zu verfolgen und zu visualisieren. Wie in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt, soll bei den im Folgenden dargestellten Pump-Probe-Experimenten mit kurzen (6-7) fs Laserpulsen das Molekül im gebundenen, ionischen Zustand untersucht werden. Dabei erzeugt man mit einem ersten Pump-Puls durch Einfachionisation des neutralen Moleküls ein Wellenpaket, dessen zeitliche Entwicklung mit Hilfe eines zweiten Probe-Pulses abgefragt wird. Zunächst wird der so genannte „Kollaps“ des im H_2^+ / D_2^+ erzeugten Wellenpakets dargestellt, gefolgt von einer qualitativen Beschreibung seines „Revivals“. Abschließend wird ein kurzer Überblick über die aktuellen Messreihen und die daraus extrahierten Besetzungswahrscheinlichkeiten der Vibrationszustände gegeben.

5.2.1 Bildung und „Kollaps“ des $\text{H}_2^+ / \text{D}_2^+$ Vibrationswellenpakets

In Abbildung 5.10 sind die nach der Fragmentation von H_2 bzw. D_2 gemessenen kinetischen Energien der H^+ bzw. D^+ Ionen als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen Pump- und Probe-Puls dargestellt. Die Verzögerungszeit wurde von -100 fs bis 100 fs durchgeföhren, woraus sich eine Spiegelsymmetrie bei 0 fs in den Daten ergibt. Während der Messung betrug die Intensität in jedem Laserpuls $2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

In beiden Spektren zeigt sich, unabhängig von der Energie der Fragmente, eine zeitliche Modulation der detektierten Ereignisse mit einer Periode von $T \approx 2,7 \text{ fs}$, die auf eine konstruktive und destruktive Interferenz der Pulse zurückgeföhrt werden kann. Selbst nach 100 fs ist die Überlagerung des Probe-Pulses mit dem Podest des Pump-Pulses noch zu beobachten. Die dargestellten Spektren können wieder in zwei Bereiche unterhalb und oberhalb von etwa 0,7 eV eingeteilt werden.

Energiebereich unterhalb von 0,7 eV

Die Ereignisse mit Energien kleiner 0,7 eV resultieren aus der Dissoziation des Moleküls entweder in einem der beiden Pulse oder im zweiten Puls nach Ionisation durch den ersten. Im Bereich zwischen -15 fs bis 15 fs überlagern sich die beiden zentralen Pulse entweder konstruktiv oder destruktiv. Bei konstruktiver Interferenz addieren sich die elektrischen Felder und die Pulsintensität steigt bis auf das 4-fache der Spitzenintensität eines Pulses an. Dies föhrt auf der einen Seite zu einer Erhöhung der Zählrate und auf der anderen Seite, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, zu einer Verbreiterung der höherenergetischen Flanke des Dissoziationsmaximums.

Energiebereich oberhalb von 0,7 eV

Sowohl bei der H_2 als auch der D_2 Fragmentation föhrt die Coulomb-Explosion des Moleküls zu Ereignissen mit kinetischen Energien größer 0,7 eV. Da sich beide Moleküle ähnlich verhalten, wird die qualitative Beschreibung der Ergebnisse am Beispiel des D_2 durchgeföhrt, gefolgt von einem Vergleich beider Messungen.

Aufgrund der konstruktiven Interferenz der Pulse am zeitlichen Nullpunkt und der damit verbundenen vierfachen Intensität ergeben sich durch die sequentielle Doppelionisation Fragmentationsenergien von etwa 4-5 eV.

Ausgehend von diesem Bereich erkennt man, vergleichbar mit Abbildung 4.2, ein schmales Band, welches sich mit ansteigender Verzögerungszeit zu niedrigeren Energien erstreckt. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, entsteht diese zeitabhängige Struktur dadurch, dass der erste Laserpuls das neutrale Molekül ionisiert und damit eine Dissoziation in D^+ und D^0 startet. Abhängig von der Verzögerungszeit des nachfol-

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+/D_2^+ Wellenpakets

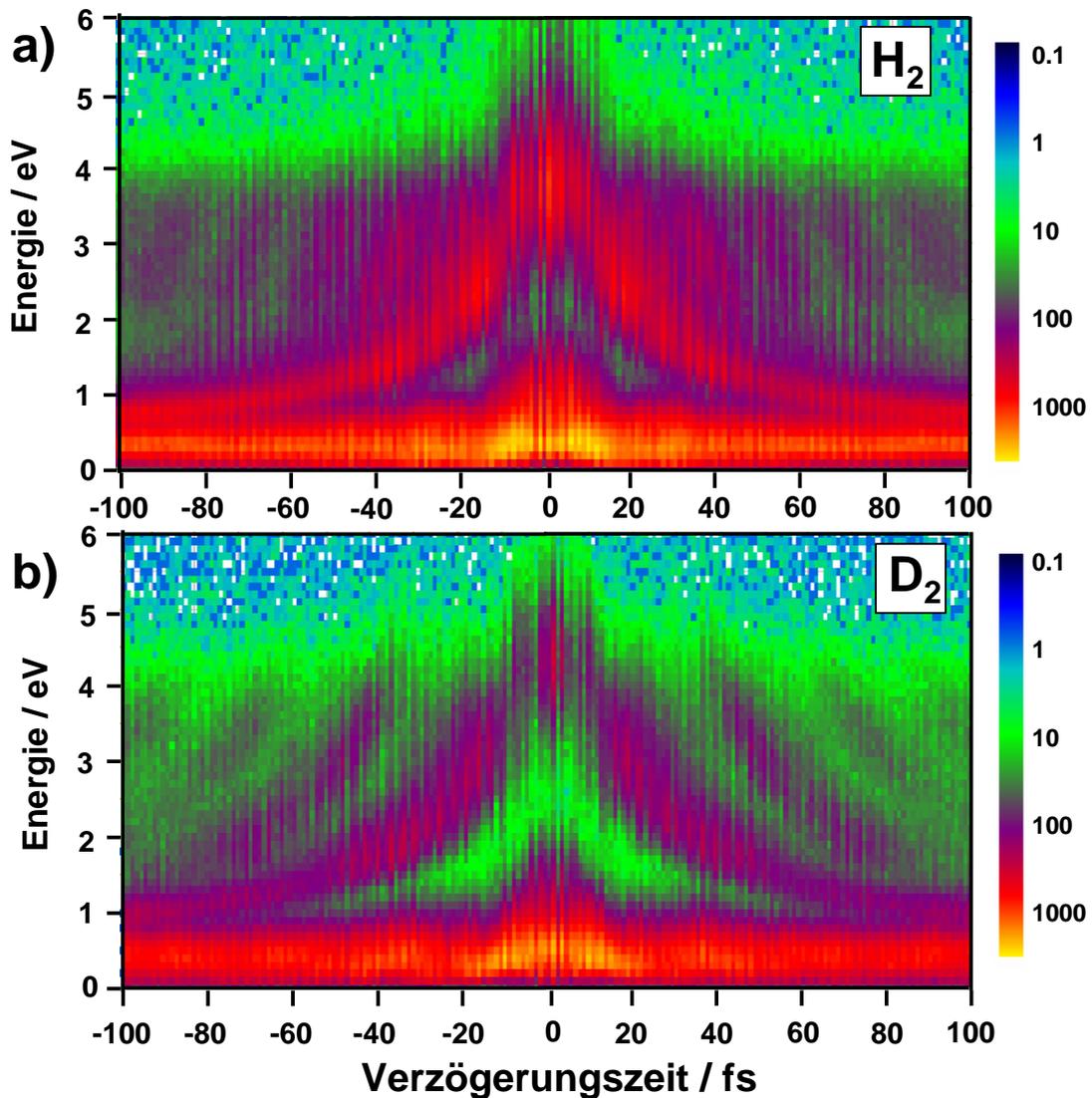


Abbildung 5.10: Kinetische Energie der Fragmente ohne Koinzidenzbedingung nach der Fragmentation von H_2 (a) bzw. D_2 (b) als Funktion der Verzögerungszeit in einem Bereich von -100 bis 100 fs. [ERF⁺06a]

genden Probe-Pulses, welcher das D^0 bei einem bestimmten internuklearen Abstand R ionisiert, misst man unterschiedliche Deuteronenenergien.

Im Bereich der Coulomb-Explosion bei 2-4 eV sind, im Gegensatz zur Messung mit 25 fs Pulsen (vgl. Abb.: 4.2), mit steigender Verzögerungszeit noch weitere Strukturen erkennbar. Diese spiegeln die durch den ersten Ionisationsschritt gestartete Oszillation des D_2^+ Moleküls im gebundenen Zustand wider. Dabei beobachtet man Bänder, die sich von höheren zu niedrigeren Energien hin erstrecken. Diese entspre-

chen der Bewegung der Kerne von kleinen zu großen internuklearen Abständen und visualisieren das oszillierende Wellenpaket. Zunächst überraschend sind jedoch keine einlaufenden Anteile sichtbar.

In einer einfachen Modellvorstellung kann dies durch die Anharmonizität des Molekülpotentials beschrieben werden, welche, wie in Kapitel 1.3 dargestellt, einen Einfluß auf die Phasenlage der angeregten Vibrationszustände hat. Betrachtet man ein oszillierendes Wellenpaket, so unterliegt dieses bei jeder Reflektion an den Potentialwänden einer durch die Anharmonizität verursachten Dispersion. Im Vergleich zu einem „dispersionsfreien“ harmonischen Potential werden hier, in Abbildung 5.11 durch ein Morse-Potential dargestellt, die oberen Vibrationsniveaus am äußeren Umkehrpunkt später und am inneren früher als die unteren reflektiert. Die oberen Zustände erfahren somit am äußeren Umkehrpunkt eine „positive“ Phasenverschiebung und am inneren eine „negative“. Infolgedessen läuft ein „kompaktes“ Wellenpaket nach der Reflektion am äußeren Umkehrpunkt aufgrund der erfahrenen Dispersion verbreitert zurück. Am inneren Umkehrpunkt hingegen kann die Potentialkrümmung als „negative“ Dispersion angesehen werden, so dass es zu einer teilweisen Kompensation der bisherigen Dispersion und somit zu einer Wiederherstellung des Wellenpakets kommt. Da sich im Experiment die Zählrate, und somit die Anzahl der detektierten Ereignisse, aus einer Faltung der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit mit der Dichte des Wellenpaketes ergibt, werden die auslaufenden, „kompakten“ Anteile stärker gewichtet als die einlaufenden, wodurch es zu den Streifen in Abbildung 5.10 kommt.

Der zeitliche Abstand dieser Bänder entspricht sowohl im H_2 als auch im D_2 der

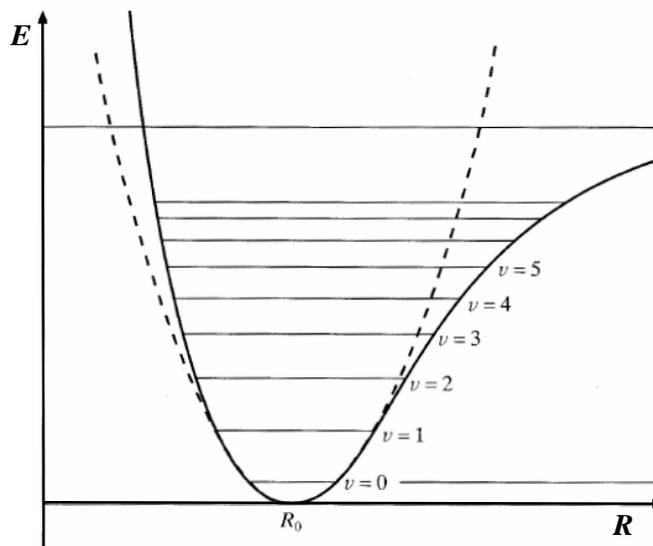


Abbildung 5.11: *Harmonisches Potential im Vergleich mit einem Morse-Potential.*

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+/D_2^+ Wellenpakets

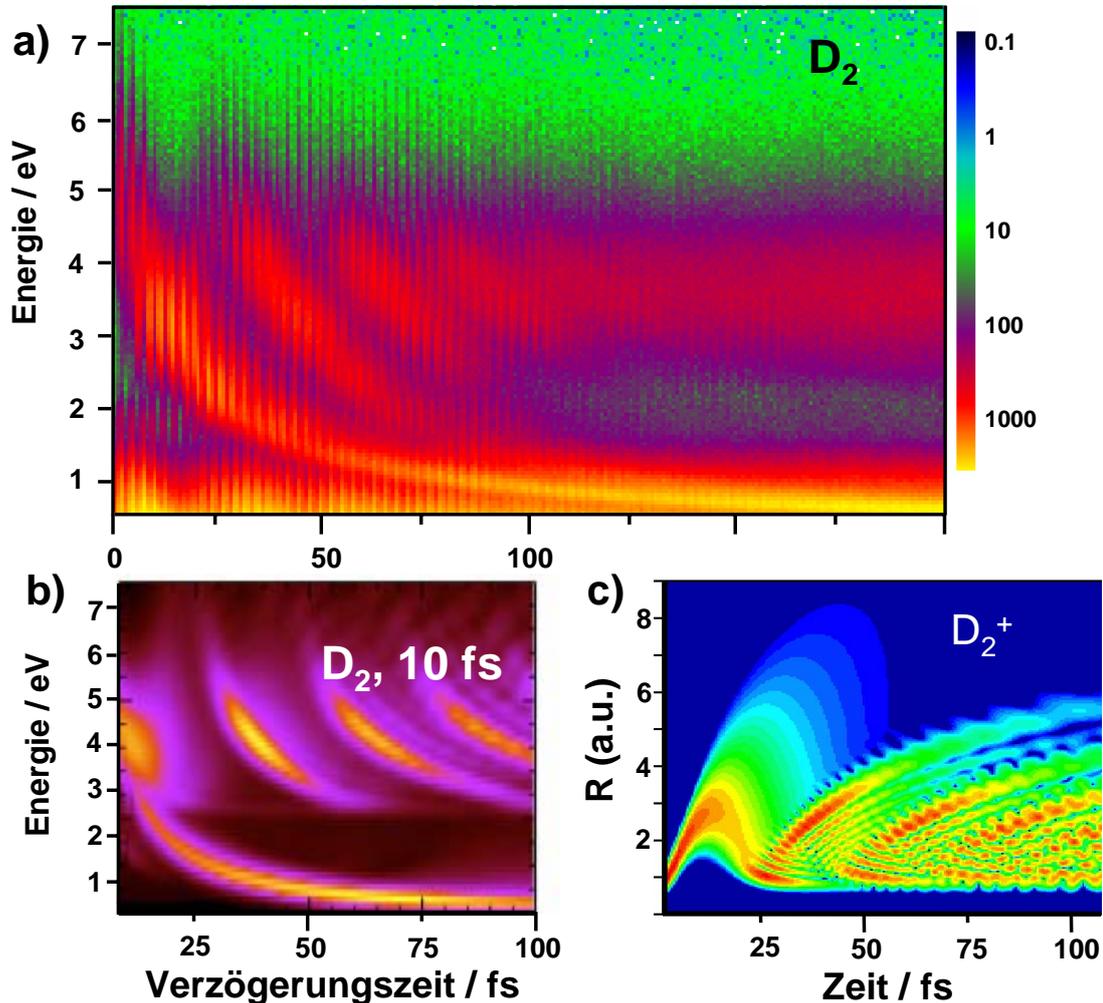


Abbildung 5.12: **a:** Zeitliche Entwicklung des D_2^+ Wellenpakets, dargestellt über einen Verzögerungsbereich von (0-200) fs. Der Pump-Puls hatte eine Intensität von $3 \cdot 10^{14}$ W/cm² und der Probe-Puls $8 \cdot 10^{14}$ W/cm² [ERF⁺06a]. **b:** Simulation eines Pump-Probe-Experiments zur Abfrage des D_2^+ Wellenpakets. Für den Probe-Puls wurde eine Länge von 10 fs angenommen [AUT⁺05]. **c:** Numerische Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets. Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Kernabstandes und der Zeit [FT03].

klassischen Schwingungsperiode des gebundenen ionischen Zustandes. Aus den experimentellen Daten ergibt sich für das H_2^+ Molekül eine Periodendauer von 17 fs und für das D_2^+ , welches aufgrund seiner größeren Masse um einen Faktor $\sqrt{2}$ langsamer schwingt, 24 fs.

