

Energie- und ladungsaufgelöste Analyse von Ionen aus der Laser-induzierten Coulombexplosion von Clustern



Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Christian Schaal

Rostock

November 2013

Betreuer: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer, Univ. Rostock
PD Dr. habil. Josef Tiggesbäumker, Univ. Rostock

Gutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer, Univ. Rostock
PD Dr. Tim Laarmann, DESY Hamburg

Einreichung: 22.11.2013

Verteidigung: 02.04.2014

1.1 Nirgends und niemals findet man Dinge, entstanden

- aus sich
- aus anderem
- aus sich und anderem zusammen
- ohne Grund (d.i. weder aus sich noch aus anderem).

*na svato nāpi parato na dvābhyām nāpyahetutaḥ .
utpannā jātu vidyante bhāvāḥ kvacana ke cana .. 1*

Nāgārjuna,
Mūlamadhyamaka — kārikās [111]

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Wechselwirkungsprozesse von intensivem Laserlicht mit Materie	7
2.1.1. Ionisationsprozesse im Atom	7
2.1.2. Ionisationsprozesse im Molekül	10
2.1.3. Innere und äußere Ionisation in Clustern	10
2.1.4. Laser-Cluster-Wechselwirkung	13
2.2. Kinetische Energieverteilung von Ionen	18
2.3. Methoden zur experimentellen Bestimmung von Z-spezifischen Energieverteilungen	23
3. Experimenteller Aufbau und Durchführung	35
3.1. Magnetron-Sputterquelle	35
3.2. Überschallexpansions-Clusterquelle	37
3.3. fs-Lasersystem	38
3.4. Reflektron-Flugzeitspektrometer (RETOF)	40
3.5. MD-TOF-Spektrometer	42
Analyse von Energie und Ladungszustand	48
3.6. Anordnung der experimentellen Komponenten im Vakuumsystem	49
4. Ergebnisse	53
4.1. MD-TOF-Transmissionscharakteristik	53
4.2. MD-TOF-Impulsanalyse: Einfluss des Magnetfeldes	56
4.3. Separate Bestimmung von Rückstoßenergie- und Ladungsverteilungen	58
4.4. Ladungsaufgelöste Rückstoßenergieverteilungen mit der MD-TOF-Methode	61
Einfluss der Polarisationsrichtung des Lasers	62
MD-TOF-Studie an Silberclustern	62
MD-TOF-Spektroskopie bei höheren Rückstoßenergien	66
Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung	68
5. Diskussion	73

5.1. MD-TOF-Spektroskopie mit Delay-Line-Detektor-Nachweis	73
5.2. Energieaufgelöste Z-spezifische Aufladungsdynamik	77
5.3. Korrelierte Ereignisse der Ladungszustände	80
5.4. Ladungsaufgelöste Rückstoßenergieverteilungen	82
5.5. Rückschlüsse aus der Form der RE-Verteilung	86
5.6. Coulombexplosion vs. hydrodynamische Expansion	90
5.7. Laterale Signaturen in X-Ablenkung in den MD-TOF-Spektren	91
5.8. Lichtemission aus Clustern	96
6. Zusammenfassung und Ausblick	99
7. Anhang	101
A. Bilder und Tabellen	101
Literaturverzeichnis	105
Vorträge und Veröffentlichungen	115
Eidesstattliche Erklärung	117

Abbildungsverzeichnis

1.1. Zerfallskanäle bei der Anregung von Clustern mit starken Laserfeldern	2
1.2. Beispielspektren hochgeladener, hochenergetischer Ionen aus der Laseranregung von Clustern	3
1.3. Einordnung der Arbeit in andere Studien zu ladungsaufgelösten Energieverteilungen von Ionen	4
2.1. Ionisationsmechanismen	11
2.2. Plasmonverstärkte Energieabsorption für Ag-Cluster	14
2.3. Anisotrope Ionenenergie für N ₂ -Cluster	17
2.4. Anomal anisotrope Ionenenergie für Xe-Cluster bei sehr kurzen Pulslängen	18
2.5. Modellierte kinetische Energieverteilungen von Ionen	20
2.6. Experimentelle Ionenenergiespektren angepasst mit dem Modell von Islam <i>et al.</i>	22
2.7. Schematischer Aufbau der Gegenfeld-Flugzeit-Methode	23
2.8. Einfluss von Gegenfeld auf TOF-Spektrum der Ionen	24
2.9. Ladungszustandsverteilungen von Xe ^{Z+} aus Gegenfeldanalyse von Ditmire	25
2.10. Schematischer Aufbau des Thomson-Parabel-Spektrometers	26
2.11. Energie-Cutoff beim TPS	27
2.12. Schema des WML-TOF-Spektrometers	28
2.13. Prinzip des MD-TOF	30
2.14. Simulation der x-TOF-Ablenkung im MD-TOF	32
3.1. Magnetron-Sputter-Kathode	35
3.2. Gasaggregationsröhre	36
3.3. Typische Clustergrößenverteilung der Magnetron-Sputterquelle	37
3.4. Schema: fs-Lasersystem	39
3.5. Schema: Mach-Zehnder-Interferometer	40
3.6. Schematischer Aufbau des Reflektron-Flugzeitspektrometers	41
3.7. Auflösungsvermögen des RETOF	42
3.8. Schematischer Aufbau des MD-TOF-Spektrometers	43
3.9. Experimenteller Aufbau des MD-TOF-Spektrometers	44
3.10. Schema Delay-Line-Detektor	45
3.11. Prinzip der Delay-Line-Anoden	46
3.12. Delay-Line-Detektorsignale	47
3.13. Detektorbild für Kalibrierungsmaske und Höhenprofil des Bildes	48
3.14. Auflösung von Xe ⁺ im MD-TOF	48
3.15. MD-TOF-Spektrum mit Zuordnungsmaske für Auswertalgorithmus	49
3.16. Schematischer Aufbau des Experiments zur Untersuchung der Rückstoßenergien von Ionen aus der Coulombexplosion von laserangeregten Clustern	51

4.1. Ionenflugbahnen im Spektrometer	53
4.2. Transmission des Spektrometers in Abhängigkeit von Rückstoßenergie und Beschleunigungsspannung	54
4.3. Transmission von Ionen verschiedene RE bei konstanter Repellerspannung	55
4.4. Experimentelle MD-TOF-Spektren von Silberionen für drei verschiedene Stärken des Magnetfeldes	56
4.5. Magnetische Ablenkung X über den Ladungszustand von Ag-Ionen für ausgewählte Magnetfelder	57
4.6. Flugzeitspektrum hochgeladener Ag-Ionen	58
4.7. Energiespektrum hochgeladener Ag-Ionen	59
4.8. RETOF-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen	60
4.9. MD-TOF-Spektrum vom Restgas	63
4.10. MD-TOF-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen	64
4.11. Energie-Ladungs-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen	65
4.12. Integriertes Rückstoßenergiespektrum hochgeladener Ag-Ionen	66
4.13. MD-TOF-Spektrum hochgeladener Ar-Ionen mit hohen RE	67
4.14. Energie-Ladungsspektrum für Ar-Ionen	68
4.15. Einfluss der optischen Verzögerung auf die Energie-Ladungs-Spektren von Ar-Ionen	69
4.16. Verhalten maximaler Energien bei verschiedenen optischen Verzögerungen	70
4.17. Doppelpulssignale ausgesuchter Ladungszustände von Argon verschiede- ner optischer Verzögerung	71
4.18. Optimale optische Verzögerung verschiedener Ladungszustände energie- aufgelöst	72
5.1. Simulation über Anzahl transmittierter Ionen bei hohen RE verschiede- ner Z	76
5.2. Ladungsspezifische optimale optische Verzögerung verschiedener Laser- intensität	77
5.3. Koinzidenzen von Ladungszuständen	81
5.4. RE-Verteilungen verschiedener Ladungszustände von Ag-Ionen gewon- nen mit TPS	83
5.5. Vergleich von RE-Verteilungen hochgeladener Ag- und Ar-Ionen	85
5.6. Energieverteilung von Ar-Ionen mit bimodaler Anpassung durch das Islam-Modell	87
5.7. Energieverteilung von Ar-Ionen mit Anpassungen verschiedener Modelle im Vergleich	88
5.8. PIC-Simulation der Energieverteilung mit Peak durch Schockwellen	89
5.9. Normierte Intensitäten für laterale Signaturen in MD-TOF-Spektren vs. Basisdruck	92
5.10. Normierte Intensitäten der (Z+1)-Signaturen vs. Ladungszustand für verschiedene Basisdrücke	93

5.11. Simulation eines MD-TOF-Spektrums für Autoionisation und Elektro- neneinfang	95
5.12. MD-TOF-Spektrum von Argon aus der Arbeit von Lezius	95
5.13. Bereich der Röntgen-Emission im Bereich des Laserfokus nach Laseran- regung von Xe-Clustern bei unterschiedlichen Stagnationsdrücken	97
5.14. Röntgen-Emission: Schwellenintensität und Clustergrößenabhängigkeit .	98
A.1. Vergleich von Ionisationspotenziale und Ionenausbeute vs. Ladungszu- stand	101
A.2. Koinzidenzen aller Ladungszustände zueinander	102
A.3. Doppelpulssignale der Ladungszustände von Argon verschiedener optischer Verzögerung	103

Tabellenverzeichnis

3.1. Hagedorn-Parameter	38
4.1. Parameter der Anpassungsfunktion für Energiespektrum aus TOF-Messung	59
4.2. Parameter der Anpassungsfunktion für Integral der RE-Verteilungen über alle Z aus MD-TOF-Messung	66
A.1. Anpassungsparameter aus dem Islam-Modell für die angepassten RE-Verteilungen von Silber und Argon	102

1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie durch die Sonneneinstrahlung auf unseren Planeten ist der Motor für die Entwicklung des Lebens. Angefangen mit dem Klima bis hin zur Photosynthese in Pflanzen als Beispiele ist einer der grundlegendsten physikalischen Effekte der von Einstein beschriebene Photoeffekt [28], der unter anderem für Mutationen verantwortlich sein kann und damit für die Evolution von Leben. In vielen dieser Wechselwirkungen in der Natur spielen zusätzlich nichtlineare Prozesse eine große Rolle bei der Entstehung und Erhaltung von Systemen wie z.B. dem Ökosystem. [100] Aufgrund der Fülle verschiedenster Licht-Materie-Wechselwirkungen in der Natur als auch ihre technische Nutzung z.B. in der Medizin, ist die Erforschung von höchstem Interesse. Als Beispiele sind hier neue Materialien im Nanometer-Maßstab, biofunktionalisierte Oberflächen oder innovative Behandlungsmethoden mit Lasern zu nennen, wie sich das Department für "Life, Light and Matter" der Interdisziplinären Fakultät an der Universität Rostock zum Ziel setzt [3].

Als ultimative Lichtquelle dient heutzutage in technischen und wissenschaftlichen Anwendungen kohärentes Licht aus Lasern verschiedenster Spezifikationen. Zur Unterscheidung dienen grob Parameter wie Intensität, Wellenlänge und Pulsbreite. Intensivste Lichtquellen von etwa 10^{18} W/cm^2 ermöglichen bspw. die relativistische Bewegung von Elektronen im Laserfeld [77]. Bulanov *et al.* [12] zeigte, dass sich mit Laserintensitäten von 10^{22} W/cm^2 Ionen bis auf 1 GeV durch das in Plasmen auftretende *wakefield* [31, 69, 77] beschleunigen lassen. Andererseits bietet die Entwicklung ultrakurzer Laserpulse bis runter zu einigen 100 Attosekunden (10^{-16} s) in Form mehrfarbiger und 'few-cycle' Laserfelder die Möglichkeit der Untersuchung und sogar Steuerung von Elektronen- und Ionenbewegungen auf ihren charakteristischen Zeitskalen in Atomen und Molekülen [9, 14, 52] als auch kürzlich in Nanoteilchen [79, 115]. In Clustern konnten hohe Elektronenenergien im keV-Bereich erreicht werden, die man mit einem durch plasmonische Feldverstärkung [88] beeinflussten Rückstreumechanismus [91] interpretiert, sowie die Steuerung der Elektronendynamik auf der Zeitskala eines Laserzyklus [79].

Kleine Atome und Moleküle als einfachste Atomkomplexe wurden schon häufig und detailliert auf ihre Response im Laserfeld erforscht. Dagegen stellen Materieteilchen im Nanometerbereich aufgrund ihrer Größe in ihren physikalischen Eigenschaften einen Übergangsbereich zwischen Atom und Festkörper dar, indem nicht nur die klassische sondern auch eine quantenphysikalische Betrachtung der Wechselwirkungen notwendig ist. Nanoteilchen wie Cluster sind Aggregate aus Atomen oder Molekülen im Größenbereich von einigen wenigen bis über Millionen von Atomen. Das komplexe Zusammenspiel der Atome und Elektronen im Cluster bei intensiven Laserfeldstärken kann dabei kollektive und nichtlineare Effekte wie z.B. die Ausbildung von resonant verstärkten Absorptionen im Laserfeld bewirken [117]. Cluster können dadurch intensive

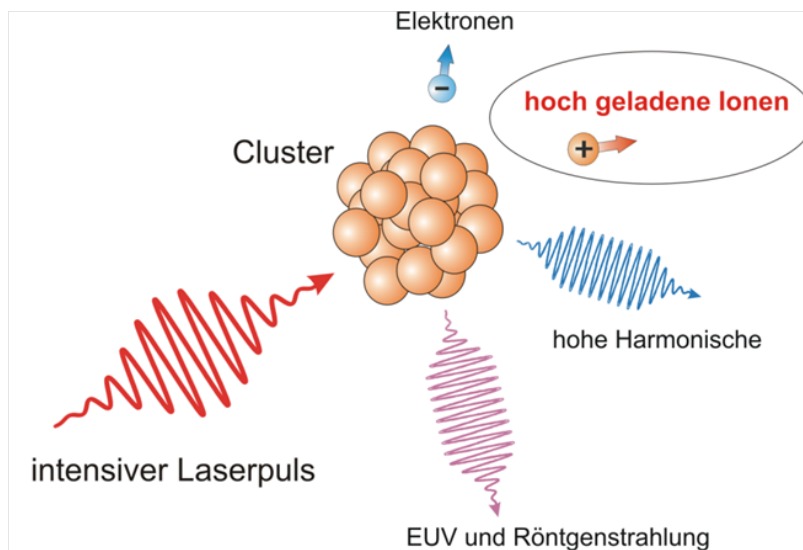


Abbildung 1.1.: Zerfallskanäle bei der Anregung von Clustern mit starken Laserfeldern. Das Augenmerk dieser Arbeit liegt auf dem Ionenkanal, insbesondere der ladungsspezifischen Rückstoßenergieverteilung.

Laserstrahlung mit hohen Querschnitten absorbieren [17]. Diese Energieabsorption ist sehr effizient und spiegelt sich insbesondere in der Emission hochgeladener Ionen [48], hochenergetischer Elektronen [98] und Röntgenstrahlung [71], im Zuge der Anregung von Innerschalenelektronen, wieder. Ditmire *et al.* [20] hat gezeigt, dass laserangeregte Deuterium-Cluster durch Fusionsreaktionen auch eine intensive Quelle für Neutronen darstellen.

Die verschiedenen Zerfallskanäle (Abb. 1.1) eröffnen die Möglichkeit tiefere Einsichten in die Dynamik der Wechselwirkung von Licht und Materie, speziell finiter Systeme wie freie Cluster, zu erlangen. So weist das Verhalten von Clustern in intensiven Laserpulsen eine ausgeprägte Dynamik auf, bei der die zeitliche Struktur des Lichtfeldes eine wichtige Rolle spielt. Es hat sich gezeigt, dass die Emissionsprodukte zum Teil empfindlich auf die Pulsstruktur des Lasers reagieren [106, 107]. Ziel der Untersuchungen muss sein, die charakteristischen Signaturen zu ergründen und mit Unterstützung von Simulationen die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen herauszuarbeiten. Einen aktuellen Übersichtsartikel insbesondere zum nichtlinearen Responseverhalten von Clustern in intensiven Laserpulsen gibt Fennel *et al.* [33].

Zielstellung und Einordnung der Arbeit

Der Einfluss der Pulsstruktur des Lasers auf die Ladungszustandsverteilung von Blei und Silber wurde bereits im Detail untersucht (siehe z.B. [27, 107]). Doch trotz allem wurde bisher wenig Augenmerk auf das Zusammenspiel zwischen Ionisation und

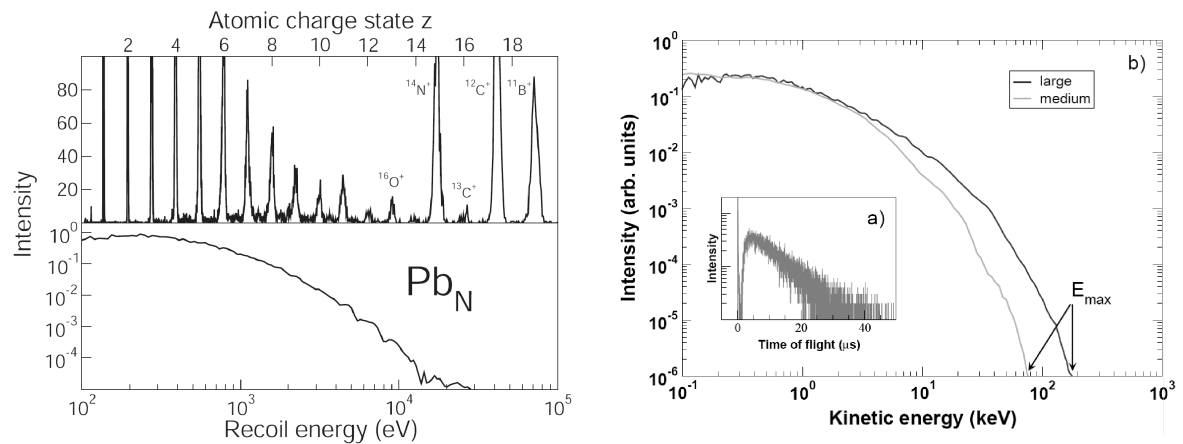


Abbildung 1.2.: Experimente an Blei-Clustern zeigen Ladungsspektren mit hochgeladenen Ionen (linkes Bild) und Ionenenergien bis über 100 keV (rechtes Bild). Aus [103].

Rückstoßenergie gelegt. Es gibt eine Reihe von Untersuchungen zur Rückstoßenergieverteilung, bspw. an Bleiclustern, die Ionenenergien von über 100 keV zeigen [103], vgl. Abb. 1.2.

Eine erste ladungsaufgelöste Untersuchung zur Energieverteilung von Ionen stellt die Arbeit von Ditmire *et al.* [19] dar. Doch sind einige grundlegende Sachverhalte noch nicht ausreichend verstanden:

- Welchen Beitrag hat jeder einzelne Ladungszustand am Energiespektrum?
- Welche Aussagen lassen sich über die Ladungsverteilung im Nanoteilchen machen?

Um diese Fragen zu klären, ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung einer Methode für die simultane Analyse der spezifischen Rückstoßenergie (RE) und des Ladungszustandes (Z) und der Möglichkeit von Einzel-Schuss-Untersuchungen. Abb. 1.3 veranschaulicht, wie sich die Experimente dieser Arbeit in das Gebiet bestehender Studien zur Energie-Ladungs-Verteilung von Ionen aus Laser-Cluster-Prozessen einordnen.

Im Gegensatz zu anderen Studien liegen die hier verwendeten Intensitäten in Bereichen von 10^{14} bis einigen 10^{15} W/cm². Hinzu kommt, dass die mittlere Größe der untersuchten Cluster deutlich geringer ist als bspw. bei Lezius *et al.* [65]. In dieser Arbeit wird somit der Bereich der Wechselwirkung moderater Laserintensitäten mit kleinen Clustern ($N = 1000 \dots 2000$) abgedeckt. Eine kurze Darstellung der Methoden (TOF¹, Genfeldanalyse, TPS², MD-TOF³) der hier abgebildeten Studien findet sich in Kap. 2.3.

¹ TOF: time-of-flight, bezeichnet in diesem Fall eine Methode zur Bestimmung der kinetischen Energie über die Flugzeit

² TPS: Thomson-Parabel-Spektrometer

³ MD-TOF: magnetic deflection time-of flight, Kombination aus TOF und Impulsanalyse zur ladungs-

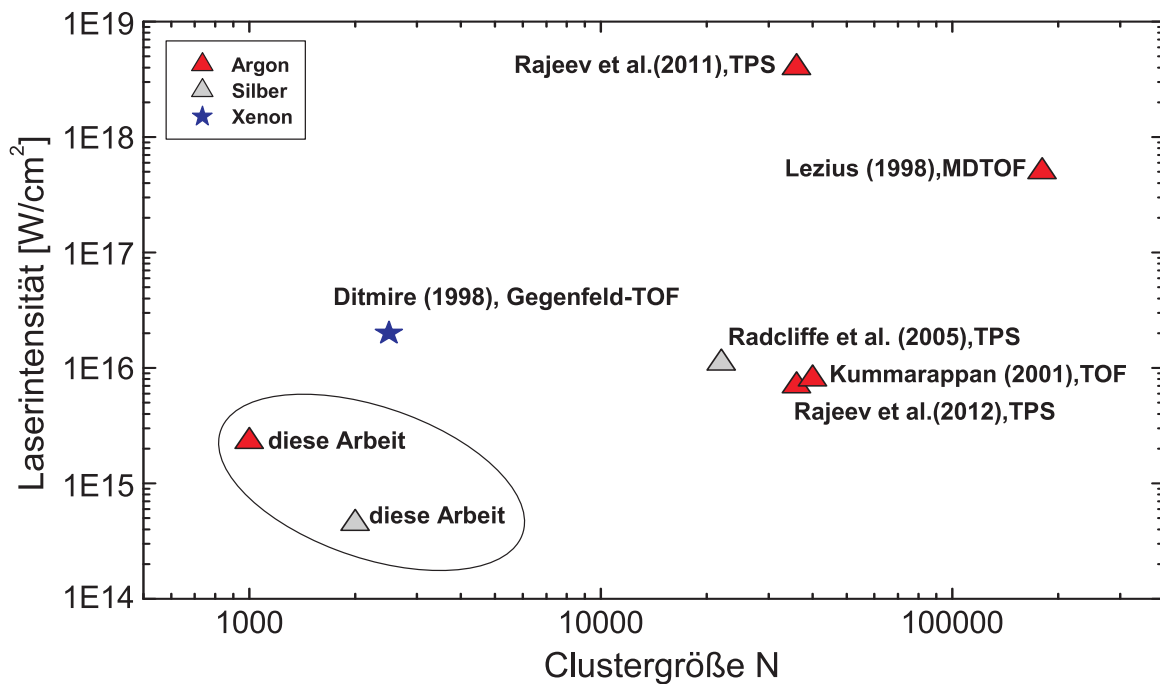


Abbildung 1.3.: Einordnung der Arbeit in andere Studien zu ladungsaufgelösten Energieverteilungen von Ionen mittels verschiedener Methoden wie TOF¹, Gegenfeldanalyse, TPS², MD-TOF³, vgl. Kap 2.3. Diese Arbeit deckt den Bereich geringerer Intensitäten bei kleinen Clustern ab. Referenzen: Ditmire (1998) [18], Kumarappan et al. (2001) [55], Lezius et al. (1998) [65], Radcliffe et al. (2005) [84], Rajeev et al. (2011) [86], Rajeev et al. (2012) [85]

Die Experimente fanden ausschließlich in Doppelpulsanregung statt, da hiermit höhere Signalraten erreicht wurden.

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. Zunächst (Kap. 2) werden die theoretischen Grundlagen der Anregung und Ionisation von Materie in starken Laserfeldern ausgehend vom simplen atomaren Modell über Moleküle hin zu Clustern vorgestellt. In diesem Zusammenhang wird das Modell für die kinetische Energieverteilung von Islam *et al.* [44] erläutert, welches sich als vielversprechend für die Untersuchung und Beschreibung der experimentellen Energieverteilungen herausstellt. Schließlich werden verschiedene Methoden zur experimentellen Untersuchung von Energie- und Ladungsverteilungen von Ionen vorgestellt. Es wird diskutiert, welche Vorteile die in dieser Arbeit verwendete Flugzeitmethode mit magnetische Ablenkung bietet.

Das Kap. 3 erläutert den experimentellen Aufbau, insbesondere die Realisierung einer

aufgelösten Bestimmung von Energiespektren

Methode zur simultanen Analyse von Rückstoßenergie und Ladungszustand, sowie die Möglichkeit, die Verwendung eines Delay-Line-Detektors eröffnet.

Anschließend (Kap. 4) werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Hierbei wird zuerst auf einige Untersuchungen eingegangen, die die Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit des verwendeten Spektrometers betreffen. Dazu zählt die Transmissionscharakteristik und eine Impulsanalyse, um den Einfluss des Magnetfeldes auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers zu erkunden. Zusätzlich dient eine separate Bestimmung von Rückstoßenergie- und Ladungsverteilung mit alternativen Methoden (simple Flugzeitanalyse und Reflektron-Flugzeit-Methode) als Referenz, um die Resultate zu bewerten. In einem weiteren Schritt wird eine MD-TOF-Studie zu ladungsaufgelösten Energiespektren an Silberclustern vorgestellt und die Vorgehensweise bei der Analyse dargestellt. Darauf folgt eine Studie an Argonclustern und eine Untersuchung des Einflusses der zeitlichen Verzögerung. Letztere ermöglicht im Nachhinein Untersuchungen zur Aufladungsdynamik.

Die experimentellen Resultate werden schließlich im Kap. 5 unter folgenden Gesichtspunkten diskutiert:

- Leistungsfähigkeit des MD-TOF im Vergleich mit anderen Methoden
- energieaufgelöste Analyse des Ladungszustandes aus der Coulombexplosion
- Koinzidenzanalyse für Einblicke in die Ladungsverteilung in der Coulombexplosion von einzelnen Clustern
- Vergleich von Argon- und Silberclustern
- Diskussion der Expansionsmechanismen
- Satelliten im MD-TOF-Spektrum
- Lichtemission aus Clustern

2. Grundlagen

2.1. Wechselwirkungsprozesse von intensivem Laserlicht mit Materie

In intensiven Laserfeldern kommt es in der Wechselwirkung mit Materie zu einer Reihe verschiedenster Prozesse, welche die Ionisation, Elektronenemission und Fragmentation der Systeme bestimmen. Dazu werden des Verständnis halber zuerst Prozesse im Atom und Molekül besprochen, um überleitend zu größeren Systemen wie Cluster zu gelangen.

2.1.1. Ionisationsprozesse im Atom

Für geringe Intensitäten wird laserinduzierte Photoemission nur über direkte Anregung ins Kontinuum oder langlebige resonante Zwischenzustände möglich. Jedoch sind für direkte Anregung durch lineare Response die Photonenenergien in diesem Intensitätsregime zu gering um hohe Aufladungen zu erreichen. Im Regime starker Felder wird die Ionisationsrate dagegen durch nichtlineare Effekte beeinflusst.

Im atomaren Bild sind zwei Ionisationsprozesse in starken Laserfeldern bekannt, die *Multiphotonen-Ionisation* und die *optische Feldionisation*. Bei der Multiphotonen-Ionisation (MPI) handelt es sich um einen Prozess, bei dem das Atom soviel Photonen absorbiert, wie zum Überwinden der Ionisationsschwelle benötigt werden. In intensiven Laserpulse ist auch die Absorption von mehr Photonen möglich. In diesem Fall spricht man von Above-Threshold-Ionisation (ATI) [6].

Bei hohen Intensitäten führt dagegen das Laserfeld zu einer starken Deformation des Atompotenzials, wobei die Potentialschwelle zu einer Seite abgesenkt wird. Es kann ein Tunneln durch diese Barriere oder sogar direkte Emission möglich werden, man spricht dann von optischer Feldionisation (OFI) [7, 8].

Diese beiden Ionisationsprozesse lassen sich in erster Linie mit Hilfe der Stärke \mathcal{E} , und Frequenz ω_{Las} des oszillierenden Laserfeldes sowie des Ionisationspotenzials I_P des Atoms unterscheiden. Keldysh hat dies 1965 [46] untersucht und mit dem nach ihm benannten Keldysh-Parameter ein Kriterium gefunden, wann welcher Prozess aktiv wird.

Keldysh-Parameter

Dieser maßgebliche Parameter, der sich auf die Ionisation von Atomen im Laserfeld bezieht, setzt sich wie folgt zusammen:

$$\gamma_K = \sqrt{\frac{I_P}{2U_{pm}}}, \quad (2.1)$$

mit U_{pm} dem durch das Laserfeld induzierte ponderomotive Potenzial. Es entspricht der mittleren kinetischen Energie, welche Elektronen im Laserfeld erhalten:

$$U_{pm} = \frac{e^2 \mathcal{E}_0^2}{4m_e \omega_{Las}^2}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet \mathcal{E}_0 die maximale Amplitude und ω_{Las} die Frequenz des Laserfeldes. Der zu Gl.2.1 äquivalente Ausdruck $\gamma_K = \omega_{Las} \tau_{Tun}$ beschreibt das Verhältnis zwischen der Tunnelzeit τ_{Tun} und der optischen Periode des Laserfeldes:

$$\tau_{Tun} = \sqrt{\frac{2I_P m_e}{e^2 \mathcal{E}_0^2}}. \quad (2.3)$$

Wenn die Tunnelzeit vergleichbar oder kleiner als die optische Periode des Laserfeldes und das Potenzial kleiner als die Elektronenenergie ist, dominiert der Prozess der optischen Feldionisation.

MPI:

Für Werte des Keldysh-Parameters $\gamma_K \gg 1$ erfolgt die Emission von Elektronen nur über MPI, bei der die Elektronen in einem schnell oszillierenden Laserfeld ausreichend Photonen absorbieren müssen, um die Schwelle des Potenzials ins Kontinuum zu überwinden. Charakterisieren lässt sich dieser Prozess der Ordnung k durch die Reaktionsrate:

$$\Gamma_k = \sigma_k I^k, \quad (2.4)$$

mit dem entsprechenden Reaktionsquerschnitt σ_k und der Intensität des Lasers I .

OFI:

Im Fall $\gamma_K \ll 1$ verhält sich der Laser wie ein quasistationäres elektrisches Feld. Die Schwingungsfrequenz des Laserfeldes ist ausreichend gering und die Feldstärke ausreichend hoch, um das atomare Potenzial soweit abzusenken, dass das Elektron dieses verlassen kann. Bei dieser Feldionisation unterscheidet man wiederum zwei Fälle.

Tunnelionisation (TI):

Eventuell ist die noch bestehende Schwelle gerade tief genug, dass das Elektron hindurch tunneln kann. Dies entspricht $\gamma_K \approx 1$. Die Wahrscheinlichkeit dafür lässt sich über die ADK-Raten nach Ammosov, Delone und Krainov beschreiben [7]. Jedoch betrachtet man dabei nur die Emission einzelner Elektronen (SAE)¹. Dies führt bspw. zu Schwierigkeiten bei der Berechnung der Doppelionisation von Helium. Hier ist das Ionensignal für kleinere Intensitäten größer, als sich mit der ADK-Theorie ermitteln lässt, wie Experimente von Walker et al. zeigen. [110]

Zwei Modelle lassen sich zur Erklärung heranziehen. Zum einen das *shake-off*-Modell, bei dem das zweite Elektron nach der sehr schnellen Emission des ersten durch die unmittelbare Variation des Potentials in einem angeregten Zustand verbleibt. Die Wahrscheinlichkeit zur Emission des zweiten Elektrons wird dadurch erheblich vergrößert. [35]

Beim anderen Modell wird die Bewegung der Elektronen klassisch behandelt. In diesem können die Elektronen durch das oszillierende Feld des Lasers nach einer halben Periode (in Abhängigkeit von der Phasenlage bei der Ionisation) in das Atom zurückgestreut werden, was zu dem Namen *recollision model* führte. Diese Wechselwirkung mit dem Atom bewirkt eine Erhöhung der Emissionswahrscheinlichkeit des zweiten Elektrons. [13]

In diesem Fall zeigt sich schon der Einfluss dynamischer als auch Vielteilcheneffekte für die Ionisation komplexer Systeme wie z.B. Cluster.

Over-the-Barrier-Ionisation (OBI)²:

Für Werte von $\gamma_K \ll 1$ ist das Potenzial durch das Laserfeld unter das Bindungsniveau des Elektrons abgesenkt, es kann das Atom direkt verlassen. Dazu lässt sich die Schwellenintensität I_{OBI} , ab der dieser Prozess möglich wird, angeben durch [8]:

$$I_{OBI} = \frac{2\pi^2 c \epsilon_0^3 I_P^4}{e^6 Z^2} \approx 4 \times 10^9 \frac{(I_P[eV])^4}{Z^2} \text{ W/cm}^2. \quad (2.5)$$

Für die Ionisation eines Silberatoms in den Ladungszustand $Z=1$ lässt sich somit eine Schwellenintensität von $I_{OBI} = 1,32 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ bestimmen. Im Vergleich dazu benötigt man für Argon eine Intensität von $I_{OBI} = 2,47 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Bei der in den Experimenten mit Argon-Clustern (Kap. 4.3) verwendeten Intensität wären danach sogar Aufladungen bis $Z = 3$ allein durch OBI möglich.

In Abb. 2.1a) sind die Prozesse der MPI und FI schematisch dargestellt.

¹ SAE: *single active electron* - Approximation mit nur einem aktiven Elektron

² in einigen Publikationen auch als *barrier suppression ionization* (BSI) bezeichnet

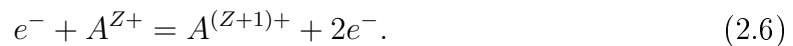
2.1.2. Ionisationsprozesse im Molekül

Die Dynamik in atomaren Systemen wird stark durch die Laserparameter beeinflusst. Doch schon im molekularen Fall spielt auch die Wechselwirkung zwischen den Atomen eine entscheidende Rolle. Hier ist z.B. die Beeinflussung der Ionisationsbarrieren durch die elektrischen Felder benachbarter Ionen zu nennen.

Im Molekül findet man somit Ionisationsmechanismen wie die *Stoßionisation* und die *ladungsresonant verstärkte Ionisation* kurz CREI³. Diese ergeben sich erst aus dem Zusammenwirken mehrerer Ionen und können daher besonders im Cluster wirksam werden.

Stoßionisation

Hierbei handelt es sich um inelastische Elektron-Ion-Wechselwirkungen der Form:



mit einem Atom der Ladung A^{Z+} . Dieser Prozess ist stark abhängig von der Bindungsenergie des noch gebundenen Elektrons und der kinetischen Energie des einfallenden Elektrons und kann laut Simulationen von Krishnamurthy et al. [53] in Clustern zu hohen Aufladungen der Atome führen.

CREI

CREI [95, 116] wird erst durch das Vorhandensein mehrerer gebundener Atome wie im Molekül oder noch größerer Systeme [96, 109] ermöglicht. Zwischen diesen Atomen (im Innern des Moleküls) ist die Potenzialbarriere geringer als nach außen hin am Rand des Systems. Die Höhe der Barriere ist dabei abhängig vom Atomabstand. Wird das gesamte Potenzial wiederum durch das Laserfeld wie bei der optischen Feldionisation abgesenkt, ist es für die Elektronen noch leichter durch die schmalere innere Barriere ins Kontinuum zu tunneln, siehe Abb. 2.1b).

Für die Betrachtung noch größerer Systemen ist das Konzept der *inneren* und *äußeren Ionisation* nach Last und Jortner (1999) [60] geeigneter.

2.1.3. Innere und äußere Ionisation in Clustern

Für das bei Clustern eingesetzte Bild der inneren und äußeren Ionisation nimmt man drei Arten von Elektronen an, wie in Abb. 2.1c) dargestellt. Diese sind gekennzeichnet durch das jeweilige Regime in dem sie sich befinden, also fest gebundene, quasifreie und

³ CREI: charge resonant enhanced ionization

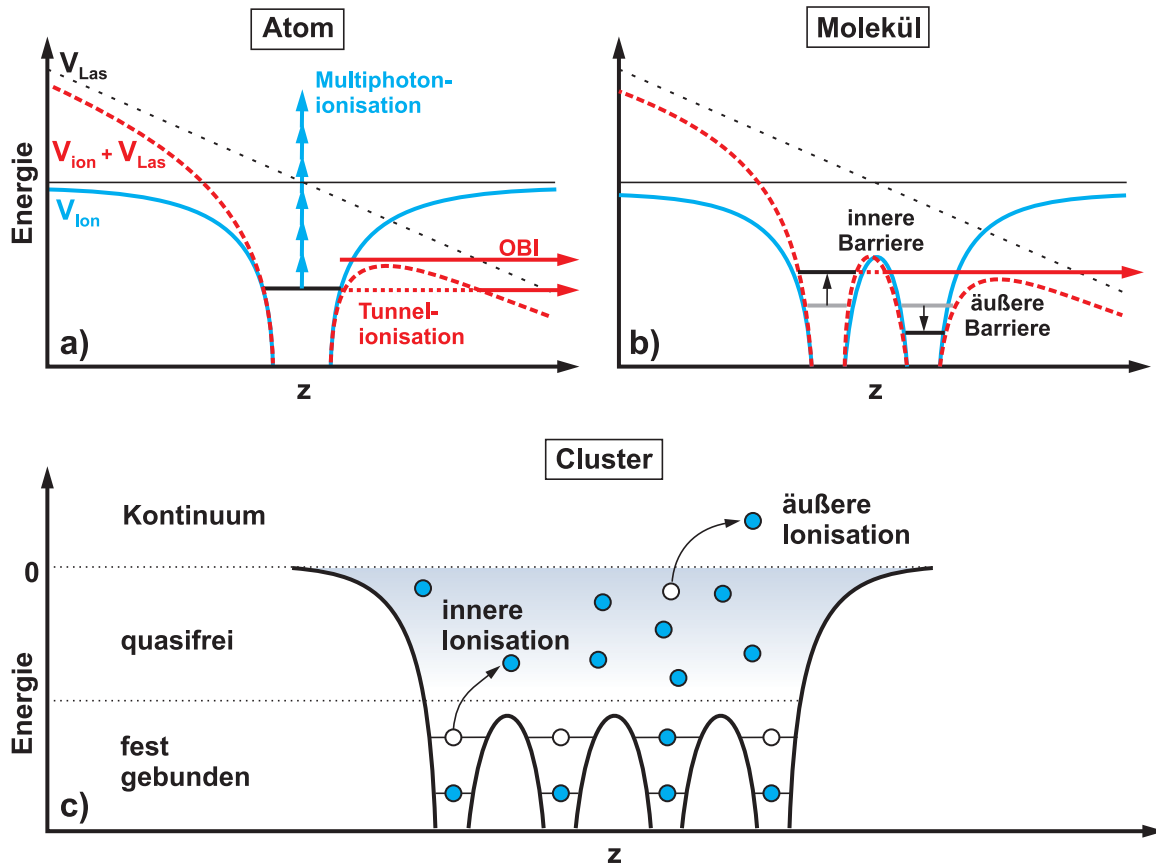


Abbildung 2.1.: Schema der Ionisationsmechanismen in Atomen, Molekülen und Clustern. In a) und b) sind die Potentiale der ungestörten Ionen V_{Ion} (blau), des Lasers V_{Las} und deren effektive Summe (rot) dargestellt. Dabei sind in a) die Wege für Multiphotonen-Ionisation und optischer Feldionisation (OBI, Tunnelionisation) eines gebundenen Elektrons angedeutet. Dagegen zeigt b) den ladungsresonant verstärkten Ionisationsmechanismus in Molekülen (CREI). c) veranschaulicht die innere und äußere Ionisation eines Clusters basierend auf einem effektiven Potenzial. Nach [33].