In Abbildung 5.12c ist eine Berechnung der zeitlichen Entwicklung des D_2^+ Wellenpakets dargestellt [Feuerstein]. Es zeigt dessen Wahrscheinlichkeitsdichte als Funk-

tion des Kernabstandes und der Zeit. Auch hier überwiegen die „kompakten“ auslaufenden Anteile gegenüber den einlaufenden.

Bei der Berechnung in Abbildung 5.12b wurde ein Pump-Probe-Experiment simuliert [Alnaser]. Es zeigt die Energieverteilung der detektierten Deuteronen nach der Ionisation des D_2^+ Moleküls durch einen 10 fs Probe-Puls als Funktion der Verzögerungszeit. Aufgrund der Länge des Abfrage-Pulses werden die in Abbildung 5.12c sichtbaren Unterstrukturen im Experiment ausgewaschen. Ein Vergleich der experimentellen Daten, die in Abbildung 5.12a für einen Verzögerungsbereich von 0-200 fs nochmals dargestellt sind, mit dieser Simulation zeigt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung.

Im Experiment wie in der Theorie zeigt sich weiterhin auch, dass die auslaufenden Streifen nach etwa 100 fs in eine verwaschene Struktur übergehen. Mit der oben beschriebenen einfachen Modellvorstellung kann dies dadurch erklärt werden, dass die am äußeren Umkehrpunkt verursachte Dispersion am inneren nicht vollständig kompensiert wird. Die Phasenlage zwischen den einzelnen Zuständen verschiebt sich immer mehr, so dass es zu einer vollständigen Delokalisierung, einem so genannten „Kollaps“, des Wellenpakets kommt [ERF⁺06a].

5.2.2 „Revival“ des H_2^+ / D_2^+ Vibrationswellenpakets

Die Anharmonizität des Molekülpotentials hat ein Auseinanderlaufen des durch den ersten Ionisationsschritt erzeugten Wellenpakets zur Folge. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben können sich die einzelnen Zustände nach einer gewissen Zeit wieder phasengerecht überlagern: Es kommt zu einem „revival“.

In Abbildung 5.13 ist die Entwicklung des D_2^+ Wellenpakets über einen Zeitbereich von 0-850 fs dargestellt. Bei dieser Messung betrug die Spitzenintensität im Pump-Puls $3 \cdot 10^{14}$ W/cm² und im Probe-Puls $8 \cdot 10^{14}$ W/cm². Bei der Diskussion dieser Daten erfolgt wieder eine Einteilung des Spektrums in einen Bereich oberhalb 2 eV, der das Verhalten des gebundenen Wellenpakets widerspiegelt, und einen unterhalb 2 eV, welcher Dissoziationsereignisse enthält.

Wellenpaketsentwicklung im gebundenen Zustand des D_2^+

Die Ereignisse im Bereich oberhalb von 2 eV stammen wieder aus der Coulomb-Explosion des Moleküls. Diese erfolgt entweder in einem der beiden Pulse oder nach Einfachionisation im ersten durch einen weiteren Ionisationsschritt im zweiten Puls. Die erkennbare Struktur visualisiert die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im gebundenen Zustand des D_2^+ . Das Auseinanderlaufen des Wellenpakets zeigt sich erneut durch das Verschwinden der Streifenstruktur im Anfangsbereich bis etwa 150 fs. Nach

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+/D_2^+ Wellenpakets

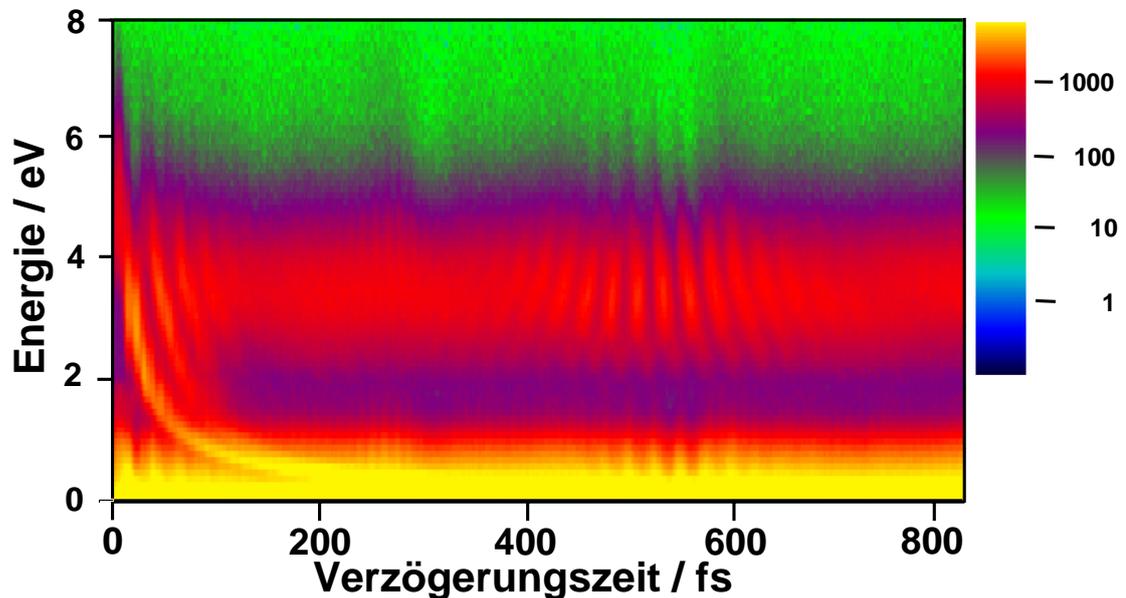


Abbildung 5.13: Gemessene Energie der Deuteronen als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. Der Energiebereich oberhalb 2 eV spiegelt die zeitliche Entwicklung des D_2^+ Wellenpakets wieder. Nach einem „Kollaps“ kommt es im Bereich von 400-700 fs wieder zu einem „revival“.

400 fs tritt diese spiegelverkehrt wieder in den Vordergrund, wobei sich mit ansteigender Verzögerungszeit die Krümmung der Streifen allmählich umkehrt. Bei etwa 560 fs sind fast senkrechte Bänder zu erkennen, die zu noch größeren Zeiten abermals in eine verwaschene Struktur übergehen. Das Erscheinen dieser Streifen zum einen und ihre zeitliche Krümmungsänderung zum anderen spiegeln das Zusammen- und erneute Auseinanderlaufen des Wellenpakets wider. Der Bereich zwischen 400 fs und 700 fs zeigt ein so genanntes Halb-„revival“, bei dem sich, wie in Kapitel 1.3 beschrieben, die geraden und ungeraden Vibrationszustände mit einer Phasenverschiebung von π gegenüber ihrer Ausgangssituation überlagern.

Die Streifen im Anfangsbereich des Halb-„revivals“ erstrecken sich mit steigender Verzögerungszeit von kleineren zu größeren Energiewerten. Dies visualisiert ein „kompaktes“ Wellenpaket, welches von größeren zu kleineren internuklearen Abständen läuft. Im Gegensatz zu der auslaufenden Bewegung vor dem „Kollaps“ beobachtet man nun ein kompaktes einlaufendes Wellenpaket.

In der oben beschriebenen einfachen Modellvorstellung bedeutet dies, dass mit steigender Verzögerungszeit die mittlere Phasenlage zwischen den einzelnen Zuständen immer weiter in eine Richtung verschoben wird, bis zur vollständigen Delokalisierung. Da diese Verschiebung in gleichem Maße weitergeht, kann dies als eine Zeitem-

kehr betrachtet werden, so dass sich beim „revival“ die einzelnen Zustände diesmal zunächst während der einlaufenden Bewegung zu einem „kompakten“ Wellenpaket überlagern.

Nach etwa 520 fs dreht sich die Krümmung der Streifen um und es kommt zu einem erneut „Kollaps“, bei dem die auslaufenden Anteile in den Vordergrund treten.

Der zeitliche Abstand zwischen den Bändern entspricht der klassischen Schwingungsperiode des Wellenpakets. Es ist zu erkennen, dass diese bei niedrigeren Energien, und dementsprechend größeren Kernabständen, größer ist als bei höheren Energiewerten. Zu Ereignissen bei größeren R tragen aufgrund der Krümmung des Molekülpotentials (vgl. Abb.: 5.11) vermehrt die oberen Vibrationszustände bei. Die Abfrage der unteren erfolgt bei kleineren R , woraus sich nach der Projektion auf die Coulomb-Kurve höhere Energiewerte ergeben. Die oberen Zustände besitzen eine kleinere Periodendauer, da durch die Anharmonizität mit steigenden v der Energieabstand zwischen den einzelnen Niveaus immer kleiner wird.

Neben dem Halb-„revival“ ist bei etwa 260 fs noch ein Viertel-„revival“ zu erkennen. Bei diesem führt die Überlagerung der einzelnen Vibrationszustände zur Ausbildung von zwei „kompakten“, gegenphasig oszillierenden Anteilen (vgl. Kap.: 1.3). Da die Abfrage durch den Probe-Puls aufgrund der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit vermehrt am äußeren Umkehrpunkt stattfindet, beobachtet man in diesem Bereich eine Streifenstruktur mit der doppelten klassischen Schwingungsfrequenz [Rob04].

Dissoziierende Anteile des Wellenpakets

Ebenso wie schon in Abbildung 5.10 zu sehen, repräsentiert auch hier das auslaufende Band bei niedrigen Verzögerungszeiten den dissoziierenden Anteil des Wellenpakets. Dabei wurde, wie beschrieben, die Dissoziation durch den ersten Puls gestartet und durch den zweiten abgefragt. Es ist klar zu erkennen, dass es bei der Fragmentation in kurzen Laserpulsen (vgl. Kap.: 3.3) keine Aufspaltung in zwei Bänder gemäß der 1ω und 2ω Pfade (siehe Abbildung 4.2) gibt.

Im Energiebereich unterhalb 1,5 eV sind zusätzlich auch Ereignisse enthalten, bei denen das Molekül entweder in einem der beiden Pulse oder im zweiten Puls nach Ionisation durch den Ersten dissoziiert. Letzteres ist für die Beobachtung der „revival“-Struktur bei kleinen Energien (<1,5 eV) verantwortlich. Befindet sich das Wellenpaket „kompakt“ am äußeren Umkehrpunkt, so ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit stark erhöht, da sich das Wellenpaket schon näher an der 1ω Kreuzung befindet und somit während des Laserpulses genügend Zeit verbleibt, diese zu passieren.

Vergleich mit numerischen Berechnungen

Abbildung 5.14b zeigt eine numerische Berechnung der zeitlichen Entwicklung des D_2^+ Wellenpakets in einem Bereich von 0-720 fs [FT03]. Entsprechend Abbildung 5.12c ist auch hier die Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Kernabstandes und der Zeit aufgetragen. Der Schwerpunkt des Wellenpakets wird durch die schwarze Kurve beschrieben. Die Oszillationen im Anfangsbereich als auch beim Halb-“revival“ entsprechen der klassischen Schwingungsperiode, wohingegen beim Viertel-“revival“ die doppelte Frequenz sichtbar wird. Der „Kollaps“ zeichnet sich sowohl in den Zeitbereichen von 80-240 fs als auch 340-440 fs durch einen konstanten mittleren Kernabstand aus.

Für einen Vergleich mit dieser Rechnung wurde die Energieachse in Abbildung 5.13 gemäß dem Coulomb-Gesetz $E = 1/R$ in den internuklearen Abstand R umgerechnet (Abbildung 5.14a). Genau genommen setzen sich die gemessenen Energiewerte aus der Coulomb-Energie und der kinetischen Energie des schwingenden Wellenpakets im gebundenen Zustand zusammen. Da beide Anteile experimentell jedoch nicht separiert werden können, wurde letztere bei der Umrechnung vernachlässigt.

Wie in Abbildung 5.14a zu erkennen, erfolgte bei der Pump-Probe-Messung die Abfrage des Wellenpaketes hauptsächlich bei Kernabständen zwischen 2 a.u. und 6 a.u. Dies ist auf zwei R -abhängige Effekte zurückzuführen. Zum einen auf den in Kapitel 1.4 beschriebenen CREI-Mechanismus und zum anderen auf die R -Abhängigkeit des Ionisationspotentials (vgl. Kap.: 1.2.3). Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist somit stark abhängig vom internuklearen Abstand und beispielsweise bei Werten kleiner $R = 2,5$ a.u. sehr stark unterdrückt. Anders als bei den Berechnungen in Abbildung 5.14b zeigen die experimentellen Daten deswegen nicht die reine Dichteverteilung des Wellenpakets, sondern dessen Faltung mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit und dem CREI-Mechanismus. Dennoch ist eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Berechnungen zu erkennen.

Für einen genaueren Vergleich zeigt Abbildung 5.15a sowohl die Integration der experimentellen Ereignisse über den Energiebereich von 3-4 eV (entsprechend einem Kernabstand von 3,4-4,5 a.u.) aus Abbildung 5.13 als auch die berechnete Dichteverteilung des Wellenpakets aus Abbildung 5.14b, integriert über einen Kernabstand von 3,4-4,5 a.u. (5.15b). Es sind deutlich zwei unterschiedliche Zeiten für das Halb-“revival“ zu erkennen. Experimentell liegt dies bei etwa 520 fs, wohingegen sich aus den Berechnungen ein Wert von 560 fs ergibt.

Aktuell ist noch nicht ganz klar, was die genauen Ursachen für diese Unterschiede sind, jedoch können drei mögliche Gründe in Betracht gezogen werden.

Der erste bezieht sich auf die Grenzen des hier verwendeten theoretischen Modells. Für die anfängliche Besetzung der Vibrationszustände wurde die Einfachionisation als ein reiner Franck-Condon-Übergang angenommen. Wie in Kapitel 1.2.3 beschrie-

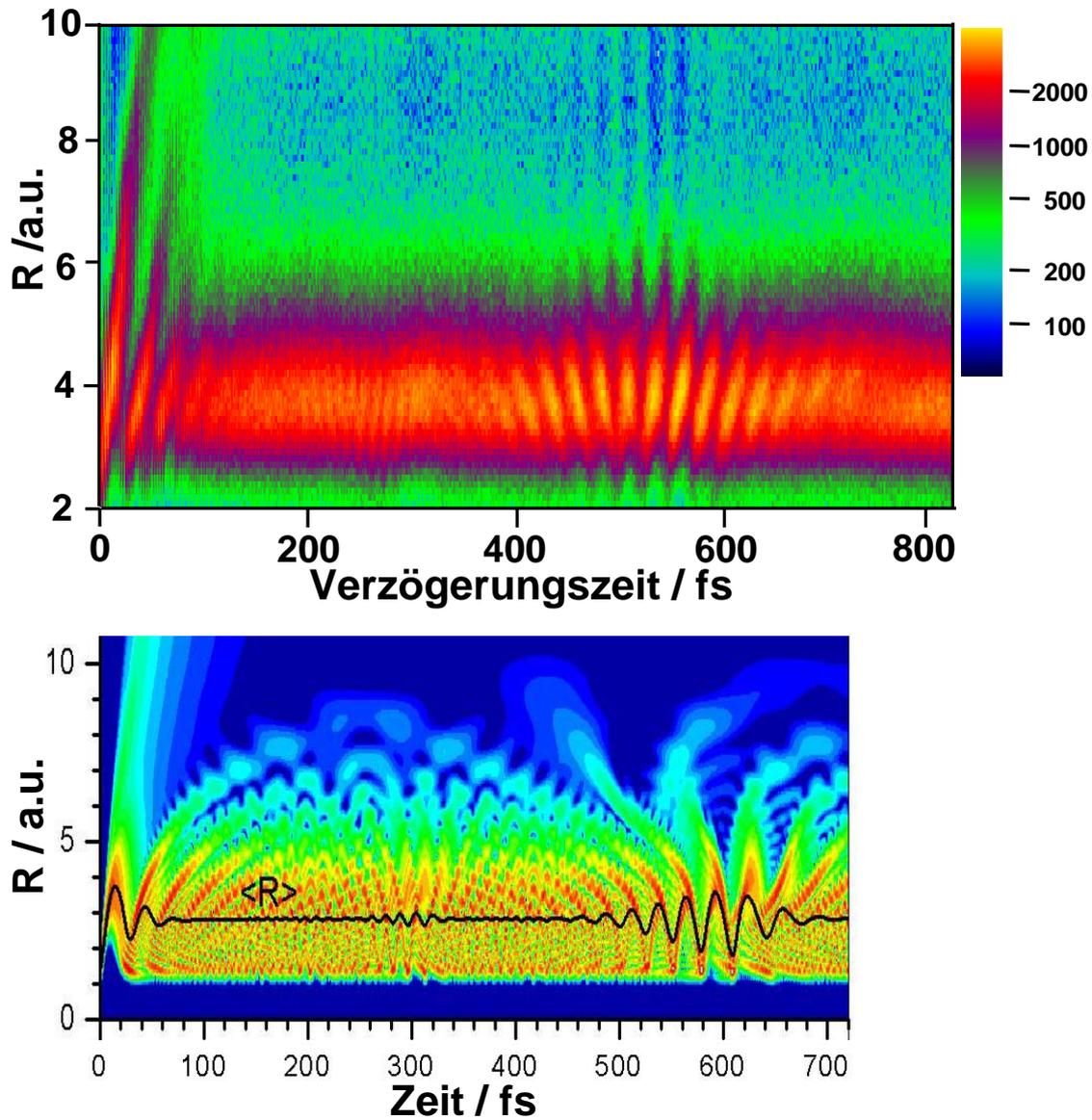


Abbildung 5.14: **a:** Aus Abbildung 5.13 für das D_2^+ Molekül nach dem Coulomb-Gesetz in R umgerechnete Ereignisse als Funktion der Verzögerungszeit. **b:** Berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Kernabstandes und der Zeit [FT03].

ben, zeigten sich jedoch in [UFSC⁺04] Abweichungen von dieser Verteilung. Desweiteren erfolgte die Berechnung unter der Annahme eines ungestörten, feldfreien D_2^+ Potentials. Das Podest sowohl des Pump- als auch des Probe-Pulses könnte jedoch dieses modifizieren (vgl. Kap.: 1.1.2) und so die Anharmonizität α des Potentials erhöhen. Da α nach Gleichung (1.34) umgekehrt proportional zur „revival“-Zeit ist, würde sich diese somit verkürzen. Ein weiterer möglicher Grund für die beobachte-

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+ / D_2^+ Wellenpakets

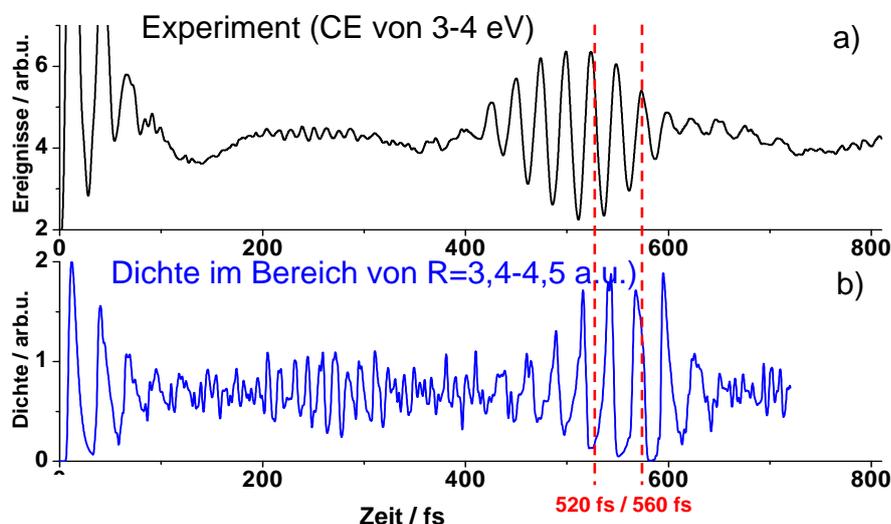


Abbildung 5.15: **a:** Projektion der Ereignisse in einem Energiebereich von 3-4 eV aus Abbildung 5.13. **b:** Dem Bereich aus (a) entsprechende theoretische Dichteverteilung aus Abbildung 5.14b integriert über einen Kernabstand von 3,4-4,5 a.u. .

ten Abweichungen könnten Rotationen des Moleküls sein, welche ebenfalls durch den ersten Pump-Puls angeregt werden. Eine ro-vibronische Kopplung hat nach [BG06] in H_2 einen Einfluß auf die „revival“-Struktur und wurde bei der hier präsentierten numerischen Kalkulation [FT03] nicht berücksichtigt.

Wellenpaketsentwicklung im gebundenen Zustand des H_2^+

Neben der Beobachtung der „revival“-Struktur im D_2^+ konnte diese auch im H_2^+ aufgelöst werden [REF⁺]. Die in Abbildung 5.16c dargestellte Pump-Probe-Messung wurde bei einer Spitzenintensität von $3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ für den Pump- und $6 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ für den Probe-Puls in einem Verzögerungsbereich von 0-410 fs durchgeführt. Die Pulse hatten dabei eine Länge von 6,5 fs. Analog zum Verfahren in Abbildung 5.15a wurden die Energiewerte für einen Vergleich mit numerischen Berechnungen (5.16a, b) in einen internuklearen Abstand R umgerechnet. Neben dem auslaufenden Dissoziationsband und dem darauf folgenden „Kollaps“ zeigt sich bei etwa 240 fs das Halb-„revival“. Wie die Ergebnisse zeigen, erfolgte die Abfrage des Wellenpakets überwiegend bei internuklearen Abständen von 2-6 a.u., was entsprechend zum D_2^+ auch hier auf die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit zurückzuführen ist. Basierend auf der gleichen numerischen Methode wie in [FT03] (vgl. Abb.: 5.15b für D_2^+) wurde die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets im gebundenen Zustand des H_2^+ Moleküls berechnet. Die sich daraus ergebende Wahrscheinlichkeitsdichte des H_2^+ Wellenpakets ist in Abbildung 5.16a als Funktion des Kernabstandes und

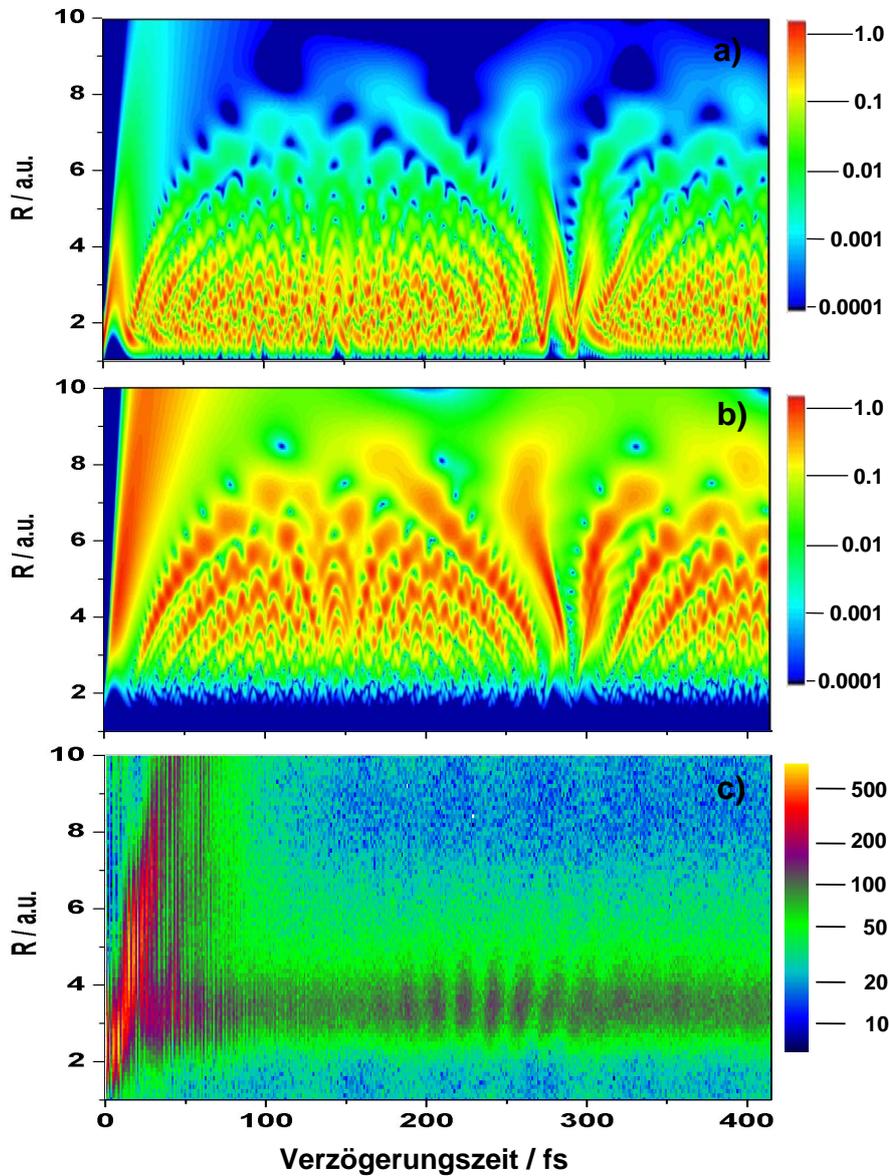


Abbildung 5.16: **a:** Numerische Berechnung von B. Feuerstein der zeitlichen Entwicklung der Vibrationszustände im H_2^+ Potential. Es ist die Dichteverteilung des Wellenpakets als Funktion der Zeit und des Kernabstandes aufgetragen. **b:** Dichteverteilung aus (a) gewichtet mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit, verursacht durch das R -abhängige Ionisationspotential. **c:** Experimentelle Daten.

der Zeit aufgetragen. In Abbildung 5.16b erfolgte eine Gewichtung dieser Dichteverteilung (5.16a) mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit, wie sie durch das R -abhängige Ionisationspotential hervorgerufen wird (vgl. Kap.: 1.2.3). Die Gegenüberstellung beider Berechnungen verdeutlicht, dass dieser Effekt einen großen

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+/D_2^+ Wellenpakets

Einfluss auf die abgebildete Form des Wellenpakets hat. Strukturen bei kleineren Kernabständen sind unterdrückt, wohingegen diejenigen bei größeren R in den Vordergrund treten. Um die experimentellen Daten besser interpretieren und mit den numerischen Berechnungen vergleichen zu können, soll in Zukunft auch der CREI-Mechanismus in das theoretische Modell implementiert werden. Es ist zu erwarten, dass im Bereich des ersten CREI-Maximums zwischen 2 a.u. und 8 a.u. die abgetastete Struktur zusätzlich verstärkt wird und so zu einer noch besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt.

Ebenso wie bei der D_2^+ Messung ist auch hier zu erkennen, dass die berechnete Zeit des Halb-“revivals“, welches nach 280 fs erscheint, von der gemessenen bei etwa 240 fs deutlich abweicht.

5.2.3 Untersuchung der beitragenden Vibrationsniveaus des erzeugten D_2^+ Wellenpakets

Um eine Abschätzung treffen zu können, welche Vibrationsniveaus zur „revival“-Struktur des Wellenpakets beitragen, wurde eine weitere Pump-Probe-Messung an D_2 in einem stark erweiterten Verzögerungsbereich von 0-3100 fs durchgeführt. Eine Fourier-Analyse liefert genauere Informationen über die Besetzung der beitragenden Vibrationszustände. In Abbildung 5.17 ist die Anzahl der in einem Energiebereich von 3-4 eV gemessenen Ereignisse als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. Die Spitzenintensität sowohl im Pump- als auch im Probe-Puls betrug $4 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Desweiteren ist in Abbildung 5.17 die berechnete Schwerpunktsbewegung des Wellenpakets als Funktion des Kernabstandes und der Zeit wiedergegeben. Es ist ein sehr komplexes Schwingungsverhalten zu erkennen. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, ist dies auf die Anharmonizität des Molekülpotentials zurückzuführen.