Elektronen im Kontinuum. Die innere Ionisation beschreibt die Anregung eines Elektrons bspw. aus dem Rumpfniveau in das Leitungsband des Clusters. Das Elektron kann sich im Clusterpotenzial bewegen, jedoch reicht seine Energie nicht aus, um ins Kontinuum zu gelangen. Man spricht in diesem Fall von der Ausbildung eines *Nanoplasmas* aufgrund quasifreier Elektronen und vielfach-geladener Ionen im Cluster [16]. Die Anregung ins Kontinuum stellt dann die äußere Ionisation dar, wodurch sich die Aufladung des Clusters erhöht. Die delokalisierten Elektronen im Clusterpotenzial bilden ein Plasma, welches infolge von Vielteilcheneffekten zur weiteren Absenkung der inneren Ionisationsschwelle und somit des gemeinsamen Potenzials führt. Infolge lokaler Gradienten der Elektronendichte im Clustersystem bilden sich mitunter elektrische

Feldstärken aus, die die Laserfeldstärke überschreiten und zu verstärkter Ionisation führen können. Man spricht hierbei häufig von *ionization ignition* [90].

Inverse Bremstrahlung (IBS)

Das Elektronenplasma ist durch elektromagnetische Wechselwirkung in der Lage Strahlungsenergie aus einem externen Feld, wie dem des Lasers, zu absorbieren. Geschieht dies während der Streuung im Coulombfeld der Ionen (Elektron-Ion-Wechselwirkung), kann durch Stöße der Elektronen untereinander die Energie an das gesamte Elektronenplasma weitergegeben werden. Die Energie aus dem Laserfeld wird in thermische Energie der Elektronen umgewandelt. Dies geschieht aufgrund von gerichteter Impulsverteilung innerhalb elastischer Stöße. Es ist ein wesentlicher Effekt der Volumenaufheizung in Plasmen geringer Dichte [50]. Hierfür lässt sich die mittlere IBS-Heizrata pro Elektron bezüglich des ponderomotiven Potentials angeben [33]:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{IBS} = 2U_{pm} \frac{\tau_{koll} \omega_{Las}^2}{\tau_{koll}^2 \omega_{Las}^2 + 1}. \quad (2.7)$$

Hierbei ist τ_{koll} die mittlere Stoßzeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen eines Elektrons. Entspricht nun diese Zeit der Laserfrequenz ω_{Las} wird die mittlere IBS-Heizrata maximal. Ist die Stoßzeit dagegen um ein vielfaches größer oder kleiner, ist eine Energieaufnahme der Elektronen nicht mehr möglich. Im ersten Fall oszillieren die Elektronen im Laserfeld ohne zu stoßen. Im zweiten Fall ist die Zeitspanne ihrer Beschleunigung im Laserfeld zu kurz, um Energie aus dem Feld zu absorbieren.

Wenn hochenergetische Elektronen aus dem Plasma mit Innerschalenelektronen kollidieren, können letztere in angeregte Zustände gestreut werden (*electron impact ionization* EII) [16]. Die eventuelle Rekombination mit den Innenschalen führt dann zur Emission charakteristischem kurzwelligem Lichtes, welches sich bspw. im Flugzeitspektrum als sogenannter Lichtpeak bemerkbar macht.

Plasmonverstärkte Ionisation

Der Ionenrumpf des Clusters bewirkt eine rücktreibende Kraft auf das im Laserfeld oszillierende Elektronenplasma. Dies führt zu einer Oszillation der Elektronenwolke, deren Resonanzfrequenz durch das Mie-Plasmon beschrieben wird [73]:

$$\omega_{Mie} = \sqrt{\frac{e^2 n_I \langle Z \rangle}{3\epsilon_0 m_e}}. \quad (2.8)$$

Hierbei sind $\langle Z \rangle$ die mittlere Aufladung des Ionenrumpfes und n_I die Ionendichte. Damit schreibt sich die Absorptionsrate pro Elektron für die kollektive IBS-Aufheizung entsprechend eines Lorentz-Profiles wie folgt:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle_{Koll} = 2U_{pm} \frac{\tau_{Koll} \omega_{Las}^4}{\tau_{Koll}^2 (\omega_{Mie}^2 - \omega_{Las}^2)^2 + \omega_{Las}^2}. \quad (2.9)$$

Liegt die Laserfrequenz im Bereich der Mie-Frequenz ist eine besonders effiziente Einkopplung von Energie aus dem externen Laserfeld in das interne Feld, des durch das oszillierende Elektronenplasma und dem Ionenhintergrund resultierende, möglich. Es kann dann zu einer Dipolschwingung der kollektiven Elektronen um den Ionenhintergrund kommen, welche man als Mie-Plasmon bezeichnet. Man nennt diesen Fall auch plasmonverstärkte Energieabsorption. Dagegen wird im Fall $\omega_{Las} \ll \omega_{Mie}$ aufgrund effizienter Abschirmung des externen Feldes durch die kollektive Auslenkung der Elektronen die Aufheizung durch IBS stark unterdrückt.

2.1.4. Laser-Cluster-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung eines intensiven Laserpulses mit einem Cluster kann grob in drei Phasen eingeteilt werden:

- I) Aktivierungsphase
- II) Aufheizphase
- III) Expansionsphase

In der ersten Phase wird der Cluster durch die ansteigende Flanke des Laserpulses zum Teil ionisiert und damit aktiviert. Infolge dessen kommt es zu einem kontinuierlichen Absinken des Clusterpotenzials und zur Zunahme innerer Ionisationsprozesse. In dieser Phase vollzieht sich die Aufheizung des Cluster. Schließlich setzt z.B. durch Coulomb-Wechselwirkung die Clusterexpansion ein, womit die dritte Phase erreicht ist. [87] Diese sollen im Folgenden genauer beschrieben werden.

(I) Aktivierungsphase: Die Aktivierung zur Aufheizung, Expansion und anschließendem Zerfall des Systems geschieht durch die Ionisation von Clusteratomen. Dabei vollzieht sich die Anfangsionisation durch die zuvor beschriebenen Prozesse wie z.B. direkte FI, CREI. Es kommt zur Ausbildung des Nanoplasmas. In Metallclustern ist ein solches Elektronenplasma schon vor Beginn der Laseranregung aufgrund der Valenzelektronen vorhanden und muss nicht erst wie bei Edelgasclustern erzeugt werden [29].

(II) Aufheizungsphase: Durch das gebildete Nanoplasma können in Wechselwirkung mit dem Laserfeld jetzt Aufheizmechanismen in Gang gesetzt werden. Die Elektronen absorbieren Energie aus dem Laserfeld. Durch Elektron-Elektron- und Elektron-Ion-Wechselwirkungen kann sich der Cluster weiter aufheizen und das Elektronenplasma thermalisiert durch Elektron-Elektron-Stöße. Wenn Elektronen am Potenzial der Ionen gestreut werden, wird ihre Energie dabei in Bremsstrahlung umgewandelt. Sind kollektive Effekte vernachlässigbar, ist auch der umgekehrte Prozess möglich. Bei dieser

IBS wird die Energie aus dem Laserfeld über die Elektronen an die Ionen abgegeben. Im Cluster ist IBS-Aufheizung nur bei Laserfrequenzen weit über dem Mie-Plasmon möglich, dagegen muss bei vergleichbaren oder kleineren Frequenzen ω_{Las} die kollektive Response der quasifreien Elektronen beachtet werden. Wenn zu Beginn der Laseranregung die Eigenfrequenz des Clusters nicht der des Laserfeldes entspricht, kann aufgrund nachfolgender Expansion des Clusters und dementsprechender Abnahme der Ionendichte n_I sich dessen Eigenfrequenz zur Resonanzbedingung hin verschieben, da $\omega_{Mie} \sim \sqrt{n_I}$. Es kommt zur plasmonverstärkten Ionisation. Dadurch bewirken die resonant, kollektiv getriebenen quasifreien Elektronen eine starke Feldverstärkung und treiben somit die Ionisation des Clusters und die direkte Beschleunigung von Elektronen voran [32]. Experimente wie die von Döppner et. al [24] in Abb. 2.2 verdeutlichen dies.

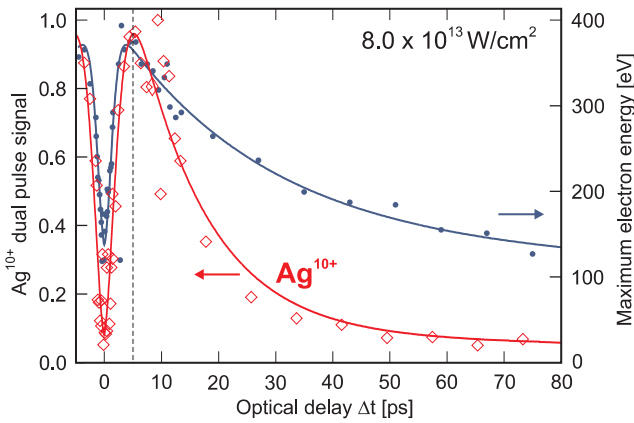


Abbildung 2.2.: Plasmonverstärkte Energieabsorption: Das Flugzeit-Signal von Ag^{10+} -Ionen und die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen nach Doppelpulsanregung großer Silbercluster zeigt die starke Dynamik der Clusteranregung. Das Maximum kennzeichnet den Bereich plasmonverstärkter Energieeinkopplung vom Laserfeld in den Cluster. Nach [24].

Bei der in diesem Experiment verwendeten Doppelpulsmethode bewirkt der erste Puls, nach einem vereinfachten Bild, eine moderate Anregung des Systems und leitet seine Expansion ein. Scannt man nun mit dem zweiten Puls über verschiedene optische Verzögerungen (Optical delay), lässt sich ein Bild der Dynamik im Cluster erstellen. Nach einer bestimmten Zeit erreicht der Cluster die resonante Bedingung, die zu einem ausgeprägten Peak in der Absorption führen. Mit zunehmender Clustergröße steigt auch das optimale Pulsdelay, was darauf hinweist, dass größere Systeme sich langsamer ausdehnen und damit mehr Zeit benötigen die Resonanzbedingung zu erreichen. Gleiches lässt sich auch mit Einzelpulsen, deren Länge man variiert, beobachten. [33]

Mittels der Mie-Formel Gl. 2.8 lässt sich der kritische Clusterradius R_{krit} , für den die Energieeinkopplung optimal wird, abschätzen:

$$R_{krit} = \left(\frac{e^2}{16\pi^3 \epsilon_0 m_e c^2} \langle Z \rangle N \lambda^2 \right)^{1/3}. \quad (2.10)$$

Für einen Silbercluster mit $N = 2000$ und einer Laserwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ muss sich der Cluster für eine mittlere Aufladung (innere Ionisation) von $\langle Z \rangle = 1$ um

einen Faktor von 2,25 und für $\langle Z \rangle = 10$ um 4,8 ausdehnen.

Durch die moderate Aufladung und Aufheizung des Clusters bewirken die auftretenden Coulombkräfte und der Druck der thermischen Elektronen eine Expansion des Clusters, die unter Umständen zur vollständigen Fragmentation in monoatomare, hochgeladene Ionen führen kann. Geschieht die Aufheizung schnell und effektiv, kann das Clustersystem nicht sofort mit einer Expansion reagieren. Die Expansion ist verzögert. In dieser Zeit kann weiterhin effektiv Energie aus dem Laserfeld eingekoppelt werden. Setzt die Expansion schließlich ein, bewirkt die vermehrt absorbierte Energie eine Beschleunigung des Zerfalls des Systems in hochenergetische Elektronen und hochgeladene Ionen.

(III) Expansionsphase: Für die Expansion sind zwei Mechanismen maßgeblich. Zum einen die hydrodynamische Expansion, bei der die heißen Elektronen an die Clusteroberfläche expandieren und mit dem noch kalten Ionenhintergrund stoßen. Dazu betrachtet man den Cluster als expandierende Flüssigkeit mit homogener Dichte. Durch die Schallgeschwindigkeit des expandierenden Plasmas $v_{exp} = \sqrt{\gamma \frac{Z k_b T_e}{m_i}}$ mit der Temperatur der Elektronen T_e , kann man den dazu nötigen hydrodynamischen Druck:

$$P_{hydro} = n_e k_b T_e \quad (2.11)$$

erhalten mit der Dichte des Elektronenplasmas n_e . Zum anderen kann die Expansion durch Coulombexplosion stattfinden, wenn die freie Weglänge der heißen Elektronen eine direkte äußere Ionisation des Clusters erlaubt, gesetzt den Fall, dass die kinetische Energie groß genug ist, um die positive Raumladung zu überwinden. Die sich akkumulierende Ladung Z_{akk} kann dann eine explosionsartige Expansion des Clusters bewirken, so dass er in monoatomare Ionen zerfällt. Der Coulombdruck beträgt dabei:

$$P_{Coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{akk}^2 e^2}{8\pi R^4}. \quad (2.12)$$

Im Gegensatz zum hydrodynamischen Druck, der aufgrund von n_e mit $1/R^3$ skaliert, nimmt der Coulombdruck mit $1/R^4$ ab, wodurch die Expansion durch die Coulombkraft nur zu Beginn effizient sein sollte. Somit bestimmen Aufladung, Temperaturzunahme und Expansionsgeschwindigkeit, welcher der Prozesse die Expansion dominieren wird. Für die zeitliche Entwicklung des Clusterradius R gilt die Beziehung [89]:

$$\frac{\partial^2 R}{\partial t^2} = 5 \frac{P_{Coul} + P_{hydro}}{n_I m_I} \frac{1}{R}. \quad (2.13)$$

Das unterschiedliche Expansionsverhalten dieser beiden Prozesse sollte sich auch in den ladungsaufgelösten Energieverteilungen widerspiegeln. Die Rückstoßenergie (RE) hat den Vorteil, dass sie gegenüber dem Druck im Plasma experimentell bestimmt werden kann. Vernachlässigt man die Zeitskalen auf denen die beiden Prozesse wirksam sind,

lässt sich jeweils eine einfache Abschätzung für die maximale RE der Ionen vornehmen. Für die hydrodynamische Expansion erhält ein Ion im Clustersystem seine kinetische Energie durch die Bewegung des aufgeheizten Elektronenplasmas. Nimmt man für die Elektronenbewegung eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung an, dann ist die maximale Energie der schnellen Ionen [21]:

$$E_{max}^{hydro} \simeq ZT_e \tau_m^2, \quad (2.14)$$

mit $\tau_m^2 = \sqrt{2} \ln(R/r_D)$, hierbei ist r_D der Debye-Radius der Elektronen. Bei der Coulombexplosion kann ein Ion der Ladung Z die maximale Energie eines Clusters mit dem Coulomb-Potenzial des Ionenrumpfes $V_{Cluster}$ erfahren, wenn sich die akkumulierende Ladung an der Clusteroberfläche befindet:

$$E_{max}^{Coul} = eZV_{Cluster} \simeq \frac{eZ}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{eZ_i}{r_s} \sim \frac{Z^2}{R}, \quad (2.15)$$

Je nachdem welcher Prozess dominiert, erwartet man nach dieser einfachen Betrachtung für die maximale RE eine lineare oder eine eher quadratische Abhängigkeit von der Ladung. Nach Rechnungen von Last und Jortner [62] und Ditmire *et al.* [18] erwartet man einen isotropen Zerfall des Clusters. Doch zeigen Experimente mit Laserpulslängen im Bereich typischer Expansionszeiten ($t_{exp} \approx 100$ fs) *parallel* zur Polarisationsachse des Lasers vermehrt hochenergetische Ionen [54, 99, 101] (Abb. 2.3). Dies wurde durch verschiedene Mechanismen erklärt. So soll z.B. bei Springate *et al.* [99] für die hydrodynamische Expansion großer Xe-Cluster ein Oberflächenpolarisationsdruck mit einer $\cos^2\theta$ -Winkelabhängigkeit für die Anisotropie verantwortlich sein. Für die Coulombexplosion von Ar- und N₂-Clustern wurde die Asymmetrie der hochenergetischen Ionen mit einem sogenannten *charge flipping*-Mechanismus erklärt, welcher von einem zeitabhängigen Ionenladungszustand herrühren soll so Krishnamurthy *et al.* [54].

Im Bereich von Laserpulslängen deutlich kleiner als t_{exp} zeigt sich ebenfalls eine asymmetrische Emission. In diesem Fall jedoch *senkrecht* zur Polarisationsachse des Lasers, wie Skopalová *et al.* zeigen konnten [97] (Abb. 2.4). Erklärt wird diese anomale Anisotropie mit einem Abschirmen des ionischen Feldes bei $\theta = 0^\circ$ infolge kollektiver Oszillationen der Elektronen. Die polaren Regionen eines sphärischen Clusters, in Richtung des Polarisationsvektors, werden viel effektiver geschirmt als die äquatorialen Regionen [70] (siehe auch eingefügtes Bild in Abb. 2.4). Diese durch das Laserfeld getriebene Oszillation tritt in einem anfänglich festen Verbund von Ionen auf (im Falle sehr kurzer Laserpulse oder alternativ im Anfangsstadium langer Pulse). Für lange Pulse wird die anisotrope Ionenenergie überdeckt. Grundsätzlich sollte die Anisotropie eine direkte Charakteristik dieser frühen Wechselwirkungsphase von Laser und Materie sein.

Die Clusterexpansion hängt somit stark von der Ladungsverteilung der Ionen ab. Z.B. führt eine homogene kugelförmige Verteilung zu einer gleichförmigen, isotropen Expansion. In den zuvor kurz vorgestellten Experimenten gelangt man jedoch zu anisotropen

Expansionen. Aufgrund von Ladungsinhomogenitäten bewegen sich Ionen an verschiedenen radialen Positionen im Cluster mit verschiedenen Geschwindigkeiten nach außen. Ursache einer inhomogenen Ladungsverteilung kann bspw. die Oszillation des Elektronenplasmas vor dem Ionen hintergrund sein. Möglich ist auch eine Abschirmung des Clusterkerns durch an der Oberfläche verbleibende Elektronen infolge einer dortigen Ionisation. Dies führt dann zu einem Gradienten der Ladungsdichte in radialer Richtung. Insbesondere hat hierbei die Anzahl an Elektronen, die innerhalb und in unmittelbarer Umgebung des Clusters verbleiben, einen Einfluss. Innerhalb sind sie im Stande die positive Nettoladung des Clustersystems zu verringern und sorgen damit für eine Verlangsamung der Expansion.

Neben der Ladungsverteilung hat die Pulslänge des Lasers einen Einfluss auf die Expansion. Ist der Puls kurz ($\tau < 100 \text{ fs}$), wird die Expansion hauptsächlich durch Coulombexplosion dominiert. Dadurch werden hochgeladene Ionen mit höheren kinetischen Energien beschleunigt. [58] Dieser Einfluss der Pulslänge konnte auch schon mehrfach experimentell bestätigt werden [26, 36, 48].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Expansion eines Clustersystems und somit auch die Ionenenergien einerseits von den Laserparametern wie Pulsbreite, Polarisationsrichtung und Intensität und andererseits von der Clustergröße abhängen kann.

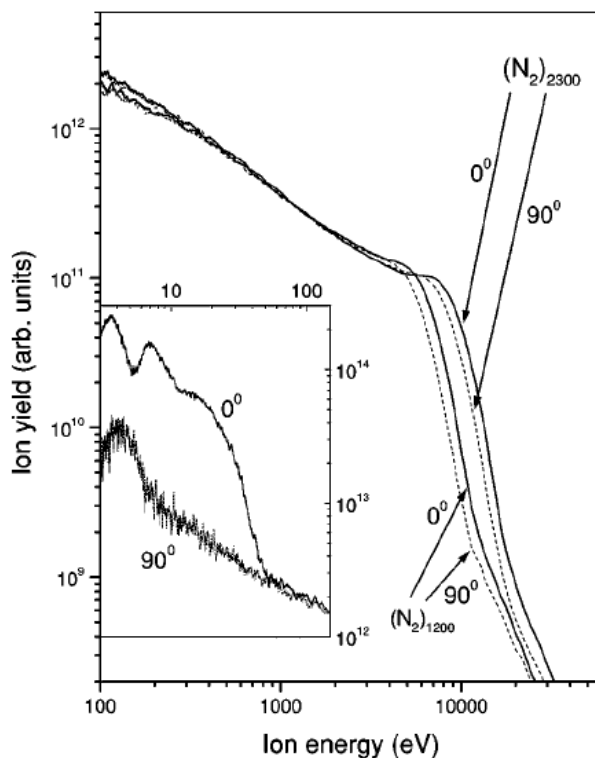


Abbildung 2.3.: Ionenenergiespektren für Laserpolarisationen parallel (0°) und senkrecht (90°) zur Spektrometerachse für N_2 -Cluster bei einer Laserintensität von $7 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ und 100-fs-Pulsen. Deutlich zu erkennen ist die Anisotropie in der Emission hochenergetischer Ionen. Aus [54].

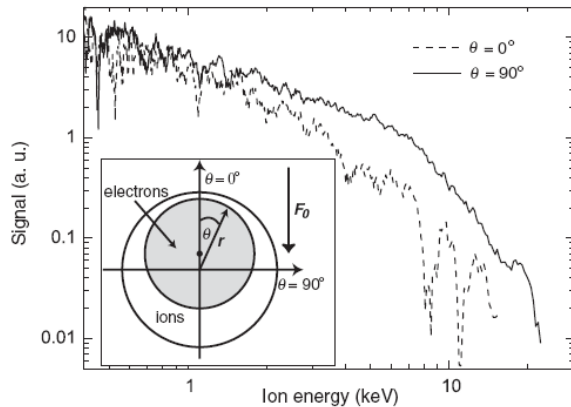


Abbildung 2.4.: Anomal anisotrope Ionenenergie. Ionenenergiespektren von Xe_{2600} -Clustern gemessen für den Winkel θ bezüglich der Laserpolarisationsachse bei einer Pulslänge von 28 fs und einer Spitzenintensität von $4 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die Emission energetischer Ionen ist im Gegensatz zu Abb. 2.3 senkrecht zur Polarisationsachse erhöht. Aus [97].

2.2. Kinetische Energieverteilung von Ionen

Fragment-Ionen sind das Resultat eines Zerfalls des Clusters durch seine Expansion. Wie man in den vorherigen Abschnitten erkennt, sind die der Energieverteilung der Ionen in Clustern zugrundeliegenden Mechanismen ihre Coulombexplosion und hydrodynamische Expansion. Die kinetischen Energieverteilungen weisen in vielen Experimenten, unabhängig der verwendeten Elemente, Partikelgröße und Laserparameter, grundsätzlich ein ähnliches Verhalten auf. Dies ist z.B. ein Anstieg der Ionenausbeute bei geringen Energien. Die Verteilung der Rückstoßenergie ist eine wichtige und experimentell leicht zugängliche Observable bei der Untersuchung der Expansion. Theoretische ermöglichen, weitere Parameter aus einer gemessenen Energieverteilung zu extrahieren wie z.B. die Breite der Clustergrößenverteilung, als auch die physikalischen Ursachen für die Art der Verteilung zu untersuchen.

Theoretische Ansätze für die Energieverteilung der Ionen

Rechnungen von Islam *et al.* [44] zeigen, dass die kinetische Energieverteilung der Ionen sehr unterschiedlich ausfällt, je nachdem ob man einen einzelnen Cluster betrachtet, ein gaussförmiges Laserprofil, eine Log-Normal-Clustergrößenverteilung annimmt, das Laserprofil mit einer Clustergrößenverteilung kombiniert oder eine gesättigte Ionisation miteinschließt, siehe Abb. 2.5. Dabei wird von der Coulombexplosion als grundlegender Mechanismus ausgegangen, bei der die potentielle Energie eines ionisierten Clusters im Abstand r vom Zentrum des Clusters in kinetische Energie umgesetzt wird. Dieses Modell soll hier vorgestellt werden, da davon ausgegangen wird, dass durch die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserintensitäten und Clustergrößen die Coulombexplosion der dominante Expansionsmechanismus ist. Die Rechtfertigung dieser Annahme soll in Kap. 5.6 diskutiert werden. Die folgende Darstellung des Modells ist aus dem Papier von Islam *et al.* [44] entnommen.

Nimmt man an, dass die Atome im Cluster mit Radius R und einer Anzahl an Atomen N homogen verteilt sind, ist die Wahrscheinlichkeit ein Atom im Abstand r vom Clusterzentrum zu finden:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{3r^2}{R^3} \Theta(R - r), \quad (2.16)$$

hierbei ist $\Theta(x)$ die Heavyside-Funktion. Bei einer homogenen Aufladung des Clusters mit der Ladung pro Ion q infolge des Laserpulses und einer bisher noch unveränderten Ionenverteilung ist die potenzielle Energie eines Ions im Abstand $r \leq R$ vom Clusterzentrum infolge der Coulombwechselwirkung:

$$E_{pot}(r, q, N) = Nq^2 r^2 / R^3. \quad (2.17)$$

Dabei besitzen Ionen an der Clusteroberfläche R die maximale Energie (vergleiche Gl. 2.15). Dies definiert die Energieskala mit $E_R := E_{pot}(R, q, N) = q^2 N / R$, so dass $\varepsilon = E / E_R$. Unter Annahme einer vollständigen Umwandlung der potenziellen Energie in kinetische Energie E_{kin} erhält man für das Energiespektrum eines einzelnen Clusters (siehe Abb. 2.5 A):

$$\frac{dP}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon} \Theta(1 - \varepsilon). \quad (2.18)$$

Jedoch ist die Annahme einer homogenen Ladungsverteilung nicht realistisch. So werden für eine inhomogene Ladungsverteilung im Cluster mit $q(r)$ auch verschiedene Energieverteilungen für den Fall eines einzelnen Clusters erzeugt. Im Folgenden wird sich noch zeigen, dass diese Unterschiede nahezu vollständig durch Effekte des Laserstrahls und der Clustergrößenverteilung überdeckt werden.

Man kann nun das räumliche Profil eines Laserpulses in das Modell einbauen unter Annahme eines Gaussprofils für die Feldamplitude \mathcal{E}_L der Art:

$$\mathcal{E}_L(w) = \mathcal{E}_{L,0} \exp(-w^2 / 2\xi^2) \quad (2.19)$$

mit der Feldstärke im Fokus $\mathcal{E}_{L,0}$ und dem Radius vom Zentrum des Laserstrahls rechtwinklig zum Strahl w . Somit ist ξ die Strahltaile. Weiterhin wird eine konstante Intensität entlang des Laserstrahls angenommen (für den Fall, dass der Clusterstrahlradius kleiner als die Rayleigh-Länge des Laserstrahls ist) und die Clusteraufladung sei proportional zur Feldstärke, um einer resonanten Aufladung, wie bei der Coulombexplosion, zu entsprechen. Die in den Cluster eingekoppelte Energie ist dann proportional \mathcal{E}_L^2 und $E_{pot} \sim q^2$. Die räumlich Ladungsverteilung erhält man dann durch einfaches Ersetzen von $\mathcal{E}_L(w)$ mit $q(w)$ und $\mathcal{E}_{L,0}$ mit q_0 , der maximalen Aufladung pro Ion im Laserfokus. Mit $E_{pot}(R, q_0, N)$ ergibt sich somit für die kinetische Energieverteilung gemittelt über das Laserprofil:

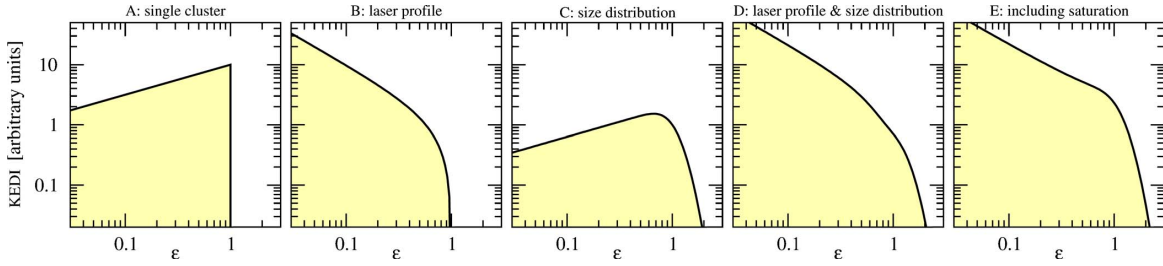


Abbildung 2.5.: Kinetische Energieverteilungen von Ionen für coulombexplodierte Cluster als Funktion der skalierten Energie ε , für die Fälle A) Einzelcluster Gl. 2.18 , B) gaussförmiges Laserprofil Gl. 2.20, C) Annahme einer log-normalen Clustergrößenverteilung Gl. 2.21, D) Kombination aus Laserprofil und Clustergrößenverteilung Gl. 2.23 und E) zusätzliche Einbeziehung einer gesättigten Ionisation Gl. 2.25. Die verschiedenen Einflüsse zeigen eine zum Teil erhebliche Auswirkung auf die Energieverteilung. Aus Islam *et al.* [44].

$$\frac{dP_L}{d\varepsilon} = \frac{\pi\xi^2 N}{2} \frac{1 - \varepsilon^{3/2}}{\varepsilon} \Theta(1 - \varepsilon). \quad (2.20)$$

In Abb. 2.5 B) erkennt man im Gegensatz zum Fall für einen einzelnen Cluster in A) (der im wesentlichen einem $\sqrt{\varepsilon}$ -Verhalten folgt) eine Erhöhung des Anteils geringer kinetischer Energien. Dies wird auf die höhere Wichtigkeit von Laserintensitäten geringer als die Fokusintensität zurückgeführt. Eine geringere Aufladung und somit eine Erhöhung des Signals von Ionen bei geringen Energien sind die Folge.

Im Experiment erzeugt die Clusterquelle eine breite Größenverteilung von Clustern, so dass das Laserfeld nicht bloß mit einem einzelnen Cluster wechselwirkt. Folglich ist das experimentelle Energiespektrum stets mit der Größenverteilung gefaltet. Diese ist in der Regel log-normal-verteilt mit der mittleren Clustergröße N_0 (Median) und der Breite der Verteilung ν , entsprechend:

$$g(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu N}} \exp\left(-\frac{\ln^2(N/N_0)}{2\nu^2}\right), \quad (2.21)$$

so dass man durch Faltung mit der Energieverteilung eines Einzelclusters (Gl. 2.18) bei $E_{pot}(R, q, N_0)$ die größengemittelte kinetische Energieverteilung erhält (Abb. 2.5 C):

$$\frac{dP_{Size}}{d\varepsilon} = \frac{3}{4} N_0 \sqrt{\varepsilon} \operatorname{erfc}\left(\frac{3 \ln \varepsilon}{2\sqrt{2}\nu}\right). \quad (2.22)$$

Damit tragen auch Cluster zum Energiespektrum bei deren Größe die von N_0 übersteigt. Dies führt nach Gl. 2.22 zu Rückstoßenergien höher als E_{max} .

Wie man gesehen hat, spielen Größenverteilung und Intensitätsverhältnisse im Laserfeld jeweils eine wichtige Rolle. Somit ist eine Betrachtung der Kombination beider

sinnvoll. Für die kombinierte kinetische Energieverteilung (Abb. 2.5 D)), mit der Bezugsenergie $E_{pot}(R, q_0, N_0)$, die als maximale Coulombenergie der Ionen aus Clustern der mittleren Größe N_0 im Laserfokus mit Ladung q_0 definiert ist, ergibt sich:

$$\frac{dP_{Komb}}{d\varepsilon} = \frac{\pi\xi^2 N_0}{4 \varepsilon} \left[\exp(\nu^2/2) \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2\nu^2 - 3 \ln \varepsilon}{2\sqrt{2}\nu} \right) \right) - \varepsilon^{3/2} \operatorname{erfc} \left(\frac{3 \ln \varepsilon}{2\sqrt{2}\nu} \right) \right]. \quad (2.23)$$

Wie man schon im Vergleich von Abb. 2.5 A) mit B) gesehen hat, beeinflusst das Laserprofil den Bereich niedriger Energien und die Clustergrößenverteilung den Bereich hoher kinetischer Energien. Dies ermöglicht bei Anpassung der experimentellen Energiespektren mit diesem Modell einen tieferen Einblick in das Verhalten im Hinblick auf den Einfluss beider Effekte getrennt voneinander.

Im letzten Falle lässt sich eine mögliche Sättigung der Ionisation ins Modell miteinbeziehen. Dabei kann die Aufladung des Clusters ein bestimmtes Maximum q_{Sat} nicht überschreiten, unabhängig der zur Verfügung gestellten Laserintensität. Die Ursache kann ein viel höheres Ionisationspotenzial für die folgende atomare Schale sein oder weil die Clusteratome schon vollständig ionisiert sind. Um dies zu realisieren, ersetzt man $q(w)$ durch:

$$q(w) = \begin{cases} q_{Sat} & \text{für } w \leq w_{Sat} \\ q_0 \exp(-w^2/2\xi^2) & \text{für } w > w_{Sat} \end{cases} \quad (2.24)$$

Die Sättigung lässt sich durch die dimensionslose Größe $\eta := q_{Sat}/q_0 \in [0,1]$ beschreiben. Den Sättigungsradius in Gl. 2.24 kann man dann angeben als $w_{Sat} = \xi\sqrt{-2 \ln \eta}$. Mit der Sättigungsenergie $E_{Sat} = E_{pot}(R, q_{Sat}, N_0)$ ist die resultierende Energieverteilung der Ionen beschrieben durch:

$$\frac{dP_{Sat}(\eta)}{d\varepsilon} = \frac{dP_{Komb}}{d\varepsilon} - \ln \eta \frac{dP_{Size}}{d\varepsilon}, \quad (2.25)$$

Abb. 2.6 zeigt, dass dieses Modell imstande ist, verschiedene experimentelle Ionenenergiespektren erfolgreich wiederzugeben. In Abb. 2.5 E) erkennt man, dass diese Verteilungsfunktion einen charakteristischen "Buckel" kurz vor $\varepsilon = 1$ ausbildet. Dies wurde tatsächlich im Experiment beobachtet, wie man in Abb. 2.6 (unten links) für Argoncluster erkennen kann. Verantwortlich für diesen "Buckel" ist die große Lücke zwischen erster und zweiter Schale von Argon [44].

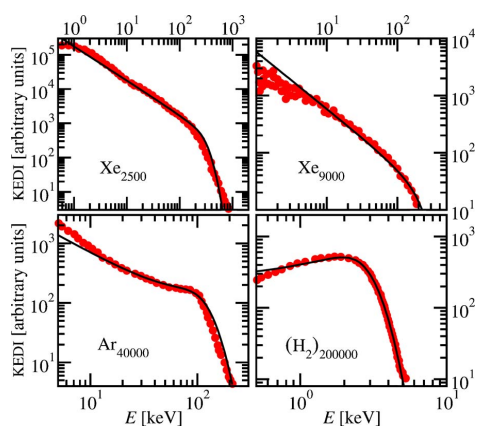


Abbildung 2.6.: Experimentelle Ionenenergiespektren (rote Kreise) angepasst mit dem Modell von Islam *et al.* (schwarze Linie) für Xe₂₅₀₀ [19], Xe₉₀₀₀ [99], Ar₄₀₀₀₀ [55] und (H₂)₂₀₀₀₀₀ [93] Cluster. Aus [44].

2.3. Methoden zur experimentellen Bestimmung von Z-spezifischen Energieverteilungen

Um die Energieverteilung von Ionen aus der Coulombexplosion von Clustern ladungsaufgelöst zu bestimmen, bieten sich verschiedenste Methoden an. Zum einen lässt sich das sogenannte Thomson-Parabel-Spektrometer [104] verwenden um energie- und impulsaufgelöste Spektren zu messen. Eine andere Methode ist die Gegenfeldanalyse, wie sie in den Messungen von Ditmire *et al.* [18] an Xe-Clustern verwendet wurde, und mit der simpelsten Variante der Flugzeitmethode (TOF) lässt sich durch Messung der Flugzeit eines Teilchens seine Energie bestimmen. Im Folgenden sollen Vor- und Nachteile herausgestellt werden.

TOF mit Gegenfeldanalyse

Bei dieser Methode propagieren die Ionen gegen einen Potenzialwall einer bestimmten Energie. Die Ionen, die über ausreichend Rückstoßenergie verfügen, um diesen zu überwinden, fliegen anschließend feldfrei weiter bis sie mit einem MCP-Detektor nachgewiesen werden. Dabei wird die Flugzeit dieser Ionen registriert und in ein Energiespektrum umgerechnet. In Abb. 2.7 ist diese Methode schematisch dargestellt.