Da zum einen bei der Berechnung keine Gewichtung mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit vorgenommen wurde und zum anderen die gemessenen

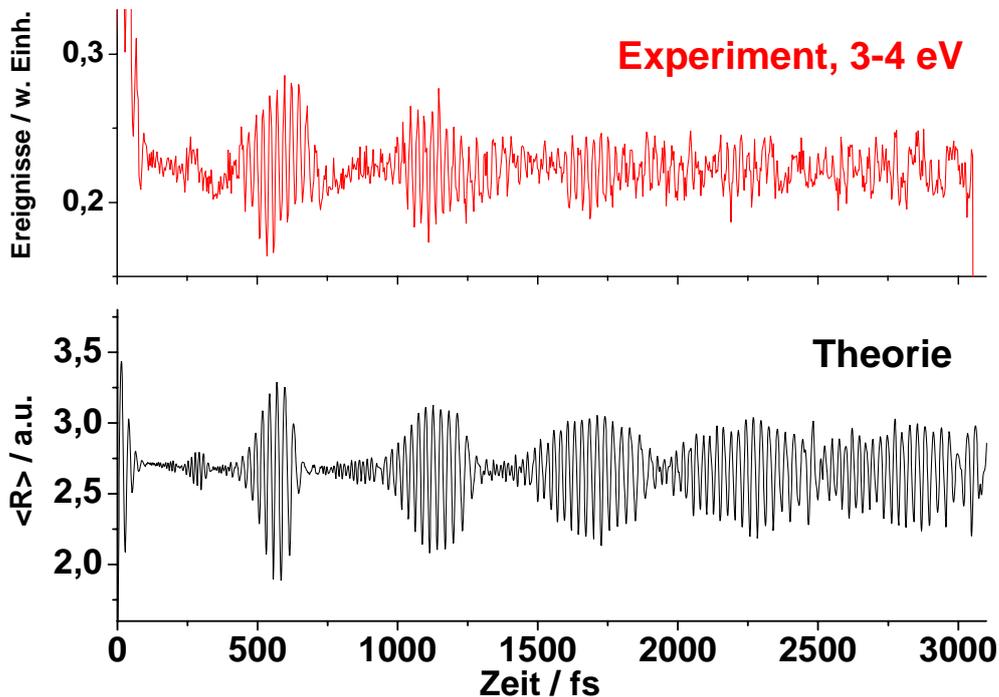


Abbildung 5.17: **a:** Pump-Probe-Experiment an D_2 . Die Verzögerungszeit wurde zwischen 0-3100 fs variiert. Es ist die Anzahl der in einem Energiebereich von 3-4 eV gemessenen Ereignisse als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen. **b:** Berechneter mittlerer Kernabstand des D_2^+ Wellenpakets.

5.2. Visualisierung und Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des H_2^+ / D_2^+ Wellenpakets

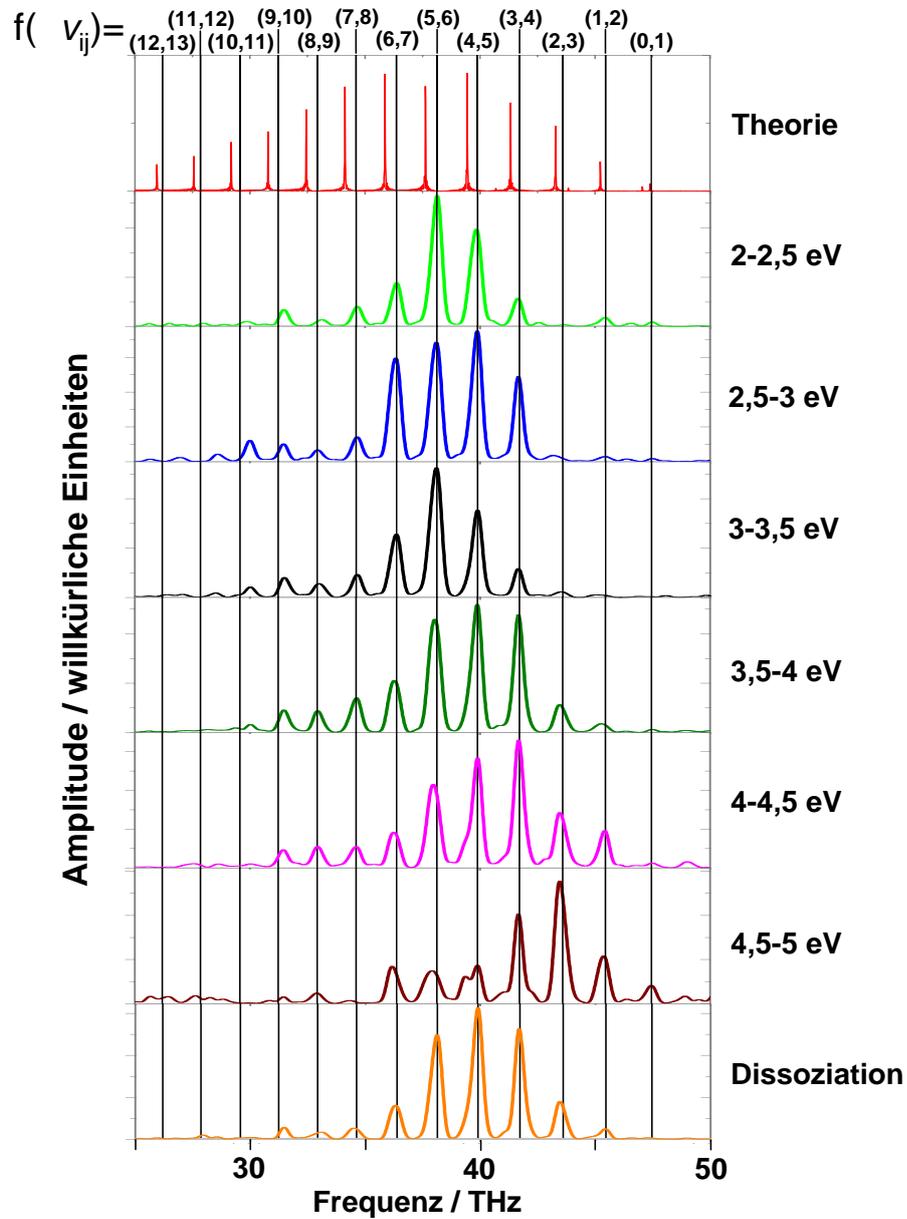


Abbildung 5.18: *Fourier-Transformationen der experimentellen Daten als auch der numerischen Berechnung aus Abbildung 5.17.*

Ereignisse mit Energien von 3-4 eV einem Abtasten des Wellenpakets bei Kernabständen von 3,4-5 a.u. entsprechen, können beide Kurven nur bedingt miteinander verglichen werden. Jedoch ist qualitativ ein ähnliches Verhalten zu erkennen.

In Abbildung 5.18 sind verschiedene mittels Fourier-Transformation ermittelte Frequenzspektren sowohl für die theoretischen Resultate als auch für die experimentel-

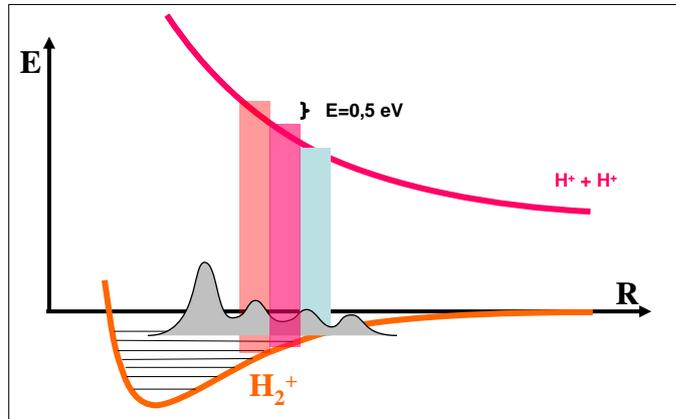


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung der Abfrage des Wellenpakets bei unterschiedlichen R Bereichen.

len Daten dargestellt. Die vertikalen Linien kennzeichnen die sich aus der Energiedifferenz zweier benachbarter Vibrationsniveaus v ergebenden Frequenzen $f(\Delta v_{ij}) = E_{v_j} - E_{v_i}$ [HYP74]. Die Bestimmung der Frequenzachse (Abszisse) der experimentellen Daten erfolgte gemäß der eingestellten Verzögerungszeit in der Interferometeransteuerung, wohingegen die Werte der jeweils maximalen Amplituden (Ordinate) willkürlich, zur besseren Darstellung aneinander angeglichen wurden. In der Fourier-Transformation der theoretischen Berechnung aus Abbildung 5.17 erkennt man eine Abweichung der einzelnen Schwingungsfrequenzen von den spektroskopisch ermittelten Werten [HYP74], die in der Größenordnung von 3% liegt. Dies deutet darauf hin, dass die in diesem Modell verwendeten Molekülpotentialkurven des D_2^+ nicht exakt sind.

Die aus der Rechnung erhaltene, breite Besetzungsverteilung der Zustände ergibt sich aus der Annahme eines Franck-Condon-Übergangs für die Einfachionisation. Im Gegensatz dazu liefern die experimentellen Daten eine schmalere Verteilung. Bei den dargestellten Spektren fand jeweils eine Integration über einen Energiebereich von 0,5 eV statt. Ereignisse oberhalb 2 eV resultieren aus der Coulomb-Explosion des Moleküls bei unterschiedlichen Kernabständen. Mit steigender Energie und dementsprechend kleineren internuklearen Abständen zeigt sich eine Verschiebung des Schwerpunktes der Verteilung hin zu kleineren v . Wie in Abbildung 5.19 schematisch dargestellt, entspricht die Integration über ein Energieintervall von 0,5 eV einem selektiven Abtasten der Zustände in einem bestimmten ΔR Bereich. Durch die Krümmung der Potentialkurve werden bei größerem R vermehrt die höheren Zustände abgefragt, wodurch es zu der beobachteten Verschiebung kommt.

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist die Ausprägung der „revival“-Struktur im Bereich unterhalb 1,5 eV auf die Dissoziation des Moleküls im Probe-Puls nach

der Einfachionisation im Pump-Puls zurückzuführen. Da die Dissoziation entlang des 1ω Kanals überwiegend am äußeren Umkehrpunkt erfolgt, sollte das Frequenzspektrum in Abbildung 5.18 die Anteile des Wellenpakets bei diesem internuklearen Abstand widerspiegeln. Am äußeren Umkehrpunkt sind im Floquet-Bild Zustände mit $v \geq 7$ ungebunden. Die Amplituden in der Fourier-Transformation sollten somit die Besetzungswahrscheinlichkeit aller höherliegenden Niveaus widerspiegeln. In Abbildung 5.18 ist zu erkennen, dass jedoch gerade diese, im Gegensatz zur Franck-Condon-Verteilung, sehr schwach besetzt sind. Es scheint hier eine obere Grenze bei $v \approx 10$ zu geben. Auf der anderen Seite dissoziieren bereits Zustände mit $v=2$. Im Rahmen des Floquet-Bildes würde dies bedeuten, dass, wie in Kapitel 3.3 vermutet, auch eine Dissoziation entlang des 2ω Pfades stattfinden kann.

Die Fourier-Transformationen liefern bisher sicherlich noch kein vollständiges Abbild der Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus, da zum einen die Amplituden im Bereich der Coulomb-Explosion mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit gewichtet sind und zum anderen die Dissoziation der unteren Zustände stark von der Form der feldinduzierten Potentialkurve beeinflusst wird (vgl. Kap.: 1.1.2). Um genaue Aussagen zu erhalten ist es in Zukunft sicherlich notwendig, zum einen die Form des Laserpulses, insbesondere auch die Höhe des Pedestrials, besser zu kontrollieren und auf der anderen Seite realistische Modellrechnungen zum Vergleich mit den Daten zur Verfügung zu haben. Von experimenteller Seite kann eine Verbesserung dadurch erzielt werden, dass im Gegensatz zur hier durchgeführten Messung mit einem relativ schwachen ein sehr starker Probe-Puls verwendet wird, der das Molekül unabhängig von R fragmentiert und somit die R -abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit weitgehend eliminiert.

Zusammenfassung und Ausblick

Die genaue und vollständige Beobachtung fundamentaler, durch starke Laser induzierter Reaktionen, wie die Dissoziation, die Präparation von Kernwellenpaketen in vibrations- oder rotationsangeregten Zuständen, von Ionisationsreaktionen wie *R*-abhängiges Tunneln und „Charge Resonant Enhanced Ionisation“ und vieles mehr, ist, unter Anbetracht des Fehlens jeglicher ab-initio-Rechnungen selbst für die einfachsten Moleküle, von wesentlicher Bedeutung für die Entwicklung theoretischer Näherungsmethoden sowie für das zukünftige Verständnis auch komplexerer Moleküle in Laserfeldern. Der Wunsch nach dem Verständnis solcher Prozesse wird getrieben von der Vision, möglicherweise elektronische und Kernbewegungen durch ultra-schnelle äußere Felder kontrollieren zu können und so letztendlich chemische Reaktionen, das Brechen oder Formen bestimmter Bindungen usw., gezielt zu induzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Pump-Probe-Experimente zur zeitaufgelösten Untersuchung der ultraschnellen Dynamik von neutralen und einfachionisierten Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen in intensiven Laserfeldern durchgeführt. Die wesentliche Herausforderung liegt dabei darin, dass gerade diese einfachsten Moleküle auch die schnellste Kernbewegung aufweisen, mit Zeitskalen bis hinab zu 8 fs, deren Beobachtung und Beeinflussung damit an die Grenze selbst modernster ultra-kurzer Lasertechnologien stoßen. Mit dem Aufbau eines hochpräzisen Pump-Probe-Experiments bei Pulslängen zwischen 6 und 25 fs mit einer über Tage hinweg erhaltenen Stabilität der Verzögerungszeit von weniger als 300 as ist es erstmals gelungen, die schnellste molekulare Reaktion zu verfolgen und sehr genau zu charakterisieren. Für die Messungen wurde ein TiSa-Lasersystem, welches 6-25 fs lange Laserpulse bei Wellenlängen von 760-800 nm und Pulsenergien von bis zu 600 μ J erzeugt, in Kombination mit einem Reaktionsmikroskop verwendet, das es ermöglicht, die drei räumlichen Impulskomponenten aller geladenen Teilchen im Endzustand zu bestimmen. Zur Beobachtung der Dynamik wurde ein Pump-Probe-Experiment auf der Basis eines Mach-Zehnder Interferometers aufgebaut. Es liefert zwei identische Pulskopien, die mit einer Genauigkeit von 300 as in einem Bereich von 0-3300 fs zeitlich zueinander verzögert werden können. Die Möglichkeit, die Zeit zwischen dem

Pump- und dem Probe-Puls weit über ihre Pulsdauer hinaus zu verschieben, ermöglichte es, die Wellenpaketsbewegung nicht nur in Anwesenheit des Laserfeldes, sondern auch im feldfreien Bereich zu untersuchen. Die Analyse der zeitaufgelösten Daten basierte auf einem genauen Verständnis der Fragmentationsdynamik des H_2 (D_2) Moleküls in einem einzelnen Laserpuls. Da diese Prozesse stark von der Länge und Intensität der Laserpulse abhängen, gingen den Pump-Probe Experimenten eine Reihe von Ein-Puls Messungen mit 6, 10 und 25 fs Pulsen bei unterschiedlichen Intensitäten ($0,2\text{-}2\text{ PW/cm}^2$) voraus.