Wird das Gegenfeld für jede Messung variiert, lassen sich verschiedene Energieregime erfassen. Der Einfluss des Gegenfeldes auf die Flugzeit ist in Abb. 2.8 dargestellt. Die Flugzeit erhöht sich durch das Gegenfeld. Um die Messung nicht zu verfälschen, sollte

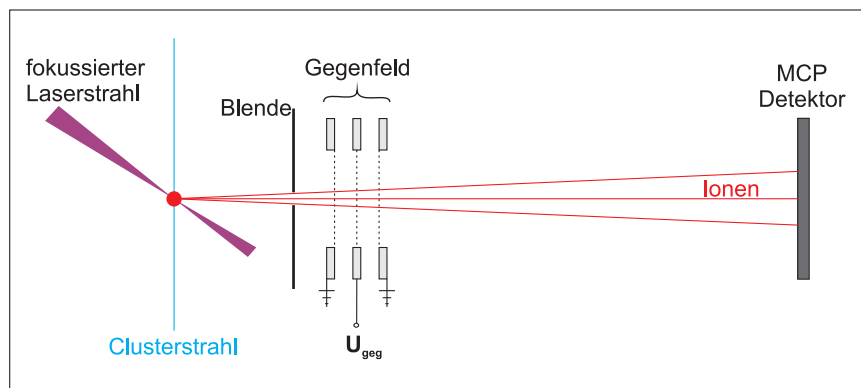


Abbildung 2.7.: Schematischer Aufbau der Gegenfeld-Flugzeit-Methode zur Bestimmung der Ionenenergien aus der Coulombexplosion von Clustern. Die in Richtung Detektor emittierten Ionen müssen erst eine Blende passieren, um dann ein elektrostatisches Gegenfeld U_{geg} zu überwinden, mit dem die RE der Ionen abgetastet wird. Nach Überwinden dieser Potenzialbarriere propagieren sie weiter feldfrei Richtung Detektor. Aus der Flugzeit wird die RE berechnet. [18]

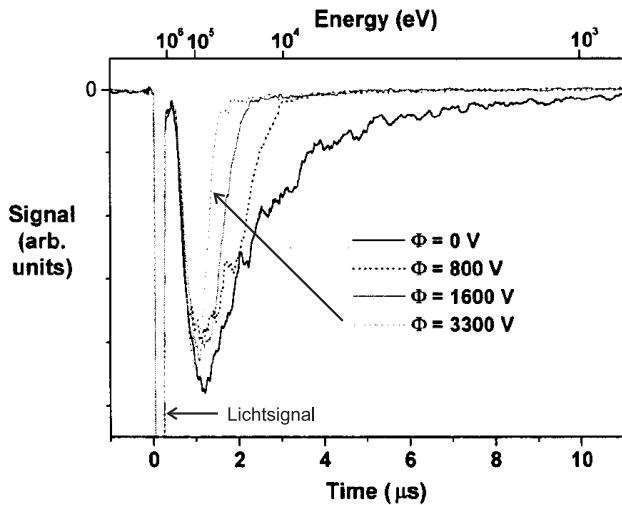


Abbildung 2.8.: Einfluss von Gegenfeld U_{geg} (im Bild als Φ) auf das Flugzeitspektrum von Xe-Ionen bei kinetischen Energien von 1 bis 100 keV mit Änderung von U_{geg} von 0, 800, 1600 zu 3300 V. Die Flugzeiten von Ionen höherer Energie werden nicht wesentlich verändert. Das Signal von Ionen mit Energien kleiner als ZeU_{geg} wird von der Potenzialbarriere unterdrückt. Aus [18].

deshalb die Flugzeiterhöhung möglichst gering sein. Dies lässt sich gewährleisten, indem der Abstand zwischen den einzelnen Elektroden des Gegenfeldes möglichst klein ist.

Die Spannung des Gegenfeldes U_{geg} erzeugt eine Potenzialbarriere für Ionen mit Energien kleiner als ZeU_{geg} und dem Ladungszustand Z , ohne die Flugzeit hochenergetischer Ionen signifikant zu beeinflussen. Durch Berechnen der Ionenanzahl einer gegebenen Energie ($E \pm \Delta E$) für jeden Wert des Gegenfeldes U_{geg} erhält man die Anzahl der Ionen mit Ladung Z größer als $(E \pm \Delta E)/U_{geg}$. Anschließendes numerisches Differenzieren ergibt die Ladungszustandsverteilungen der Ionen, siehe Abb. 2.9.

Der Vorteil dieser Methode ist ein einfacher experimenteller Aufbau. Jedoch sind die Signale am MCP möglicherweise nicht eindeutig für hohe Energien, infolge der sich verringenden Auflösung für kürzere Flugzeiten.

Thomson-Parabel-Spektrometer (TPS)

Schon 1907 entwickelte Thomson [104] eine Methode, mit der nicht nur die Energie sondern auch der Impuls geladener Teilchen simultan bestimmt werden kann. Die Technik wurde im Laufe der Zeit immer weiter verfeinert [86].

Bei der Thomson-Methode sorgen zwei Lochblenden dafür, dass aus den feldfrei Richtung Detektor fliegenden Ionen ein räumlich stark eingeschränkter Strahl geformt wird. Dieser wird anschließend in parallel zueinander aber rechtwinklig zur Ausbreitungsrichtung der Ionen verlaufenden E - und B -Feldern zweidimensional in x - und y -Richtung abgelenkt, entsprechend Energie (x) und Impuls (y) des jeweiligen Ions:

$$x = \frac{ZeE}{mv_0^2} L_E \left(D_E + \frac{L_E}{2} \right) \quad (2.26)$$

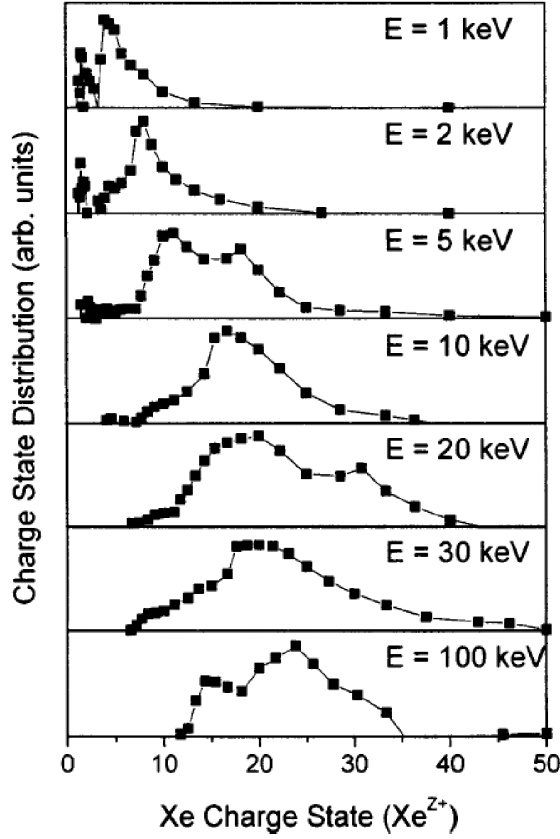


Abbildung 2.9.: Mittels der Gegenfeldanalyse gewonnene Ladungszustandsverteilungen von Ionen aus Xe-Clustern mit Energien bis 100 keV. Für hohe Energien sind die Signale möglicherweise nicht eindeutig, da sich die Energieauflösung mit zunehmender Energie verringert, vgl. Abb. 2.8. Aus [18]

$$y = \frac{ZeB}{mv_0} L_B \left(D_B + \frac{L_B}{2} \right) \quad (2.27)$$

für Teilchen der Ladung Z , Masse m und Geschwindigkeit v_0 mit L_E der Länge des E -Feldes und D_E der Abstand von E -Feld zum Detektor (Index B analog fürs B -Feld) und der elektrischen und magnetischen Feldstärke E und B , wenn $ZeB/m \ll v_0/L_B$ ist. Somit ist man in der Lage mit der x -Ablenkung (Gl. 2.26) die kinetische Energie und mit der y -Ablenkung (Gl. 2.27) den Impuls zu analysieren. Dies ist ein Vorteil gegenüber der Gegenfeldmethode, bei der man nur die Energie durch eine numerische Analyse erhält.

Ionen gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses aber unterschiedlicher kinetischer Energie werden auf sogenannten Thomson-Parabeln der Form:

$$x = \frac{2L_E(D_E + \frac{L_E}{2})V}{(L_B(D_B + \frac{L_B}{2}))^2 d_{Feld} B^2} \cdot \frac{m}{q} \cdot y^2 \quad (2.28)$$

abgebildet mit $E = 2V/d_{Feld}$ (d_{Feld} ist hierbei der Abstand sowohl zwischen den Elektroden als auch den Magnetpolen). Ionen mit höheren Energien resp. v_0 werden dichter am Parabelursprung, dem Schnittpunkt von Spektrometerachse und Detektorschirm,

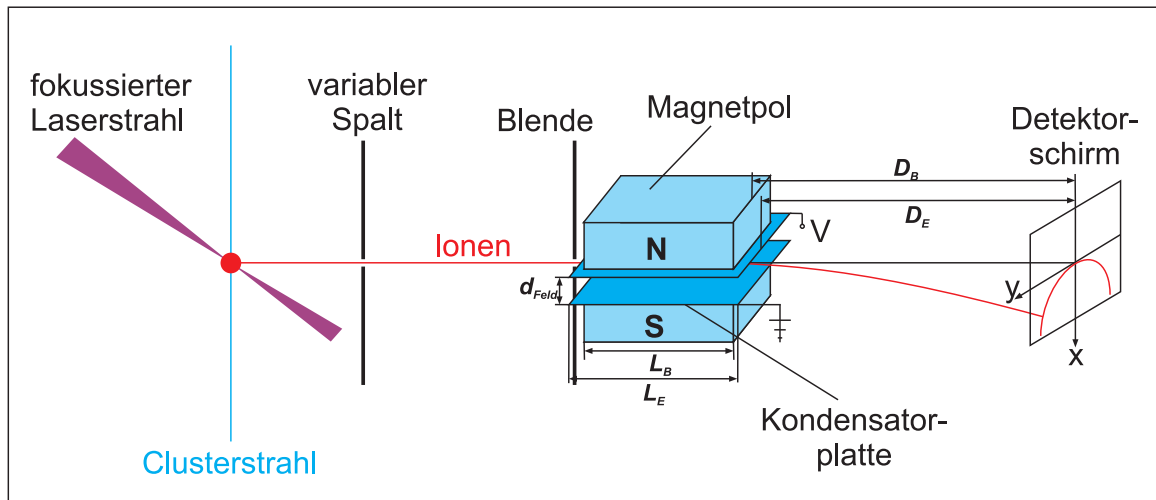


Abbildung 2.10.: Schematischer Aufbau des Thomson-Parabel-Spektrometers zum Analysieren hochenergetischer Ionen. Blenden formen aus im Laserfeld entstandene Ionen einen Strahl in Richtung Detektor. In parallel verlaufenden E - und B -Feldern wird der Strahl bzgl. Energie und Impuls analysierend auf einem ortsempfindlichen Detektorschirm registriert. Dabei werden Ionen gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnisses aber unterschiedlicher kinetischer Energie auf sogenannten Thomson-Parabeln [104] abgebildet.

abgebildet, siehe Abb. 2.10. Über die Wahl der Feldstärken lässt sich der Energie-Impulsbereich variieren. Der ortsempfindliche Detektor weist die Ionen nach, wobei aus der Ortsinformation die Größen Energie pro Ladung E_0/q und Impuls pro Ladung p_0/q direkt abgeleitet werden können. Dies ist ein Vorteil gegenüber der Gegenfeldanalyse, bei der man zunächst nur Information über die Energien erlangt. Jedoch gilt für jeden Ortspunkt eines Thomsonspektrums eine andere Auflösung für Energie und Ladung und bei der Umrechnung von Ortskoordinaten in E_0 - Z -Koordinaten ist zusätzlich eine Transformation der Intensitäten von $I(x,y)$ nach $I(Z,E_0)$ notwendig. Dies macht die Analyse von Thomsonspektren aufwendig. [102]

Weitere Nachteile dieser Methode sind ein Detektor-Cutoff für niedrige Energien und aufgrund der geringen Größe der Lochblende (Radius $\approx 100 \mu m$ für eine ausreichend hohe Auflösung) detektiert man nur über einen kleinen Raumwinkel. Dies führt zu langen Messzeiten.

Eine Variante des Thomsonparabelspektrometers wurde 2003 von Teuber und Döppner im Rahmen unserer Arbeitsgruppe verwendet [27]. Kürzlich (2011) entwickelte Rajeev *et al.* [86] eine Variante mit verbesserter Ladungsauflösung. In Abb. 2.11 ist dargestellt, wie es zum Detektor-Cutoff von niederenergetischen Ionen kommt.

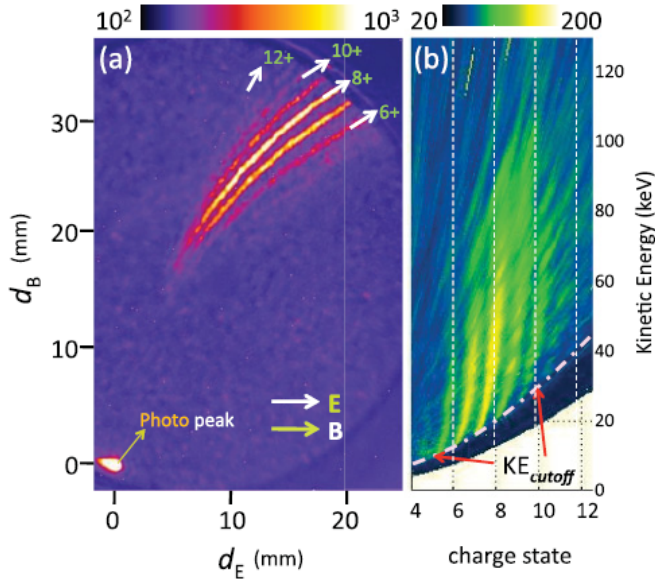


Abbildung 2.11.: (a) TPS-Detektor-Bild und (b) Energie-Ladungsspektrum zur Veranschaulichung des Cutoffs für geringe kinetische Energien. Teilchen sehr hoher v_0 werden dichter am Parabelursprung registriert, "Photo peak" (Lichtsignal) in (a). Für zu geringe kinetische Energien landen die Teilchen infolge zu starker Ablenkung durch die TPS-Felder nicht mehr auf dem Detektor, obere rechte Ecke in (a). Außerdem sinkt die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für zu geringe v_0 unter die Nachweisschwelle. Die Energie-Ladungsspektren sind dadurch abgeschnitten (KE_{Cutoff} in (b)). Aus Rajeev *et al.* [86].

Wiley-McLaren-Typ TOF-Spektrometer (WML-TOF)

Anders als bei den beiden zuvor beschriebenen Methoden werden beim Wiley-McLaren-Typ TOF die Ionen in einer zweistufigen Abzugseinheit Richtung Detektor beschleunigt. Dies sorgt insbesondere dafür, dass Ionen gleicher Energie und q/m -Verhältnis aber unterschiedlicher Startorte im Bereich zwischen Repeller (U_{rep}) und Stufenelektrode (U_b) nach der selben Flugzeit t_{TOF} am Detektor registriert werden. Diese Ortsfokussierung wird dadurch erreicht, dass ein Ion, welches etwas dichter am Detektor entsteht und somit einen kleineren Abstand s_1 besitzt (siehe Abb. 2.12), weniger Energie in der ersten Beschleunigungsphase erhält. Im Endeffekt wird es von Ionen mit größeren Anfangswerten für s_1 eingeholt. Durch entsprechende Wahl des Spannungsverhältnisses U_b/U_{rep} lässt sich ein Optimum für die Ortsfokussierung finden. Der Bereich für den Startort in der ersten Beschleunigungsstufe wird hierbei maximal, um einen möglichst großen Bereich zum Aufsammeln von Ionen abzudecken. Im Flugzeitspektrum ergeben sich dann charakteristische Peaks für die einzelnen Ladungszustände der Ionen. Aus der Breite dieser Peaks lässt sich schließlich die jeweilige Energieverteilung bestimmen. Jedoch spielt auch eine Impulsunschärfe mit hinein, entstehend durch die Geschwindigkeitsvektoren der Ionen Richtung Detektor und entgegengesetzt dazu. Diese wirkt der Zeitfokussierung entgegen, so dass man beide Faktoren für eine ausreichend hohe Auflösung abwägen muss.

Ein Ion der Ladung $q = Ze$ und der Rückstoßenergie RE wird infolge der Vorbeschleunigung seine gesamte kinetische Energie auf den Wert E_{ges} erhöhen. Diese ist zwar

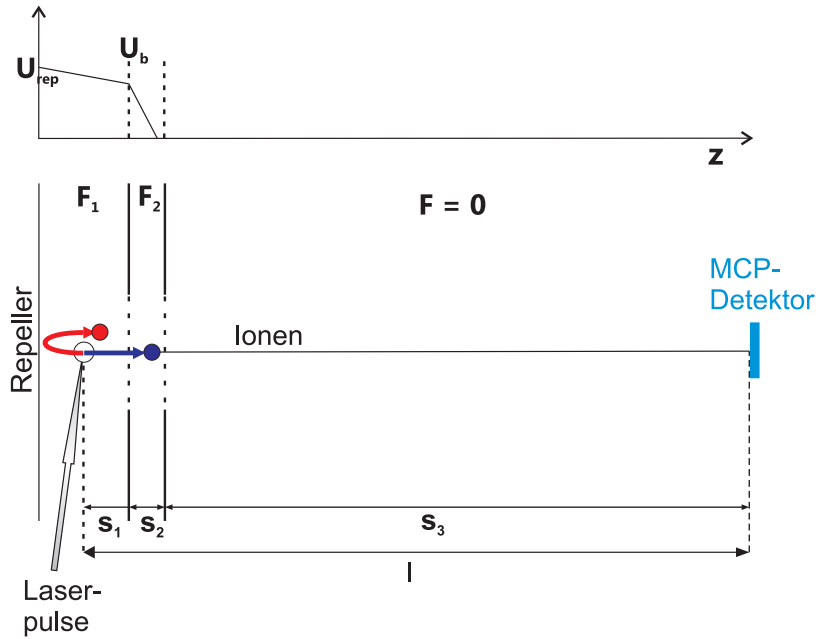


Abbildung 2.12.: Schema des WML-TOF-Spektrometers. Eine zweistufige Beschleunigungseinheit bewirkt eine Ortsfokussierung für Ionen gleicher Energie und q/m aber unterschiedlicher Startorte (s_1), so dass sie mit derselben Flugzeit den Detektor erreichen bei optimaler Wahl des Spannungsverhältnisses U_b/U_{rep} . So entstehen für diese Ionen charakteristische Peaks im Flugzeitspektrum. Nach [112]

unabhängig von m , aber abhängig von RE , dem Abstand von Ionisationszone zur Beschleunigungsstufe s_1 und der Ladung q , so dass:

$$E_{ges} = RE + qs_1F_1 + qs_2F_2. \quad (2.29)$$

Dabei ist t_{TOF} die Gesamtflugzeit der Ionen über die Strecke l von Ionisationszone bis Detektor. Diese setzt sich infolge der Beschleunigungseinheit mit den elektrischen Feldern F_1 und F_2 (Abb. 2.12) aus drei Zeiten zusammen, t_1 für die Verweildauer im Bereich s_1 (zwischen U_{rep} und U_b), t_2 für den Bereich s_2 und t_3 für die weitere Flugzeit bis zum Detektor (s_3):

$$t_{TOF} = t_1 + t_2 + t_3. \quad (2.30)$$

Nach Wiley-McLaren sind diese Zeiten [112]:

$$t_1 = 1.02 \frac{\sqrt{2m}}{qF_1} \left[\sqrt{RE + qs_1F_1} \pm \sqrt{RE} \right], \quad (2.31)$$

$$t_2 = 1.02 \frac{\sqrt{2m}}{qF_2} \left[\sqrt{E_{ges}} - \sqrt{RE + qs_1F_1} \right] \quad (2.32)$$

und

$$t_3 = 1.02 \frac{\sqrt{2ms_3}}{2\sqrt{E_{ges}}}, \quad (2.33)$$

die + und – Zeichen in Gl.2.31 beziehen sich auf die Richtung der Vektoren der Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen weg vom (roter Pfeil) oder in Richtung Detektor (blauer Pfeil (Abb. 2.12)). Das rot markierte Ion bewegt sich erst gegen den Repeller und wird durch das Feld F_1 abgebremst, umgelenkt und in Richtung Detektor beschleunigt. So hat es bei Erreichen des Ortes an Punkt s_1 wieder seine ursprüngliche Geschwindigkeit. Danach ist seine Bewegung identisch mit dem blau markierten Ion in Abb. 2.12, diesem folgt es mit Verzögerung durch die Umlenkzeit.

Für die Bestimmung der Rückstoßenergie eines jeden Ereignisses kann man sich die Beziehung [112]:

$$\Delta t = 1.02 \frac{2(2mRE)^{1/2}}{qF_1} \quad (2.34)$$

zu nutze machen. Hierbei kennzeichnet die Zeitspanne Δt die Umlenkzeit (zweifaches der Abbremszeit). Durch Umstellen ergibt sich für die Rückstoßenergie:

$$RE = \frac{q}{m} \frac{q}{2} \left(\frac{F_1 \Delta t}{2 \cdot 1.02} \right)^2 \quad (2.35)$$

Jedoch überlagern sich für Ionen hoher RE und Z die Signale derart, dass eine Auswertung schwerer wird. Dies ist z.B. bei RE bis zu einigen 100 keV mit bis zu $Z = 30$ der Fall [65]. Die Massenaufösung eines WML-TOF reicht hierzu gewöhnlich nicht mehr aus. Dies erschwert die Analyse vielfach geladener hochenergetischer Ionen. Ein Lösungsvorschlag, der in dieser Arbeit realisiert wurde, ist die Kombination aus WML und Impulsspektrometer, womit ebenfalls eine Energie- und Impulsanalyse möglich ist. Dieses wird im folgenden Abschnitt behandelt.

MD-TOF-Spektrometer

Beim MD-TOF-Spektrometer⁴, wie von Lezius *et al.* [64, 65] an Clustern verwendet, wird eine Wiley-McLaren-Beschleunigungseinheit benutzt [112], um aus der Flugzeit der Ionen ein Energiespektrum zu extrahieren. Zusätzlich wird diese kombiniert mit einem magnetischen Feld, welches eine laterale Ablenkung zur Spektrometerachse entsprechend q/m und RE bewirkt. Die Ionen werden mit einem MCP-Detektor registriert.

⁴ MD-TOF: magnetic deflection time-of-flight

Mithilfe von Schlitzblenden wird in mehreren Messschritten der Ablenkbereich abgetastet. Die zusätzliche Analytik durch die Separation im Magnetfeld ermöglicht die Auflösung der im einfachen WML-Spektrum sich überlagernden Ereignisse.

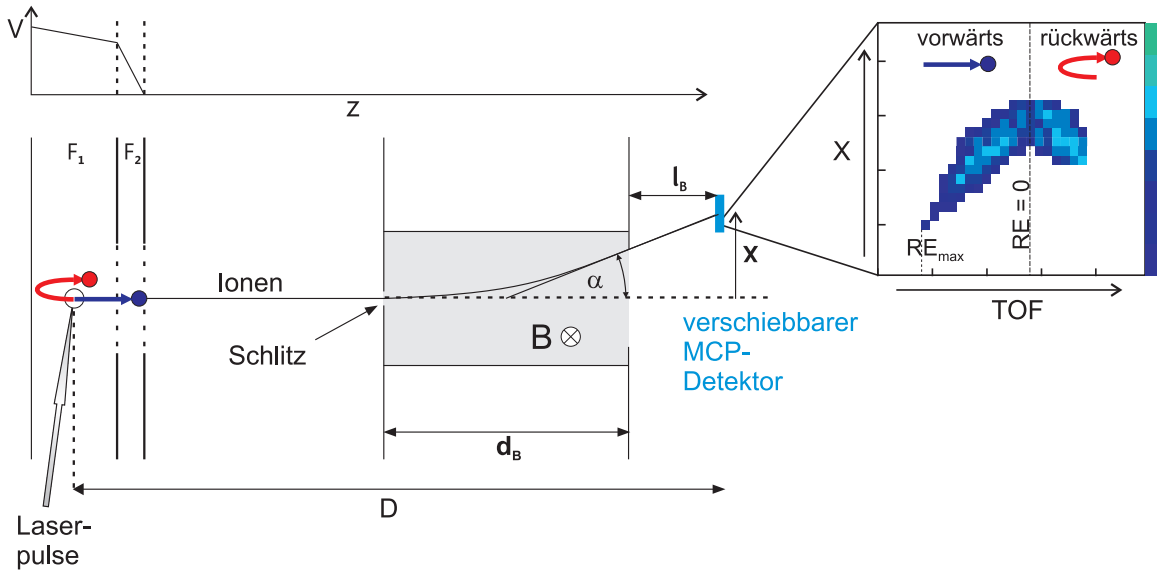


Abbildung 2.13.: Prinzip des MD-TOF. In der Ionisationszone erzeugte Ionen werden in der Wiley-McLaren-Beschleunigungseinheit in Richtung Detektor beschleunigt, passieren dann eine feldfreie Flugstrecke zwischen zwei Schlitzblenden und anschließend ein magnetisches Feld zur Ablenkung nach q/m . Durch Verschieben des MCP-Detektors und einer darauf montierten Schlitzblende in X -Richtung kann die magnetische Ablenkung abgetastet und die Flugzeit der Ereignisse bestimmt werden.

Der wesentliche Punkt dieser Methode ist die Ablenkung der atomaren Ionen nach ihrem Verhältnis q/m in einem magnetischen Feld, um ladungsaufgelöste Rückstoßenergieverteilungen der Ionen zu erhalten (Abb. 2.13). Deshalb soll an dieser Stelle genauer das Verhalten eines solchen Ions im Magnetfeld untersucht werden.

Der Gyroradius R_{gyr} eines geladenen Teilchens der Masse m , Ladung q und Geschwindigkeit in Richtung Detektor v_z in einem homogenen Magnetfeld B ergibt sich aus:

$$R_{gyr} = \frac{mv_z}{qB} \quad (2.36)$$

Propagiert ein Ion durch ein homogenes Magnetfeld der Länge d_B , wird es abgelenkt und tritt unter dem Ablenkwinkel α von der zentralen Spektrometerachse aus dem Bereich des Magnetfeldes:

$$\sin\alpha = \frac{qd_B B}{mv_z} \quad (2.37)$$

2.3. Methoden zur experimentellen Bestimmung von Z -spezifischen Energieverteilungen

Die Zeit t_{MD} ist die, die das Ion vom Austritt aus dem Magnetfeld bis zum Detektor benötigt, der sich im Abstand l_B vom magnetischen Bereich befindet. Damit lässt sich für α schreiben:

$$\sin\alpha = \frac{v_x t_{MD}}{v_z t_{MD}} \quad (2.38)$$

mit

$$v_x = \frac{q d_B B}{m} \quad (2.39)$$

Daraus folgt, dass die Ablenkgeschwindigkeit v_x unabhängig von der kinetischen Gesamtenergie $E_{ges} = mv_z^2/2$ des Teilchens ist. Somit trifft das Ion im Abstand X von der zentralen Spektrometerachse auf dem Detektor auf:

$$X = (l_B + d_B/2) \frac{q d_B B}{m v_z \cos\alpha} \quad (2.40)$$

Für t_{MD} gilt somit:

$$t_{MD}^2 = v_y^2 / l_B^2 = (2E_{ges}/m - v_x^2) / l_B^2 \quad (2.41)$$

Mit der Annahme kleiner Ablenkwinkel sei $\cos\alpha \approx 1$ und es lässt sich vereinfacht schreiben:

$$X = (l_B + d_B/2) \frac{q}{m} \frac{d_B B}{D} t_{TOF} \quad (2.42)$$

mit der Flugzeit des Teilchens t_{TOF} und der Länge der Flugstrecke D .
Unter Hinzunahme von Gl. 2.39 ergibt sich:

$$X/t_{MD} = \text{konstant} \quad (2.43)$$

Daraus folgt, dass Ionen mit gleichem q/m jedoch verschiedenen RE im MD-TOF-Spektrum auf einer Geraden abgebildet werden. Für Teilchen mit unendlich hoher Energie würde diese Gerade im Koordinatenursprung beginnen. Da die Teilchen im Wiley-McLaren-Feld jedoch vorbeschleunigt werden, verändert sich dieses Verhalten hin zu einer hyperbolischen Funktion für Energien kleiner der Beschleunigungsspannung. Der Scheitel der Hyperbel kennzeichnet hierbei Ereignisse von Teilchen mit Rückstoßenergie $RE = 0$ eV [63]. Teilchen mit $RE > 0$ eV werden auf diesen Hyperbeln abgebildet.

Die Ionen können, wie schon bei der WML-TOF-Methode beschrieben, vorwärts in Richtung Detektor fliegen oder rückwärts am Repellerpotenzial umgelenkt werden. Für die umzulenkenden Ionen ist dies nur möglich, solange ihre Anfangsenergie das

Beschleunigungspotenzial nicht übersteigt. Dieses Verhalten wird auch in der Arbeit von Hoffmann *et al.* [42] beschrieben. In einer Simulation für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer, mittels SimIon8 für ein- bis zehnfach geladenen Silberionen ist dieses Verhalten ebenfalls deutlich zu erkennen, siehe Abb. 2.14.

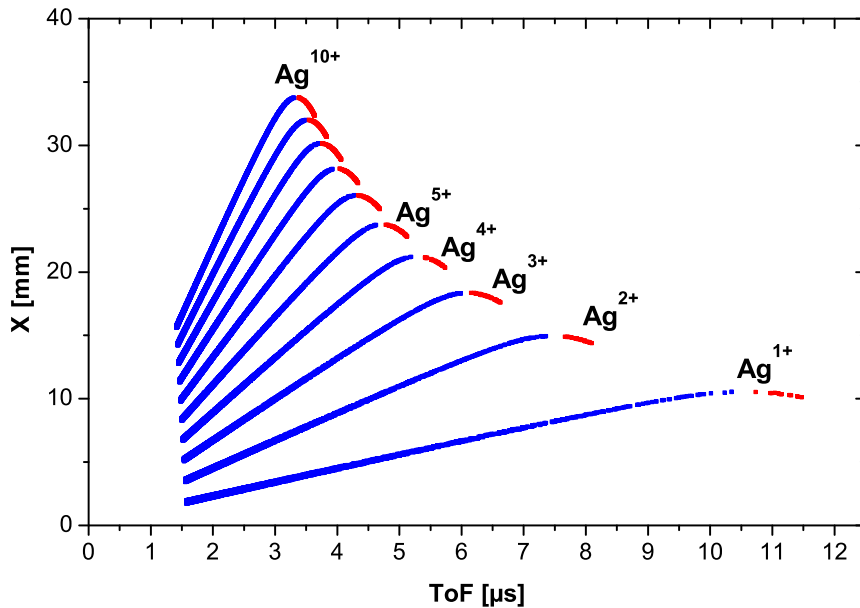


Abbildung 2.14.: Simulation der x/t -Ablenkung im MD-TOF ($F_1 = 253 \text{ V/cm}$, $F_2 = 2488 \text{ V/cm}$, $B = 354 \text{ Gs}$, Geometrie siehe Abb. 3.9) von Ag-Ionen mit Energien von 10 eV bis 100 keV und Ladungszustände von 1+ bis 10+. Für hohe Ionenenergien wird x/t konstant. Für geringe Energien nähern sich die Kurven, aufgrund der zweistufigen WML-Beschleunigung, einem hyperbolischen Verlauf an. In blau markiert sind Signale für Ionen, die direkt Richtung Detektor fliegen, und in rot jene, die am Repellerpotenzial umgelenkt werden. Man beachte bei letzteren den Cutoff ab Energien höher als das Feld in der ersten Beschleunigungsstufe. Ohne die magnetische Ablenkung würden sich die Signale verschiedener Ladungszustände und hoher RE überlagern.

Hieraus wird ersichtlich, dass die Signale für die hochenergetischen Ionen verschiedener Ladungszustände im Falle eines reinen WML-Spektrums sich überlagern würden und eine eindeutige Zuordnung zu den jeweiligen Ladungszuständen nicht mehr gewährleistet ist. Erst die Zuhilfenahme der magnetische Ablenkung lässt dies zu.

Der abgebildete Raumwinkel wird durch Verwendung einer Schlitzblende gegenüber dem TPS um ein Vielfaches größer, was die Messzeiten entsprechend verkürzt. Eine typische Blendenbreite beim TPS sind z.B. $100 \mu\text{m}$. Vergleicht man dies mit der Schlitzblende beim MD-TOF, bei der nur eine Dimension diese Breite haben muss, die Länge aber durchaus das hundertfache aufweisen kann, ergibt sich für dieses Bsp. rein geometrisch ein Faktor von 100.

Desweiteren können durch die Wiley-McLaren-Beschleunigung auch Ionen niedriger Anfangsenergie registriert werden, welche hingegen beim TPS, aufgrund der Bauart, nicht nachgewiesen werden, (Abb. 2.11).

Ein Nachteil des von Lezius verwendeten Aufbaus ist, dass jede Ablenkung X separat gemessen werden muss, um anschließend ein vollständiges MD-TOF-Spektrum zusammenzusetzen. Dies verlängert wiederum die Messzeit. Als Lösung dieses Problems wird in dieser Arbeit ein orts- und zeitempfindlicher Detektor verwendet, mit dem die Flugzeit und die magnetische Ablenkung für jedes Ereignis synchron gemessen werden kann.

Die Vorteile der MD-TOF-Methode gegenüber den anderen zuvor vorgestellten sind:

- die Kombination von Flugzeit und magnetischer Ablenkung zur besseren Auflösung vielfach geladener hochenergetischer Ionen,
- die Schlitzblende (MD-TOF) anstatt einer Lochblende (TPS) sorgt für stärkeres Signal bei gleicher Auflösung im Vergleich zum TPS, aufgrund des viel größeren Aspektverhältnisses Länge zu Breite
- kein Detektor-Cutoff für niedrige Energien im Spektrum.

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die MD-TOF-Methode zur Analyse der Energie-Ladungsverteilung hochenergetischer Ionen eine Verbesserung zur TPS- als auch WML-Methode darstellt. Die RE der jeweiligen Z-fach geladenen Ionen können direkt aus der Position im MD-TOF-Spektrum bestimmt werden (genauerer dazu in Kap. 3.5 Analyse von Energie und Ladungszustand). Eine numerische Analyse wie bei der Gegenfeld-TOF-Methode ist nicht nötig.

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

3.1. Magnetron-Sputterquelle

Bei der Quelle zur Bereitstellung der Silbercluster handelt es sich um eine Magnetron-Sputterquelle mit Gasaggregationszone nach dem Prinzip von Haberland *et al.* [30, 38]. Ein scheibenförmiges Target von 40 mm Durchmesser liegt direkt auf einem wassergekühlten Targetkühler aus Kupfer. Darin befindet sich ein zentraler und ein ringförmiger Permanentmagnet mit entgegengesetzt angeordneter Polung, so dass sich ein resultierendes Magnetfeld von ca. 1 T am Ort des Targets befindet, vergleiche Abb. 3.1.

Das Targetmaterial wird durch einen Sputterprozess verdampft. Zum Sputtern wird Argon [38, 40] seitlich direkt auf das Target geleitet (Abb. 3.1 grün), durch eine Spannung von bis zu -500 V zwischen Target und einer geerdeten Abschirmung ionisiert und auf das Target beschleunigt. Die Stromversorgung der Magnetron-Sputterquelle gewährleistet ein MDX 500 der Firma Advanced Energy mit bis zu 500 W Leistung. Ein permanentes Magnetfeld verstärkt den Prozess der Kathodenzerstäubung, indem Sekundärelektronen auf Kreisbahnen in der Entladungszone gezwungen werden. Diese intensivieren die Ionisation des Sputtergases und erhöhen damit die Zerstäubung.

Der im Sputterprozess erzeugte, teilweise ionische Metaldampf wird durch Stöße mit den Prozessgasen (He, Ar) in einer Gasaggregationsröhre abgekühlt und aggregiert zu Clustern. Diese Gasaggregationsröhre hat einen Innendurchmesser von 66 mm und besitzt im hinteren Teil eine z-Achsen-Durchführung, wodurch die Sputterquelle innerhalb der Röhre verschoben werden kann. Damit lässt sich die Aggregationszone bis zu einer

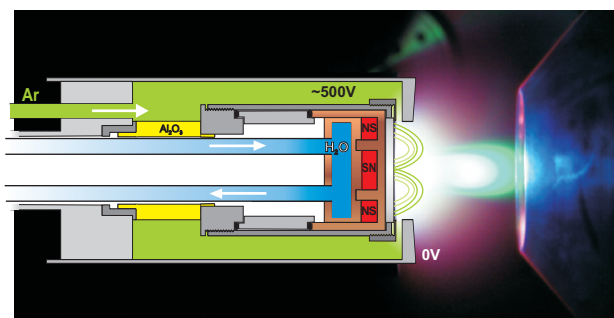


Abbildung 3.1.: Schema der Magnetron-Sputter-Kathode mit Foto einer typischen Glimmentladung. Die Magnetfeldlinien, welche die Elektronen auf Kreisbahnen zwingen, um den Sputterprozess zu intensivieren, sind zur Veranschaulichung eingezeichnet. Aus [94].

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

Länge von maximal $L \approx 125$ mm vergrößern. Je länger die Aggregationszone ist, desto länger driften die Komplexe durch das Stoßgas, wodurch das Clusterwachstum beeinflusst wird. Bei längeren Driftstrecken können mehr Stöße zwischen den Komplexen stattfinden und größere Cluster entstehen. Im Gegensatz zu Argon wird Helium direkt durch einen Flansch in die Aggregationsröhre eingeleitet (siehe Abb. 3.2). Es sorgt für einen Abtransport überschüssiger kinetischer Energie der sich bildenden Clusterkomplexe durch Stöße, damit ein effizientes Clusterwachstum gewährleistet werden kann. Das Helium bewirkt in der Regel eine Verringerung der Breite der Clustergrößenverteilung. Ausführliche Studien dazu finden sich in [94].

An der Vorderseite der Röhre befindet sich eine Düse mit einem Öffnungsdurchmesser von 1,8 mm. Mit einem Pirani-Druckmesser an der He-Zuleitung kann der Druck in der Röhre (unterer mbar-Bereich bei Quellenbetrieb) bestimmt werden und dient zur Überwachung des Quellenbetriebs.