Mit Hilfe der so genannten zeitaufgelösten „Coulomb-Explosion-Imaging“ Technik konnte die zeitliche Entwicklung der einfachsten molekularen Reaktion, der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls, abgetastet und visualisiert werden. Dabei wurde zum ersten Mal die Wellenpaketsentwicklung entlang der beiden durch das intensive Laserfeld des 25 fs Pulses induzierten Dissoziationspfade, den 1ω und 2ω Floquet-Kanälen, abgebildet. Die Propagation des auslaufenden Wellenpakets konnte dabei unter Annahme einer klassischen Schwerpunktsbewegung der Kerne beschrieben werden, bei der sich die kinetische Energie der Protonen aus der Coulomb- und der Dissoziationsenergie, dessen asymptotische Werte aus den Ein-Pulsmessung extrahiert wurden, zusammensetzt. Entlang des Dissoziationspfades wurde bei Energiewerten von etwa $1,2\text{ eV}$ entsprechend einem internuklearen Abstand von $10\text{-}11\text{ a.u.}$ ein Anstieg in der Ionisationswahrscheinlichkeit beobachtet. Diese Erhöhung konnte dem theoretisch vorhergesagten zweiten CREI-Maximum, dessen experimenteller Nachweis bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht erbracht wurde, zugeordnet werden. Aufgrund der interferometrischen Langzeitstabilität des Systems war es möglich, das Wellenpaket auch im Bereich teilweise überlappender Pulse zu verfolgen und zu untersuchen. Es konnte insbesondere gezeigt werden, dass durch eine kontrollierte Änderung des zeitlichen Profils des elektrischen Feldes die ultraschnelle molekulare Fragmentationsdynamik manipuliert werden kann. Dabei gelang es, bestimmte Dissoziationskanäle zu unterdrücken oder hervorzuheben, also eine einfache Form der Kontrolle einer molekularen Reaktion zu realisieren [ERF⁺05], [Erg05], [ERF⁺06a], [ERF⁺06b].

Bei Pump-Probe-Experimenten mit zwei 7 fs Pulsen konnte eine Grundzustandschwingung im neutralen D_2 , angeregt durch den ersten Laserpuls, im Zeitraum beobachtet und verfolgt werden. Das Abtasten der Wellenpaketsbewegung des neutralen Moleküls erfolgte dabei unter Ausnutzung der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit durch Messung der D_2^+ -Rate als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. Die gemessene Oszillation, welche über einen Zeitraum von 1250 fs ohne signifikante Änderung ihrer Amplitude oder Frequenz verfolgt wer-

den konnte, besitzt eine Periodendauer von 11,1 fs, was darauf hinweist, dass nur die beiden untersten Vibrationsniveaus $v=0$ und $v=1$ besetzt sind. Die 11 fs Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 ist damit die schnellste molekulare Bewegung, die je direkt im Zeitraum abgebildet wurde. Gleichzeitig konnte eine beachtliche Sensitivität auf eine Änderung des Kernabstandes von $\Delta R \leq 0,02 \text{ \AA}$ demonstriert werden. Da für homonukleare zweiatomige Moleküle ein direkter Dipolübergang zwischen zwei benachbarten Vibrationsniveaus des gleichen elektronischen Zustandes verboten ist, bestand ein besonderes Interesse, den Anregungsmechanismus aufzuklären. Theoretische Analysen zeigten [GWS], [ERF⁺], dass bei diesen experimentellen Bedingungen zwei Wege, „bond-softening“ und „Lochfrass“, möglich sind, die sich durch ihre Phasenlage bezüglich des zeitlichen Nullpunkts der Pump-Probe Messung unterscheiden. Berechnungen mit Hilfe der quasistatischen Näherung prägten den Begriff „bond-softening“, der im Photonenbild mit der stimulierten Ramanstreuung gleichzusetzen ist. Demgegenüber steht der kürzlich vorhergesagte neue, als „Lochfrass“ bezeichnete Mechanismus [GWS], welcher auf einer teilweisen Ionisation des Moleküls basiert, die aufgrund der R -Abhängigkeit des Ionisationspotentials ein vibronisch angeregtes Molekül im Grundzustand hinterlässt. Das Verfolgen dieser Schwingung in der Zeitdomäne ermöglichte es letztendlich, die Phasenlage zu bestimmen und so tatsächlich „Lochfrass“ als den dominanten Anregungsmechanismus zu identifizieren [ERF⁺].

In Zukunft könnte die detektierte Grundzustandsschwingung im neutralen D_2 vielleicht sogar der Ausgangspunkt für die Definition eines neuen Zeitstandardts werden. Aus der Fourieranalyse der experimentellen Daten folgt, dass im Rahmen des bisherigen Messfehlers die Besetzung der Niveaus mit $v > 1$ kleiner 10^{-3} ist und sich die Vibration in sehr guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage durch die Besetzung des $v = 0$ und $v = 1$ Zustandes ergibt. Das Verhalten des Wellenpakets kann demnach mit der Oszillation eines klassischen Pendels verglichen werden. Eine Änderung der Schwingungsfrequenz, wie sie bei der Population mehrerer Vibrationsniveaus durch ein kompliziertes Auseinander- und Zusammenlaufen beobachtet wird (vgl. Kapitel 5.2), ist dabei nicht zu erwarten. Desweiteren sollte die Schwingungsamplitude nicht abnehmen, da ein direkter Dipolübergang zwischen benachbarten Vibrationsniveaus nicht erlaubt ist. Genaue Werte für die Lebensdauer sind nicht bekannt. Dieses „molekulare Pendel“ ist, abgesehen von H_2 , das kleinste, leichteste, schnellste und vermutlich langlebigste quantenmechanische Analogon zu einem klassischen Uhrenpendel. Es oszilliert mit einer Amplitude von $\approx 0,06 \text{ \AA}$ etwa 10^{14} mal pro Sekunde, ist damit etwa 10000 mal schneller als eine Cäsium-Uhr, welche die Sekunde definiert, und nur einen Faktor 10 langsamer als „optische Uhren“, die derzeit als Grundlage zur Definition eines neuen Zeitstandardts diskutiert werden [DUB⁺01].

In weiteren Messungen konnte ferner die Schwingungsbewegung des gebundenen H_2^+ (D_2^+) Kernwellenpakets aufgelöst werden. Nach der Erzeugung einer kohärenten Überlagerung verschiedener Vibrationszustände im molekularen Ion durch Ionisation des neutralen Moleküls im Pump-Puls wurde die zeitliche Entwicklung des so erzeugten Wellenpakets durch Coulomb-Explosion oder Dissoziation im Probe-Puls abgefragt. Im Gegensatz zur Bewegung des dissoziierenden Anteils, die noch klassisch beschrieben werden konnte, zeigten die gebundenen Anteile ein rein quantenmechanisches Verhalten. Nach einigen Oszillationen kam es aufgrund der Anharmonizität des Molekülpotentials zu einer Delokalisierung, dem so genannten „Kollaps“, des Wellenpakets [ERF⁺06a]. Nach einer gewissen Zeit (260 fs beim H_2^+ , 520 fs beim D_2^+) erfolgte wieder eine phasengerechte Überlagerung der Zustände, die sich durch eine deutliche periodische Bewegung des Wellenpakets auszeichnete. Dieses so genannte Halb-“revival“ wurde sowohl für das H_2^+ [REF⁺] als auch das schwerere Isotop D_2^+ beobachtet. Ferner zeigte sich ein so genanntes Viertel-“revival“, bei dem sich das Wellenpaket in zwei gegenphasig oszillierende Anteile aufspaltet. Die zeitliche Entwicklung im D_2^+ Wellenpaket konnte bis zu einer Verzögerungszeit von 3100 fs verfolgt werden. Eine Fourier-Analyse lieferte Informationen über die Besetzung der Vibrationsniveaus, bei der eine klare Abweichung von der Franck-Condon-Verteilung sichtbar wurde. Die hervorragende Übereinstimmung der beobachteten Vibrationsenergien (besser als 1%) mit spektroskopischen Daten [HYP74] verdeutlicht nochmals die Präzision der Absolutgenauigkeit des interferometrischen Aufbaus.

Die Bestimmung der genauen Besetzungsverteilung der Vibrationszustände nach der Einfachionisation des H_2 (D_2) Moleküls ist seit längerem Bestandteil experimenteller und theoretischer Untersuchungen und könnte mit Hilfe eines leicht modifizierten Pump-Probe Experiments ermittelt werden. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Messungen ergeben sich die Spektren aus einer Faltung der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Wellenpakets mit der R -abhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit im zweiten Puls. Letzteres könnte unter Verwendung eines sehr intensiven kurzen Probe-Pulses, der das Molekül unabhängig vom internuklearen Abstand ionisiert, eliminiert werden. Eine Fourier-Analyse dieser Daten ergäbe dann direkt die Besetzungsverteilung der Vibrationszustände nach der Ionisation im Pump-Puls.

Wie in Abbildung 5.20a zu erkennen, in der die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Wellenpakets als Funktion der Zeit und des Kernabstands aufgetragen ist, manifestiert sich die quantenmechanische Natur des Wellenpakets in einer Vielzahl von Unterstrukturen, die aufgrund der Länge des Probe-Pulses ausgeschmiert werden (Abb.: 5.20c). Wie die Simulation eines Pump-Probe Experiments in Abbildung 5.20b zeigt, würde die Verwendung eines 300 as langen VUV Probe-Pulses eine deutlich verbesserte Auflösung für die Visualisierung des Wellenpakets ergeben.

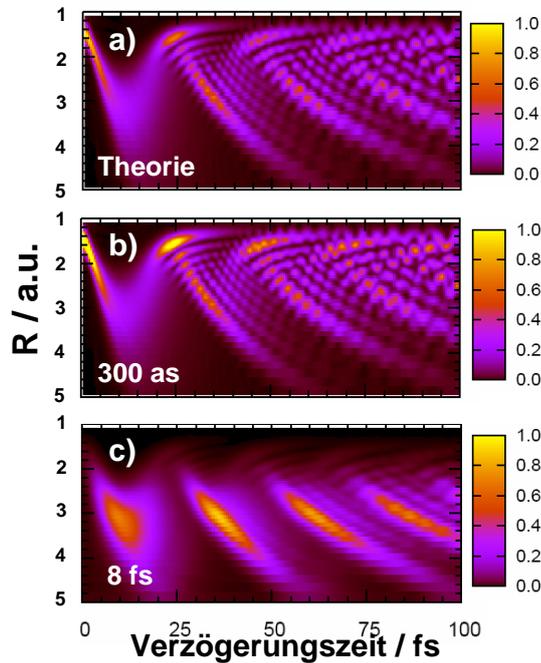


Abbildung 5.20: **a:** Numerische Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets im D_2^+ . Es ist die Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Kernabstandes und der Zeit aufgetragen. **b:** Simulation eines Pump-Probe-Experimentes, bei der die Abfrage durch einen 300 as Puls und **c:** durch einen 8 fs Puls erfolgt [LTM06].

Experimente in dieser Richtung sind in Vorbereitung.

Neben der Beobachtung von Vibrationen sowohl im neutralen als auch im ionischen H_2 (D_2) Molekül konnte bei den Pump-Probe-Experimenten auch eine durch den ersten Laserpuls induzierte Rotationsanregung detektiert werden. Durch Messung des Emissionswinkel der Fragmente kann die Ausrichtung der Molekülachse relativ zur Polarisierung des Laserfeldes zum Zeitpunkt der Coulomb-Explosion bestimmt werden. Die schwarze Kurve in Abbildung 5.21 zeigt die Ausbeute der Deuteronen mit kinetischen Energien von 3-4 eV in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. Neben der symmetrischen Struktur des Halb-„revivals“ bei 520 fs wird ebenfalls das Viertel-„revival“ des Wellenpakets bei 260 fs sichtbar. Wie zu erkennen, ändern sich diese Strukturen in Abhängigkeit von der Orientierung der Molekülachse relativ zur Laserpolarisation. Beispielsweise zeigt sich bei einer Ausrichtung der Moleküle in einem Winkelbereich von $0-10^\circ$ (rote Kurve) ein deutlicher Einbruch im Bereich des Halb-„revivals“. Desweiteren sinkt mit steigendem Winkel die Ausbeute der Deuteronen im Bereich des Viertel-„revivals“. Diese winkelabhän-

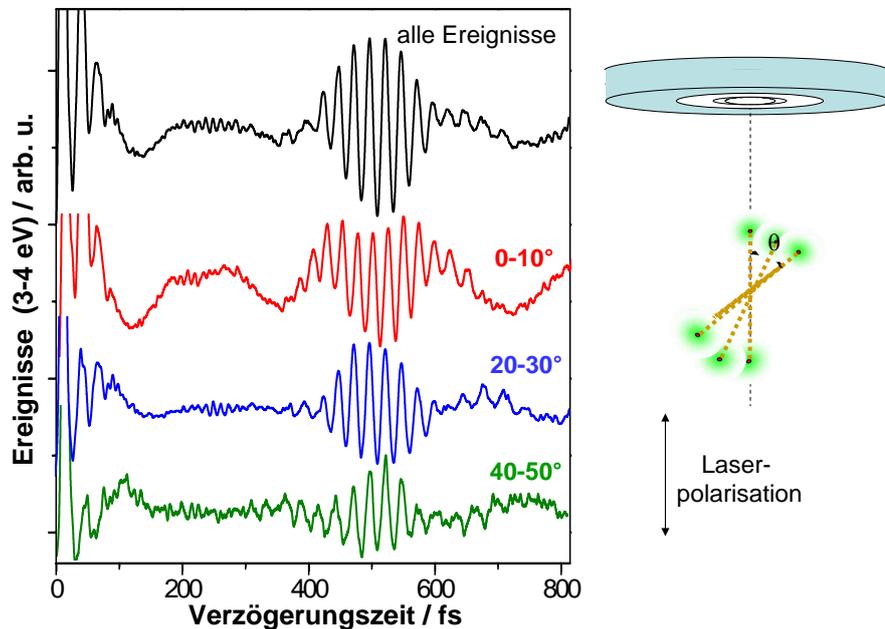


Abbildung 5.21: **Links:** Ausbeute der Deuteronen mit kinetischen Energien von 3-4 eV in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls bei verschiedenen Emissionswinkeln relativ zur Laserpolarisation. **Rechts:** Schema zur Definition des Emissionswinkels. Aus diesem lässt sich die Orientierung des Moleküls relativ zur Laserpolarisationsachse ermitteln.

gigen Änderungen sind eine Signatur der durch den ersten Laserpuls induzierten Molekülrotationen. Noch deutlicher ist diese Rotationsbewegung in Abbildung 5.22 zu erkennen. Hier ist die Energie der gemessenen Deuteronen als Funktion der Verzögerungszeit für gewisse Winkelbereiche dargestellt. Neben den deutlichen Signaturen der Vibrationsbewegungen erkennt man auch eine Struktur (weiße Pfeile), die sich für verschiedene Emissionswinkelbereiche deutlich ändert.