Düsenöffnung, He:Ar-Verhältnis und die Länge der Aggregationszone beeinflussen maßgeblich die Clustererzeugung. Mittels Gasflussregler (Tylan, Modell 2900 Series) für Helium und für Argon kann man Gasverhältnis und Druck einstellen. Die Aggregationsröhre ist mit einem Flansch an das Vakuumsystem über eine Justageeinrichtung für die x-y-Ebene gekoppelt. Damit lässt sich zusätzlich der Clusterstrahl auf den Skimmer justieren. Für die Durchführung der Experimente sind die typischen Parameter

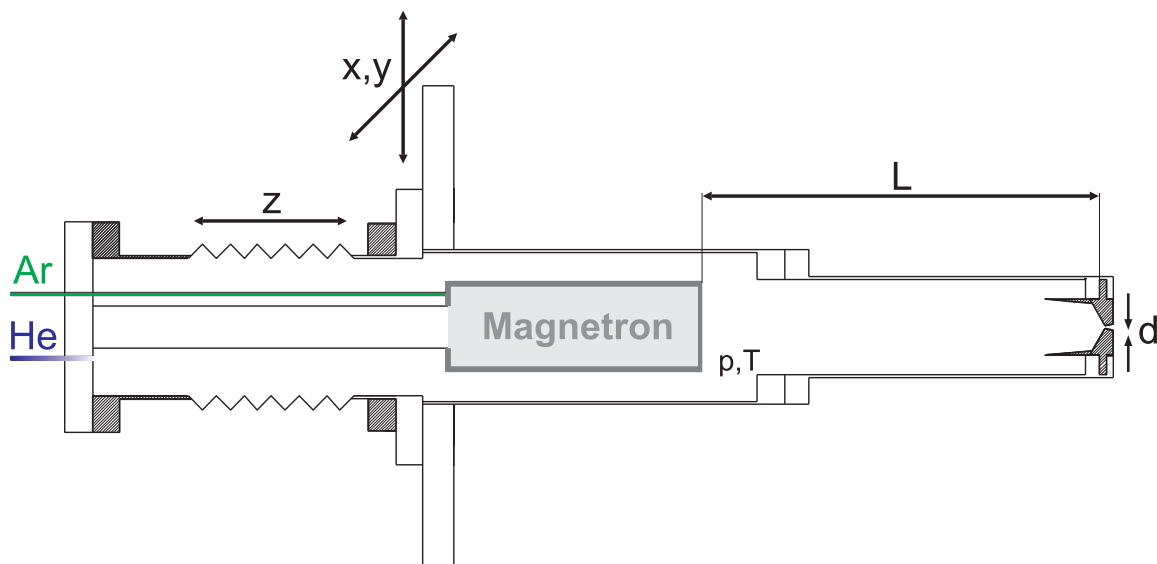


Abbildung 3.2.: Die Gasaggregationsröhre lässt sich mitsamt der enthaltenen Magnetronquelle zur Strahlausrichtung in der x-y-Ebene verschieben. Die Variation der Aggregationslänge L erfolgt durch Bewegung der Magnetronquelle entlang der z-Richtung. Am Flansch befindet sich die He-Zuführung direkt in die Röhre und am anderen Ende sitzt die Austrittsdüse (Durchmesser d). Aus [94].

der Quelle eine Leistung von 60 W (Spannung = -259V, Stromstärke: 231mA), ein He:Ar-Verhältnis von 0,6 (bei einem Fluss von Ar: 25 sccm und He: 15 sccm) einem Druck von 10^{-3} mbar und einer Driftlänge L von 9,6 cm. Dies ergibt einen maximalen Teilchenstrom am Faraday-Cup des Quadrupols von etwa 200 pA mit einer Clustergröße von $N = 2000$ im Maximum. Abb. 3.3 zeigt eine typische Clusterverteilung, die in der Regel einer Log-Normal-Verteilung entspricht.

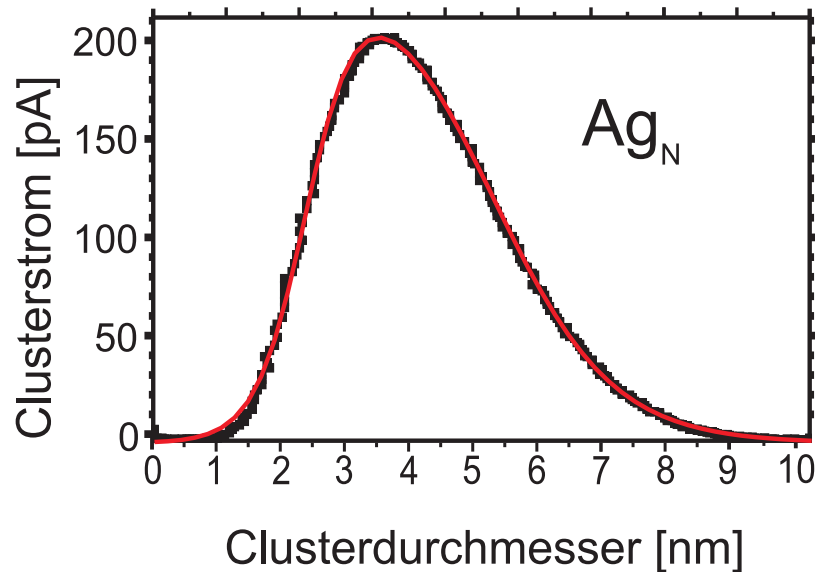


Abbildung 3.3.: Typische Clustergrößenverteilung der Magnetron-Sputterquelle für Silber mit einer Clustergröße im Maximum von $N \approx 2000$ Teilchen ($R = 2$ nm). Die rote Linie stellt eine Log-Normal-Anpassung der Daten dar.

3.2. Überschallexpansions-Clusterquelle

Bei der Quelle zur Bereitstellung von Argon-Cluster handelt es sich um eine Überschallexpansions-Clusterquelle. Hierbei lässt man Gas niedriger Temperatur (typischer Weise 100...200 K) unter hohem Druck von bspw. 20 bar durch eine Düse von einigen Mikrometern Durchmesser adiabatisch ins Vakuum expandieren, wodurch Cluster gebildet werden. Die in dieser Arbeit verwendete Quelle arbeitet mit einem kontinuierlichen Gasstrom. Dabei fällt in der Clusterquellenkammer ein hoher Gasballast an, der durch eine geeignete Turbomolekularpumpe abgeführt werden muss (siehe Kap. 3.6). Des Weiteren kommt ein Skimmer mit einem Durchmesser von 0,5 mm im Abstand von 3 cm zur Expansionsdüse zum Einsatz, um einen Druck von 10^{-8} mbar in der Wechselwirkungskammer zu gewährleisten. Für die Clustererzeugung muss die Expansionsdüse gekühlt werden. Die geschieht mit einer flüssig-Stickstoff-Leitung. Über

ein Thermo-Couple der Firma Scientific Instruments, Model 9700, wird mit Hilfe eines Thermoelements und einer Widerstandsheizung an der Düse die Düsens-temperatur geregelt. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Clustergröße hat die Düsenform. So gibt es z.B. einfache sonische oder sich konisch öffnende Düsen oder Laval-düsen. Bei der hier verwendeten Düse handelt es sich um eine einfache ohne Öffnungswinkel, die in der Literatur allgemein als "sonic" bezeichnet wird. Die mittlere Clustergröße N kann entsprechend den Studien von Hagena und Obert [39] über den Stagnationsdruck P_0 , der Art des verwendeten Gases k , der Düsens-temperatur T_0 und dem Düsens-durchmesser d_{nozz} nach dem sogenannten "Hagena-Parameter" Γ^* abgeschätzt werden:

$$\Gamma^* = k \frac{d_{nozz} [\mu\text{m}]^{0,85}}{T_0 [\text{K}]^{2,29}} P_0 [\text{mbar}] \quad \text{und} \quad N = a(\Gamma^*/1000)^u. \quad (3.1)$$

Die Konstanten a und u sind z.B. in Ref [66] und $k = 1650$ für Argon in [114] angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter (Tab. 3.1) führen damit zu einer mittleren Clustergröße von $N \approx 1000$.

k Argon	d [μm]	T_0 [K]	P_0 [mbar]	a	u	N
1650	15	135	20000	33	2,35	1052

Tabelle 3.1.: Parameter für die Abschätzung der durchschnittlichen Clustergröße von Argon in dieser Arbeit nach Hagena.

3.3. fs-Lasersystem

Die Anregung der Clustersysteme geschieht mit einem fs-Lasersystem Modell Solstice von Spectra-Physics mit einer Repetitionsrate der Pulse von bis zu 1 kHz (Abb. 3.4). Ein Oszillator erzeugt kurze Pulse von 80 fs Pulslänge und 6 nJ Pulsenergie, die durch ein Gitterpaar auf mehrere Picosekunden zeitlich aufgeweitet werden. Diese gestreckten Pulse werden in einen Verstärker REGEN geführt, der mit einem Pump-laser gespeist wird. In diesem Verstärker durchlaufen die Pulse mehrere Male den Ti:Sa-Kristall, bis sie ausreichend verstärkt wurden. Anschließend werden diese verstärkten gestreckten Pulse über ein weiteres Gitterpaar wieder komprimiert. Dieses Verfahren wird allgemein als *chirped pulse amplification* (CPA) bezeichnet.

Über den Abstand zwischen den Gittern des Kompressors lässt sich die Pulslänge im Bereich von 100 fs bis ca. 10 ps einstellen. So erhält man den gewünschten verstärkten kurzen Puls mit einer Wellenlänge von 793 nm und einer Pulsenergie von etwa 2,5 mJ. Die Energie des REGEN und die Pulsbreite lässt sich über ein PC-Programm steuern.

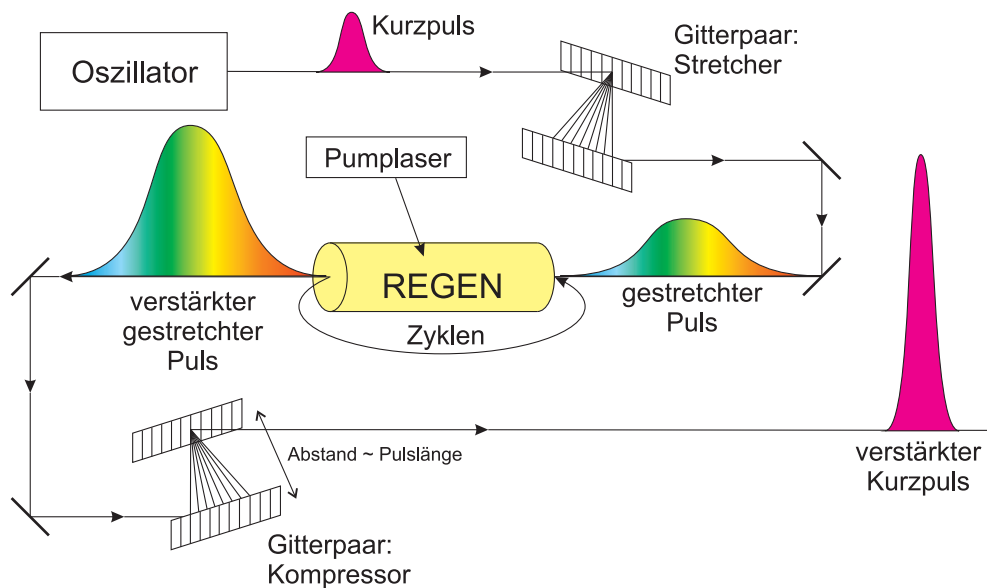


Abbildung 3.4.: Schema des fs-Lasersystem Solstice. Mit einem fs-Oszillator werden kurze Pulse erzeugt, mittels eines Gitterpaars aufgeweitet und anschließend in einem regenerativen Verstärker (REGEN) verstärkt. Über die Anzahl der Zyklen lässt sich die Verstärkung regulieren. Dabei führt das Betreiben in Sättigung zur Verringerung von Pulsschwankungen. Der resultierende gestreckte verstärkte Puls wird anschließend in einem zweiten Gitterpaar wieder komprimiert. Durch Variation der Distanz zwischen den Kompressorgittern lässt sich die Pulsbreite einstellen.

Das nachfolgende Mach-Zehnder-Interferometer stellt einen weiteren Teil zur Beeinflussung der Pulse dar, siehe Abb. 3.5. Mit ihm lassen sich aus den Einzelpulsen des KurzpulsLasers Doppelpulse mit variabler zeitlicher Verzögerung erzeugen.

Für Pump-Probe-Messungen erzeugt man Doppelpulse mit variierbarer Pulsverzögerung (optisches Delay im Bereich von bis zu $\Delta t = \pm 20\text{ps}$). Der erste Puls soll die Anregung und Expansion des Clusters einleiten, der zweite Puls resonant in das angeregte System einkoppeln, wenn das optischen Delay Δt entsprechend lang ist. Somit ist durch die Variation der Pulsverzögerung eine Untersuchung der Ionisationsdynamik der Cluster auf der ps-Zeitskala zugänglich.

Am Ausgang des Interferometers lässt sich zusätzlich ein Waveplate zur Drehung der Polarisationsachse des Lasers einbringen. Damit lassen sich Experimente bezüglich der Laserpolarisationsachse realisieren.

Anschließend werden die Pulse mit einer bikonvexen Linse auf einem Verschiebetisch in die Experimentierkammer eingekoppelt. Durch Verschieben der Linse lassen sich aufgrund des Laserintensitätsprofils unterschiedliche Intensitätsbereiche in der Ionisationszone erzielen. Die Linse besitzt eine Fokusslänge von $f = 300\text{mm}$. Bei einem Strahldurchmesser von ca. 8 mm vor der Fokussierung, einer Pulsbreite von 150 fs und den zuvor genannten Parametern, besitzt der Laserstrahl im Fokus somit eine Spitzen-

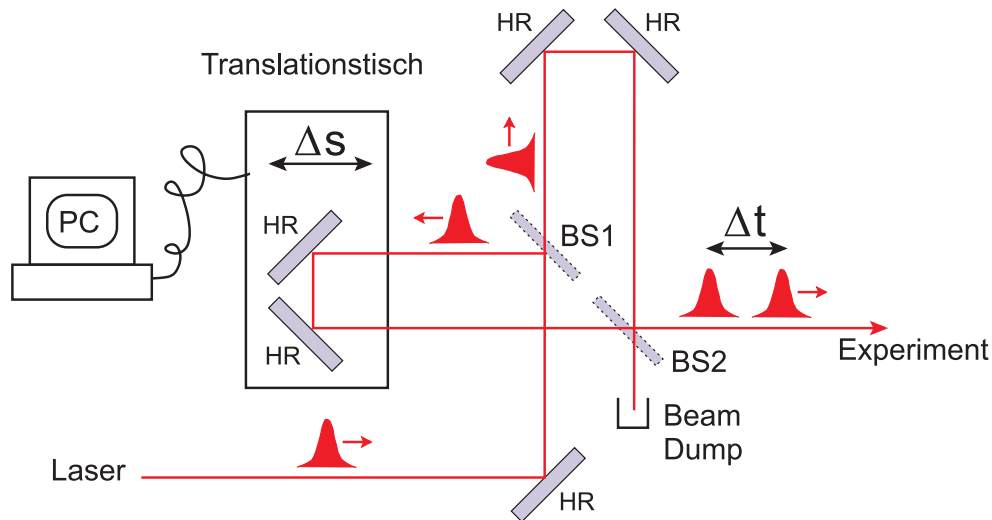


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des Mach-Zehnder-Interferometers. Das Interferometer hat einen beweglichen (Δs) und einen festen Arm, mit denen eine zeitliche Pulsverzögerung Δt über den Gangunterschied der Pulse realisiert wird. Der Strahlteiler BS1 spaltet den Strahl auf, ein Teilstrahl wird auf den beweglichen Arm der andere auf den festen über hochreflektive Spiegel (HR) geführt. Danach werden beide Teilstrahlen mit BS2 wieder zusammen gebracht und über Spiegel weiter zum Experiment geleitet. Dabei fallen ca. 50% Verlustleistung im Beam Dump an.

intensität von bis zu $I_{Fok} \approx 8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei einem Fokaldurchmesser von $\approx 40 \mu\text{m}$ und einer Rayleigh-Länge von $\approx 1,4 \text{ mm}$.

3.4. Reflektron-Flugzeitspektrometer (RETOF)

Zur Analyse der Ionen aus der Coulombexplosion kommt ein Reflektron-Massenspektrometer zum Einsatz (Abb. 3.6). Dieses weist auch Ionen mit höheren Rückstoßenergien m/q -aufgelöst nach. Unter der Annahme, dass bei der Coulombexplosion von Clustern infolge der hohen Aufladung nur monoatomare Ionen entstehen, erhält man mit dieser Messmethode Ladungsspektren der Ionen.

Die Ionen werden in einem einstufigen Beschleunigungsfeld in Richtung eines elektrostatischen Reflektors (Prinzip von B.A. Mamyryn *et al.* [68]) beschleunigt. Unterwegs passieren sie eine Micro-Channel-Plate (MCP) mit einem zentralen Loch in der Strahlachse. Der Rand des Loches wird durch eine Elektrode gebildet, die als elektrostatische Linse zur Ionenführung eingesetzt werden kann. Der Reflektor besteht aus einem zwei-stufigen Feld, in das die Ionen entsprechend ihrer kinetischen Energie bis zur Umlenkung und Beschleunigung in Richtung Detektor unterschiedlich tief eintreten. Hierbei

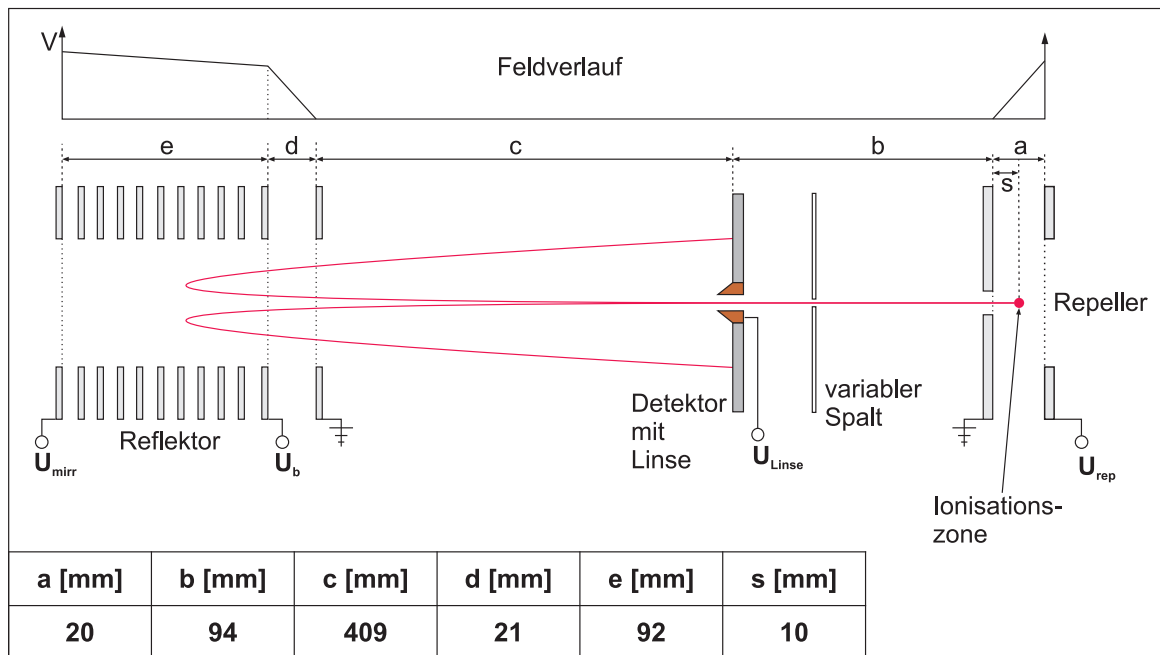


Abbildung 3.6.: Schema des Reflektron-Flugzeitspektrometers. Clusterstrahl und Laserstrahl treffen in der Ionisationszone im rechten Winkel aufeinander. Die Ionen werden senkrecht dazu aus der Wechselwirkungszone durch eine einstufige elektrische Beschleunigung extrahiert und über eine feldfreie Flugstrecke auf einen Reflektor gelenkt. Anschließend treffen sie auf einen MCP-Detektor (siehe Feldverlauf darüber). Im Detektor eingefasst ist eine elektrostatische Linse zur Führung des Ionenstrahls. In der Tabelle sind die zugehörigen Abstände angegeben.

legen die Ionen mit einer höheren Rückstoßenergie gegenüber denen kleinerer Rückstoßenergie aber gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnis einen weiteren Weg zurück. Mit dem optimalen Verhältnis der Spannungen des zweistufigen Feldes (U_b/U_{mirr}) kann der Energieunterschied dieser Ionen über die zurückgelegte Strecke ausgeglichen werden, so dass sie nach der gleichen Flugzeit am Detektor eintreffen. Im Spektrum kann sich somit ein Peak für Ionen gleichen Masse-zu-Ladungsverhältnis ausbilden.

Das Auflösungsvermögen des RETOF-Spektrometers wurde mit Hilfe der Signale von Xe^{1+} bestimmt, deren sieben Isotope in Abb. 3.7 vollständig aufgelöst zu erkennen sind. Allgemein lässt sich die Auflösung eines Massen-Flugzeitspektrometers bestimmen durch:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (3.2)$$

wobei Δt die FWHM¹ des Massepeaks ist.

¹ FWHM: full width at half maximum - Halbwertsbreite eines Peaks

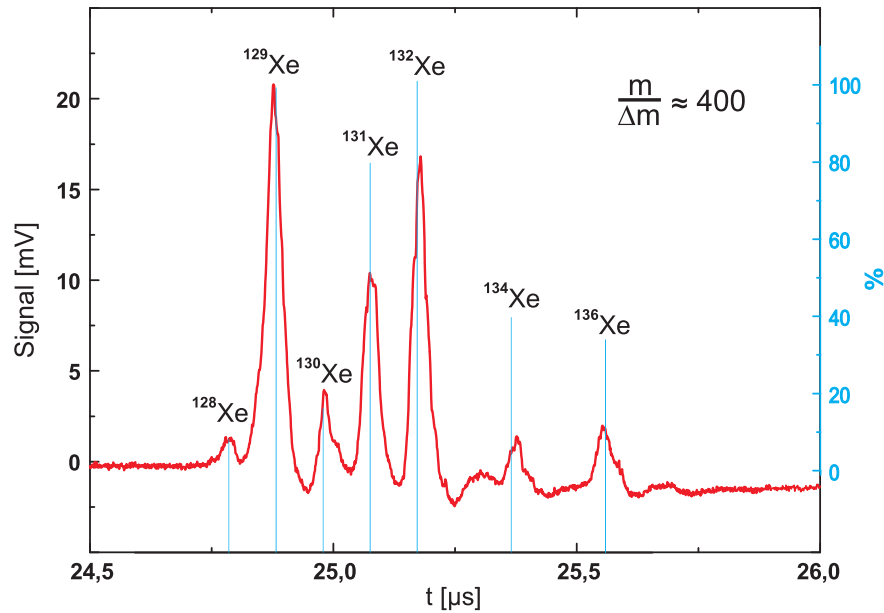


Abbildung 3.7.: Isotopensignal von Xe^+ im Flugzeitspektrum des RETOF zur Bestimmung des Auflösungsvermögens nach Laseranregung mit $4,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ Intensität bei 4 ps Pulslänge. Die sieben Isotope von Xenon sind deutlich zu erkennen. Daraus lässt sich eine Auflösung für das verwendete RETOF von $R \approx 400$ bestimmen. Die theoretische Isotopenverteilung ist in blau dargestellt [2].

Anhand der Isotopensignale aus Abb. 3.7, lässt sich eine Auflösung von $R \approx 400$ für das verwendete RETOF-Spektrometer angeben. Jedoch führen hohe Rückstoßenergien der Ionen zu einer Verbreiterung der Flugzeit. Um Ionen mit hoher Rückstoßenergie (bspw. bis zu 100 keV) auflösen zu können, ist es notwendig, die Spannung am Reflektor entsprechend hoch zu setzen, so dass nur Ionen mit Energien knapp oberhalb der Beschleunigungsenergie auf den Detektor umgelenkt werden. Das hat aber den Nachteil, dass die Ionenintensitäten eines gemessenen Ladungsspektrums möglicherweise unterschätzt werden.

3.5. MD-TOF-Spektrometer

Zur Bestimmung der Rückstoßenergie der Ionen in Abhängigkeit ihres Ladungszustands kann man wie bei massenaufgelösten Messungen die Flugzeitmethode benutzen. Nach Messen der Flugzeit der in Richtung Detektor beschleunigten Ionen lässt sich anschließend deren kinetische Energie berechnen [45]. Das Triggern auf den Puls des Lasers mithilfe einer Photodiode ermöglicht die Initialisierung der Messung zum Zeitpunkt t_{start} . Das Ionen-Signal am Detektor zur Zeit t_{stop} beendet die Flugzeitmessung eines Ereignisses. Ein sich zur Flugrichtung senkrecht befindliches Magnetfeld sorgt zusätz-

lich für eine räumliche Separation der Ionen verschiedenen Ladungszustands und Energie, siehe Kap. 2.3.

Das Novum in dieser Arbeit ist die Verbesserung dieser Methode im Vergleich zu der in Kap. 2.3 vorgestellten durch den Einsatz eines orts- und zeitempfindlichen Detektors. Dieser ist realisiert durch einen sogenannten Delay-Line-Detektor. Er ermöglicht eine synchrone Messung von Flugzeit und magnetischer Ablenkung für jedes einzelne Ereignis. Dadurch sind prinzipiell auch Einzelschussanalysen möglich. Abb. 3.8 verdeutlicht das Schema des MD-TOF-Spektrometers.

Das MD-TOF-Spektrometer besteht aus einem Flugrohr mit einer zweistufigen Beschleunigungseinheit vom Wiley-McLaren-Flugzeittyp mit einem gesamten elektrostatischen Potenzial im fokalen Volumen von $U = 2700\text{ V}$ und anschließender feldfreier Driftstrecke von ca. 350 mm Länge, innerhalb derer sich zwei Schlitzenblenden S_1 und S_2 zur Verbesserung der räumlichen Auflösung befinden. Die Ausrichtung der Blenden ist parallel zum Clusterstrahl. Zusätzlich können die Blenden lateral zur Längsachse des Spektrometers und die Spaltbreite mittels Piezo-Verschiebeeinrichtungen (Fa. SmarAct GmbH, Modelle SLC-1720-UHVT mit 12 mm Verfahrweg und SLC-1780-UHVT mit 51 mm Verfahrweg) variiert werden.

An die Driftstrecke anschließend befindet sich ein homogenes Magnetfeld rechtwinklig

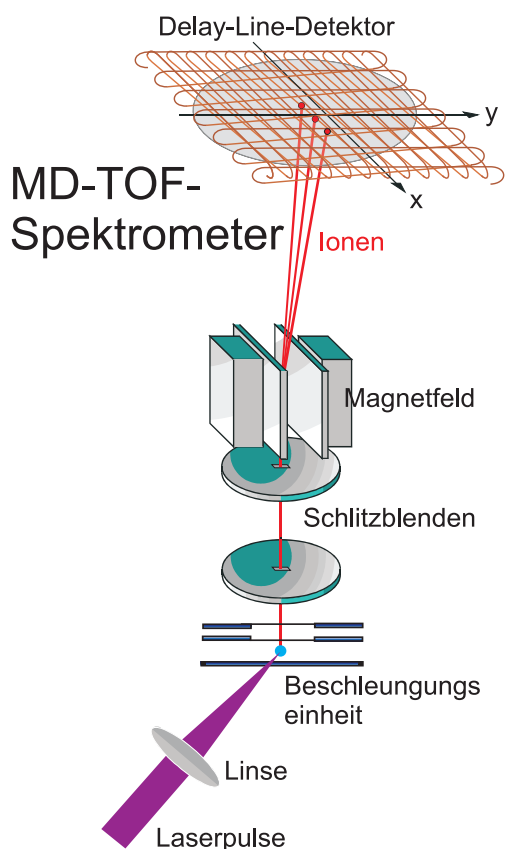


Abbildung 3.8.: Schema des MD-TOF-Spektrometers mit Beschleunigungseinheit, Blenden zur Strahljustage und Ortsauflösung, Magnetfeld zur Ladungsseparation und Delay-Line-Detektor. Clusterstrahl, Laserstrahl und Spektrometerachse stehen orthogonal zueinander.

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

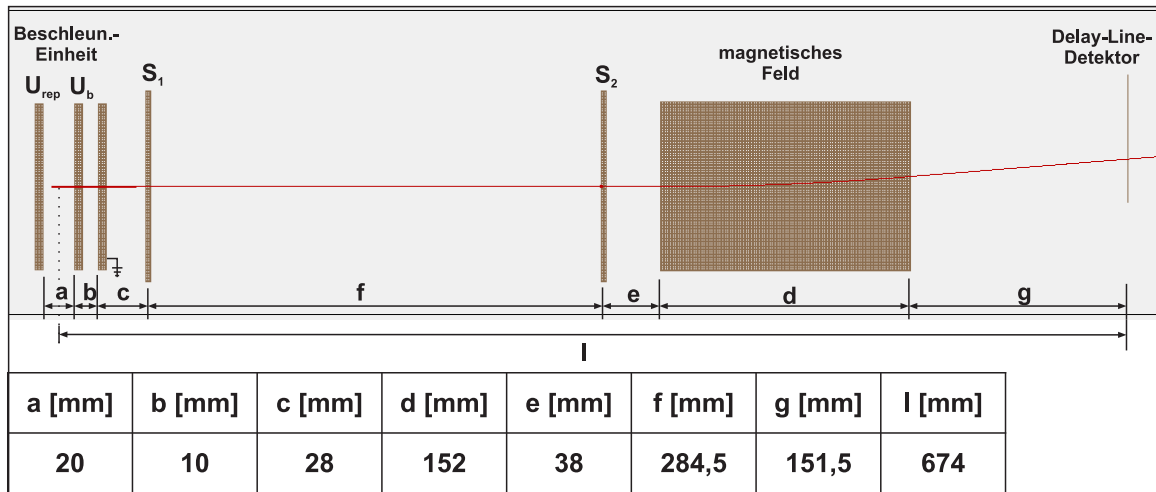


Abbildung 3.9.: Das MD-TOF-Spektrometer besteht im wesentlichen aus einer zweistufigen Beschleunigungseinheit mit der Repellerspannung U_{rep} und dem Stufenpotenzial U_b , einer feldfreien Flugstrecke mit zwei variablen Schlitzblenden S_1 und S_2 , dem Magnetfeld und dem Delay-Line-Detektor. In der Tabelle sind die Abstände zwischen den Bauteilen angegeben.

zur Ausbreitungsrichtung der Ionen. Es wird über zwei parallel zueinander angeordnete elektromagnetische Spulen erzeugt und kann mittels des Spulenstroms (typischerweise $I = 1...2\text{ A}$) variiert werden. Dabei unterliegt die magnetische Flussdichte des Feldes zum angelegten Strom folgender Beziehung:

$$B[\text{Gauss}] = 7,3248 + 203,79 I[\text{A}] \quad (3.3)$$

Bei einer durch die Bauart des Detektors festgelegten maximal möglichen Ablenkung von $X_{max} = 70\text{ mm}$ ist ein maximaler Ablenkwinkel $\alpha_{max} = 17^\circ$ möglich. Nach dem Magnetfeld befindet sich eine weitere kurze, feldfreie Driftstrecke bis hin zum Detektor. Abb 3.9 zeigt die Anordnung und Abstände der einzelnen Komponenten.

Die orts- und zeitempfindliche Detektion wird ermöglicht durch den Einsatz eines Delay-Line-Detektors DLD80 der Firma RoentDek mit einem effektiven Durchmesser von 80 mm und einer Ortsauflösung von etwa 0,3 mm. Er setzt sich zusammen aus einer geerdeten Abschirmung aus einem Stahlnetz hoher Transmission (90 %) mit zwei folgenden Micro-Channel-Plates in Chevron-Anordnung und dahinter liegenden Delay-Line-Anoden. Die Beschaltung ist grob in Abb. 3.10 dargestellt. Die Signale werden mit einer zum Detektor gelieferten Auskopplung FT-12-TP Plug ausgekoppelt und mit einem 8-Kanal Vorverstärker HFAM-26dB-0,3 der Firma Becker & Hickl GmbH verstärkt. Die sechs Signale bestehend aus Start-Trigger der Photodiode, Stopp-Trigger des MCP-Signals und jeweils zwei Signale von den beiden Delay-Line-Anoden (für x,y-Richtung, vgl. Abb. 3.8) werden mit einem Acqiris Time-to-Digital-Konvertersystem Modell DC271 (1-4Gs/s, 1GHz) aufgezeichnet.

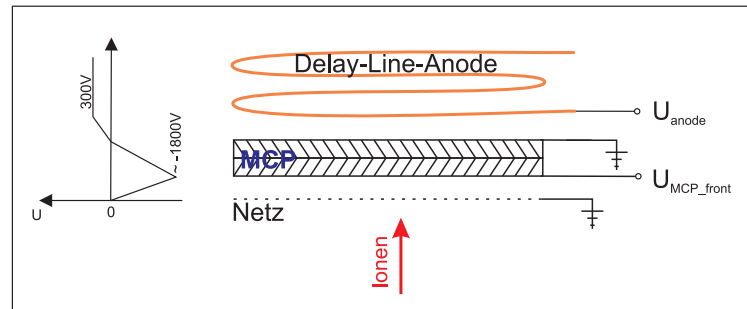


Abbildung 3.10.: Schema des Delay-Line-Detektors. Ionen passieren ein Netz hoher Transmission auf Massenpotenzial und werden auf die Vorderseite des MCP beschleunigt. Dort werden dadurch Sekundärelektronen erzeugt und vervielfacht. Im weiteren Verlauf treffen diese auf die Delay-Line-Anoden und erzeugen dort Signale, die an den Delay-Line-Enden abgenommen werden, um daraus die Ortsinformation zu gewinnen. Das am MCP ausgekoppelte Signal dient als Stopp-Trigger für die Flugzeitmessung.

Der orts- und zeitempfindliche Detektor besteht neben dem MCP, zur Verstärkung der Signale und Flugzeitmessung, aus zwei rechtwinklig zueinander gewickelte Anodendrahte. Ein auf einem Anodendraht eingehendes Signal erzeugt dort zwei Pulse die zu den Enden des Drahtes propagieren, und dort zur Messung abgenommen werden, siehe Abb. 3.11. Aus dem Laufzeitunterschied dieser zwei Signale (X_1 und X_2 bzw. Y_1 und Y_2) lässt sich der Auftreffort auf der Delay-Line-Anode wie folgt rekonstruieren:

$$X = X_1 - X_2 \quad \text{und} \quad Y = Y_1 - Y_2. \quad (3.4)$$

Um bei mehreren Ereignissen pro Laserschuss die Zeiten korrekt zuordnen zu können, muss die Summe der Laufzeiten:

$$X_{\text{sum}} = \text{abs}(X_1 + X_2 - 2 * \text{MCP}) \quad \text{und} \quad Y_{\text{sum}} = \text{abs}(Y_1 + Y_2 - 2 * \text{MCP}) \quad (3.5)$$

innerhalb des Zeitfensters der Gesamtlaufzeit auf der Delay-Line liegen. Für den verwendeten Detektor entspricht dies $t_{\text{run}} \approx 83 \text{ ns}$ [5].

Man erhält im optimalen Fall sechs verwertbare Signale pro Ereignis, siehe Abb. 3.12. Der auf der Photodiode registrierte Laserpuls initialisiert die Messung mit einem vorher festgelegten Zeitfenster. So können pro Initialisierung einer Messung mehrere Ereignisse registriert werden. Mittels einer Constant-Fraction-Diskriminierung während der Messung wird eine Vorauswahl der Signale getroffen. Dabei kann es geschehen, dass nicht in jedem Kanal ein Signal registriert wird. Doch lässt sich mithilfe der anderen Signale ein Ereignis rekonstruieren. Über die Kenntnis der Gesamtlaufzeit eines Signals auf einer Delay-Line-Anode t_{run} und den Zeitpunkt des MCP-Signals kann man z.B. bei Fehlen eines Anodensignals (X_1 , X_2 , Y_1 oder Y_2) dieses aus den Anderen nachträglich bestimmen. Die folgende Gleichung zeigt dies am Beispiel eines fehlenden X_2 -Signals:

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

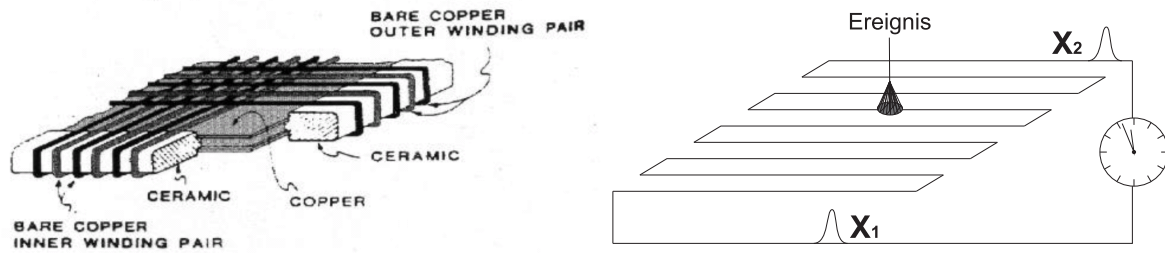


Abbildung 3.11.: Prinzip der Delay-Line-Anoden. links) Wickelungen der Anodendrähte für x- und y-Dimension auf Keramik, im Inneren befindet sich eine Anodenplatte zur Verbesserung der Signalregistrierung. recht) Schema der Signalpropagation auf dem Anodendraht und Messung des Laufunterschieds. Nach [5].

$$X_2 = t_{\text{run}} - (X_1 - \text{MCP}). \quad (3.6)$$

Durch Umstellen von Gl. 3.6 lässt sich auch ein fehlendes Stoppsignal am MCP rekonstruieren.

Aus der Literatur zum DLD80 Detektors der Firma RoentDek [5] lässt sich ein Faktor von 0,95 ns/mm für den Einzelgangunterschied der Propagationszeit eines Signals auf der Delay-Line-Anode entnehmen. Für die Skalierung muss dieser Wert verdoppelt werden, da die Laufzeiten beider Signale an den Delay-Line-Enden in Relation betrachtet wird. Daraus ergibt sich ein theoretischer Skalierungsfaktor von $1/(0,95 \text{ ns/mm} \cdot 2) = 0,526 \text{ mm/ns}$.