Neben einer genauen Studie dieser Rotationsbewegungen soll in zukünftigen Experimenten auch eine mögliche ro-vibronische Kopplung untersucht werden, da diese, wie kürzlich vorhergesagt [BG06], die Vibrationsbewegung und die damit verbundenen „revival“-Strukturen stark beeinflussen kann.

Die Pump-Probe-Technik bietet neben einer Studie der Ionen des H_2 (D_2) auch die Möglichkeit die Impulsverteilung der emittierten Elektronen genauer zu untersuchen. Ein Hauptproblem bei der Interpretation der experimentellen Daten besteht darin, dass die Elektronen aus dem ersten Ionisationsschritt von denen aus dem zweiten zunächst nicht unterschieden werden können. In Verbindung mit dem Reaktionsmikroskop bietet die Pump-Probe Technik jedoch auch die Möglichkeit, die

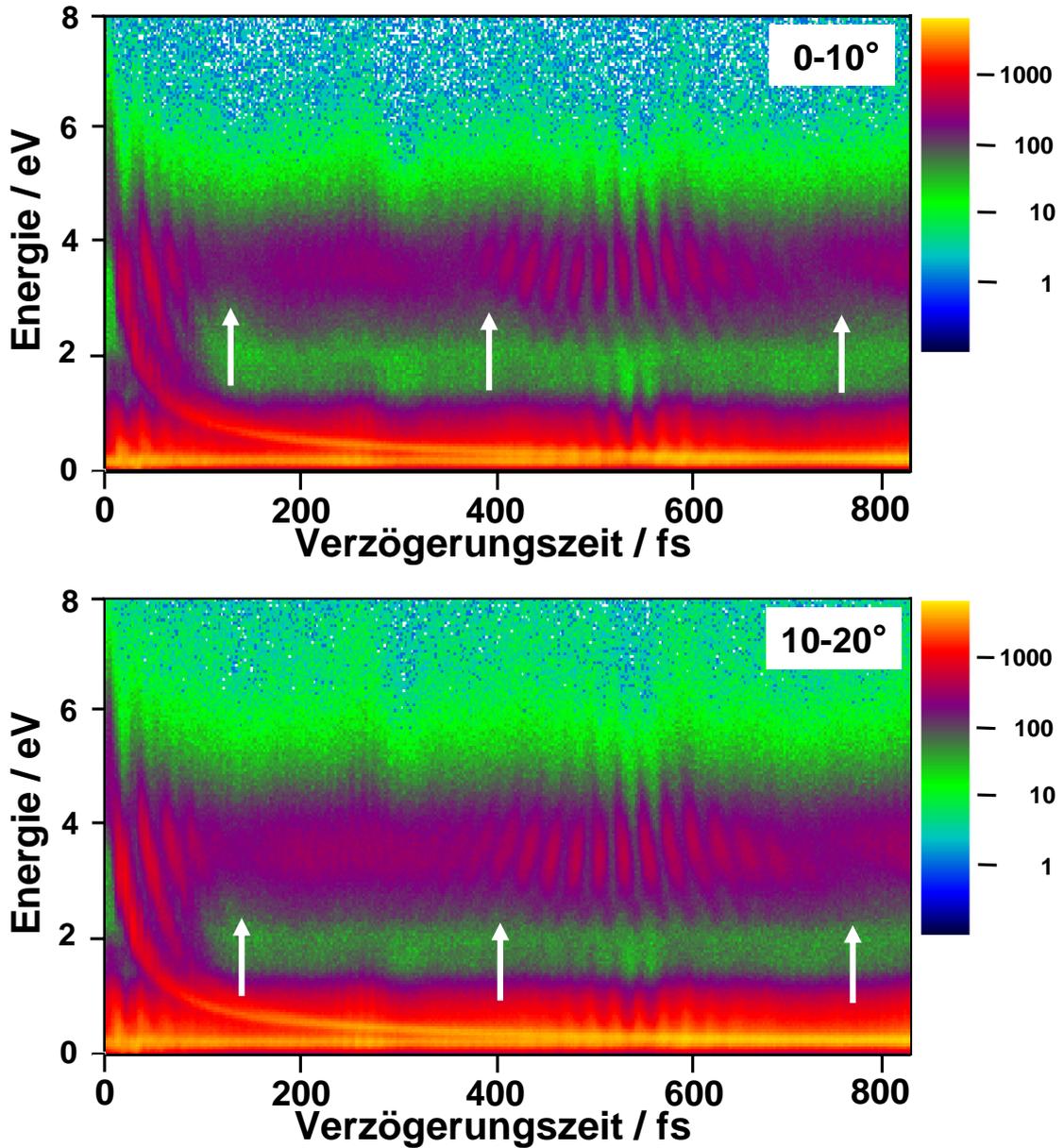


Abbildung 5.22: Energieverteilung der Deuteronen als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls. **a:** Ereignisse, die unter einem Winkel von $0-10^\circ$ zur Polarisationsachse des Laserpulses und **b:** in einem Winkelbereich von $10-20^\circ$ emittiert wurden.

Elektronen zu „markieren“, da man abhängig von der Polarisation des Laserlichtes sehr unterschiedliche charakteristische Impulsverteilungen erhält. Lineare Polarisation ergibt eine „Linie“ im Impulsraum, wohingegen zirkuläre Polarisation zu einer

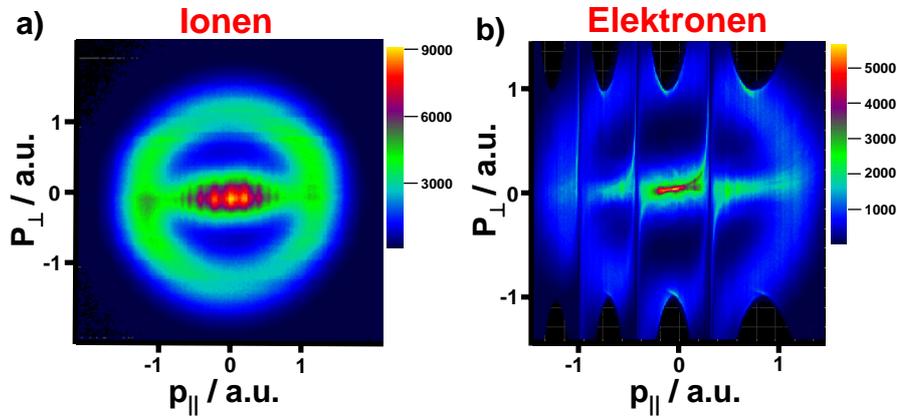


Abbildung 5.23: **a:** Ionenimpulsverteilung nach der Fragmentation des H_2 in einem Pump-Probe Experiment mit linearpolarisiertem Pump- und zirkularpolarisiertem Probe-Puls bei einer Pulslänge von 25 fs. Die Ereignisse auf dem Ring ergeben sich nach Fragmentation im zirkularpolarisierten Probe-Puls. $p_{||}$ entspricht der longitudinalen und p_{\perp} der transversalen Impulskomponenten **b:** Zu (a) entsprechende Elektronenimpulsverteilung. Die Ereignisse auf dem Ring stammen aus der Ionisation des H_2 durch den zirkularpolarisierten Laserpuls, wohingegen die in der Mitte im ersten linearpolarisierten Laserpuls erzeugt wurden.

ringförmigen Verteilung führt. Unter Verwendung eines ersten, linear polarisierten Laserpulses und eines zweiten, zirkular polarisierten lassen sich in einer koinzidenten Messung die Elektronen, welche aus dem ersten Ionisationsschritt kommen, von denen aus dem zweiten unterscheiden. Die Ergebnisse einer ersten Testmessung mit 25 fs-Pulsen sind in Abbildung 5.23a (Ionenimpulsverteilung) und b (Elektronenimpulsverteilung) für H_2 dargestellt. In zukünftigen Messungen ist geplant, dieses Schema zur gezielten Untersuchung der Elektronenemission von H_2^+ -Ionen als Funktion der Zeit zwischen Pump- und Probe-Puls und damit als Funktion des internuklearen Abstandes R anzuwenden.

Anhang A

A.1 Atomare Einheiten

In der Atomphysik werden häufig die *atomaren Einheiten* verwendet. Die Basiseinheiten dieses Systems für Länge, Masse, Ladung und Geschwindigkeit richten sich nach den entsprechenden Größen für ein Elektron im Grundzustand des Wasserstoffatoms. Demnach ergeben sich die folgenden Basisgrößen und Naturkonstanten:

Basiseinheiten und Naturkonstanten

$r_e = 1 \text{ au} = 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m}$	Bohrscher K-Schalenradius des Wasserstoff
$v_e = 1 \text{ au} = 2,1877 \cdot 10^6 \text{ m/s}$	Geschwindigkeit auf der Bohrschen Bahn
$m_e = 1 \text{ au} = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	Ruhemasse des Elektrons
$q_e = e = 1 \text{ au} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As}$	Ladung des Elektrons
$\hbar = m_e v_e r_e = 1 \text{ au}$	Drehimpulsquantum
$c = e^2 / (\hbar \alpha) = 137 \text{ au}$	Lichtgeschwindigkeit

Hilfreich ist oft die Kenntnis der Umrechnungsfaktoren zwischen atomaren Einheiten und anderen gängigen Einheiten:

Umrechnungsfaktoren

Energie	$E [\text{eV}] = 27,2 \cdot E [\text{au}]$
Impuls	$p [\text{kg m/s}] = 1,995 \cdot 10^{-24} \cdot p [\text{au}]$
max. E-Feldstärke im Puls	$1 \text{ au} \hat{=} 35,1 \text{ PW/cm}^2$

Literaturverzeichnis

- [AD04] AGOSTINI, Pierre ; DIMAURO, Louis F.: The physics of attosecond light pulses. In: *Reports on Progress in Physics* 67 (2004), S. 813–855
- [ADK86] AMMOSOV, M. V. ; DELONE, N. B. ; KRAINOV, V. P.: Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in an alternating electromagnetic field. In: *JETP* 64 (1986), Nr. 6, S. 1191
- [Agr89] AGRAWAL, G. P. ; LIAO, P. F. (Hrsg.) ; KELLEY, P. L. (Hrsg.): *Quantum electronics - Principles and applications*. Bd. 2: *Nonlinear fiber optics*. Academic Press, 1989
- [AJ94] ATABEK, O. ; JOLICARD, G.: Spectral widths of H_2^+ multiphoton dissociation with short intense laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 49 (1994), Nr. 2, S. 1186–1195
- [AOB⁺03] ALNASER, A. S. ; OSIPOV, T. ; BENIS, E. P. ; WECH, A. ; SHAN, B. ; COCKE, C. L. ; TONG, X. M. ; LIN, C. D.: Rescattering Double Ionization of D_2 and H_2 by Intense Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 16, S. 163002
- [AP89] AVERBUKH, I. S. ; PERLMAN, N. F.: Fractional Revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics. In: *Physics Letters A* 139 (1989), Nr. 9, S. 449
- [AS91] ALLENDORF, Sarah W. ; SZÖKE, Abraham: High-intensity multiphoton ionization of H_2 . In: *Phys. Rev. A* 44 (1991), Nr. 1, S. 518–534
- [AT55] AUTLER, S. H. ; TOWNES, C. H.: Stark Effect in Rapidly Varying Fields. In: *Phys. Rev.* 100 (1955), Nr. 2, S. 703–722
- [ATO⁺04] ALNASER, A. S. ; TONG, X. M. ; OSIPOV, T. ; VOSS, S. ; MAHARJAN, C. M. ; RANITOVIC, P. ; ULRICH, B. ; SHAN, B. ; CHANG, Z. ; LIN, C. D. ; COCKE, C. L.: Routes to Control of H_2 Coulomb Explosion

- in Few-Cycle Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Nr. 18, S. 183202
- [AUT⁺05] ALNASER, A. S. ; ULRICH, B. ; TONG, X. M. ; LITVINYUK, I. V. ; MAHARJAN, C. M. ; RANITOVIC, P. ; OSIPOV, T. ; ALI, R. ; GHIMIRE, S. ; CHANG, Z. ; LIN, C. D. ; COCKE, C. L.: Simultaneous real-time tracking of wave packets evolving on two different potential curves in H₂ and D₂. In: *Phys. Rev. A* 72 (2005), S. R030702
- [BD72] VON BUSCH, Friedrich ; DUNN, Gordon H.: Photodissociation of H₂⁺ and D₂⁺: Experiment. In: *Phys. Rev. A* 5 (1972), Nr. 4, S. 1726–1743
- [BEMG92] BAUMERT, T. ; ENGEL, V. ; MEIER, C. ; GERBER, G.: High laser field effects in multiphoton ionization of Na₂. Experiment and quantum calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 200 (1992), Nr. 5, S. 488–494
- [BG06] BANERJI, J ; GHOSH, Suranjana: The role of ro-vibrational coupling in the revival dynamics of diatomic molecular wave packets. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 39 (2006), Nr. 5, S. 1113–1123
- [BH73] BREDOHL, H. ; HERZBERG, G.: The Lyman and Werner bands of deuterium. In: *Canadian Journal of Physics* 51 (1973), S. 867
- [BJ03] BRANSDEN, B. H. ; JOACHAIN, C. J.: *Physics of Atoms and Molecules*. 2. Prentice Hall, 2003
- [BL00] BANDRAUK, André D. ; LU, Hui Z.: Enhanced ionization of the molecular ion H₂⁺ in intense laser and static magnetic fields. In: *Phys. Rev. A* 62 (2000), Nr. 5, S. 053406
- [BN77] BARONE, S. R. ; NARCOWICH, M. A.: Floquet theory and applications. In: *Phys. Rev. A* 15 (1977), Nr. 3, S. 1109–1125
- [BR93] BANIN, Uri ; RUHMAN, Sanford: Ultrafast photodissociation of I₃. Coherent photochemistry in solution. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 6, S. 4391–4403
- [BRH⁺06] BAKER, S. ; ROBINSON, J. S. ; HAWORTH, C. A. ; TENG, H. ; SMITH, R. A. ; CHIRILAC, C. C. ; LEIN, M. ; TISCH, J. W. G. ; MARANGOS, J. P.: Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale. In: *Science* 312 (2006), S. 424