Mittels einer Maske aus Hexagonen vor dem Detektor kann die Korrektheit der Skalierung untersucht werden. Abb. 3.13 zeigt ein Detektorbild mit den Hexagonen aus einer Messung mit Argonionen (A) daneben befindet sich ein exemplarisches Höhenprofil (B) entlang der roten Linie in (A), und in (C) sind die Maße für die Hexagone der Maske wie vom Hersteller angegeben. Der Wert für a ist in guter Übereinstimmung, jedoch ist der Wert für die Stegbreite b aus dem Detektorbild deutlich erhöht. Ursache hierfür sind Parallaxefehler bei der Abbildung der Maske auf den Detektor durch die einfallenden Ionen, insbesondere da die Maske nicht direkt auf dem MCP aufliegt. Die Ermittlung der Stegbreite auf diese Weise ist per se sehr schwierig. Dagegen ist keine Verzerrung der Hexagone zu erkennen. Dies weist darauf hin, dass die beiden Ortsdimensionen X und Y in Relation zueinander korrekt dargestellt werden.

Das Spektrometer ist zusätzlich von einer Helmholtz-Käfig-Anordnung umgeben, um Einflüsse des Erdmagnetfeldes auf die Flugbahn der Ionen zu kompensieren. Dieser Einfluss ist insofern kritisch, dass es bei Annahme der horizontalen Komponente des Feldes in paralleler Überlagerung zum verwendeten Magnetfeld zu einer zusätzlichen Abweichung der Ablenkung um einige Millimeter führt, wie eine Simulation mit SimIon8 zeigte.

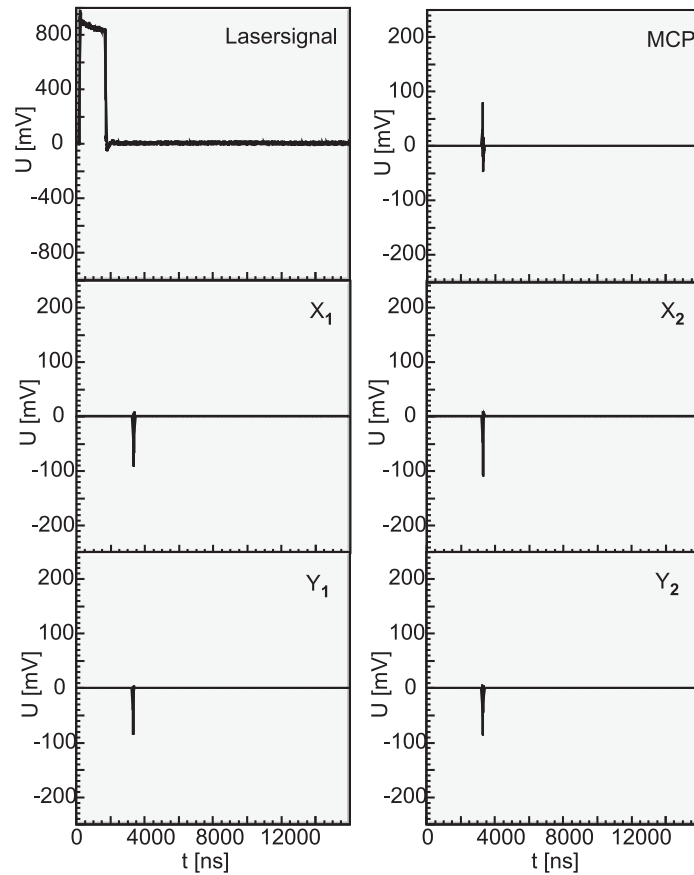


Abbildung 3.12.: Delay-Line-Detektorsignale. Nach Initialisierung der Messung durch das Lasersignal von der Photodiode erhält man optimalerweise gleichviel Signale in den jeweiligen Kanälen MCP, X_1 , X_2 , Y_1 und Y_2 .

Mit diesem Aufbau detektiert das Spektrometer über einen Raumwinkelbereich² von $\Omega_{Det} = 6,3 \times 10^{-3}$ sr, mit einer Zeitauflösung von $\Delta t_{Det} = 10$ ns und einer Samplingdauer von rund $16 \mu\text{s}$. Die Auflösung $R = E/\partial E = t/2\partial t$ skaliert mit der Rückstoßenergie RE entsprechend:

$$E_{ges} = RE + qU = \frac{ml^2}{2qt^2} \quad (3.7)$$

und liegt für das Signal einfach geladener Xenonionen, nach Laseranregung mit 4 ps langen Pulsen und einer Intensität von $4,5 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, bei $R \approx 200$. Es lassen sich bis zu fünf Isotopenlinien auflösen und zuordnen, siehe Abb. 3.14. Dieses Signal dient zusätzlich der Kalibrierung des Spektrometers.

² Raumwinkel über Pyramide: $\Omega_{Det} = 4 \arctan\left[\frac{\partial x \partial y}{2l \sqrt{4l^2 + \partial x^2 + \partial y^2}}\right]$ mit $l = 674$ mm, $\partial x = 2,5$ mm, $\partial y = 20$ mm (Dimensionen des abgebildeten Signals)

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

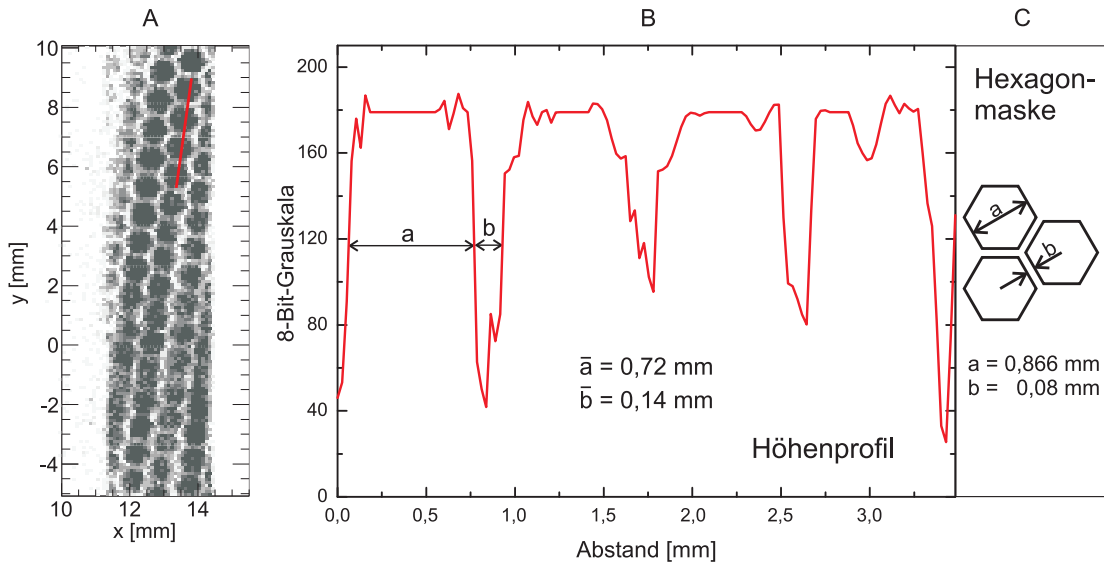


Abbildung 3.13.: A) Detektorbild für eine Kalibrierungsmaske hexagonaler Anordnung von Löchern der Herstellermaße in C). B) exemplarisches Höhenprofil in inverser 8-Bit-Grauskala entlang der roten Linie in A). Der ermittelte Wert a für die Hexagone in B) entspricht in etwa dem vom Maskenhersteller. Die ermittelte Stegbreite b ist gegenüber dem Herstellerwert deutlich erhöht. Ursache sind Parallaxefehler bei der Abbildung der Maske auf den Detektor.

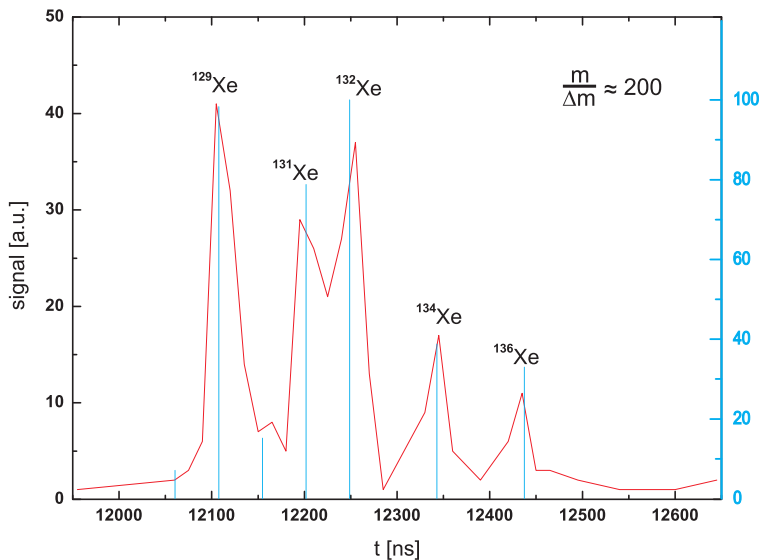


Abbildung 3.14.:

Flugzeitsignal von Xe^+ aus dem MD-TOF-Spektrometer. Zu sehen sind bis zu fünf aufgelöste Isotopenlinien. Diese entsprechen einer Auflösung für das Spektrometer von $R \approx 200$. Die theoretische Isotopenverteilung ist in blau dargestellt [2].

Analyse von Energie und Ladungszustand

Zur Analyse ist es notwendig die einzelnen Ladungszustände im MD-TOF-Spektrums zu kennzeichnen. Durch die Kalibrierung des TOF-Signals lassen sich die erlangten La-

dungszustände identifizieren. Damit der Analysealgorithmus die Signale im MD-TOF-Spektrum den Ladungszuständen korrekt zuordnen kann, wird mit Hilfe einer Maske der jeweilige Bereich eingegrenzt. Realisiert wird diese durch zwei Parabelfunktionen, eine für die obere und eine für die untere Begrenzung. Des Weiteren lässt sich eine obere und eine untere Grenze jeweils für die X- und Y-Dimension im Ortsbild des Detektors sowie ein Zeitfenster für das Flugzeitsignal ansetzen. Diese Parameter müssen zuvor ermittelt und in einer Initialisierungsdatei je Ladungszustand abgelegt werden. Darauf greift der Analysealgorithmus zu und bestimmt die Rückstoßenergie aus dem TOF-Signal nach Gl. 2.35 mit dem jeweiligen Ladungszustand. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 3.15 so eine Maske (rot) für das MD-TOF-Spektrum von Argon exemplarisch für den Ladungszustand $Z = 5$ eingezeichnet.

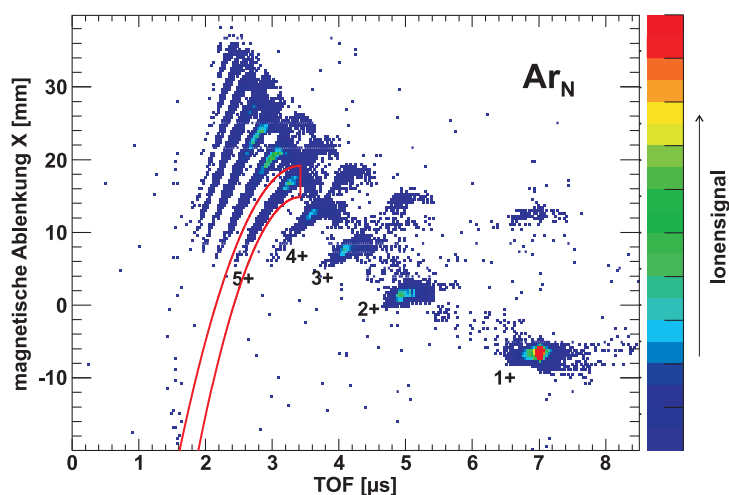


Abbildung 3.15.: MD-TOF-Spektrum von Argonionen mit grafischer Darstellung der Zuordnungsmaske (rote Linien) für den Auswertalgorithmus exemplarisch für den fünften Ladungszustand.

3.6. Anordnung der experimentellen Komponenten im Vakuumsystem

In Abb. 3.16 ist die Anordnung der in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Komponenten wie Clusterquelle, MD-TOF-Spektrometer und RETOF schematisch dargestellt. Zu sehen sind die Aggregationsröhre und die darin enthaltene Magnetron-Sputter-Kathode zur Erzeugung von Metall-Clustern. Alternativ kann die Metallclusterquelle durch eine Überschall-Expansionsquelle ausgetauscht werden, um Edelgas-Cluster zu erzeugen. Durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Balzers, Modell TPU 2200, Saugleistung 2200 l/s), die den Hauptanteil des Gasballasts absaugt (Vorpumpen: Kombination aus Wälzkolben- und Drehschieber-Vakuumpumpe), wird in diesem Teil der Anlage im Clusterquellenbetrieb ein Druck von ca. 10^{-4} mbar erreicht. Ein Skimmer im Abstand von 1,5 cm zum Ausgang der Aggregationsröhre trennt die

3. Experimenteller Aufbau und Durchführung

differenziellen Druckstufen voneinander und führt den Molekularstrahl in den anschließenden Bereich 2. Für die Überschall-Expansionsquelle kommt ein Skimmer mit 0,5 mm Loch im Abstand von 3 cm zur Düse zum Einsatz.

Ein Zugschieberventil trennt die Bereiche 1 und 2 und ermöglicht eine Teilbelüftung des Systems. Bereich 2 enthält einen elektrostatischen Quadrupol mit Faraday-Cup-Detektor zur Bestimmung der Größenverteilung der geladenen Nano-Teilchen [72]. Zum Erreichen des hier nötigen Vakuums dient eine weitere Turbomolekularpumpe (Firma Oerlikon Leybold Vacuum, Modell Turbovac 1000 C, Saugleistung: 1000 l/s). Daran anschließend befindet sich eine weitere Pumpstufe, über einen Skimmer in Form einer einfachen Lochblende mit Durchmesser 2 mm. Die Wechselwirkungskammer 3 enthält einen Faraday-Cup zur Diagnostik des Molekularstrahls und die beiden Spektrometer. Die Beschleunigungseinheit ist so ausgelegt, dass durch eine entsprechende Beschaltung die im Experiment erzeugten Ionen entweder in Richtung des MD-TOF-Spektrometers (Kap. 3.5) oder des Reflektron-Massenspektrometers (Kap. 3.4) gelenkt werden. Zur Evakuierung dienen zwei Turbomolekularpumpen (Pfeiffer Balzers, Modell TPU 450H, Saugleistung 450 l/s und Modell TPU 240, Saugleistung 230 l/s). Der resultierende Druck im Betrieb beträgt etwa 10^{-8} mbar.

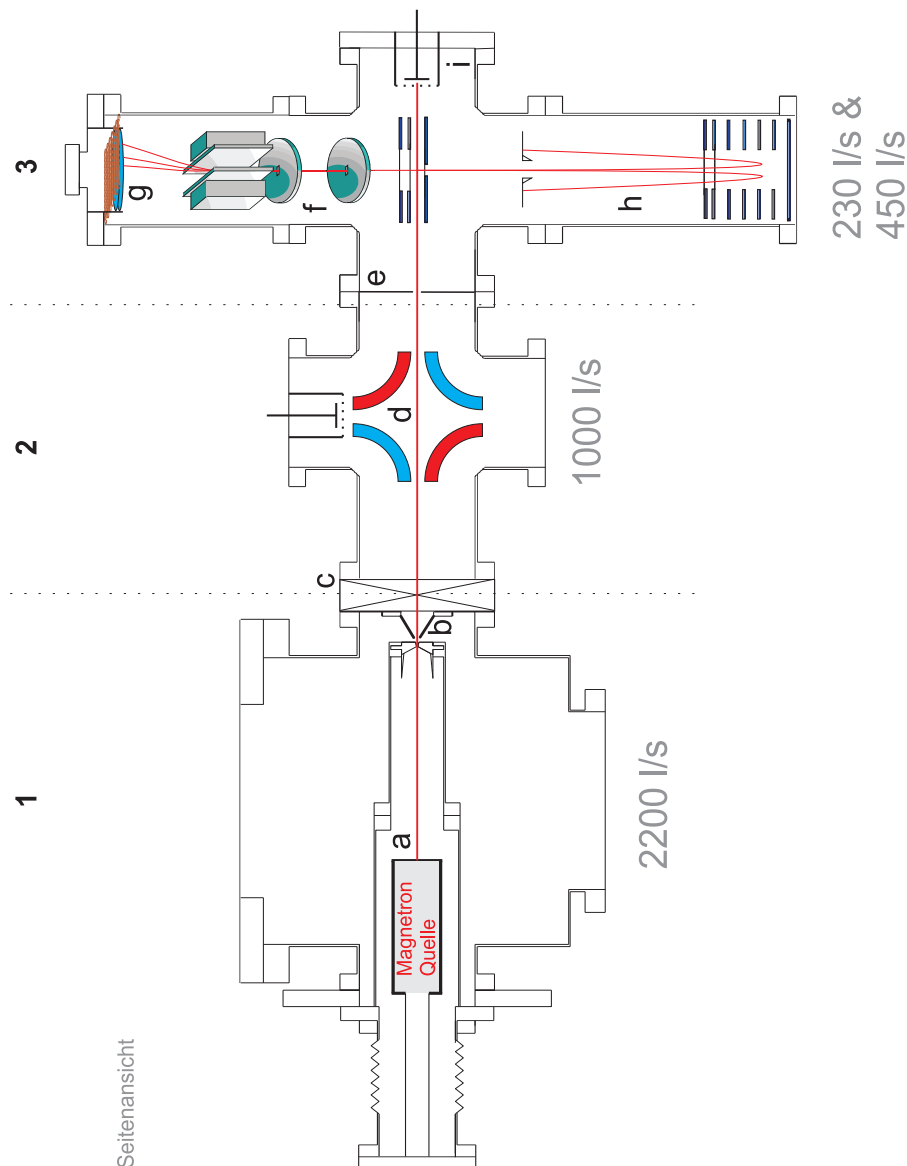


Abbildung 3.16.: Schematischer Aufbau des Experiments zur Untersuchung der Rückstoßenergien von Ionen aus der Coulombexplosion von laserangeregten Clustern. Bereich 1: Quellenkammer mit a) Aggregationsröhre mit Magnetron-Sputter-Kathode und Düse, z-Durchführung zur Variation der Aggregationslänge L und b) Skimmer. Bereich 2: Massenseparations- und Detektionskammer (1. Pumpstufe) mit c) Zugschieberventil zum getrennten Belüften von Quellkammer und Experimentierkammer, d) elektrostatischer Quadrupol für die Bestimmung der Clustergößenverteilung. Bereich 3: Experimentierkammer mit e) Lochblende (2. Pumpstufe), f) MD-TOF-Spektrometer mit Schlitzen, Magnetfeld und g) Delay-Line-Detektor; h) Reflektron-Massenspektrometer und i) Faraday-Cup-Detektor zur Strahldiagnostik.

4. Ergebnisse

4.1. MD-TOF-Transmissionscharakteristik

Um die Leistungsfähigkeit des MD-TOF-Spektrometers abzuschätzen, wurde in Simulationen untersucht, wie sich hochenergetische Ionen bei unterschiedlichen Abzugsspannungen der WML-Beschleunigungseinheit auf den Detektor abbilden lassen. Dabei wurde angenommen, dass Ionen in der Coulombexplosion isotrop emittiert werden. Abb. 4.1 zeigt eine Simulation, die mithilfe von SimIon8 [4] berechnet wurde. Die möglichen Ionentrajektorien im Spektrometer sind für einen Fall exemplarisch dargestellt. Es zeigt sich bereits, dass nur ein geringer Anteil der Teilchen die Blenden passieren. Infolge der Coulombkraft muss man annehmen, dass Ionen verschiedener Energie und Ladung unterschiedlich stark durch das Abzugsfeld beeinflusst werden.

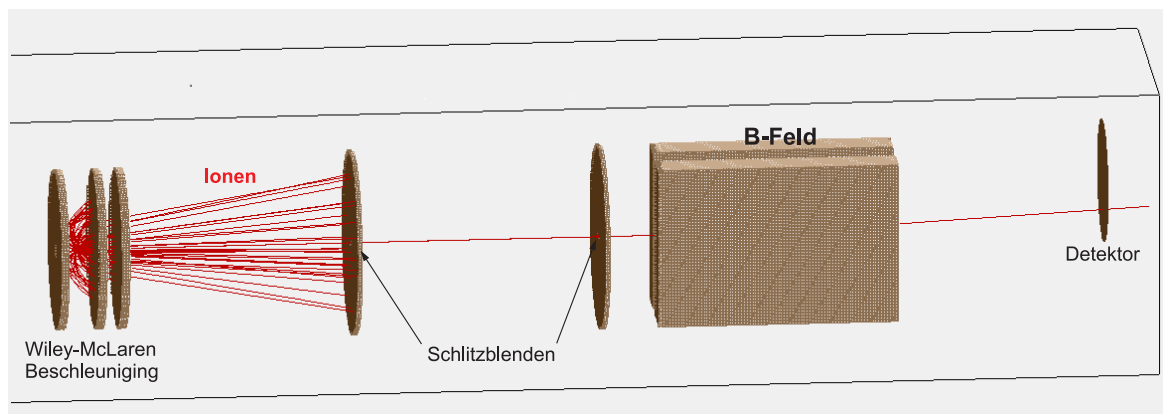


Abbildung 4.1.: Mit SimIon8 berechnete Ionentrajektorien im Spektrometer exemplarisch für Ag^{5+} mit $\text{RE} = 1 \text{ keV}$ bei $U_{rep} = 3 \text{ kV}$ simuliert. Für diesen Fall beträgt die Transmission 1%.

Die Simulationen sollen insbesondere klären, welcher Anteil der Ionen ($I_{tot} = 30000$) mit gegebener Anfangsenergie und Ladung die zwei Schlitzblenden des Spektrometers passieren und den Detektor erreichen. Abb. 4.2 zeigt die Transmission, das Verhältnis von Ionen, die den Detektor erreichen zur gesamten gestarteten Ionenanzahl $T_{MDTOF} = I_{det}/I_{tot}$, in Abhängigkeit von Rückstoßenergie ($\text{RE} = 10 \text{ eV} \dots 1000 \text{ eV}$) und Repellerspannung ($U_{rep} = 1000 \text{ V} \dots 6000 \text{ V}$) der Beschleunigung für Ag^+ , Ag^{5+} und Ag^{10+} . Das Spannungsverhältnis der zweistufigen Beschleunigung bleibt dabei konstant, um die Ortsfokussierung zu gewährleisten.

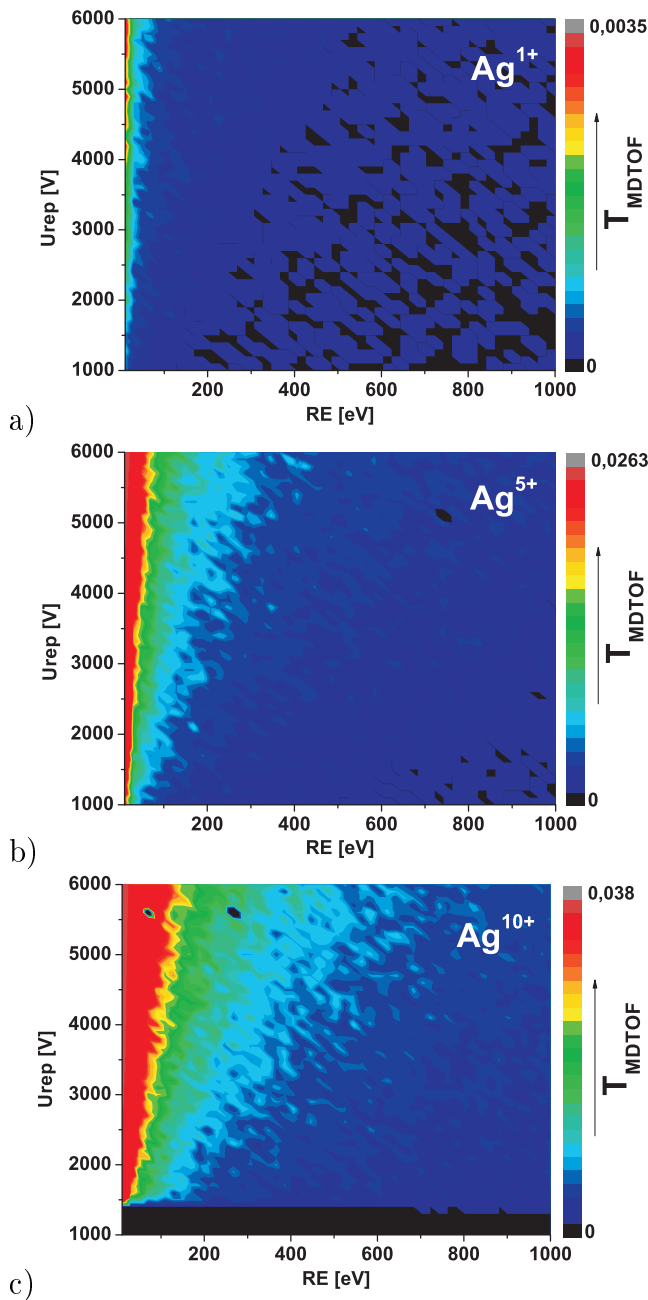


Abbildung 4.2.:

Transmission T_{MDTOF} des Spektrometers in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und Rückstoßenergie RE der Ionen für a) einfach, b) fünffach und c) zehnfach geladene Silberionen. Für höher geladene Ionen ist eine deutliche Zunahme von T_{MDTOF} im Bereich niedriger RE erkennbar. T_{MDTOF} steigt bei Zunahme der Repellerspannung U_{rep} nahezu linear mit RE .

Es fällt auf, dass die Transmission von Ionen mit zunehmender Repellerspannung nahezu linear mit der Rückstoßenergie zunimmt. Mit höherem U_{rep} steigt auch T_{MDTOF} energetischerer Ionen. Besonders deutlich wird dies hier bei der Simulation für Ag^{10+} -Ionen. Des Weiteren erhöht sich T_{MDTOF} mit höherem Ladungszustand.

Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, ist in Abb. 4.3 T_{MDTOF} für verschiedene Rückstoßenergien bei einer bestimmten Repellerspannung von $U_{rep} = 3000$ V, wie sie auch in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurde, dargestellt.

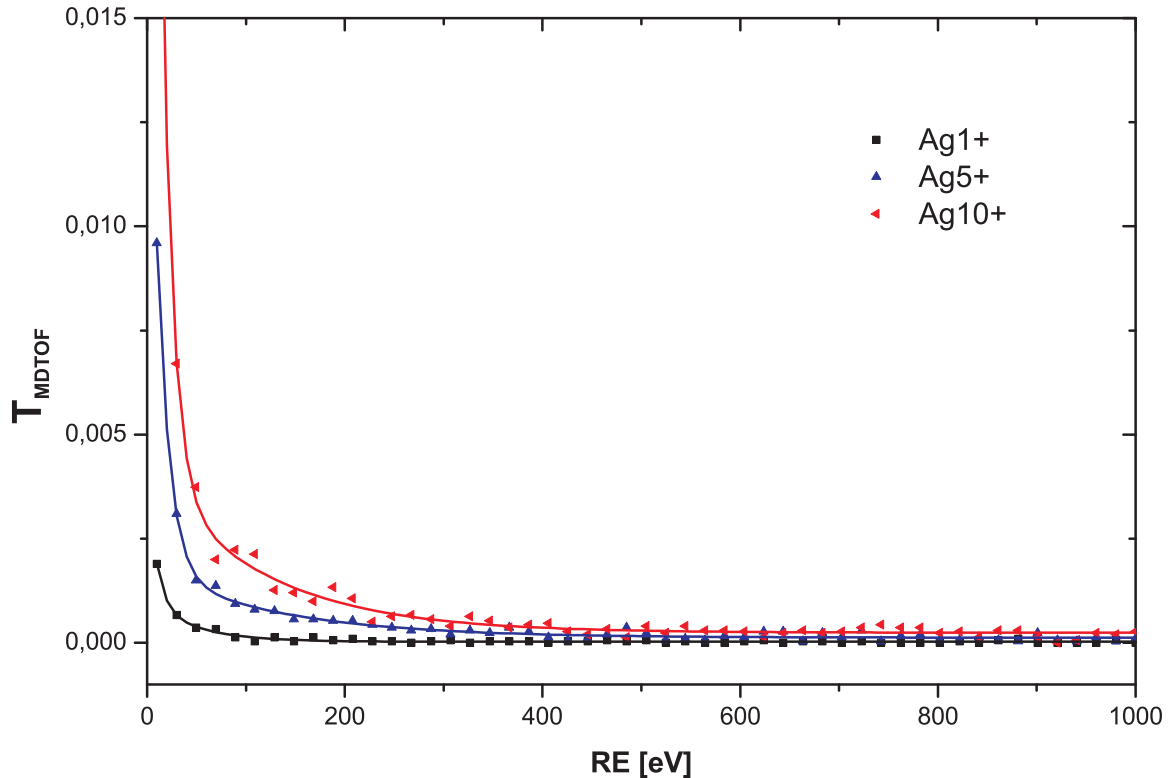


Abbildung 4.3.: Transmission von Ionen verschiedener RE bei einer Repellerspannung von 3000 V für Ag^{1+} (schwarz), Ag^{5+} (blau) und Ag^{10+} Ionen (rot). Die durchgezogenen Linien sind doppelt exponentielle Anpassungen. Niederenergetische Ionen werden im Spektrometer mit höherer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, wodurch eine Korrektur der experimentellen Daten sinnvoll erscheint. Dies geschieht mit der Anpassungsfunktion.

Die Werte wurden mittels einer doppelt exponentiellen Funktion vom Typ: $f(x) = A_0 + A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2)$ angepasst, die das Transmissionsverhalten gut wiedergibt. Mit zunehmender Ionenenergie nimmt die Transmission stark ab und konvergiert offensichtlich gegen null. Dies führt dazu, dass niederenergetische Ionen im Spektrum überrepräsentiert werden. In der späteren Analyse wurden deshalb die Intensitäten der experimentell gewonnenen ladungsspezifischen Energieverteilungen mittels des ladungsspezifischen Transmissionsverhaltens gewichtet. Dazu dient die zuvor erwähnte Anpassungsfunktion. Durch die Korrektur ist eine Vergleichbarkeit der gefundenen Intensitäten gewährleistet. Dies ist insbesondere für eine Interpretation der Ladungsverteilung wichtig.

Das Transmissionsverhalten zeigt noch einen weiteren Punkt. Um für eine Analyse ausreichend hochenergetische Ionen zu erhalten, ist eine hohe Targetdichte sinnvoll. Bei hohen RE verhält sich die Transmission qualitativ ähnlich wie beim TPS. Der Vorteil des MD-TOF-Spektrometers liegt in der Verwendung von Schlitzblenden. Aufgrund

des größeren Aspektverhältnisses gegenüber den Lochblenden beim TPS gelangt man rein geometrisch zu einer Erhöhung der Transmission um einen Faktor von etwa 100 bei vergleichbarer Auflösung. Das ermöglicht kürzere Integrationszeiten. Hinzu kommt, dass das TPS Ionen unterhalb einer bestimmten kinetischen Energie nicht mehr effizient nachweisen kann [102], vgl. auch Abb. 2.11. Dagegen sorgt beim MD-TOF die Vorbeschleunigung der Ionen im Abzugsfeld für eine Verbesserung der Nachweiseffizienz.

4.2. MD-TOF-Impulsanalyse: Einfluss des Magnetfeldes

Im nun folgenden Abschnitt soll der Einfluss des Magnetfeldes auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers untersucht werden. Hierzu wurden Spektren von Silberionen aus der Starkfeldanregung von Clustern mit intensiven Laserpulsen bei unterschiedlichen Einstellungen der Flussdichte B im Bereich des Magnetfeldes aufgenommen. In Abb. 4.4 sind die Spektren zusammengefasst.

Man erkennt, dass sich die Flugzeit für die jeweiligen Ladungszustände kaum ändert

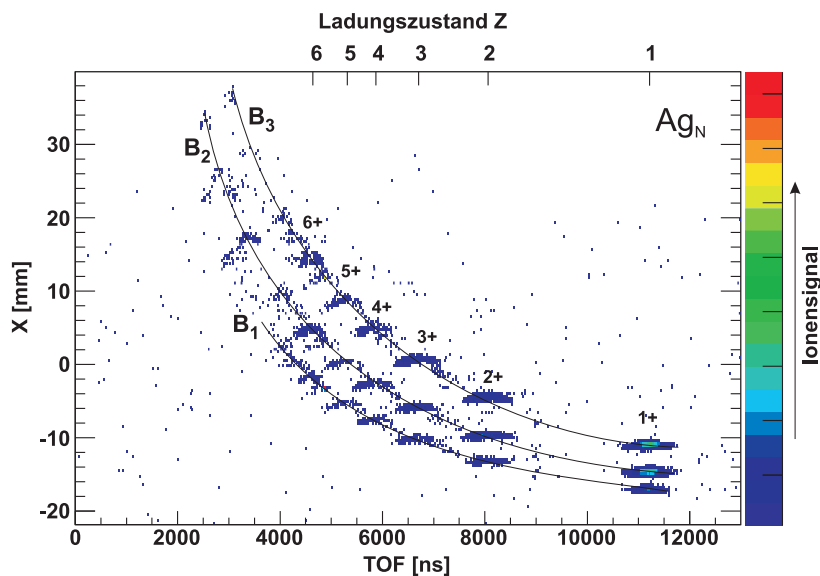


Abbildung 4.4.: Experimentelle MD-TOF-Spektren, gewonnen aus der Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit Silberclustern ($I_{Las} = 8,4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, Pulsbreite = 150 fs, optische Verzögerung $\Delta t = 800 \text{ fs}$, mittlere Clustergröße $N \approx 2000$) für drei unterschiedliche Einstellungen der magnetische Flussdichte ($B_1 = 211 \text{ Gs}$, $B_2 = 272 \text{ Gs}$, $B_3 = 354 \text{ Gs}$). Die schwarzen Linien dienen zur Führung des Auges. Mit Variation des Magnetfeldes ist keine wesentliche Änderung der Flugzeit erkennbar. Mit Zunahme von B erhöht sich, wie erwartet, die magnetische Ablenkung X der Ionen.

und die Ablenkung X mit Erhöhung des Magnetfeldes zunimmt. Nach Gl. 2.42 sollte sich X proportional mit B als auch mit dem Ladungszustand Z ändern. Mithilfe von senkrechten Schnitten durch die Signale der jeweiligen Ladungszustände (im Scheitelpunkt der Hyperbeln, siehe auch Kap. 2.3) wurden in der Projektion auf die y -Achse die entsprechenden Ablenkungen X ermittelt und mit Gl. 2.42 verglichen. Diese sind in Abb. 4.5 als Ablenkung X über die Ladungszustände bis Ag^{6+} dargestellt.

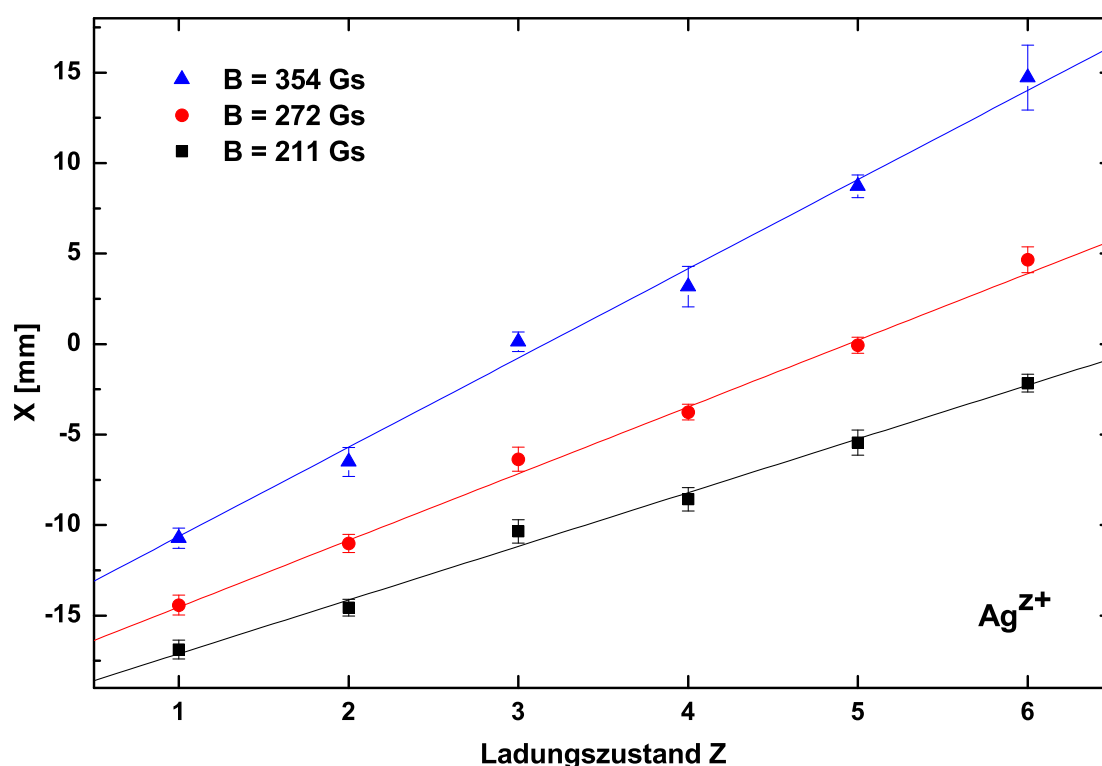


Abbildung 4.5.: Magnetische Ablenkung X über den Ladungszustand von Ag-Ionen bis $Z = 6$ für drei verschiedene magnetische Flussdichten. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen nach Gl. 2.42. Die erwartete Abhängigkeit der Ablenkung X vom Ladungszustand wird vom Experiment bestätigt.

Für höhere Ladungszustände ist die Signalstärke bei den gewählten experimentellen Bedingungen nicht ausreichend, um in die Analyse mit einzufließen. Es zeigt sich deutlich die erwartete Abhängigkeit vom Ladungszustand nach Gl. 2.42.