- [BS81] BANDRAUK, André D. ; SINK, Michael L.: Photodissociation in intense laser fields: Predissociation analogy. In: *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981), Nr. 2, S. 1110–1117
- [BUU⁺03] BALTUSKA, A. ; UDEM, Th. ; UIBERACKER, M. ; HENTSCHEL, M. ; GOULIELMAKIS, E. ; GOHLE, Ch. ; HOLZWARTH, R. ; YAKOVLEV, V.S. ; SCRINZI, A. ; HÄNSCH, T.W. ; KRAUSZ, F.: Attosecond control of electronic processes by intense light fields. In: *Nature* 421 (2003), S. 611
- [BZ77] BERMAN, Paul R. ; ZIEGLER, Jehuda: Generalized dressed-atom approach to atom-strong-field interactions—application to the theory of lasers and Bloch-Siegert shifts. In: *Phys. Rev. A* 15 (1977), Nr. 5, S. 2042–2052
- [BZMS90] BUCKSBAUM, P. H. ; ZAVRIYEV, A. ; MULLER, H. G. ; SCHUMACHER, D. W.: Softening of the H₂⁺ molecular bond in intense laser fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Nr. 16, S. 1883–1886
- [CB97] CHELKOWSKI, S. ; BANDRAUK, A. D.: Raman Chirped Adiabatic Passage: a New Method for Selective Excitation of High Vibrational States. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (1997), S. 459–466
- [CCB99] CHELKOWSKI, S. ; CORKUM, P. B. ; BANDRAUK, A. D.: Femtosecond Coulomb Explosion Imaging of Vibrational Wave Functions. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 17, S. 3416
- [CCZB96] CHELKOWSKI, Szczepan ; CONJUSTEAU, André ; ZUO, Tao ; BANDRAUK, André D.: Dissociative ionization of H₂⁺ in an intense laser field: Charge-resonance-enhanced ionization, Coulomb explosion, and harmonic generation at 600 nm. In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), Nr. 4, S. 3235
- [CGG98] C. GUO, J. P. N. ; GIBSON, G. N.: Single and double ionization of diatomic molecules in strong laser fields. In: *Phys. Rev. A* 58 (1998), Nr. 6, S. R4271–R4274
- [Chu81] CHU, Shih-I: Floquet theory and complex quasivibrational energy formalism for intense field molecular photodissociation. In: *The Journal of Chemical Physics* 75 (1981), Nr. 5, S. 2215–2221
- [Cor93] CORKUM, P. B.: Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Nr. 13, S. 1994

- [CR77] CHU, Shih-I ; REINHARDT, William P.: Intense Field Multiphoton Ionization via Complex Dressed States: Application to the H Atom. In: *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), Nr. 19, S. 1195–1198
- [CT04] CHU, Shih-I ; TELNOV, Dmitry A.: Beyond the Floquet theorem: generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields. In: *Physics Reports* 390 (2004), S. 1–131
- [DAY⁺04] DIMITRIOU, K. I. ; ARBO, D.G. ; YOSHIDA, S. ; PERSSON, E. ; BURGDÖRFER, J.: Origin of the double peak structure in the momentum distribution of single ionization of atoms driven by strong laser fields. In: *Phys. Rev. A accepted* (2004)
- [DK98] DELONE, N. B. ; KRAINOV, V. P.: Tunnel and barrier-suppression ionization of atoms and ions in a laser field. In: *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* 41 (1998), Nr. 5, S. 469–485
- [DK05] DRESCHER, Markus ; KRAUSZ, Ferenc: Attosecond physics: facing the wave–particle duality. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 38 (2005), Nr. 9, S. S727–S740
- [DMJ⁺00] DÖRNER, R. ; MERGEL, V. ; JAGUTZKI, O. ; SPIELBERGER, L. ; ULLRICH, J. ; MOSHAMMER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a momentum microscope to view atomic collision dynamics. In: *Physics Reports* 330 (2000), S. 95–192
- [DR96] DIELS, Jean-Claude ; RUDOLPH, Wolfgang: *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic Press, 1996 (Optics and Photonics)
- [DRZ87] DANTUS, Marcos ; ROSKER, Mark J. ; ZEWEIL, Ahmed H.: Real-time femtosecond probing of transition states in chemical reactions. In: *J. Chem. Phys.* 87 (1987), Nr. 4, S. 2395–2397
- [DUB⁺01] DIDDAMS, S. A. ; UDEM, Th. ; BERGQUIST, J. C. ; CURTIS, E. A. ; DRULLINGER, R. E. ; HOLLBERG, L. ; ITANO, W. M. ; LEE, W. D. ; OATES, C. W. ; VOGEL, K. R. ; WINELAND, D. J.: An Optical Clock Based on a Single Trapped ¹⁹⁹Hg⁺ Ion. In: *Sciences* 293 (2001), S. 825
- [EDM⁺00] EICHMANN, U. ; DÖRR, M. ; MAEDA, H. ; BECKER, W. ; SANDNER, W.: Collective Multielectron Tunneling Ionization in Strong Fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), Nr. 16, S. 3550

- [ERF⁺] ERGLER, Th. ; RUDENKO, A. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C.D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Evidence for „Lochfrass“: Creation of Ground-State Vibrational D₂ Wave-Packets via Selective Depletion in Intense Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett. submitted*
- [ERF⁺05] ERGLER, Th. ; RUDENKO, A. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C. D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Time-Resolved Imaging and Manipulation of H₂ Fragmentation in Intense Laser Fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), S. 093001
- [ERF⁺06a] ERGLER, Th ; RUDENKO, A ; FEUERSTEIN, B ; ZROST, K ; SCHRÖTER, C D. ; MOSHAMMER, R ; ULLRICH, J: Ultrafast mapping of H₂⁺ (D₂⁺) nuclear wave packets using time-resolved Coulomb explosion imaging. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics accepted* 39 (2006)
- [ERF⁺06b] ERGLER, Th. ; RUDENKO, A. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C.D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Fragmentation of molecules studied with laser-induced Coulomb explosion imaging and femtosecond pump-probe experiments. In: *Proc. SPIE accepted*, 2006
- [Erg05] ERGLER, Thorsten: Bewegte Bilder vom Aufbruch eines Wasserstoffmoleküls. In: *Physik in unserer Zeit* 36 (2005), 6, S. 262
- [FBCK92] FITTINGHOFF, D. N. ; BOLTON, P. R. ; CHANG, B. ; KULANDER, K. C.: Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Nr. 18, S. 2642
- [FCBS87] FORK, R.L. ; CRUZ, C.H. B. ; BECKER, P.C. ; SHANK, C.V.: Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation. In: *Opt. Lett.* 12 (1987), Nr. 7, S. 483
- [FGS81] FORK, R. ; GREENE, B. ; SHANK, C.: Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode-locking. In: *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981), Nr. 9, S. 671
- [Fis03] FISCHER, Daniel: *Mehr-Teilchen-Dynamik in der Einfach- und Doppelionisation von Helium durch geladene Projektile*. d.fischer@mpi-hd-mpg.de, Universität Heildeberg, Diss., Dezember 2003
- [FPPC99] FRASINSKI, L. J. ; POSTHUMUS, J. H. ; PLUMRIDGE, J. ; CODLING, K.: Manipulation of Bond Hardening in H₂⁺ by Chirping of Intense

- Femtosecond Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Nr. 18, S. 3625–3628
- [FT03] FEUERSTEIN, Bernold ; THUMM, Uwe: Mapping of coherent and decohering nuclear wave-packet dynamics in D_2^+ with ultrashort laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003), S. 063408
- [GSHA90a] GIUSTI-SUZOR, A. ; HE, X. ; ATABEK, O.: Above-threshold dissociation of H_2^+ in intense laser fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Nr. 5, S. 515–518
- [GSHA90b] GIUSTI-SUZOR, A. ; HE, X. ; ATABEK, O.: Above-threshold dissociation of H_2^+ in intense laser fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Nr. 5, S. 515–518
- [GSMD⁺95] GIUSTI-SUZOR, A ; MIES, F H. ; DIMAURO, L F. ; CHARRON, E ; YANG, B: Dynamics of H_2^+ in intense laser fields. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 28 (1995), Nr. 3, S. 309–339
- [GWS] GOLL, E. ; WUNNER, G. ; SAENZ, A.: Formation of ground-state vibrational wavepackets in intense ultrashort laser pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* *submitted*
- [GZN96] GREENBLATT, B. J. ; ZANNI, Martin T. ; NEUMARK, Daniel M.: Photodissociation dynamics of the I^{2-} anion using femtosecond photoelectron spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996), Nr. 5-6, S. 523
- [HAGS88] HE, X. ; ATABEK, O. ; GIUSTI-SUZOR, A.: Laser-induced resonances in molecular dissociation in intense fields. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 11, S. 5586–5594
- [HYP74] HUNTER, G. ; YAU, A. W. ; PRITCHARD, H. O.: Rotation-Vibration level energies of the Hydrogen and Deuterium molecule-ions. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 14 (1974), S. 11–20
- [JFZ⁺04] DE JESUS, V.L.B. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; FISCHER, D. ; RUDENKO, A. ; AFANEH, F. ; SCHRÖTER, C.D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Atomic structure dependence of nonsequential double ionization of He, Ne and Ar in strong laser pulses. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 37 (2004), Nr. 8, S. L161–L167

- [JRF⁺04] DE JESUS, V.L.B. ; RUDENKO, A. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C.D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Reaction microscopes applied to study atomic and molecular fragmentation in intense laser fields: non-sequential double ionization of helium. In: *J. electron spectroscopy and related phenomena* 141 (2004), S. 127
- [Kel64] KELDYSH, L. V.: Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. In: *JETP* 47 (1964), S. 1945
- [Kel96] KELLER, Ursula: *Ultrakurzzeit-Laserphysik*. ETH Zürich, 1996
- [KLT⁺06] KRESS, M. ; LÖFFLER, T. ; THOMSON, M. D. ; DÖRNER, R. ; GIMPEL, H. ; ZROST, K. ; ERGLER, Th. ; MOSHAMMER, R. ; MORGNER, U. ; ULLRICH, J. ; ROSKOS, H. G.: Determination of the carrier-envelope phase of few-cycle laser pulses with terahertz-emission spectroscopy. In: *Nature Physics* 2 (2006), S. 327–331
- [KS89] KNEUBÜHL, F. K. ; SIGRIST, M. W.: *Laser*. Teubner Studienbücher Physik, 1989
- [KSV⁺06] KLING, M. F. ; SIEDSCHLAG, Ch. ; VERHOEF, A. J. ; KHAN, J. I. ; SCHULTZE, M. ; TH. UPHUES, Y. N. ; UIBERACKER, M. ; DRESCHER, M. ; KRAUSZ, F. ; VRAKING, M. J. J.: Control of Electron Localization in Molecular Dissociation. In: *Science* 312 (2006), S. 246
- [Kuc87] KUCHIEV, M. Y.: Atomic antenna. In: *JETP* 45 (1987), Nr. 7, S. 404
- [KZ87] KHUNDKAR, L.R. ; ZEWAIL, A.H.: Picosecond MPI mass spectrometry of CH₃I in the process of dissociation. In: *Chem. Phys. Lett.* 142 (1987), Nr. 5, S. 426–432
- [Lau77] LAU, Albert M. F.: Radiative-dressed molecules: Ab initio theory and single/multiphoton dissociation with electronic transitions. In: *Phys. Rev. A* 16 (1977), Nr. 4, S. 1535–1542
- [LFLV⁺05] LITVINYUK, I. V. ; F. LÉGARÉ, P. W. D. ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B. ; ZANGHELLINI, J. .. ; PEGARKOV, A. ; FABIAN, C. ; BRABEC, T.: Shakeup Excitation during Optical Tunnel Ionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 033003
- [LLD⁺03] LÉGARÉ, F. ; LITVINYUK, I. V. ; DOOLEY, P. W. ; QUÉRÉ, F. ; BANDRAUK, A. D. ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B.: Time-Resolved Double Ionization with Few Cycle Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 9, S. 093002

- [LLL⁺05] LÉGARÉ, F. ; LEE, Kevin F. ; LITVINYUK, I. V. ; DOOLEY, P. W. ; BANDRAUK, A. D. ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B.: Imaging the time-dependent structure of a molecule as it undergoes dynamics. In: *Phys. Rev. A* 72 (2005), S. 052717
- [LRE⁺04] LIU, X. ; ROTTKE, H. ; EREMINA, E. ; SANDNER, W. ; GOULIELMAKIS, E. ; KEEFFE, K. O. ; LEZIUS, M. ; KRAUSZ, F. ; LINDNER, F. ; SCHÄTZEL, M. G. ; PAULUS, G. G. ; WALTHER, H.: Nonsequential Double Ionization at the Single-Optical-Cycle Limit. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 263001
- [LTM06] LIN, Chi-Dong ; TONG, X-M ; MORISHITA, T: Direct experimental visualization of atomic and electron dynamics with attosecond pulses. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics accepted* 39 (2006)
- [Mor02] MORGNER, Uwe. *Erzeugung und Propagation optischer Laserpulse - Optische Nachrichtentechnik IV*. 2002
- [MUF⁺03] MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J. ; FEUERSTEIN, B. ; FISCHER, D. ; DORN, A. ; SCHRÖTER, C. D. ; LOPEZ-URRUTIA, J. R. C. ; HOEHR, C. ; ROTTKE, H. ; TRUMP, C. ; M. WITTMANN ; KORN, G. ; SANDNER, W.: Rescattering of Ultralow-Energy Electrons for Single Ionization of Ne in the Tunneling Regime. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 113002
- [NKA97] NUMICO, R. ; KELLER, A. ; ATABEK, O.: Nonadiabatic response to short intense laser pulses in dissociation dynamics. In: *Phys. Rev. A* 56 (1997), Nr. 1, S. 772–781
- [NKA99] NUMICO, R. ; KELLER, A. ; ATABEK, O.: Intense-laser-induced alignment in angularly resolved photofragment distributions of H₂⁺. In: *Phys. Rev. A* 60 (1999), Nr. 1, S. 406–413
- [NLH⁺02] NIIKURA, Hiromichi ; LEGARE, F. ; HASBANI, R. ; BANDRAUK, A. D. ; IVANOV, Misha Y. ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B.: Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics. In: *Nature* 417 (2002), S. 917
- [NLR⁺03] NIIKURA, Hiromichi ; LEGARE, F. ; R. HASBANI ; IVANOV, Misha Y. ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B.: Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs. In: *Nature* 421 (2003), S. 826

- [NVC06] NIJKURA, Hiromichi ; VILLENEUVE, D. M. ; CORKUM, P. B.: Controlling vibrational wave packets with intense, few-cycle laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 73 (2006), S. R021402
- [Pav04] PAVICIC, Domagoj: *Coulomb Explosion and Intense-Field Photodissociation of Ion-Beam H_2^+ and D_2^+* , Ludwig-Maximilian-Universität München, Diss., 2004
- [PBW01] POTMA, Eric O. ; DE BOEIJ, Wim P. ; WIERSMA, Douwe A.: Femtosecond Dynamics of Intracellular Water Probed with Nonlinear Optical Kerr Effect Microspectroscopy. In: *Biophysical Journal* 80 (2001), S. 3019–3024
- [PDM⁺03] PENG, Liang-You ; DUNDAS, Daniel ; MCCANN, J F. ; TAYLOR, K T. ; WILLIAMS, I D.: Dynamic tunnelling ionization of $H_2^{\&plus}$ in intense fields. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 36 (2003), Nr. 18, S. L295–L302
- [PLH⁺03] PAULUS, G.G. ; LINDNER, F. ; H.WALTHER ; BALTUS<KA, A. ; GOULIELMAKIS, E. ; LEZIUS, M. ; KRAUSZ, F.: Measurement of the Phase of Few-Cycle Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 25, S. 253004
- [PM96] PLUMMER, M ; MCCANN, J F.: Field-ionization rates of the hydrogen molecular ion. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 29 (1996), Nr. 20, S. 4625–4640
- [PNX⁺94] PAULUS, G. G. ; NICKLICH, W. ; XU, Huale ; LAMBROPOULOS, P. ; WALTHER, H.: Plateau in above threshold ionization spectra. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), Nr. 18, S. 2851
- [Pos04] POSTHUMUS, J. H.: The dynamics of small molecules in intense laser fields. In: *Reports on Progress in Physics* 67 (2004), S. 623–665
- [PPF⁺00] POSTHUMUS, J H. ; PLUMRIDGE, J ; FRASINSKI, L J. ; CODLING, K ; DIVALL, E J. ; LANGLEY, A J. ; TADAY, P F.: Slow protons as a signature of zero-photon dissociation of H_2^+ in intense laser fields. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 33 (2000), Nr. 16, S. L563–L569
- [PPT⁺99] POSTHUMUS, J H. ; PLUMRIDGE, J ; TADAY, P F. ; SANDERSON, J H. ; LANGLEY, A J. ; CODLING, K ; BRYAN, W A.: Sub-pulselength time resolution of bond softening and Coulomb explosion using polarization

- control of laser-induced alignment. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 32 (1999), Nr. 5, S. L93–L101
- [PSM⁺94] PALESE, Stephen ; SCHILLING, Lynn ; MILLER, R. J. D. ; STAVER, P. R. ; LOTSHAW, William T.: Femtosecond optical Kerr effect studies of water. In: *J. Phys. Chem.* 98 (1994), S. 6308–6316
- [PTVF92] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. F.: In: *Numerical Recipes* (1992), S. 842
- [Ray97] RAYMER, M. G.: Measuring the quantum mechanical wave function. In: *Contemporary Physics* 38 (1997), Nr. 5, S. 343–355
- [RDZ88] ROSKER, Mark J. ; DANTUS, Marcos ; ZEWAİL, Ahmed H.: Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. In: *J. Chem. Phys.* 89 (1988), Nr. 10, S. 6113–6127
- [REF⁺] RUDENKO, A. ; ERGLER, Th. ; FEUERSTEIN, B. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C.D. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Real-time observation of vibrational revival in the fastest molecular system. In: *Chem. Phys.*, *submitted*
- [RFZ⁺05] RUDENKO, A ; FEUERSTEIN, B ; ZROST, K ; DE JESUS, V L B. ; ERGLER, T ; DIMOPOULOU, C ; SCHRÖTER, C D. ; MOSHAMMER, R ; ULLRICH, J: Fragmentation dynamics of molecular hydrogen in strong ultrashort laser pulses. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 38 (2005), Nr. 5, S. 487–501
- [Rob04] ROBINETT, R.W.: Quantum wave packet revivals. In: *Physics Report* 392 (2004), S. 1–119
- [Roe] ROENTDEC. <http://www.roentdec.com/>
- [RRZ89] ROSE, Todd S. ; ROSKER, Mark J. ; ZEWAİL, Ahmed H.: Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides. In: *J. Chem. Phys.* 91 (1989), Nr. 12, S. 7415–7436
- [RZS⁺04] RUDENKO, A. ; ZROST, K. ; SCHRÖTER, C.D. ; DE JESUS, V.L.B. ; FEUERSTEIN, B. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J.: Resonant structures in the low-energy electron continuum for single ionization of atoms in the tunnelling regime. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 37 (2004), Nr. 24, S. L407–L413

- [Sae00a] SAENZ, Alejandro: Enhanced ionization of molecular hydrogen in very strong fields. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), Nr. 5, S. 051402
- [Sae00b] SAENZ, Alejandro: On the influence of vibrational motion on strong-field ionization rates in molecules. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 33 (2000), Nr. 20, S. 4365–4372
- [Sae02] SAENZ, Alejandro: Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields. II. Comparison of ab initio and Ammosov-Delone-Krainov rates. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), Nr. 6, S. 063408
- [SCC95] STAPELFELDT, H. ; CONSTANT, E. ; CORKUM, P. B.: Wave Packet Structure and Dynamics Measured by Coulomb Explosion. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 19, S. 3780–3783
- [SCP⁺02] STAUDTE, A. ; COCKE, C. L. ; PRIOR, M. H. ; BELKACEM, A. ; RAY, C. ; CHONG, H. W. ; GLOVER, T. E. ; SCHOENLEIN, R. W. ; SAALMANN, U.: Observation of a nearly isotropic, high-energy Coulomb explosion group in the fragmentation of D₂ by short laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 65 (2002), S. R020703
- [Shi65] SHIRLEY, Jon H.: Solution of the Schrödinger Equation with a Hamiltonian Periodic in Time. In: *Phys. Rev.* 138 (1965), Nr. 4B, S. B979–B987
- [SIC95] SEIDEMAN, Tamar ; IVANOV, M. Y. ; CORKUM, P. B.: Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Nr. 15, S. 2819–2822
- [SLS⁺95] STINGL, A. ; LENZNER, M. ; SPIELMANN, C. ; KRAUSZ, F. ; SZIPOCS, R.: Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:sapphire laser. In: *Opt. Lett.* 20 (1995), S. 602
- [SM85] STRICKLAND, D. ; MOUROU, G.: Compression of amplified chirped optical pulses. In: *Opt. Comm.* 56 (1985), S. 219
- [SPHK98] SCHWOERER, H. ; PAUSCH, R. ; HEID, M. ; KIEFER, W.: Femtosecond vibrational wavepacket spectroscopy in the electronic ground state of K₂. In: *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998), Nr. 3-4, S. 240–245
- [TCC96] TALEBPOUR, A. ; CHIEN, C-Y ; CHIN, S L.: The effects of dissociative recombination in multiphoton ionization of IMG. In: *Journal of Physics*

- B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 29 (1996), Nr. 18, S. L677–L680
- [TLC98] TALEBPOUR, A ; LAROCHELLE, S ; CHIN, S L.: Suppressed tunnelling ionization of the IMG molecule in an intense Ti:sapphire laser pulse. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 31 (1998), Nr. 2, S. L49–L58
- [TRS99] TRUMP, C. ; ROTTKE, H. ; SANDNER, W.: Multiphoton ionization of dissociating D_2^+ molecules. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), Nr. 4, S. 2858
- [TTT⁺97] THOMPSON, M.R. ; THOMAS, M.K. ; TADAY, P.F. ; POSTHUMUS, J.H. ; LANGLEY, A.J. ; FRASINSKI, L.J. ; CODLING, K.: One and two-colour studies of the dissociative ionization and Coulomb explosion of IMG with intense Ti:sapphire laser pulses. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 30 (1997), Nr. 24, S. 5755–5772
- [TZL02] TONG, X. M. ; ZHAO, Z. X. ; LIN, C. D.: Theory of molecular tunneling ionization. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), Nr. 3, S. 033402
- [TZL03a] TONG, X. M. ; ZHAO, Z. X. ; LIN, C. D.: Correlation dynamics between electrons and ions in the fragmentation of D_2 molecules by short laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), S. 043412
- [TZL03b] TONG, X. M. ; ZHAO, Z. X. ; LIN, C. D.: Probing Molecular Dynamics at Attosecond Resolution with Femtosecond Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 23, S. 233203
- [UFSC⁺04] URBAIN, X. ; FABRE, B. ; STAICU-CASAGRANDE, E. M. ; DE RUETTE, N. ; ANDRIANARIJAONA, V. M. ; JURETA, J. ; POSTHUMUS, J. H.: Intense-Laser-Field Ionization of Molecular Hydrogen in the Tunneling Regime and Its Effect on the Vibrational Excitation of H_2^+ . In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 163004
- [UMD⁺03] ULLRICH, J. ; MOSHAMMER, R. ; DORN, A. ; DÖRNER, R. ; SCHMIDT, L.Ph.H ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. In: *Reports on Progress in Physics* 66 (2003), Nr. 9, S. 1463–1545
- [VFG85] VALDMANIS, J.A. ; FORK, R.L. ; GORDON, J.P.: Generation of optical pulses as short as 27 femtoseconds directly from a laser balancing self-phase modulation, group-velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain. In: *Opt. Lett.* 10 (1985), Nr. 3, S. 131

- [VNK89] VAGER, Z. ; NAAMAN, R. ; KANTER, E.P.: Coulomb explosion imaging of small molecule. In: *Science* 244 (1989), Nr. 4903, S. 426–431
- [VS04] VAFAEE, Mohsen ; SABZYAN, Hassan: A detailed and precise study of the ionization rates of H_2^+ in intense laser fields. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 37 (2004), Nr. 20, S. 4143–4157
- [VVS96] VRAKING, Marc J. J. ; VILLENEUVE, D. M. ; STOLOW, Albert: Observation of fractional revivals of a molecular wave packet. In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), Nr. 1, S. R37
- [VVU93] VETCHINKIN, S. I. ; VETCHINKIN, A. S. ; UMANSKII, I. M.: Gaussian wavepacket dynamics in an anharmonic system. In: *Chemical Physics Letters* 215 (1993), Nr. 1,2,3, S. 11
- [WIC97] WALSH, T.D.G. ; ILKOV, F.A. ; CHIN, S.L.: The dynamical behaviour of IMG and IMG in a strong, femtosecond, titanium:sapphire laser field. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 30 (1997), Nr. 9, S. 2167–2175
- [WSR⁺95] WOLF, S. ; SOMMERER, G. ; RUTZ, S. ; SCHREIBER, E. ; LEISNER, T. ; WÖSTE, L. ; BERRY, R. S.: Spectroscopy of Size-Selected Neutral Clusters: Femtosecond Evolution of Neutral Silver Trimers. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Nr. 21, S. 4177–4180
- [YZB96] YU, Hengtai ; ZUO, Tao ; BANDRAUK, André D.: Molecules in intense laser fields: Enhanced ionization in a one-dimensional model of H_2 . In: *Phys. Rev. A* 54 (1996), Nr. 4, S. 3290
- [ZB93] ZAVRIYEV, A. ; BUCKSBAUM, P. H.: Light-induced vibrational structure in H_2^+ and D_2^+ in intense laser fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Nr. 8, S. 1077–1080
- [ZB95] ZUO, T. ; BANDRAUK, A. D.: Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. In: *Phys. Rev. A* 52 (1995), Nr. 4, S. R2511–R2514
- [ZBMS90] ZAVRIYEV, A. ; BUCKSBAUM, P. H. ; MULLER, H. G. ; SCHUMACHER, D. W.: Ionization and dissociation of H_2 in intense laser fields at 1.064 μm , 532 nm, and 355 nm. In: *Phys. Rev. A* 42 (1990), Nr. 9, S. 5500–5513

- [Zew88] ZEWAİL, Ahmed H.: Laser Femtochemistry. In: *Sciences* 242 (1988), Nr. 4886, S. 1645–1653
- [Zew91] ZEWAİL, Ahmed H.: Femtosecond transition-state dynamics. In: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 91 (1991), S. 207–237
- [Zew95] ZEWAİL, Ahmed H.: Coherence - A Powerful Concept in the Studies. In: *Laser Physics* 5 (1995), S. 417
- [Zew96] ZEWAİL, Ahmed H.: Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 12701–12724
- [Zew00] ZEWAİL, Ahmed H.: Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. In: *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), S. 5660–5694
- [ZGDN99] ZANNI, Martin T. ; GREENBLATT, B. J. ; DAVIS, Alison V. ; NEUMARK, Daniel M.: Photodissociation of gas phase I_3^- using femtosecond photoelectron spectroscopy. In: *J. Chem. Phys.* 111 (1999), Nr. 7, S. 2991
- [Zro05] ZROST, Karl: *Wechselwirkung von Atomen und kleinen Molekülen mit intensiven, ultra-kurzen Laserpulsen*, Max Planck Institut für Kernphysik, Universität Heidelberg, Diss., February 2005

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren tatkräftig unterstützt haben, diese Arbeit zu bewerkstelligen. Es ist nicht nur die Unterstützung auf der fachlichen Ebene, sondern insbesondere das Arbeitsklima, welches den Tagesablauf und dementsprechend die Arbeit maßgeblich beeinflusst.

An dieser Stelle gilt mein bester Dank Joachim Ullrich und Robert Moshhammer, die durch ihre hervorragende Organisation auf der einen Seite und der bewundernswerten Art und Weise mit Menschen umzugehen auf der anderen Seite die Grundlage für dieses tolle Arbeitsklima legten. Bei dieser Gelegenheit seien Roberts „gülden“ Händchen erwähnt, mit denen es ihm immer wieder gelang in kürzester Zeit den Laser oder die Elektronik zum Laufen zu bringen.

Besonderer Dank gilt auch Artem, Bernold und Karl für die hervorragende Teamarbeit. Es war eine Zusammenarbeit der besonderen Art und zurückblickend lässt sich sagen, dass wir sehr vieles erreicht haben.

Was wäre das Bothe-Labor ohne Claus Dieter? Danke für dein offenes Ohr und die vielen kleinen und großen Tipps. Insbesondere die wunderschöne Zeit in Hamburg, „auch mit ohne Schlaf“. Es wird Zeit, dass wir mal wieder richtig schick essen gehen.

Herzlich bedanke ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts, insbesondere Christian und Thomas aus der Elektronikabteilung, Sven und Herrn Thiel aus der Netzwerkgruppe, dem Team der Feinwerkstatt um Herrn Mallinger und der guten Seele des Laserlabors Helga Krieger.

Ganz lieber Dank gilt den Menschen, die mich „außerhalb dieser Arbeit“ immer unterstützt und begleitet haben. Neben meiner Familie, die immer für mich da ist, danke ich ganz besonders Katja und Barbara für die wundervollen und aufschlussreichen Gespräche.