4.3. Separate Bestimmung von Rückstoßenergie- und Ladungsverteilungen

Bevor die Ergebnisse der Experimente mit dem MD-TOF-Spektrometer präsentiert werden, sollen zunächst Studien vorgestellt werden, die die Resultate der Impulsanalyse in zwei unabhängigen Schritten erfassen. Dies sind zum einen die Untersuchung der Rückstoßenergie mittels einer einfachen Flugzeitanalyse und zum anderen die Bestimmung der Ladungszustände mittels RETOF-Spektrum.

Die Abb. 4.6 zeigt ein in der Wechselwirkung von Silberclustern mit Doppelpulsen ($I_{Fokus} = 4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, Pulsbreite: 150 fs, Pulsverzögerung: 800 fs) erzeugtes Flugzeitspektrum. Dazu wurden die WML-Beschleunigung und das Magnetfeld des MD-TOF-Spektrometers ausgeschaltet und die Schlitzeblenden geöffnet, um eine höhere Zählrate zu ermöglichen.

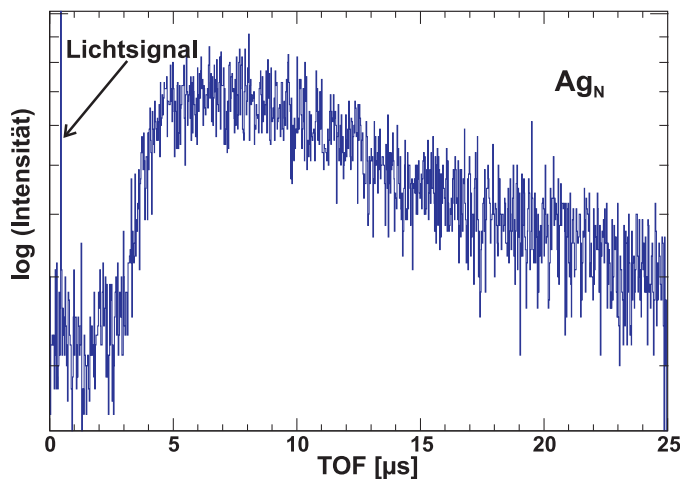


Abbildung 4.6.: Flugzeitspektrum hochgeladener Ag-Ionen aus der Wechselwirkung von Doppelpulsen von $4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ Intensität und 150 fs bei einer Pulsverzögerung von 800 fs mit Silbercluster. Die Flugzeit von $25 \mu\text{s}$ entspricht einer kinetischen Energie von ca. 406 eV.

Da die Targetdichte an Ag-Clustern in der Wechselwirkungszone gering war, musste eine Integrationszeit von 30 min verwendet werden, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten. Dies entspricht ca. 1,8 Mio Laserpulsen. Das mögliche Zeitfenster, gegeben durch die Software des Aufnahmesystems, beträgt $25 \mu\text{s}$, wodurch die Signale niederenergetischer Ionen nicht mehr erfasst werden. In dieser Messung wird der Ladungszustand nicht aufgelöst und das Spektrum liefert die Information über die integrierte Energieverteilung.

Im Bereich kurzer Flugzeiten ist das, durch hochenergetische Photonen ($> 10 \text{ eV}$) erzeugte, Lichtsignal zu erkennen. Danach zeigt das Spektrum einen Anstieg des Signals bei etwa $1,5 \mu\text{s}$, der durch energiereiche Ionen hervorgerufen wird. Dieser flacht dann zu längeren Flugzeiten hin ab. Daraus lässt sich durch Transformation mittels $E_{kin} = ml^2/2t_{TOF}^2$ ein Energiespektrum gewinnen, siehe Abb. 4.7. Dabei ist zu beachten, dass die Änderung eines Energiefensters mit dem Zeitfenster aufgrund der

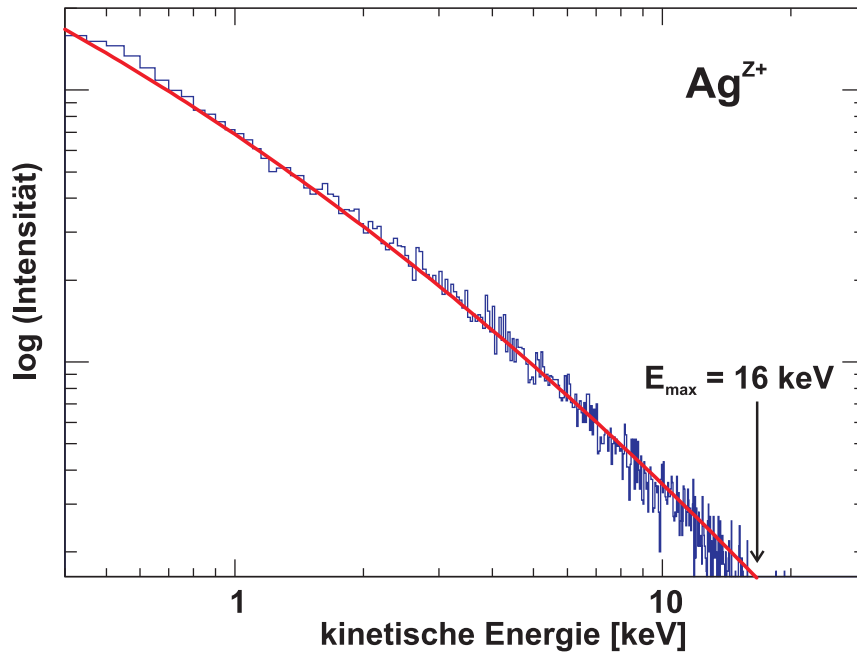


Abbildung 4.7.: Aus dem Flugzeitspektrum (Abb. 4.6) berechnetes Energiespektrum ($4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 150 fs, Delay $\Delta t = 800 \text{ fs}$). RE von bis zu 16 keV können nachgewiesen werden. Die Energieverteilung wurde mit Gl. 2.25 angepasst (rot), deren Parameter in Tab. 4.1 zu finden sind.

quadratischen Abhängigkeit nicht linear verläuft. Deshalb muss die Binbreite der Histogramme entsprechend angepasst werden. Das korrespondierende Energiespektrum stellt das Integral über alle Ladungszustände dar. Es dient später dem Vergleich mit den ladungsaufgelösten Energiespektren der MD-TOF-Methode.

N_0	ν	η	$E_{sat} \text{ [eV]}$
1922	0,35	0,01	0,01

Tabelle 4.1.: Parameter der Anpassungsfunktion nach Gl. 2.25 in Abb. 4.7. Die Clustergröße N (Modus der Größenverteilung) entspricht der experimentell ermittelten mit ≈ 1700 .

Die Energieverteilung wurde mit Gl. 2.25 aus dem Modell von Islam *et al.* [44] angepasst (rot). Die daraus gewonnenen Parameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die Clustergröße, bei der das Maximum der Verteilung liegt, wurde auf $N = 1700$ gesetzt, was der experimentell bestimmten entspricht. Die maximale Energie wurde, wegen geringer Zählrate, bei ein hundertstel der maximalen Intensität angenommen und beläuft sich auf 16 keV.

Als zweite unabhängige Methode wurden Experimente mit dem RETOF unter gleichen Clusterstrahl- und Laserparametern durchgeführt, um die Verteilung der Ladungszustände zu bestimmen, siehe Abb. 4.8.

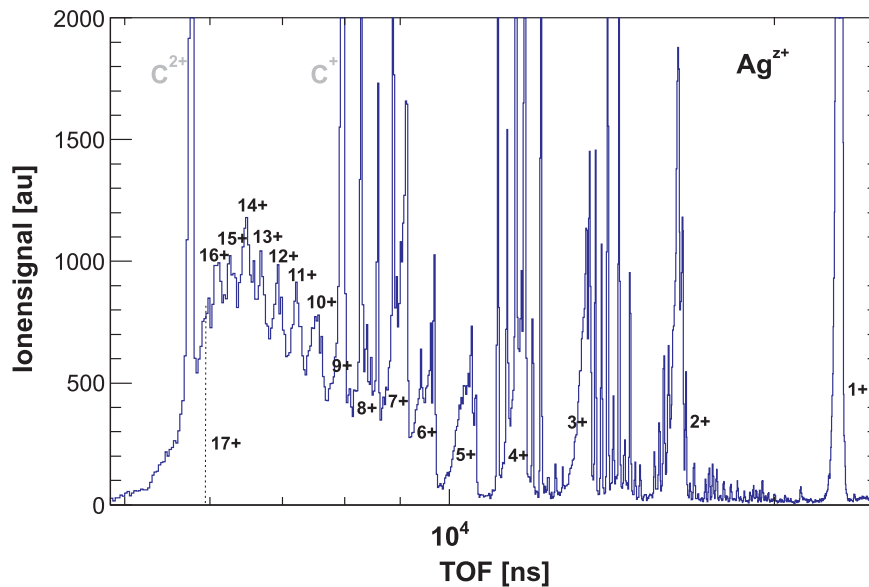


Abbildung 4.8.: RETOF-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen nach Doppelpuls-Anregung von Silberclustern mit Laserpulsen der Intensität $4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei 150 fs und einer zeitlichen Verzögerung zwischen den Pulsen von $\Delta t = 2 \text{ ps}$. Die hochgeladenen Spezies ab $Z = 6$ sind aufgrund hoher Rückstoßenergien stark verbreitert.

Das Spektrum weist nur monoatomare Ag-Ionen auf. Es zeigt neben den Signalen aus dem Restgas erhebliche Intensitäten hochgeladener Ag-Ionen. Ladungszustände bis zu $Z = 14$ können aufgelöst werden. Der Vergleich mit einem Experiment bei dem der Clusterstrahl geblockt wurde, liefert Hinweise, dass noch deutlich höhere Ladungszustände im Spektrum vorhanden sein müssen. Aufgrund sehr hoher RE der Ionen wird das Flugzeitsignal erheblich verbreitert und das Auflösungsvermögen des RETOF-Spektrometers sinkt (vgl. [102]). Da sich die Peaks infolge ihrer starken Verbreiterung bei hohen Ladungszuständen überlagern, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Zum Teil werden die Intensitäten dadurch überhört. Eine Abschätzung liefert Aufladungen bis zu $Z = 17$. Die hohen Ladungszustände und die Verbreiterung der Linien im RETOF-Spektrum untermauern das Resultat der integrierten RE-Verteilung und deutet darauf hin, dass in der Coulombexplosion der Ionen hohe kinetische Energien erreicht werden.

4.4. Ladungsaufgelöste Rückstoßenergieverteilungen mit der MD-TOF-Methode

Der nun folgende Abschnitt stellt die mit der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten MD-TOF-Methode gewonnenen ladungsaufgelösten Verteilungen der Rückstoßenergie anhand von Experimenten an Silber- und Argoncluster vor.

In den Abschnitten 4.1 und 4.2 wurden schon einige funktionale Eigenschaften des MD-TOF-Spektrometers untersucht. Eine Veränderung von elektrischem Feld der WML-Beschleunigung und magnetischem Feld der Ablenkeinheit beeinflusst Form und Position der Abbildung des MD-TOF-Spektrums auf dem Detektor. In den Experimenten hat sich gezeigt, dass bei ausgeschaltetem Magnetfeld das Signal auf dem Detektor nicht genau mit der erwarteten Position übereinstimmt, sondern leicht in positive X-Richtung verschoben ist. Da jedoch die Positionen der Schlitzblenden in X-Richtung variiert werden können und die Bestimmung der RE von der absoluten Position auf dem Detektor unabhängig ist, bleibt dieser Umstand weitestgehend unerheblich.

Vor den Messungen wird die Mittenposition der Blenden bei großer Spaltbreite so variiert, dass ein maximales Signal erreicht wird, bevor man durch Verringerung der Spaltbreite die Auflösung erhöht. Wie sich herausstellte, muss zusätzlich jeweils das Beschleunigungs- und das Ablenfeld optimiert werden, um eine optimale Abbildung auf dem Detektor zu gewährleisten. Ziel ist es dabei, die Detektorfläche maximal auszunutzen. Des Weiteren bedarf es der Optimierung der WML-Beschleunigungsfelder, um eine ausreichende Energieauflösung zu erreichen. Da durch Verringerung der Beschleunigungsspannung sich die Signale zu längeren Flugzeiten verschieben, muss das Zeitfenster für die Datenaufnahme entsprechend angepasst werden. Das führt bei langen Zeitfenstern bei gleicher Zeitauflösung zu einer erhöhten Datenmenge bei den Messungen. Da die Übertragungsrate der Daten vom TDC zum Computer limitiert ist, sinkt auch die Rate der messbaren Ereignisse. Das bedeutet, dass nicht für jeden Laserschuss aufgezeichnet wird. Es wurde ein Kompromiss gewählt, bei dem in der Regel nur jeder dritte Laserschuss registriert wird. Bei einer Wiederholungsrate des Lasersystems von 1 kHz, bedeutet das, dass pro Sekunde etwa 300 Laser-Cluster-Wechselwirkungen analysiert werden können. Sind die Parameter bestimmt, werden sie während der Messung nicht mehr variiert.

Die Vorgehensweise für die Initialisierung der Messung eines MD-TOF-Spektrums ist somit folgendermaßen:

1. Finden des Signalmaximums durch Öffnen der Blenden
2. Erhöhung der Auflösung durch Verringerung der Blendenbreite
3. Optimierung der Abbildung auf dem Detektor durch geeignete Wahl von Ablenk- und Beschleunigungsfeld unter Berücksichtigung der Energieauflösung
4. Anpassen des Zeitfensters für die Datenaufnahme in Relation zur Ereignisrate

Als erster Test des Spektrometers, der die hohe Winkelauflösung ausnutzt, wurde untersucht, ob es Anisotropien in der Emission gibt.

Einfluss der Polarisationsrichtung des Lasers

Dazu untersucht dieser Abschnitt, ob eine Abhängigkeit in der Rückstoßenergie für Ionen aus verschiedenen Emissionsrichtungen bezüglich der Laserpolarisation existiert. Es wurde für die zwei Fälle parallel und senkrecht zur Polarisationsachse des Laser jeweils das MD-TOF-Spektrum gemessen, um Auswirkungen auf die RE und die Ladungszustände zu untersuchen.

Die Simulation in Abb. 4.1 zeigt, dass die in der Coulombexplosion produzierten hochenergetischen Ionen vornehmlich dann vom Detektor registriert werden, wenn sie in Richtung der Spektrometerachse emittiert werden. Dies erlaubt mögliche Asymmetrien in der Winkelverteilung aufzudecken. Für Elektronen konnte so eine Anisotropie in deren Emission experimentell nachgewiesen werden, wie z.B. die Arbeiten von Passig aus unserer Arbeitsgruppe im Rahmen seiner Doktorarbeit zeigen [32, 79, 80]. Aufgrund der Elektron-Ion-Wechselwirkungen im Cluster lässt sich auch für Ionen eine anisotrope Emission annehmen. Motiviert wurden die Experimente durch Resultate aus anderen Arbeitsgruppen [54, 99, 101].

Mithilfe eines Waveplates im Strahlengang hinter dem Interferometer wurde dazu die Polarisation des Laserstrahls gedreht. Für die jeweilige Emissionsrichtung wurde eine Integrationszeit von einer Stunde verwendet, um auch die Statistik für hochenergetische Ionen zu erhöhen. Bei diesen könnte man eine Anisotropie in der Emission erwarten, vgl. Kap. 2.1.4 Abb. 2.3. Die Anregung von Argonclustern ($N_0 \approx 1000$) erfolgte durch Doppelpulse mit $I_{peak} = 2,3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ bei 110 fs und einer optische Verzögerung von 500 fs. Diese Parameter führten bereits in vorangegangenen Testexperimenten zu hohen Ladungszuständen mit hohen Rückstoßenergien.

Überraschenderweise konnte in diesem Experiment keine eindeutig anisotrope Emission von Ionen nachgewiesen werden.

MD-TOF-Studie an Silberclustern

Die folgende Untersuchung zeigt den erfolgreichen Einsatz der MD-TOF-Methode nach Laseranregung von Silberclustern. Anhand eines Beispiels wird der Umgang mit Untergrundsignalen aus Restgasen im Spektrum erläutert und wie man die erwünschten Signale extrahiert.

Es kann vorkommen, dass das MD-TOF-Spektrum durch Signale von Restgasen in der Wechselwirkungszone überdeckt und die Identifizierung erschwert wird. Dann ist es notwendig zu den einzelnen Messungen jeweils ein Restgasspektrum zu messen. Abb. 4.9 zeigt ein solches mit identifizierten Signalen von Argon- und Kohlenstoffionen. Grund ist oft das Sputtergas Argon beim Betrieb der Magnetronquelle. Es bringt durch hohe

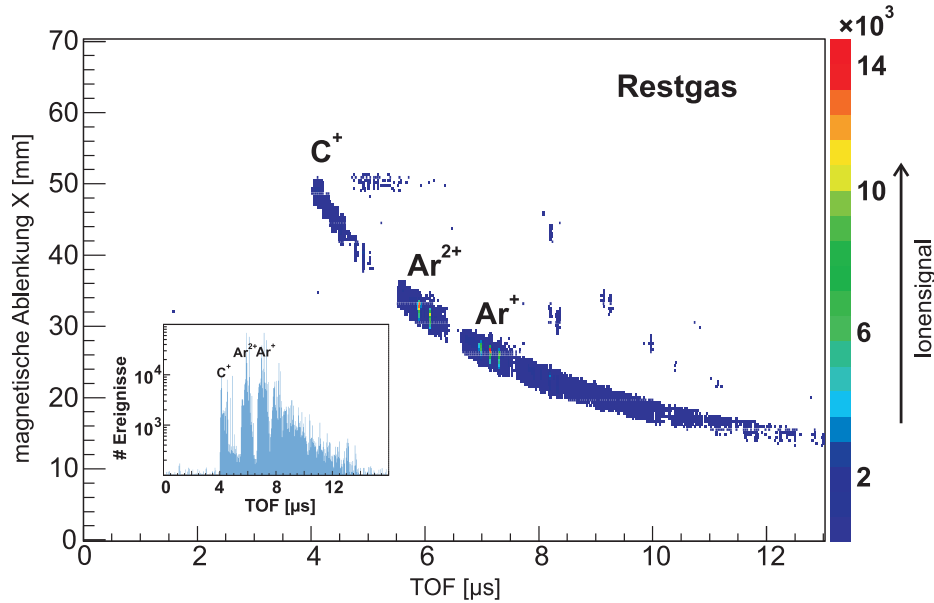


Abbildung 4.9.: Restgasspektrum korrespondierend zum folgenden MD-TOF-Spektrum von Ag-Ionen (Abb. 4.10). Die Ereignisse hoher Intensität stammen insbesondere von Ar-Ionen aus der Magnetron-Sputterquelle. Die hohe Ereignisrate bringt den Detektor in Sättigung. Das Resultat ist eine Verwischung hin zu langen Flugzeiten. Dies ist im Inset mit dem zugehörigen Flugzeitspektrum nochmal deutlicher zu erkennen.

Signalintensität das MCP des Detektors in Sättigung, vgl. TOF-Spektrum (Inset in Abb. 4.9). Das eigentliche MD-TOF-Spektrum wird dann um das zugehörige Restgasspektrum soweit möglich bereinigt.

In Abb. 4.10 ist ein typisches MD-TOF-Spektrum dargestellt für Silbercluster der mittleren Größe $N_0 \approx 1700$ nach Einfluss von 150 fs-Doppelpulsen mit $4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und einem optischen Delay von $\Delta t = 2 \text{ ps}$ korrespondierend zu der RETOF-Messung in Abb. 4.8. Aufgrund der geringen Targetdichte und dem kleinen effektiven Raumwinkel im MD-TOF, wurde dieses Spektrum über einen Zeitraum von 4,5 Stunden integriert. Man erkennt deutlich die Ladungszustände $Z = 1 \dots 13$ mit ihrer charakteristischen nach unten geöffneten Bogenform für die hochgeladenen Ionen, wie schon in Kap. 2.3 erläutert. Das Spektrometer ist also in der Lage höhere Ladungszustände deutlich zu trennen. Die Signale zwischen den Ladungszuständen $Z = 1 \dots 4$ rühren vom Sputtergas Argon her. Obgleich das Spektrum vom Restgassignal bereinigt wurde, konnte dieser Beitrag nicht vollständig eliminiert werden. Der rot markierte Bereich kennzeichnet ein bislang noch nicht vollständig verstandenes Phänomen (Kap. 5.7).

Im RETOF-Experiment werden ausschließlich monoatomaren Ionen gemessen. Dies ist Folge der starken Anregung mit dem Laserfeld. Anhand von Messungen an Argon und Xenon wurde das MD-TOF-Spektrum kalibriert. Aufgrund dessen ist es möglich, die Spektren in Bezug auf Energie pro Ladungszustand nach der in Kap. 3.5 beschriebenen

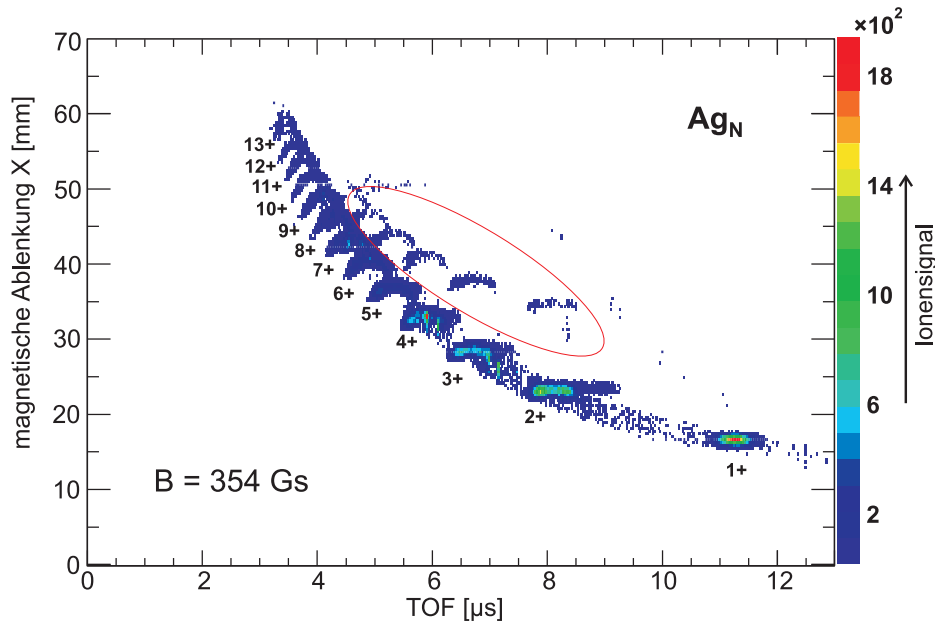


Abbildung 4.10.: MD-TOF-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen nach Pump-Probe-Anregung von Silberclustern mit Laserpulsen der Intensität $4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei 150 fs und einer zeitlichen Verzögerung zwischen den Pulsen von $\Delta t = 2 \text{ ps}$. Bei der Darstellung wurde das Untergrundspektrum subtrahiert. Deutlich zu erkennen, die typischen "Bögen" für die einzelnen Ladungszustände von 1 bis 13. Der rot markierte Bereich wird in Kap. 5.7 diskutiert.

Vorgehensweise zu transformieren.

Abb. 4.11 zeigt das resultierende Energie-Ladungsspektrum. Der Großteil der detektierten Ionen hat niedrige RE von etwa 1keV und ein geringes Z. Hochgeladene Ionen mit hohen RE weisen jedoch nur eine geringe Intensität auf. Der Ladungszustand $Z = 9$ besitzt z.B. eine Rückstoßenergie von bis zu $RE = 7 \text{ keV}$. Die Signalstärke wird mit zunehmendem Ladungszustand schwächer. Bei $Z = 12$ und 13 ist eine quantitative Aussage über die maximale Energie nicht sinnvoll. Aufgrund der geringen Signalrate (z.B. für $Z = 9$: $4 \times 10^{-5} \text{ Hz}$ bei $RE = 1 \text{ keV} \pm 0,1 \text{ keV}$ und $3 \times 10^{-7} \text{ Hz}$ bei $RE = 6 \text{ keV} \pm 0,1 \text{ keV}$ und für $Z = 12$ sogar nur $2 \times 10^{-6} \text{ Hz}$ bei $RE = 1 \text{ keV} \pm 0,1 \text{ keV}$ und $4 \times 10^{-7} \text{ Hz}$ bei $RE = 4 \text{ keV} \pm 0,1 \text{ keV}$) umfasst der Dynamikbereich nur zwei Größenordnungen.

Aus den einzelnen extrahierten RE-Spektren wurde die maximale RE bestimmt. Als Maß wurde die Energie genommen, bei welcher das Signal auf ein hundertstel des Maximums gesunken ist. Diese Energien sind in Abb. 4.11 durch schwarze Kästchen gekennzeichnet und wurden durch die Funktion $E_{max} = \alpha Z^2 (+\beta Z)$ angepasst (schwarze Linie), (Gl. 2.14 und 2.15). Die Entwicklung der RE lässt sich gut allein mit dem quadratischen Term in der Gleichung wiedergeben. So ergibt sich ein Wert für $\alpha = 86 \text{ eV}$.

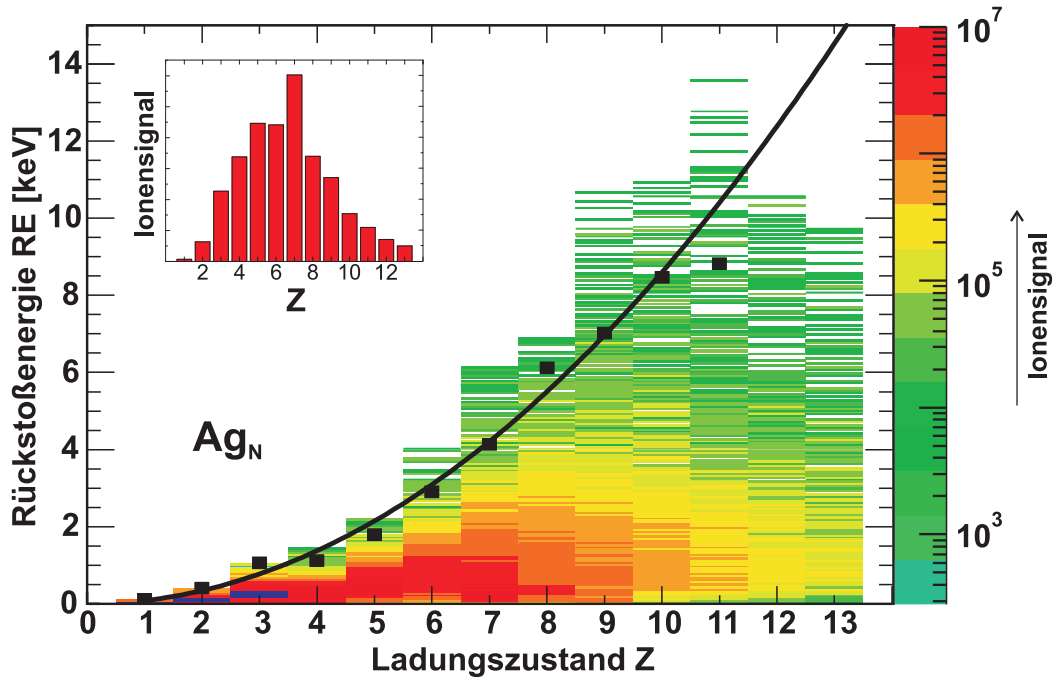


Abbildung 4.11.: Energie-Ladungs-Spektrum hochgeladener Ag-Ionen nach Laseranregung resultierend aus der Transformation des MD-TOF-Spektrums in Abb. 4.10. Die schwarze Linie macht den Anstieg der maximalen Energie mit dem Ladungszustand deutlich und stellt eine quadratische Anpassung an die Daten sowie deren Extrapolation dar. Nach dem Modell von Ditmire [16] wird ein solches Verhalten als Hinweis auf eine "reine" Coulombexplosion gedeutet. Das Inset zeigt die Ladungsverteilung unter Berücksichtigung des Transmissionsverhaltens. Die mittlere Aufladung beträgt $\langle Z \rangle = 6,7$.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Ionen ihre Energie im wesentlichen über die Coulombwechselwirkung erhalten und hydrodynamische Effekte kaum beitragen.

Zum Vergleich mit dem integrierten Energiespektrum aus dem feldfreien TOF in Abb. 4.7 ist das Integral der Rückstoßenergieverteilungen aus der vorherigen Abb. 4.11 über alle Ladungszustände in der folgenden Abb. 4.12 dargestellt. Dieses wurde zusätzlich mit Gl. 2.25 aus dem Modell von Islam *et al.* angepasst. Die zugehörigen Parameter finden sich in der nachfolgenden Tab. 4.2. Die maximale Energie E_{max} wurde wieder bei ein hundertstel des maximalen Ionensignals angenommen mit 5 keV. Dies liegt deutlich unter dem Wert aus der reinen Flugzeitmessung mit 16 keV. Der Grund für diesen Unterschied liegt möglicherweise in den verschiedenen optischen Verzögerung bei der Laseranregung (feldfreies TOF: $\Delta t = 800$ fs vs. MD-TOF: $\Delta t = 2000$ fs), doch soll dieser Punkt Gegenstand der Diskussion bleiben (Kap. 5.1).

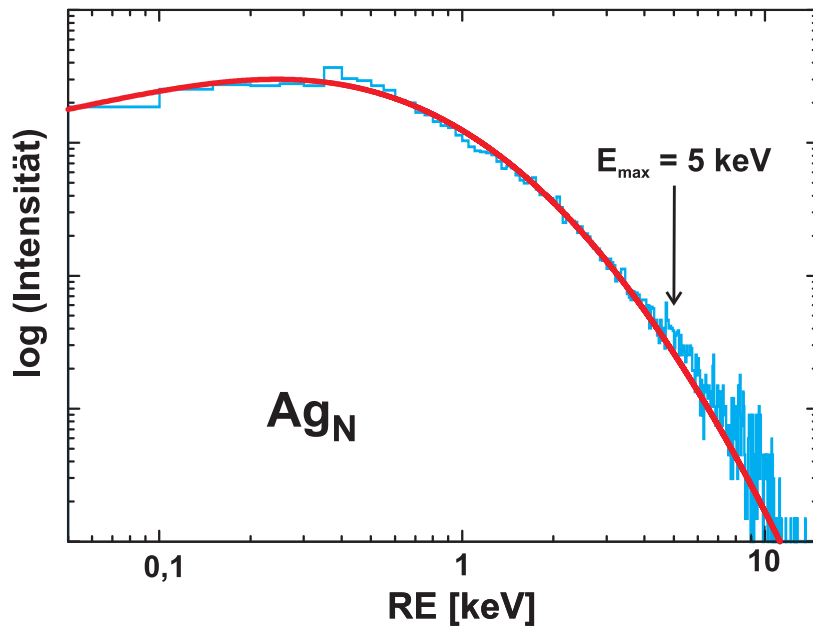


Abbildung 4.12.: Integriertes Rückstoßenergiespektrum von Ag-Ionen aus der Coulombexplosion (aus Abb. 4.11) und Anpassung durch Gl. 2.25 (rote Linie). E_{max} wurde mit 5 keV bestimmt. Die Parameter der Anpassung sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

N_0	ν	η	E_{sat} [eV]
7718	1,23	7 E-5	461

Tabelle 4.2.: Parameter der Funktion nach Gl. 2.25 in Abb. 4.12. Die Clustergröße N entspricht in der experimentell ermittelten mit ≈ 1700 . Der große Wert von ν gegenüber dem Laserparameter η deutet auf einen starken Einfluss der Clustergrößenverteilung bei einem schwächeren des Laserfeldes auf das RE-Spektrum hin.

MD-TOF-Spektroskopie bei höheren Rückstoßenergien

Aufgrund der Anzahl an Silberclustern, die von der Magnetronquelle geliefert wird, benötigt man zur Aufnahme aussagekräftiger Spektren erhebliche Integrationszeiten. In einer Edelgasexpansion sind erheblich höhere Targetdichten möglich ($\rightarrow 10^{19}$ Teilchen/cm³). Dies reduziert die Integrationszeit der Messungen um einen Faktor von etwa 30. Zugleich minimiert dies auch das Untergrundsignal des Detektors, welches sich über eine längere Integrationszeit akkumuliert. Anhand der Integrationszeiten lässt sich gegenüber den Argonclustern eine um zwei Größenordnungen geringere Targetdichte für Ag_N abschätzen.

Die bisherigen Ergebnisse wiesen noch moderate RE auf, doch soll nun gezeigt werden,

dass auch höhere RE mit dem MD-TOF-Spektrometer nachgewiesen und analysiert werden können.

Abb. 4.13 zeigt ein MD-TOF-Spektrum hochgeladener Ar-Ionen. Hohe RE sind deutlich zu erkennen, wie man anhand der Signale im Vergleich mit Abb. 2.14 sieht. Ladungszustände bis zu $Z = 11$ können im Spektrum aufgelöst werden. Dies entspricht der atomaren Konfiguration von Sauerstoff mit $1s^2 2s^2 2p^4$. Zusätzlich sind in dem Spektrum die Positionen markiert an denen die einzelnen Ladungszustände eine Rückstoßenergie von 10 keV (rot) und 20 keV (grün) besitzen würden. Es zeigt sich, dass die Ionen mit $Z = 6 \dots 9$ höhere RE erreichen.

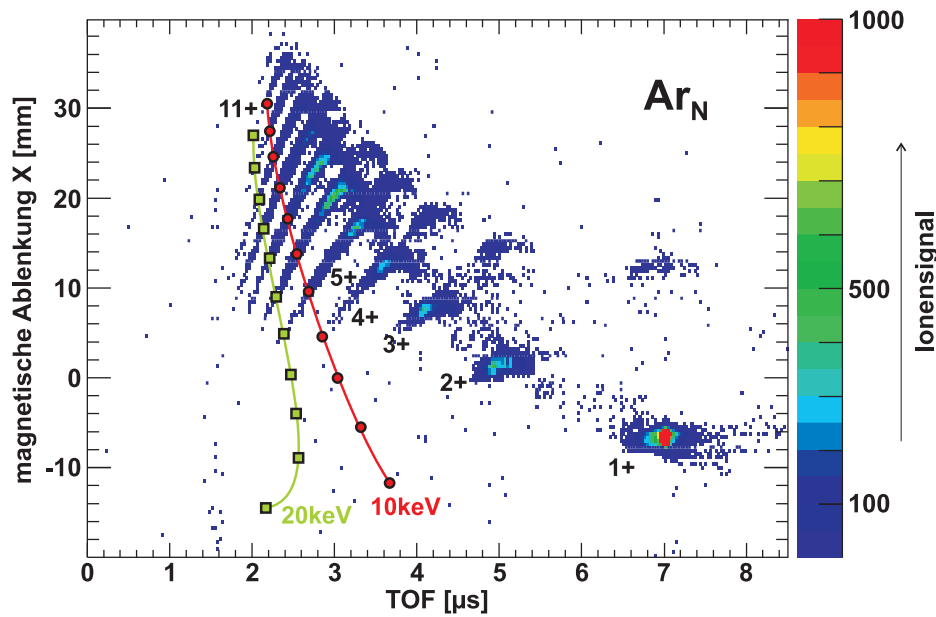


Abbildung 4.13.: MD-TOF-Spektrum hochgeladener Ar-Ionen mit hohen RE gemessen nach Doppelpulsanregung von Ar-Clustern ($N_0 \approx 1000$, $I_{peak} = 2,3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ bei 110 fs, optische Verzögerung $\Delta t = 500$ fs). Markiert sind die Positionen im Spektrum, die RE von 10 keV (Kreise, rot) und 20 keV (Quadrate, grün) entsprechen würden.

In Abb. 4.14 ist das dazugehörige Energie-Ladungsspektrum dargestellt. Die Statistik reichte nicht aus die Energiespektren höherer Ladungszustände als $Z = 9$ zu bestimmen. Wie schon vermutet, werden deutlich hohe RE mit 40 keV erreicht. Die maximalen Energien wurden bestimmt (schwarze Kästchen) und können gut durch eine quadratische Anpassung (Summe der Gl. 2.14 und 2.15) mit einem Offset in der Energie angepasst werden (schwarze Kurve, $E_{max} = 499[\text{eV}]Z^2 - 2214[\text{eV}]$). Da ausschließlich der quadratische Term zum Anstieg beiträgt, scheint dies auf eine stark Coulombgetriebene Expansion hinzudeuten.

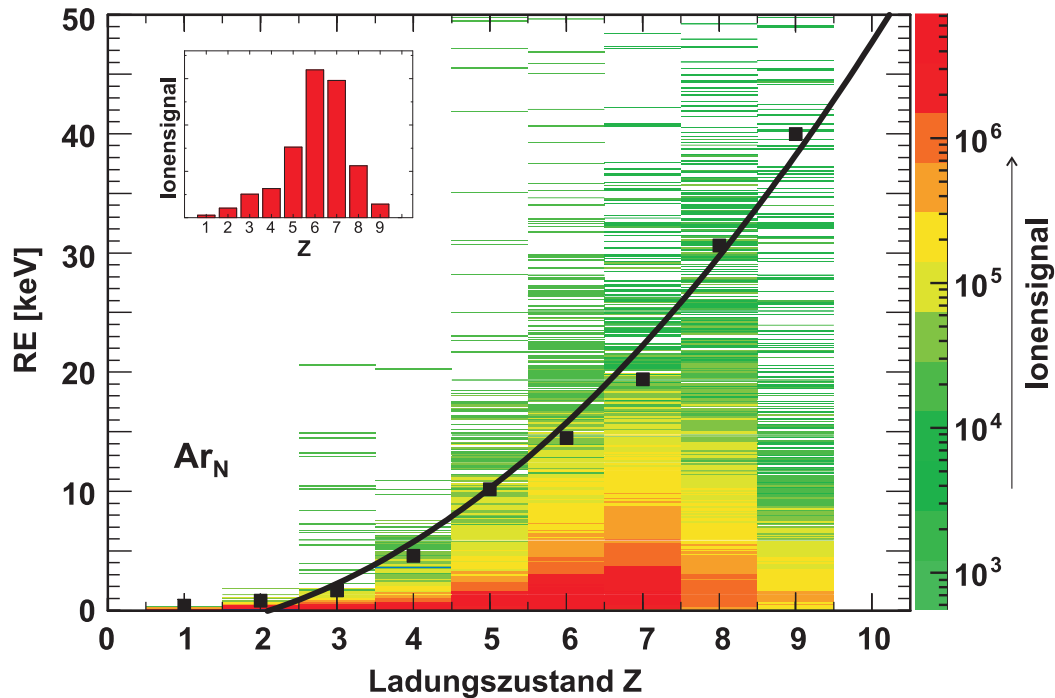


Abbildung 4.14.: Energie-Ladungsspektrum hochgeladener Ar-Ionen gewonnen aus dem MD-TOF-Spektrum in Abb. 4.13. Zusätzlich sind die maximalen Energien als schwarze Kästchen markiert. Die schwarze Linie stellt einen quadratischen Fit durch diese Daten dar. Die Ionen erreichen 40 keV bei $Z = 9$. Das Inset zeigt die Ladungsverteilung unter Berücksichtigung des Transmissionsverhaltens. Die mittlere Aufladung beträgt $\langle Z \rangle = 6$.

Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung

Die Expansion eines Clustersystems wird unter Umständen stark durch die Parameter bei der Laseranregung beeinflusst, wie schon in Kap. 2.1 angemerkt. Der folgende Abschnitt befasst sich deshalb mit dem Einfluss der optischen Verzögerung bei der Doppelpulsanregung von Argonclustern auf die Rückstoßenergie.

Abb. 4.15 zeigt exemplarisch Energie-Ladungsspektren für Argon-Cluster nach Bestrahlung mit Doppelpulsen. Die schwarzen Kästchen kennzeichnen die maximalen Energien. Die roten Kurven sind eine quadratische Anpassung und Extrapolation an die maximalen Energien. Mit zunehmender optischer Verzögerung nimmt die Intensität hochgeladener, hochenergetischer Ionen merklich ab, so dass bspw. für $Z = 8$ bei 1500 fs die Statistik schon nicht mehr ausreicht, eine maximale Energie zu ermitteln. Außerdem verringert sich der mittlere Ladungszustand ($\langle Z \rangle = 5,1$ bei $\Delta t = 100$ fs und $\langle Z \rangle = 3,7$ bei $\Delta t = 5000$ fs).

Mit zunehmender Aufladung steigt die Gesamtenergie. Das Verhalten der maximalen Energien in Abhängigkeit von Δt für die Ladungszustände 1...7 wurde untersucht.

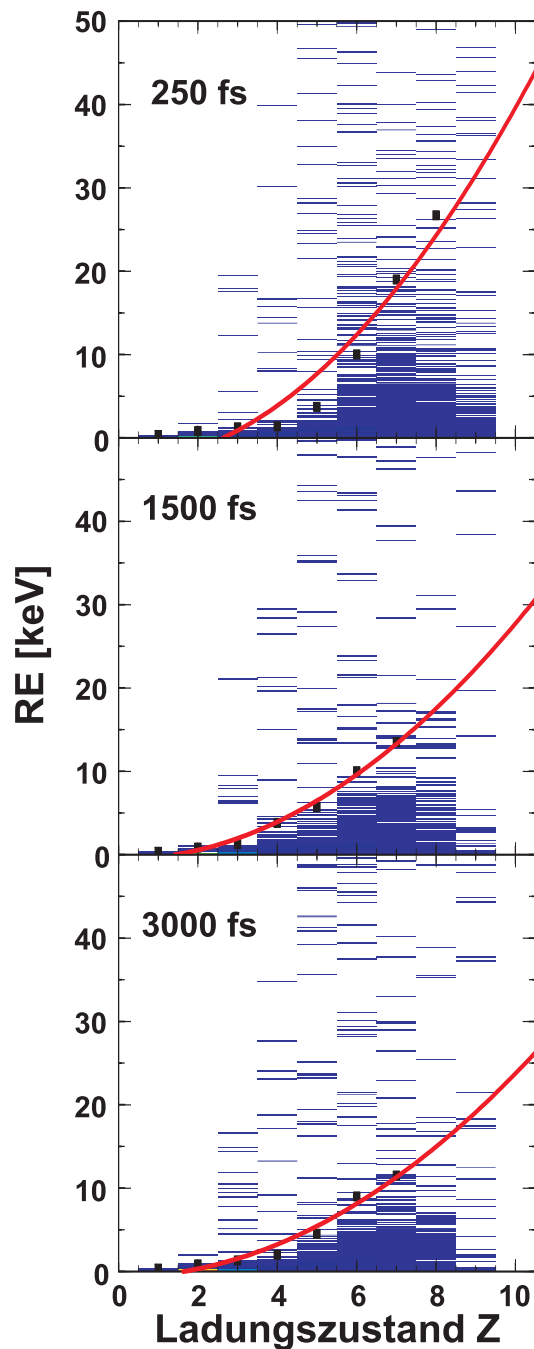


Abbildung 4.15.: Energie-Ladungs-Spektren von Ar-Ionen nach Doppelpulsanregung für verschiedenen optische Verzögerungen ($N_0 \approx 1000$, Einzelpuls: $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei 150 fs). Die schwarzen Kästchen markieren die maximalen Energien und die roten Kurven stellen eine Z-Anpassung da. Mit zunehmender optischer Verzögerung sinkt die maximale Rückstoßenergie sowie die Ausbeute an hochgeladenen Ionen.

Durch Verwendung der Werte aus der quadratischen Anpassung kann man die Änderung der maximalen Energie mit dem Ladungszustand dE_{max}/dZ für die verschiedenen optischen Verzögerungen ableiten. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang dessen Steigung in Abhängigkeit von Z in Abb. 4.16 über das jeweilige Δt dargestellt ist (schwarze Kästchen). Die rote Kurve dient zur Führung des Auges. Es scheint sich von $\Delta t = 0$ bis ungefähr 1,5 ps eine starke Dynamik mit einem Optimum zu zeigen.

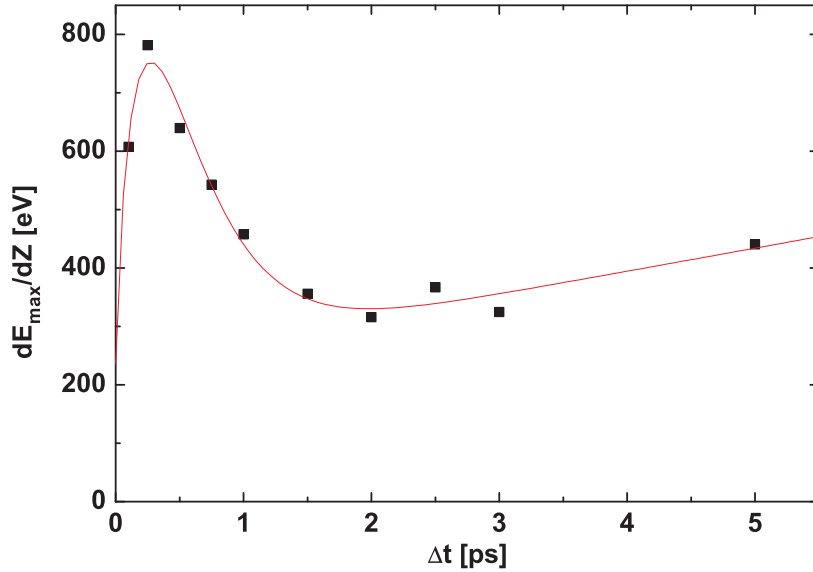


Abbildung 4.16.: Verhalten maximaler Energien von Ar-Ionen bei verschiedenen optischen Verzögerungen. Es besteht ein linearer Zusammenhang von E_{\max} mit Z . Dessen Anstieg (entspricht der Änderung von E_{\max} mit dem Ladungszustand, schwarze Kästchen) dE_{\max}/dZ zeigt bei geringen Δt eine ausgeprägte Dynamik mit einem Optimum bei etwa 300 fs. Die rote Kurve dient zur Führung des Auges.

Um mehr über die Aufladungsdynamik zu erfahren, zeigt Abb. 4.17 a) die über das gesamte RE-Spektrum aufintegrierten Ionensignale für verschiedene optische Verzögerungen Δt ausgewählter Zerfallskanäle der Coulombexplosion von Ar-Clustern. Sie wurden aus den Ergebnissen von Abb. 4.15 extrahiert. Die Daten wurden zur Führung des Auges mit einer Funktion der Form $S(\Delta t) = a(1 - \exp(-b|\Delta t|^f))\exp(-c|\Delta t|) + d|\Delta t| + e$ angepasst [23]. Es zeigt sich in allen Zerfallskanälen ein Bereich mit optimaler optischer Verzögerung, im folgenden Δt_{opt} genannt. So ergibt sich beispielsweise für Ar^{5+} ein $\Delta t_{opt} = 727$ fs. Dieser verschiebt sich bei Zunahme des Ladungszustandes zu geringeren Werten, siehe dazu Abb. 4.17 b). Für höhere Ladungszustände schränkt sich der Bereich, in dem eine effektive Ionisation möglich ist, immer mehr ein. Gleichzeitig beobachtet man, dass nach Δt_{opt} die Signalrate immer deutlicher einbricht. Im Fall von Ar^{2+} (Abb. 4.17 a)) zeichnet sich ein Maximum um $\Delta t = 0$ ab. Dies deutet auf die Ionisation von Atomen durch Barriereunterdrückung hin (BSI), wie im Falle von Tunnelionisation oder OBI. Die BSI-Schwelle ist für diese allein von der Laserintensität abhängig. Die vollständige Überlagerung beider Pulse bei $\Delta t = 0$ führt dazu, dass die Laserintensität um den Faktor 4 erhöht ist. Dies schlägt sich jedoch nur bei niedrigen Ladungszuständen nieder, denn die Wahrscheinlichkeit für BSI nimmt mit zunehmendem Ladungszustand rapide ab. Die Schwellenintensität für OBI steigt aufgrund des Beitrags des Ionisationspotenzials mit der vierten Potenz: $I_{OBI} \sim I_P^4/Z^2$ (vgl. Kap. 2.1.1 Gl. 2.5).

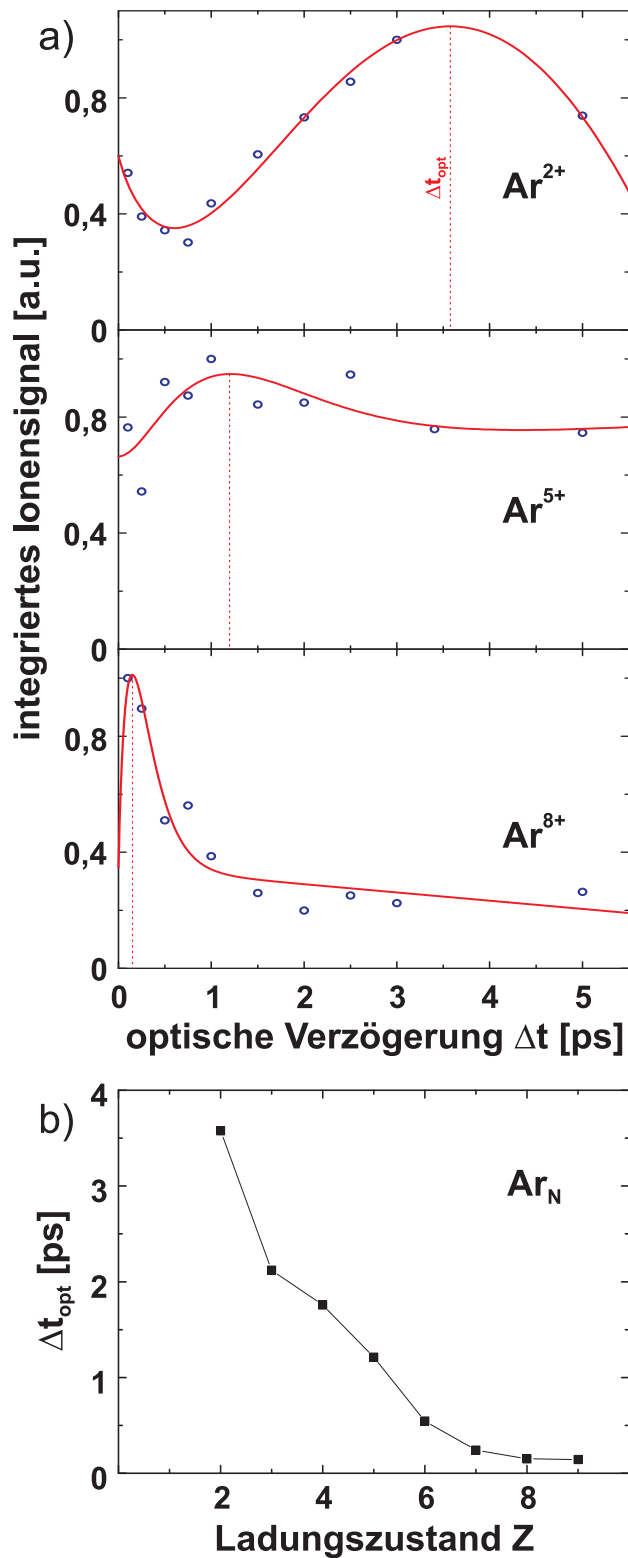


Abbildung 4.17.: a) Aufintegrierte Doppelpulssignale ausgesuchter Ladungszustände von Argon als Funktion der optischen Verzögerung. Die roten Linien sind Fits die zur Führung des Auge dienen sollen. In allen Fällen zeigt sich eine optimale optische Verzögerung Δt_{opt} (rot gepunktete Linie). b) Δt_{opt} verschiebt sich mit zunehmendem Ladungszustand hin zu geringeren Werten.

Im Gegensatz zu anderen Methoden bietet die Impulsanalyse mit dem MD-TOF die Möglichkeit Δt_{opt} einzelner Ladungszustände für verschiedene RE-Intervalle zu untersuchen. Dazu wird für die folgende Abb. 4.18 das Ionensignal nicht über die gesamte Energieverteilung integriert, sondern für ausgewählte Energiebereiche 0,5 - 1 keV (rote Kästchen), 1 - 5 keV (blaue Kästchen) und 5 - 10 keV (grüne Kästchen) analysiert. Die durchgezogenen Linien dienen der Führung des Auges.

Der Bereich der hohen Energien 5-10 keV (grün) weist deutlich kürzere Δt_{opt} auf verglichen mit niederen Energien (rot und blau). Der Unterschied in $\log \Delta t_{opt}$ zwischen hohen und niedrigen Energien eines jeweiligen Ladungszustandes vergrößert sich mit Zunahme des Ladungszustandes. Dies lässt eine interessante Entwicklung bei noch höheren Energien vermuten. Welcher Art diese sein könnte, soll im anschließenden Kap. ausführlich diskutiert.

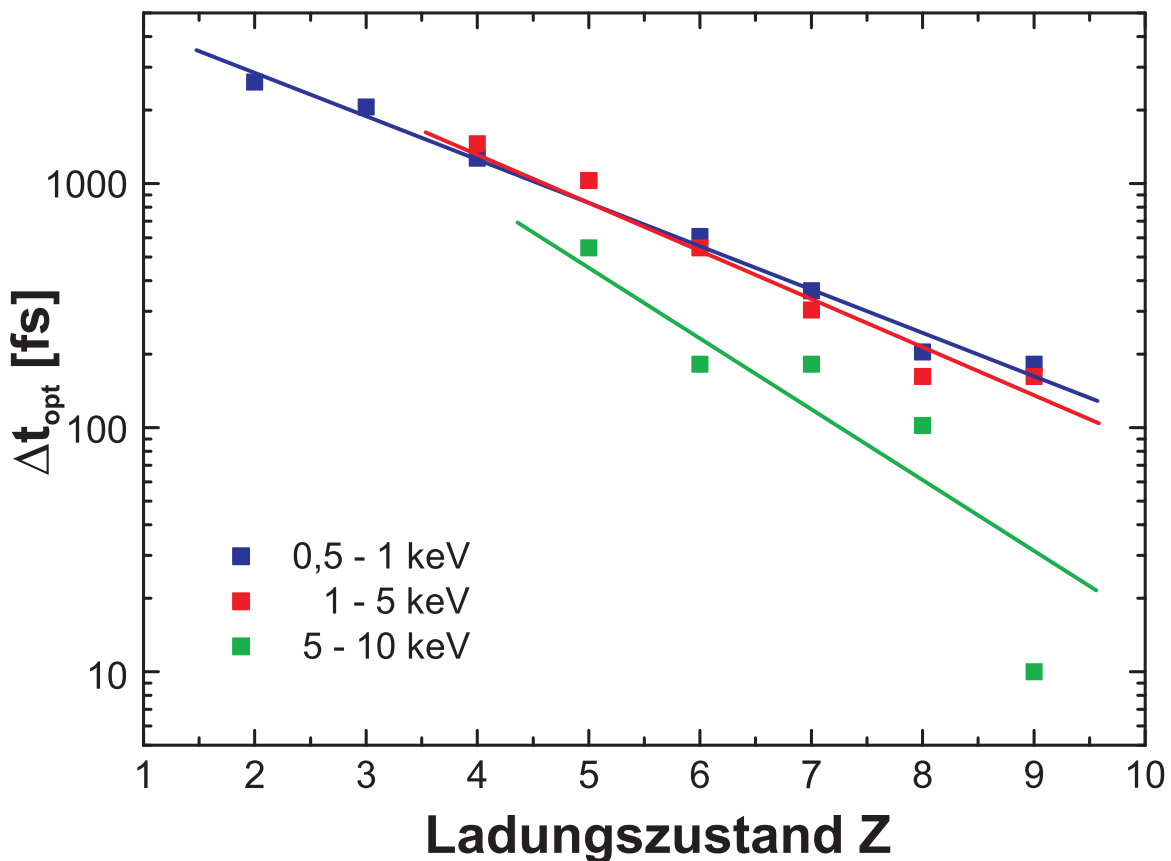


Abbildung 4.18.: Optimale optische Verzögerung (in log-Darstellung) verschiedener Ladungszustände energieaufgelöst. Daten (Kästchen) mit durchgezogenen Linien zur Führung des Auges. Für hohe Energien 5-10 keV (grün) ist Δt_{opt} kürzer im Gegensatz zu geringeren (rot und blau), die sich kaum unterscheiden. Dieser Unterschied erhöht sich offenbar mit Zunahme von Z.

5. Diskussion

Diese Arbeit untersucht den Einfluss intensiver Laseranregung von Clustern auf die resultierende Ladungs- und Energieverteilung der Ionen. Ziel war es, die MD-TOF-Methode zu verbessern und anschließend in Studien an konkreten Laser-Cluster-Wechselwirkungen zu testen. Gerade die ladungs- und energieaufgelöste Untersuchung im Hinblick auf die Doppelpulsanregung hat neue interessante Details aufgedeckt. Es konnte die Leistungsfähigkeit und der Vorteil gegenüber bisherigen Methoden wie bspw. TPS gezeigt werden. Dieser Punkt ist Gegenstand des ersten Abschnittes.

Die zwei folgenden Abschnitte konzentrieren sich auf die energieaufgelöste ladungsspezifische Aufladungsdynamik sowie einer Koinzidenzanalyse von detektierten Ionen bezüglich des Ladungszustandes. Im vierten Abschnitt werden die RE-Verteilungen aus Experimenten mit Silber und Argon beleuchtet. Die Ergebnisse werden verglichen und anhand des Modells von Islam *et al.* (Kap. 2.2) diskutiert. Die letzten Abschnitte behandeln zum Einen die lateralen Signaturen in den MD-TOF-Spektren. Zum Anderen wurde untersucht, weshalb für die Experimente an Argonclustern keine Lichtemission in MD-TOF-Spektren registriert wird.

5.1. MD-TOF-Spektroskopie mit Delay-Line-Detektor-Nachweis

Dieser Abschnitt verfolgt die Betrachtung des hier erstmals eingesetzten verbesserten MD-TOF in Bezug auf seine Leistungsfähigkeit anhand von Experimenten und Vergleich mit anderen Methoden.

Das MD-TOF ermöglicht auf effektive Weise die gleichzeitige Bestimmung von Energie und Ladungszustand von Ionen. Dies konnte in den Experimenten bestätigt werden. Dazu waren einige Voruntersuchungen einzelner Eigenschaften des Spektrometers notwendig, wie Transmissionsverhalten, Impulsanalyse und die unabhängige Überprüfung von Energie- und Ladungsverteilung mit anderen Spektroskopiemethoden.

Die Analyse der Transmissionscharakteristik zeigte, dass als Folge der Abzugsfelder Ionen geringer Energien mit steigendem Ladungszustand zunehmend überrepräsentiert werden. Deshalb ist eine Korrektur der gemessenen Intensitäten der MD-TOF-Spektren angebracht. Damit lässt sich ein korrigiertes Spektrum über alle Energien gewinnen im Gegensatz zum TPS, welches bedingt durch seine Bauart niedrige Energien nicht mehr abbildet.

Sind hohe Restgasanteile im MD-TOF-Spektrum vorhanden, die die gewünschten Signale überdecken, ist es notwendig, zum jeweiligen Spektrum ein Restgasspektrum zu messen. Durch Subtraktion lässt sich das Spektrum auf einfache Weise bereinigen und

die Analyse erleichtern.

In der Impulsanalyse konnte eine Wiedergabe der theoretisch erwarteten linearen Abhängigkeit der Ablenkung vom Magnetfeld gezeigt werden, wodurch die Funktion des Spektrometers sichergestellt ist.

Es würden sich bei gleicher Ortsauflösung wie beim TPS die Integrationszeiten durch die Schlitzblenden um einen Faktor von etwa 50 drastisch reduzieren (TPS: Lochblendendurchmesser 0,5 mm, Integrationszeit 80 min bei Teuber [102]; MD-TOF: Schlitzlänge 20 mm, Schlitzbreite 0,2 mm, Integrationszeit 10 min). Dadurch erhöht sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Zusätzlich ermöglicht das Blendensystem die Abbildung eines schmalen Bereiches des Laserfokus unterhalb der Rayleigh-Länge. Das verhindert Signale aus stark unterschiedlichen Intensitätsbereichen. Lediglich das Integral über das laterale Intensitätsprofil des Lasers ist mit den Spektren gefaltet. Der Einsatz von Schlitzblenden verbessert somit maßgeblich die Qualität der Spektren.

Mittels einer separaten Bestimmung von Rückstoßenergie- und Ladungsverteilung wurde die Funktionstüchtigkeit des MD-TOF überprüft:

- Eine feldfreie Flugzeitanalyse diente zur Überprüfung der Rückstoßenergien. Hier zeigt sich beim Flugzeit-Energiespektrum (Abb. 4.6) der feldfreien Messung von Silberionen aus der Anregung von Clustern mit Doppelpulsen (800 nm, $4,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 150 fs) für den registrierten Energiebereich von 400 eV...15 keV im Vergleich zum MD-TOF für die Energieverteilung integriert über die Ladungszustände (Abb. 4.12) ein ähnlicher Verlauf, wenn man berücksichtigt, dass in den Messungen unterschiedliche optische Verzögerungen verwendet wurden. Quantitativ unterscheiden sich die beiden Spektren jedoch in ihrer maximalen Energie. Die feldfreie TOF-Messung fand bei $\Delta t = 800 \text{ fs}$ statt und ergab einen maximalen Wert von 16 keV. Bei der MD-TOF-Messung werden nur $E_{\text{max}} = 5 \text{ keV}$ gefunden für $\Delta t = 2000 \text{ fs}$. Diese Abhängigkeit der maximalen Energie von der Pulsverzögerung deckt sich mit den Ergebnissen der Abhängigkeit von der optischen Verzögerung bei Doppelpulsanregung von Argon-Clustern in dieser Arbeit, vgl. Kap. 4.4. Man kann demnach davon ausgehen, dass die Energiespektren vom MD-TOF reproduziert werden.
- Für den Vergleich der Ladungsverteilung diente die RETOF-Methode. Es lassen sich Ladungszustände bis zu $Z = 14$ auflösen, vgl. Abb. 4.8. Die hohen Rückstoßenergien führen zu einer Verbreiterung im RETOF-Spektrum, so dass sich die Signale für höhere Z bei kürzeren Flugzeiten überlagern. Dadurch werden die Signalintensitäten überschätzt. Im entsprechenden MD-TOF-Spektrum (Abb. 4.10) findet man Aufladungen bis $Z = 13$. Dies entspricht in etwa dem Maximum in den ineinanderlaufenden Signalen im RETOF-Spektrum. Ab $Z = 12$ ist die Ereignisrate jedoch zu gering, um eine Analyse höherer Ladungszustände zuzulassen. Das hier verwendete RETOF hat verglichen mit dem MD-TOF eine doppelt so hohe Auflösung des m/q -Verhältnisses, vgl. Abb. 3.7 und 3.14 und die Signalstärke im RETOF ist infolge eines Faktor 6-fach größeren Raumwinkels erhöht. Dies erklärt den beobachteten Unterschied in Z_{max} . Abb. 4.10 zeigt, dass das MD-TOF

in der Lage ist, hohe Ladungszustände auf dem Detektor durch das Magnetfeld räumlich zu separieren. Grund ist neben der Spaltbreite die Ortsauflösung des Detektors, vgl. Abb. 3.13.

Lediglich die zu geringe Statistik verhindert eine genauere Auswertung. Durch längere Integrationszeiten oder höhere Targetdichten ließe sich dies beheben. Ein Vergleich mit dem optimierten TPS von Rajeev *et al.* [86] deutet an, dass die hier vermutete Targetdichte für Argon von etwa 10^{19} Teilchen/cm³ deutlich überschätzt ist. Bei einer Signalrate von etwa 0,1 Ionen/s kann man auf eine Targetdichte von nur etwa 10^{12} Teilchen/cm³ schließen. Daher wäre es sinnvoll, zukünftig die Wechselwirkungszone dichter an die Austrittsdüse der Molekularstrahlquelle zu positionieren.

Demnach kann davon ausgegangen werden, dass im Rahmen des Auflösungsvermögens eine ausreichende Wiedergabe der Ladungsverteilung durch das MD-TOF gewährleistet ist.

In einem weiteren Schritt wurde das Abbildungsverhalten des MD-TOF bei hohen RE am Beispiel von Argonionen untersucht. Es zeigte sich abgesehen von einem Offset in der Ablenkung, dass im qualitativen Vergleich mit einer Simulation an Silberionen (Abb. 2.14) selbst Ionen mit Energien weit über 20 keV abgebildet werden und sich räumlich auflösen lassen.

Bei den höchsten Ladungszuständen scheint die maximale RE der Ionen wieder abzunehmen (vgl. Abb. 4.11). Entsprechend der Gleichungen der Expansionsprozesse für die maximale Energie (Gl. 2.14, 2.15), sollte die RE mit Z ansteigen. Um zu prüfen, ob diese Beobachtung auf eine eventuelle Abnahme der Transmission im Spektrometer mit Zunahme des Ladungszustandes zurückzuführen ist, wurden Simulationen mit SimIon8 für hohe RE von 10 keV und 100 keV durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt die Anzahl an Ionen der Ladungszustände 1...20 die den Detektor erreichen mit den ebenfalls im Experiment verwendeten Einstellungen. Für die Simulation wurde angenommen, dass die Ionenemission isotrop über den gesamten Raumwinkel verteilt ist. Es wurden allerdings nur solche Trajektorien berücksichtigt, bei denen die Emission innerhalb des effektiven Raumwinkels lag.

Man erkennt, dass bei $RE = 100$ keV die Anzahl der transmittierten Ionen nahezu konstant ist und kaum vom Ladungszustand abhängt. Bei $RE = 10$ keV beobachtet man dagegen einen Einfluss der Ladung, siehe auch die Ergebnisse in Kap. 4.1. Die Abnahme der maximalen RE bei den höchsten Z kann also nicht auf das Transmissionsverhalten des Spektrometers zurückzuführen sein. Als Ursache käme eine geringere Ausbeute an höher geladenen hochenergetischen Ionen in Frage. Eine weitere Erklärung wäre das schon weiter oben erwähnte laterale Intensitätsprofil des Lasers, der nur in einem kleinen Raumbereich höchste Intensitäten bereitstellt. Die höchsten Z können wahrscheinlich nur hier erzeugt werden, vgl. auch Intensitätsabhängigkeit der Aufladung [25]. Für die Erzeugung geringerer Z steht dem gegenüber ein größeres effektives Volumen zur Verfügung, so dass die Signale hoher Z deutlich geringer ausfallen. Dieser Volumen-

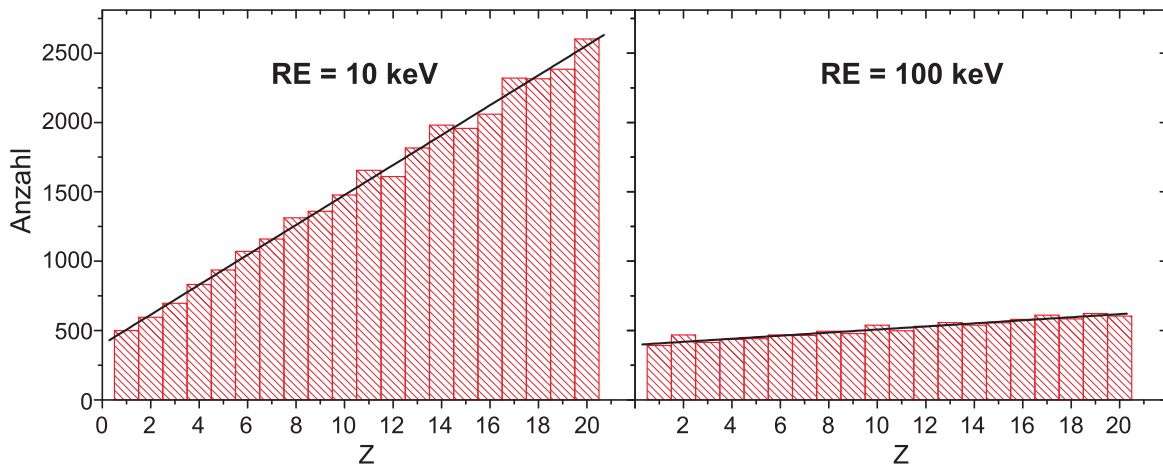


Abbildung 5.1.: Anzahl der Ionen, die in der Simulation des MD-TOF als Funktion von RE und Z den Detektor erreichen. Für $Z = 1 \dots 20$ jeweils bei $RE = 10$ keV und $RE = 100$ keV. Pro Ladungszustand wurden 10^5 Teilchen simuliert. Die Anzahl der Ionen steigt linear mit dem Ladungszustand (schwarze Linien). Der Anstieg fällt für höhere RE viel geringer aus. Die Transmission von Ionen bei hohen RE ist über die Ladungszustände nahezu konstant.

Wichtungseffekt der Intensität im Laserfokus wurde schon in der Arbeit von Döppner *et al.* [26] untersucht und beschrieben. Die geringere Ausbeute an hochgeladenen Ionen höchster Energien gegenüber den anderen kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

Die unabhängige Erfassung der Resultate für Energie- und Ladungsverteilung als auch die Studie an hochgeladenen, hochenergetischen Argonionen zeigen die Leistungsfähigkeit der hier eingesetzten MD-TOF-Methode. Die gleichzeitige Bestimmung von Energie und Ladungszustand von Ionen wurde demonstriert. Die geringe Signalarate steht allerdings einer quantitativen Auswertung entgegen. In einer zukünftigen Untersuchung ist eine Erhöhung der Statistik zwingend, z.B. durch Erhöhung der Targetdichte bzw. ein größeres Fokusvolumen bei gleicher Spitzenintensität. Es sei noch angemerkt, dass der hier verwendete Aufbau erstmals eine Schuss-zu-Schuss-Analyse erlaubt. Damit besteht perspektivisch die Möglichkeit Korrelationsanalysen durchzuführen, siehe Koinkidenz der Ladungszustände in Abschnitt 5.3.

5.2. Energieaufgelöste Z-spezifische Aufladungsdynamik

Mit der Bestimmung der optimalen Zeitabstände der Laserpulse in Abhängigkeit von der Rückstoßenergie wird in unserer Arbeitsgruppe Neuland betreten. Ermöglicht wird das unter anderem durch die ca. 50-fach verringerte Integrationszeit gegenüber den TPS-Experimenten von Teuber [102] aus unserer Arbeitsgruppe. Dies erlaubt eine effizientere Untersuchung. Zum besseren Verständnis der neuen Ergebnisse sollen jedoch im Vorfeld bereits bestehende Studien betrachtet werden.

Die bisherigen Doppelpulsexperimente zu Ladungsverteilungen von Ionen von Döppner *et al.* [23] (Abb. 5.2) zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten für das integrierte Ionensignal einzelner Ladungszustände, vgl. Abb. 4.17.

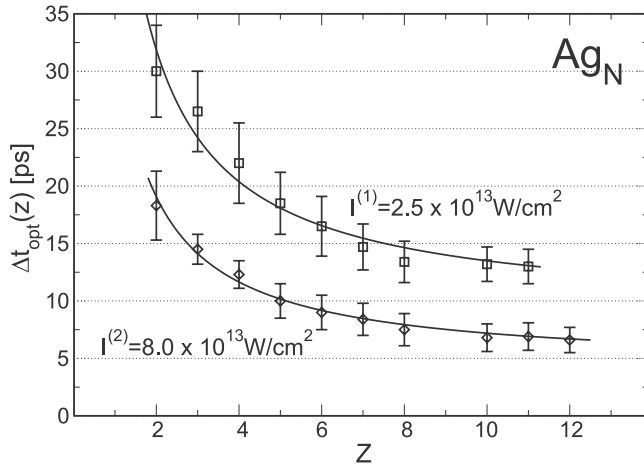


Abbildung 5.2.: Ladungsspezifische optimale optische Verzögerung für die Doppelpulsanregung großer Silbercluster ($N_0 = 22000$) für zwei verschiedene Laserintensitäten. Nach [23].

Es ist eine optimale optische Verzögerung für den jeweiligen Ladungszustand zu verzeichnen aufgrund plasmonverstärkter Absorption, die bei Erreichen der Resonanzbedingung besonders effektiv ist ($\omega_{Mie} \approx \omega_{Las}$), vgl. Kap. 2.1.3. Das Maximum im Ionensignal ist demnach Folge der erhöhten Energieabsorption beim Eintreffen des zweiten Pulses zum Zeitpunkt des Erreichens des kritischen Radius R_{krit} (Gl. 2.10). Dies zeigen auch Simulationen zur Energieabsorption aus dem Laserfeld pro Atom an Natriumclustern von Köhn *et al.* [47].

Der erste Puls ist laut Döppner [22] maßgeblich für die maximal mögliche Ausbeute an Ionen, denn er bestimmt die Anfangsauffladung durch OFI. Der zweite Puls beeinflusst nur die finale Aufladung und die resultierende Ionenausbeute. Durch eine höhere Aufladung erhöht sich die Expansionsgeschwindigkeit wegen der Coulombabstoßung. Dies führt mit Zunahme des Ladungszustandes zu kürzeren Δt_{opt} , vgl. Abb. 4.17. Daraus wird ersichtlich, dass auch die Laserintensität einen starken Einfluss hat. So verkürzen sich generell die Zeiten zum Erreichen der Resonanzbedingung für höhere Intensitäten,

siehe Abb. 5.2. Die Z-Abhängigkeit von Δt_{opt} ließe sich dementsprechend auch durch die Variation der Laserintensität im Fokus in lateraler Richtung erklären. Diese kann einige Größenordnungen betragen, mit der maximalen Intensität am Punkt $w(0) \approx 0$ und einem exponentiellen Abfall (im radialen Abstand r von der Strahltaille w_0). Die Aufladungsdynamik hängt dann von der Position des Clusters in der Wechselwirkungszone ab. Bei niedrigeren Intensitäten im Fokusnahbereich ist die Anfangsaufladung gering und der Cluster expandiert langsamer (siehe Kap. 2.1.4), R_{krit} wird später erreicht und Δt_{opt} vergrößert sich. Darüber hinaus führt eine geringere Intensität in der Laser-Cluster-Resonanz allgemein zu einer geringeren eingekoppelten Energiemenge, so dass man erwarten kann, dass auch der maximale resultierende Ladungszustand niedriger ausfällt. [23]

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren (Kap. 4) stellen eine Integration über Clustergrößenverteilung und Laserprofil dar und haben somit Einfluss auf die verschiedenen optimalen optischen Verzögerungen der einzelnen Ladungszustände. Es zeigte sich, dass größere Cluster mehr Zeit benötigen, um die Laser-Cluster-Resonanz zu erreichen [117]. Diese Erkenntnisse müssen bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die erstmalige ladungs- und energieaufgelöste Untersuchung der optimalen optischen Verzögerung für verschiedene Ladungszustände zeigte, dass die maximalen Energien aus sehr schnell expandierenden Clustern resultieren müssten. Das Resultat für den Zuwachs der maximalen RE pro Z (vgl. Abb. 4.16) untermauert diese Vermutung. Die dE_{max}/dZ -Dynamik der hochenergetischen Ionen ist für geringe Δt ausgeprägt. Das bedeutet, je schneller der Cluster expandiert, desto höher fällt der Faktor α des quadratischen Terms $E_{max} = \alpha Z^2$ aus. Der Trend ist dahingehend, dass $\Delta t(Z_{max}, E_{max})$ kürzer ausfällt als bei Ionen gleichen Ladungszustandes aber geringerer Energie. Geht man also davon aus, dass Ionen ihre RE zu Beginn der Expansion aus dem Coulombfeld der Ladungsträger im Cluster erhalten, sollte der Grenzwert für Δt_{opt} mit den höchsten erreichbaren Energien und Ladungszuständen korrelieren. Es scheint, dass der erste Puls für die resultierenden hochenergetischen Ionen zuvor eine schnellere Expansion einleitet als für die restlichen Ionen. Ishikawa und Blenski [43] zeigten, dass Ionen am Clusterrand schneller expandieren als innen aufgrund einer weniger effektiven Abschirmung nahe der Oberfläche [81]. Demnach würden Ionen der höchsten Energien am Clusterrand gebildet werden.

Die Variation der Δt_{opt} mit Z ließe generell auf eine inhomogene Expansion schließen. Nach [74] könnte dies eine in der Zeit verbreiterte resonante Absorption durch radiale Schalen mit kritischer Dichte bewirken. Nimmt man an, dass gleiche Ladungszustände aus gleichen Schalen stammen, würden diese infolge der Coulombabstoßung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit radial expandieren und den jeweiligen kritische Radius zu verschiedenen Zeiten erreichen. Für hochgeladene Ionen im Cluster kann somit die plasmonresonante Energieabsorption aus dem Laserfeld eher stattfinden. Eine weitere Möglichkeit, die daraus folgt, ist die Ausbildung sogenannter Schockwellen, wie sie später noch behandelt werden soll (Kap. 5.5).

Eine erste vorsichtige Schlussfolgerung aus der energieaufgelösten Z-Analyse ist, dass die hochenergetischen Ionen im Clusterrand erzeugt und möglicherweise in einer inhomogenen Expansion emittiert werden. Allerdings wurden einige Punkte bis jetzt nicht berücksichtigt.

Betrachtet man den atomaren Fall, ist die Laserintensität schon im ersten Drittel der ansteigenden Flanke des Pulses ausreichend hoch, um Argon durch OBI einfach zu ionisieren, vgl. Gl. 2.5. Folglich ist der effektive Laserpuls länger als die FWHM 100 fs. Übertragen wir dies nun auf das Clusterbild.

In diesem Fall können erste quasifreie Elektronen durch Rückstreuung der zuvor durch TI und OBI freigesetzten Elektronen erzeugt werden (Rekollisionsmodell nach Corkum *et al.* [13]). Das oszillierende Laserfeld kann in diese das ponderomotive Potenzial U_{pm} induzieren und eine Quiverbewegung einleiten. Die verwendeten Argoncluster mit ca. 1000 Atomen stellen ein verhältnismäßig kleines System dar (ca. 10 Atome pro Raumdimension), dass mit einer dazu vergleichsweise hohen Intensität von $2,3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ bereits durch den ersten Puls (110 fs Breite FWHM) stark angeregt werden kann. Bei diesen Verhältnissen entspricht die ponderomotive Auslenkung (quiver amplitude) der Elektronen im Laserfeld von ca. 4 nm (vgl. [92]) dem Clusterdurchmesser und U_{pm} entspricht $\approx 140 \text{ eV}$. Demnach werden alle quasifreien Elektronen schon ab der ersten Hälfte der ansteigenden Flanke mit jedem Halb-Zyklus der Laseroszillation durch den gesamten Cluster getrieben. Dies sollte eine effektive Aufheizung des Plasmas durch Elektron-Ion-Stöße (IBS) und eine starke innere Aufladung durch EII vorantreiben. Die Energie, die die Elektronen aus dem ponderomotiven Potential maximal übertragen können, würde im atomaren Fall durchaus Aufladungen bis $Z = 5$ ermöglichen. Dies entspricht in etwa der hier beobachteten mittleren Aufladung von $\langle Z \rangle = 6$.

Zusätzlich kann das lokal erhöhte Feld die innere Ionisation verstärken. Fennel *et al.* [34] konnten in Rechnungen an Xenonclustern mit (800 nm, $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 250fs)-Pulsen eine Verstärkung von bis zu 40% durch lokalfeld-verstärkte EII verzeichnen. Bereits in der frühen Phase der Laser-Cluster-Wechselwirkung lassen sich niedrige Ladungszustände ebenfalls durch eine lokalfeld-verstärkte TI generieren bis verstärkte EII im Verlauf die Aufladung dominiert und hohe Z erzeugen kann, vgl. auch *ionization ignition* Kap. 2.1.3. Das System ist somit für die Emission hochgeladener hochenergetischer Ionen entsprechend präpariert. Der zweite Puls bestimmt nun das finale Ergebnis.

Kommt der zweite Puls bereits nach einer kurzen Verzögerungszeit von ca. 250 fs, müsste das System durch den Coulombdruck ausreichend expandiert sein, so dass Mie-Resonanz eine Rolle spielt, vgl. Abb. 4.16. Die Folge ist eine erhöhte Ausbeute hochgeladener hochenergetischer Ionen. Für den Fall geringster Verzögerungen (z.B. bei $\Delta t_{opt}(\text{Ag}^{9+}) = 55 \text{ fs} < \text{Pulsbreite: } 110 \text{ fs}$) muss man annehmen, dass sich die Doppelpulse überlagern. Effektiv wirkt das auf den Cluster wie ein verlängerter Puls mit gleicher Intensität, da die Phasenbeziehung der Laserpulse nicht stabil ist. Dieser Umstand erschwert eine eindeutig Aussage.

Bei deutlich längerer Verzögerungszeit $\Delta t > 1,5 \text{ ps}$ wird das System dagegen soweit expandiert sein, dass die Ionendichte in den unterkritischen Bereich gefallen ist. Die

Energieabsorption wird ineffizient und die entsprechende Abkühlung würde Rekombinationen von Elektronen mit den verbleibenden Ionen erlauben. Das lokale Feld sollte sich demnach verringern und mit ihm der Coulombdruck. Das Resultat wären weniger hochgeladene Ionen als auch geringere E_{max} . Genau dies zeigen die Energie-Ladungs-Spektren in Abb. 4.15.

5.3. Korrelierte Ereignisse der Ladungszustände

Die MD-TOF-Methode erlaubt in Kombination mit dem orts- und zeitaufgelösten Detektor die Datenaufnahme einzelner Laser-Cluster-Wechselwirkung. In jeder Messung kann daher nachgeprüft werden, ob es korrelierte Ereignisse gibt, die Auskunft über Details der Wechselwirkung liefern.

Als Beispiel soll die Koinzidenz zwischen einzelnen Ladungszuständen diskutiert werden. Hier wird der Frage nachgegangen, wie viel Ionen eines jeweiligen Ladungszustandes in der gleichen spezifischen Laser-Cluster-Wechselwirkung wie ein ausgewählter Z erzeugt werden. Dies ist insofern aufschlussreich, da in der Erzeugung hochgeladener Ionen bspw. Ladungstransferprozesse während der Aufladung und Expansion des Clusters eine Rolle spielen könnten, die die ursprüngliche Ladungsverteilung im Cluster modifizieren. Geht man davon aus, dass die ersten Ladungszustände primär durch OBI entstehen, wird eine Koinzidenzanalyse erst für höhere Ladungszustände so ab $Z = 4$ interessant.

In Abb. 5.3 (oben rot) ist die Analyse der Koinzidenzen von Ladungszuständen zu $Z = 5..8$ aus dem Experiment in Abb. 4.13 dargestellt. Es ist zu beachten, dass eine Wichtung mit dem Transmissionsverhaltens bisher nicht miteinbezogen werden konnte.

Folgendes zeigt die Analyse. Die untersuchten Ladungszustände treten stets in Koinzidenz mit niedrigeren (ab $Z = 4$) und höheren Ladungen auf, und zwar derart, dass der Anteil in etwa symmetrisch um ein Maximum verteilt ist mit einer Breite von etwa 2 Ladungszuständen bei FWHM. Dieses Maximum verschiebt sich mit Erhöhung des betrachteten Z zu höheren Ladungen. Weiterhin fällt auf, dass der Anteil sechsfach geladener Ionen höher ist als der fünffach geladener. Bezüglich $Z = 5$ werden ca. 15% mehr $Z = 6$ -Ionen für einen Laser-Clusterprozess registriert. Betrachtet man die zugehörige Ladungsverteilung (Transmissions-korrigiert) mit den analysierten Ladungszuständen bis $Z = 9$ (Abb. 5.3 unten orange), zeigt sich hier ein mittlerer Ladungszustand von $\langle Z \rangle = 6$, was auf eine Korrelation hindeuten könnte.

Die Frage ist, ob man hieraus auf die innere Ladungsverteilung im Cluster schließen kann. Simulationen von Peltz und Fennel [82] deuten darauf hin, dass im Bereich der Laser-Cluster-Resonanz innere und finale Ladungsverteilung annähernd gleich sind. Da die der Koinzidenzanalyse zugrundeliegende Messung im Resonanzbereich stattfand, ist ein vorsichtiger Rückschluss zulässig.

Im Gleichgewicht zwischen EII und Rekombination und einer Thermalisierung der Teilchen im Plasma durch Stöße lässt sich die Besetzung der einzelnen Niveaus mit der

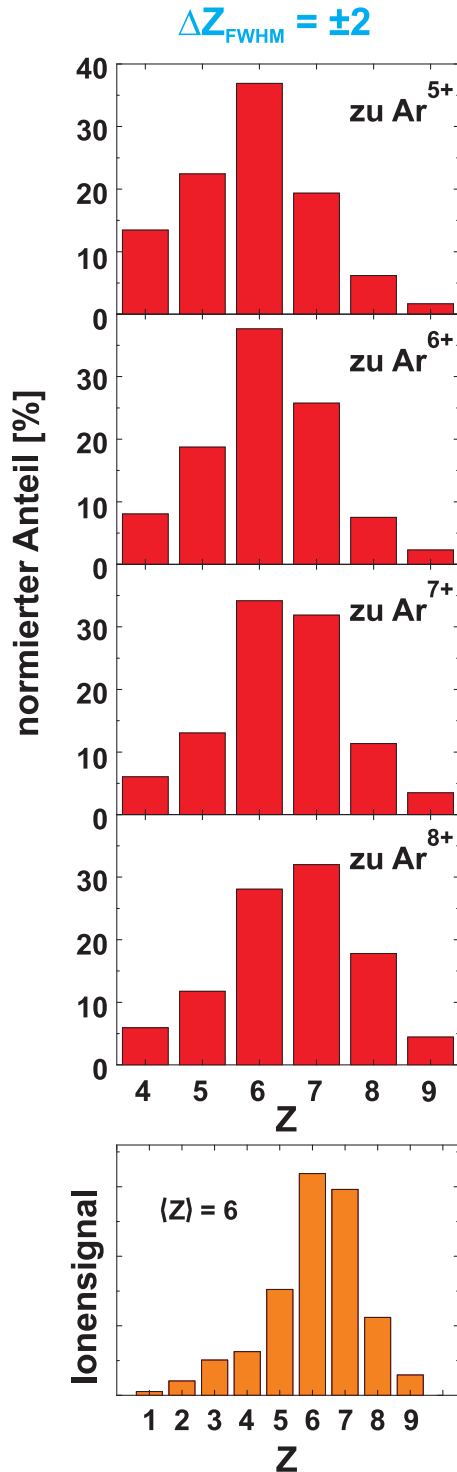


Abbildung 5.3.: (oben rot) Koinzidenzen von Ladungszuständen aus dem Experiment in Abb. 4.13 zu ausgewählten Ladungszuständen $Z = 5 \dots 8$ dargestellt als prozentualer Anteil normiert auf die Summe aller abgebildeten Ionen. Bezüglich Ar^{5+} ist der Anteil an $Z = 6$ deutlich erhöht ($\approx 40\%$). Vgl. dazu die zugehörige Ladungsverteilung mit $\langle Z \rangle = 6$ (unten orange). Die Koinzidenzen zeigen Verteilungen mit einem sich verschiebenden Maximum. Die Verteilungsbreite lässt auf eine Änderung des Ladungszustandes zwischen benachbarten Ionen im Cluster von $\Delta Z_{\text{FWHM}} = \pm 2$ schließen.

Boltzmann-Statistik beschreiben und man erhält schließlich die Saha-Gleichung [10]. Damit lässt sich der Ionisationsgrad (ausgedrückt durch das Verhältnis von Ionendichte n_i zur Dichte neutraler Teilchen n_n , mit der Gesamteilchendichte $n_t = n_i + n_n$) im

Plasma berechnen. Dieser skaliert mit einem exponentiellen Abfall über das Verhältnis Ionisationspotenzial zu Plasmatemperatur und es folgt je höher die Teilchendichte n_t ist desto höhere Temperaturen sind zur Erhöhung des Ionisationsgrades nötig.

Für benachbarte Ionen erwartet man aufgrund der Einflüsse von Laserintensitätsprofil und Clustergröße höchstens einen Unterschied im Ladungszustand von $\Delta Z_{\text{FWHM}} = \pm 1$. Die Koinzidenzen der Ladungszustände zeigen jedoch einen Unterschied von ± 2 , so dass die innere Ladungsverteilung mit dem Ionenabstand möglicherweise deutlich schmaler ausfällt. Das würde man so nicht erwarten, da eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen benachbarten Ionen ihre gemeinsame Potenzialbarriere maßgeblich beeinflusst und durch Ladungsaustausch sich ein ΔZ_{FWHM} verringern sollte. Für das Plasma im Argon-Cluster ($n_t \approx 150 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ vor der Clusterexpansion) wurde jedoch im vorangegangenen Abschnitt auf hohe Temperaturen aufgrund von IBS-Aufheizung geschlossen. Daher rechnet man mit hohen inneren Aufladungen durch Elektronenstoß. Eine Erklärung könnte verstärkte EII im Zusammenspiel mit unterdrückter Rekombination liefern. Dadurch ist das zuvor angenommene Gleichgewicht gestört. Diese beiden Effekte sorgen nach Simulationen von Fennel *et al* [34] für eine Verschmälerung der finalen Ladungsverteilung.

Als Fazit lässt sich unter Vorbehalt angeben, dass die innere Ladungsverteilung schmaler ausfällt als erwartet $\delta Z_{\text{FWHM}} = \pm 2$. Als Ursache werden verstärkte EII und unterdrückte Rekombination angenommen, hervorgerufen durch die Abzugsfelder des Spektrometers.

Ein weiterer Vorteil der MD-TOF-Methode ist die Möglichkeit, Korrelationen zwischen bestimmten Ladungszuständen und deren jeweiligen Rückstoßenergien zu untersuchen. Diese wurden auch durchgeführt, doch infolge zu geringer Statistik ließen sich bisher keine aussagekräftigen Ergebnisse gewinnen.

5.4. Ladungsaufgelöste Rückstoßenergieverteilungen

Dieser Abschnitt vergleicht die mit der MD-TOF-Methode gewonnenen RE-Verteilungen für verschiedene Z mit TPS-Experimenten und diskutiert die Unterschiede.

Die ladungsaufgelösten Energiespektren von Ag-Ionen aus Clustern ($N_0 = 22000$) in der Arbeit von Teuber [102], die mithilfe der TPS-Methode gewonnen wurden, zeigen folgendes Verhalten (Abb. 5.4). Mit zunehmenden Z verschiebt sich die maximale Energie zu höheren Werten. Niedrige Energien sind in den Spektren infolge der Bauart des TPS (Detektor-Cutoff) nicht enthalten, können aber aufgrund der höheren Nachweiseffizienz für geringe RE durch das MD-TOF nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind die Verteilungen im TPS strukturiert und bei Ag^{8+} lässt sich eine knie-artige Struktur erkennen, wie sie bspw. von Kumarappan *et al.* [55–57] berichtet wurde. Die Interpretation dieses Merkmals war bisher dahingehend, dass dadurch zwei zu unterscheidende Energiebereiche gekennzeichnet werden. Demnach entsteht der eine Bereich durch

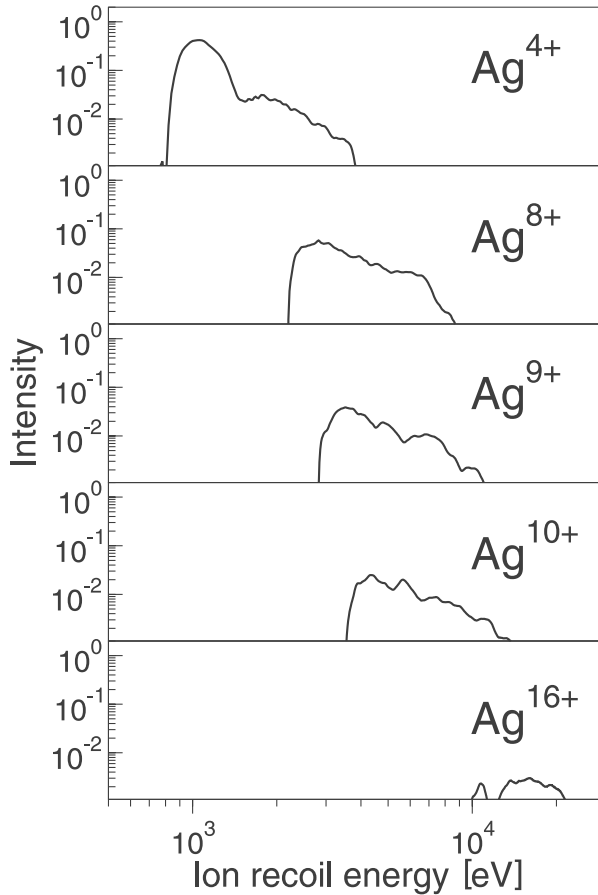


Abbildung 5.4.: RE-Verteilungen ausgewählter Ladungszustände von Ag-Ionen gewonnen mittels TPS (Ag₂₂₀₀₀, $I = 1,1 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$, 190 fs-Pulse). Mit Zunahme von Z schieben die Energien zu höheren Werten. Niedrige Energien fallen unter die Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers (Detektor-Cutoff). Bei Ag⁸⁺ ist eine knie-artige Struktur bei hohen RE zu erkennen, vgl. dazu [57]. Aus [84]

maximale Ionenenergien, die sich mit dem Coulombgesetz, angewandt auf einen kugelförmigen, geladenen Cluster einer gegebenen Größe, in Einklang bringen lassen. Diese Ionen unterliegen einer isotropen Emission, vgl. Abb. 2.3 in Kap. 2.1.4. Der Bereich höherer Energien, welche das Coulomblimit bei weitem übersteigen, soll aus gerichtet emittierten Ionen in Bezug auf die Laserpolarisation resultieren. Entsprechend den Experimenten von Krishnamurthy *et al.* [53] wird die Ausprägung dieser knie-artigen Struktur (für Ar₄₀₀₀₀-Cluster) mit zunehmender Laserintensität stärker. Die Energie an der Stelle des "Knies" E_{Knie} nimmt gleichermaßen zu und wird zurückgeführt auf eine Erhöhung der in den Cluster eingebrachten Coulombenergie und unterliegt somit der Aufladung des Clusters. Im Vergleich mit den RE-Verteilungsprofilen für verschiedene Einflüsse aus dem Islam-Modell stellt sich dieses knie-artige Merkmal bei Einbeziehung einer gesättigten Ionisation in die Theorie ein (vgl. Abb. 2.5 E). Die Sättigung der Ionisation hat demnach maßgeblich Einfluss darauf. Nach Krainov und Smirnov [51] lässt sich der dimensionslose Ionisationsgrad $X_{ion} = \mathcal{E}_k R^2 / NZ$ angeben (\mathcal{E}_k : zeitabhängige Feldstärke durch Wechselwirkung von Laserfeld mit elektrostatischem Clusterfeld), so dass mit $X_{ion} \rightarrow 1$ eine Sättigung einsetzt.

Die RE-Verteilungen des MD-TOF zeichnen ein anderes Bild. Trotz der höheren Auflö-

sung des MD-TOF verglichen mit dem TPS von Teuber sind die RE-Verteilungen von Ag-Ionen weniger stark strukturiert. Ein knie-artiges Merkmal ist in keinem der gezeigten Spektren zu finden, vgl. Abb. 5.5. Entsprechend $X_{ion} \sim 1/N^{1/3}$ sollten kleinere Cluster schon bei geringen Z eine Sättigung der Ionisation erreichen. Folglich müsste die knie-artige Struktur in den Energiespektren aus dem MD-TOF ($N \approx 10^3$) deutlicher und bei geringeren Energien auftreten, vergleicht man mit den oben erwähnten TPS-Experimenten von Teuber ($N = 22000$) als auch Krishnamurthy *et al.* ($N = 40000$). Dies ist ein erstmaliger Widerspruch, doch geht auch die Laserfeldstärke in \mathcal{E}_k mit ein, so dass $X_{ion} \sim \mathcal{E}_k/N^{1/3}$. Für die Experimente von Teuber ist die Laserintensität eine Größenordnung höher als in den MD-TOF-Experimenten. Vielleicht liefert dies eine erste Erklärung der Diskrepanz.

Typischerweise steigen die Verteilungen bei geringen Energien bis zu einem Maximum an und fallen anschließend exponentiell ab. Die Stärke dieses Abfalls wird mit zunehmendem Ladungszustand geringer, so dass höhere RE erreicht werden. Die Anpassungen der Silber-Spektren mit dem Modell von Islam *et al.* [44] geben diesen Verlauf gut wieder (blaue Kurven), abgesehen von kleinen Beiträgen höchster Energien bei $Z = 4..6$. Im Vergleich mit den RE-Verteilungsprofilen des Islam-Modells entspricht dies am ehesten einem starken Einfluss der Clustergrößenverteilung (für $Z = 4..6$) auf die Form der Energieverteilung (Abb. 2.5 D). Für höhere Z scheint sich zunehmend auch ein Einfluss des Laserprofils bemerkbar zu machen, erkennbar in der Abflachung des Maximums durch Anhebung des Bereichs niedriger Energien (vgl. Abb. 2.5 D) so ab $Z = 7$. Die Anhebung ist laut Modell Folge der stärkeren Wichtung geringerer Intensitäten im Laserprofil als der Spitzenintensität. Andererseits führt die geringere Intensität zu einer geringeren Aufladung, doch zeigt sich die Anhebung des niedrigen Energiebereiches gerade für hochgeladene Ionen. Das Bild, das vermittelt wird, ist möglicherweise zu einfach und dieser Rückschluss aus der Form der Energieverteilung mit Vorsicht zu betrachten.

Im Vergleich zu Silber stellt sich die Sache für Argon anders dar. Die maximalen Energien sind allgemein höher, was unter anderem auf die höhere Laserintensität ($2,3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$) zurückgeführt werden kann. Experimente bei gleichen Pulsenergien aber unterschiedlichen Pulsbreiten konnten diese Zunahme der maximalen RE mit der Intensität des Lasers bereits zeigen, z.B. [84]. Weiterhin wirkt sich auch die Verringerung von Δt aus, vgl. Abb. 4.15, da gerade hochenergetische Ionen vermehrt bei kürzeren Δt emittiert werden, wie die energieaufgelöste Z -spezifische Aufladungsdynamik zeigt (Abb. 4.18).

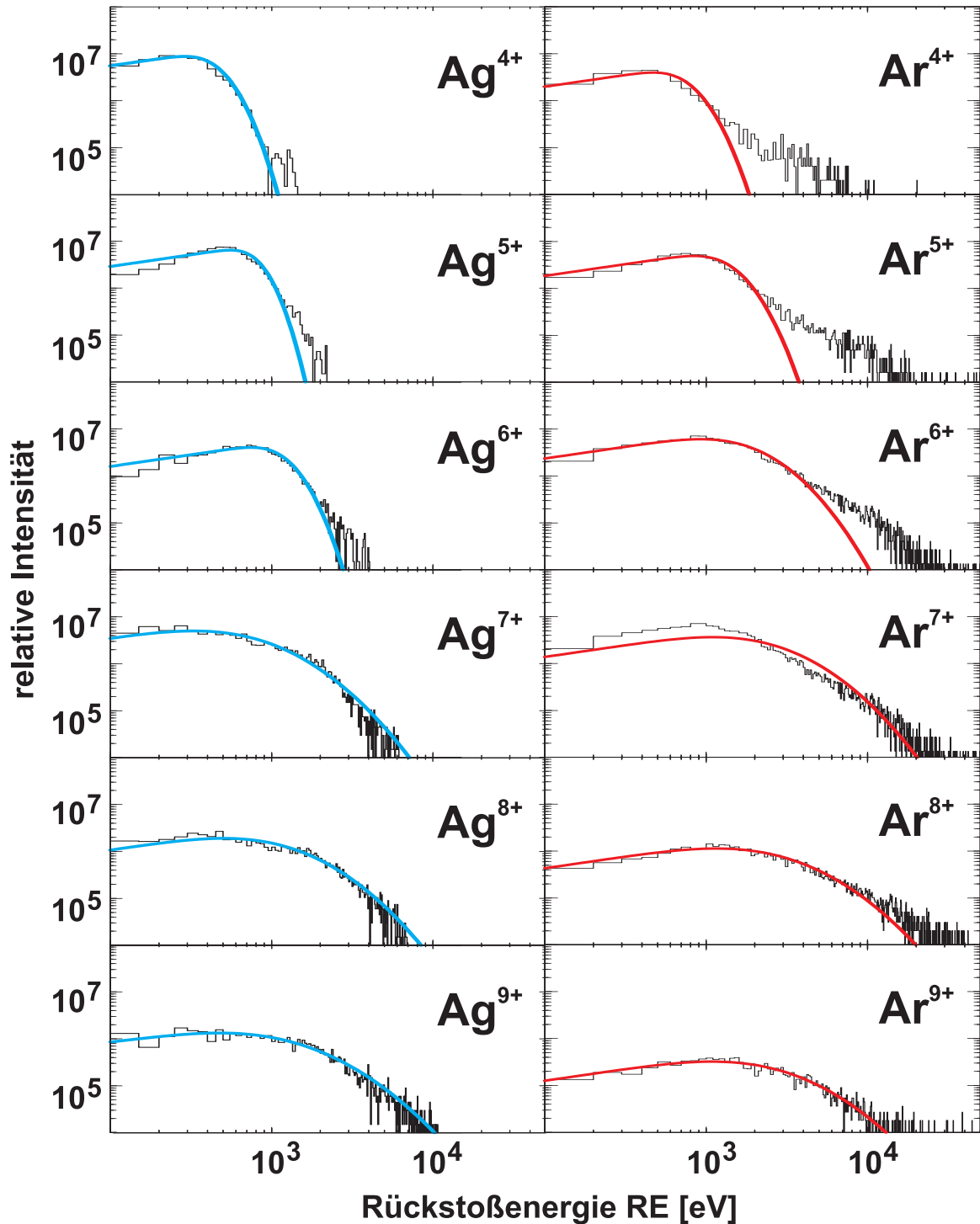


Abbildung 5.5.: Vergleich von ausgewählten RE-Verteilungen hochgeladener Ag- und Ar-Ionen. Die Linien stellen eine Anpassung mit dem Modell von Islam *et al.* [44] dar. Die Anpassungsparameter sind im Anhang in Tab. A.1 aufgelistet. Während für Silber die Verteilungen gut wiedergegeben werden, findet man bei Ar^{Z+} , dass das Signal bei hohen RE im Modell unterschätzt wird.

Die beobachteten maximal erzielten Ladungszustände für Silber ($Z_{max} = 13$) und Argon ($Z_{max} = 11$) unterscheiden sich. Die gefundenen höheren RE für Argon korrelieren überraschenderweise nicht, wie in Kap. 5.2 dargestellt, mit erhöhten Z . Möglicherweise liegt die Ursache darin, dass Silbercluster bereits im Grundzustand metallisch vorliegen. Das Laserfeld kann an die schon vorhandenen quasifreien Elektronen früher ansetzen als im Falle von Argon. Vergleicht man andererseits die Ionisationspotenziale der maximalen Ladungszustände von Silber und Argon, zeigt sich, dass für Ar^{11+} eine Energie von 540 eV gegenüber Ag^{13} mit 294 eV aufgewendet werden muss (siehe auch Abb. A.1). Das ist fast ein Faktor 2 und könnte erklären, weshalb Z_{max} bei Argon geringer ausfällt trotz höherer RE im Gegensatz zu Silber.

5.5. Rückschlüsse aus der Form der RE-Verteilung

Die RE-Verteilungen der einzelnen Ladungszustände in Abb. 5.5 wurden mit dem Modell von Islam *et al.* angepasst. Im Anhang in Tab. A.1 sind diese Parameter aufgelistet. Für die Breite der Größenverteilung ν im Falle von Silber lassen sich zwei Regime finden mit mittleren Werten $\nu_1 \approx 0,38$ und $\nu_2 \approx 1,21$. Das könnte ein Hinweis auf das Vorhandensein einer komplexeren Größenverteilung sein. Nebenbei bemerkt, kann eine Clustergrößenverteilung z.B. bimodaler Art sein, wie sich in Experimenten an Cobaltclustern bei Morel *et al.* [76] als auch in unserer Arbeitsgruppe an Silberclustern [94] zeigte. Man muss aber auch berücksichtigen, dass das Modell fünf Parameter enthält, die sich gegenseitig beeinflussen.

Während die Anpassungen die experimentellen RE-Verteilungen der Silberionen annähernd widerspiegeln, wird bei Argon der hochenergetische Anteil unterschätzt. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die eher grobe Implementierung von Clustergrößenverteilung und Laserfeld in das Modell von Islam *et al.* Es beschreibt eine reine Coulombexplosion ohne etwaige Overrun-Effekte und Schockwellen. Overrun-Effekte wurden z.B. von Last und Jortner beschrieben [61]. Das Modell berechnet RE-Spektren für Mischclustersysteme (z.B. CH_4) und kann auf die aktuellen Gegebenheiten adaptiert werden. Entscheidend für die Berechnung ist der kinematische Parameter:

$$\eta_{kin} = q_A m_B / q_B m_A \quad (5.1)$$

für die Beschleunigung leichter (Masse m_A , Ladung q_A) und schwerer (Masse m_B , Ladung q_B) Ionen im selben Abstand vom Clusterzentrum. Leichtere Ionen erlangen eine höhere Geschwindigkeit als die schweren Ionen im Falle von $\eta_{kin} > 1$. Somit können leichtere Ionen, zu anfangs im inneren eines heteronuklearen Cluster gelegen, schwerere Ionen weiter außen infolge ihrer geringeren Masse überholen. Dieser kinematische Effekt resultiert in einer weiteren Erhöhung der maximalen kinetischen Energie der leichteren Ionen. Da hierbei allgemein das Masse-zu-Ladungsverhältnis entscheidend ist, vgl. Gl. 5.1, kann auch eine verschieden starke Ladung von Ionen zu einem Overrun-

Effekt führen. Um dies zu ermöglichen, bräuchte es z.B. entsprechend der Experimente hier einen ersten Laserpuls der das System so präpariert, dass ein zweiter Puls (wie in Doppelpulsexperimenten) alle Elektronen aus dem dichteren Clusterkern entfernen kann. Folglich würden die inneren Ionen bei der dortigen höheren Ionendichte als am Clusterrand eine stärkere Abstoßung aufgrund der Coulombkraft erfahren, wodurch sie die langsamer expandierenden äußeren Ionen überholen können. Wird die potenzielle Energie aus dem Coulombfeld vollständig in kinetische Energie umgewandelt, sollten entsprechend höhere RE für höher geladene Ionen resultieren. Dies sollte sich im Energiespektrum niederschlagen und könnte die hier zu sehenden hochenergetischen Ausläufer erklären.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass Ionen aus Bereichen unterschiedlicher Laserintensität stammen, wodurch die Energieverteilung beeinflusst wird. Wie schon zuvor erwähnt, liegt im fokalen Volumen eine exponentielle Intensitätsverteilung vor, die in alle Spektren gefaltet ist. Jedoch ist durch die experimentelle Eingrenzung des Fokusbereichs mit den Blenden eine Minimierung dieses Einflusses möglich. [25]

Desweiteren kann eine ungenügende räumliche Überlagerung der Laserstrahlen bei den Doppelpulsexperimenten zu Bereichen hoher Laserintensität in der Superpositionszone und deutlich geringerer außerhalb führen. Dadurch wird der Pump-Probe-Effekt im resultierenden fokalen Volumen möglicherweise geringer ausfallen. Folglich könnten sich zwei Regime im Energiespektrum ausbilden (der Laserparameter im Modell müsste entsprechend zwei Werte annehmen).

Diese Möglichkeit als auch eine komplexere Clustergrößenverteilung ließen sich erfassen, wenn man die Energieverteilung am Bsp. der Ar^{5+} -Ionen mit der Superposition zweier Verteilungsfunktionen nach Islam *et al.* anpasst (bimodale Verteilung der Gl. 2.25). Das Ergebnis ist in Abb. 5.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Bereich hoher Energien als auch geringe Energien inklusive dem Knick besser reproduziert werden können im Vergleich zur ersten Anpassung (rot gestrichelt).

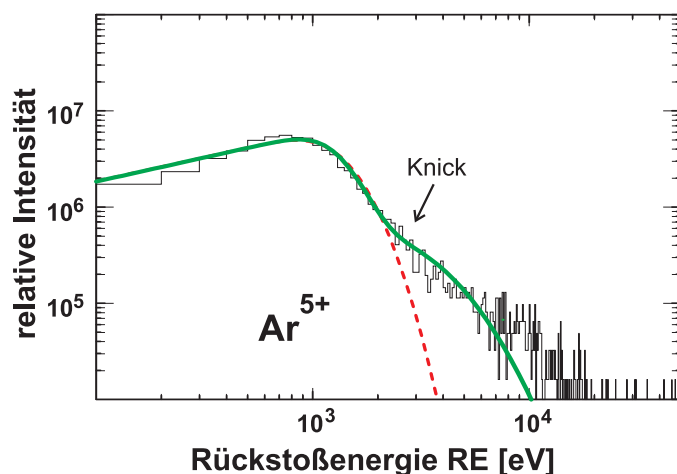


Abbildung 5.6.: RE-Verteilung von fünffach geladenen Ar-Ionen mit bimodaler Anpassungen durch das Islam-Modell (grüne Linie) für die Annahme von Ionen aus zwei separierten Intensitätsbereichen, siehe Text. Der Verlauf wird deutlich besser wiedergegeben im Vergleich zur einfachen Anpassung (rot gestrichelt).

Nachteil ist, der hochenergetische Ausläufer wird immer noch nicht ausreichend gut erfasst. Auch kann eine ungenaue Justage der Doppelpulse im Experiment ausgeschlossen werden, die eine Summe aus zwei Verteilungen rechtfertigen würde. Es braucht also einen anderen Ansatz.

Vielmehr scheint es, dass eine RE-Verteilung dem Islam-Modell entsprechend (Abb. 5.7 oben, grüne gestrichelte Linie) durch eine weitere Struktur mit einem Maximum überlagert wird. Letztere lässt sich nach einer genaueren Analyse gut mit einer Log-Normal-Verteilung anpassen (blaue gestrichelte Linie). Beim Modell von Islam werden schon viele Einflüsse, die sich auf die Energieverteilung auswirken können, miteinbezogen. So wird durch die Summe aus der Verteilungsfunktion nach Islam und einer Log-Normalverteilung (Abb 5.7 unten, rote Linie) das Verhalten der gemessenen Energieverteilung (schwarze Linie) schließlich am besten wiedergegeben. Die Frage lautet, wie sich die Log-Normal-Verteilung physikalisch rechtfertigen lässt.

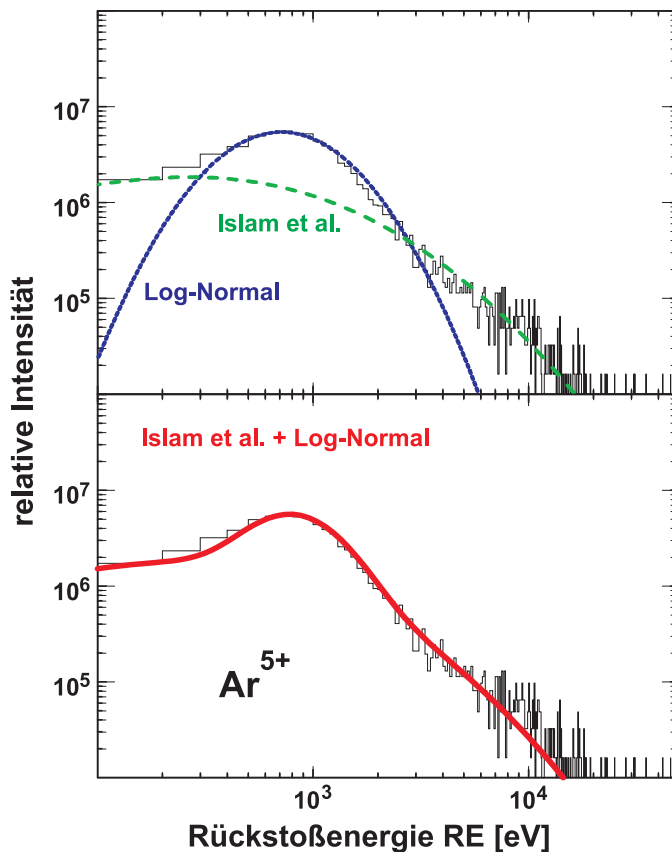


Abbildung 5.7.: RE-Verteilung von fünffach geladenen Ar-Ionen mit verschiedenen Anpassungen im Vergleich. Oben: Anpassung nach Islam *et al.* (grün gestrichelt) gibt geringe und hohe Energien gut wieder. Blau gestrichelt: Log-Normal-Anpassung des Maximums. Unten rote Linie: Die Anpassung mit der Summe aus Islam-Modell und Log-Normal-Funktion reproduziert den Verlauf der Energieverteilung.

Bekannterweise finden die Experimente an lognormalen Clustergrößenverteilungen statt, so dass eine Faltung mit einem Effekt, der für einen Einzelcluster einen schmalen Peak (im Idealfall Näherung mit einer Deltafunktion) im Ionenenergiespektrum hervorrufen würde, zu einer ebenso lognormal-verteilten Verbreiterung führt, ähnlich dem Bsp. in [49]. Man stelle sich nun solch einen Effekt vor, der nicht durch das Islam-Modell

berücksichtigt wird. Solch eine Möglichkeit zeigen die MD¹ als auch PIC²-Simulationen für die Coulombexplosion von Sphäroiden durch Grech *et al.* [37]. Diese weisen jeweils ein deutliches Maximum in der Energieverteilung bei hohen Energien auf, welches nicht durch das verwendete, ansonsten die Verteilung gut reproduzierende, theoretische Modell (Ansatz: $\sqrt{\varepsilon}$ wie auch im Islam-Modell für den Einzelcluster vgl. Kap. 2.2 Gl. 2.18) wiedergegeben wird, siehe Abb. 5.8. Grech *et al.* betrachteten hierbei eine feste Sphäroidgröße. Die Breite des resultierenden Maximums ist schmal.

Die von Grech *et al.* beobachteten Peaks sind ein Resultat der Implementierung eines nichtlinearen Abfalls der Teilchendichte an der Oberfläche. Dabei entspricht die Dicke der jeweiligen Oberflächenschicht der Größenordnung des durchschnittlichen Teilchenabstandes. Infolge der abnehmenden Dichte kann sich durch einen Overrun-Effekt (siehe oben) eine Schockwelle bilden. Das dies in unserem Fall nicht ganz unwahrscheinlich ist, zeigte schon die Diskussion weiter oben (Kap. 5.2). Die Schockwelle äußert sich als charakteristischer Peak im RE-Spektrum [81].

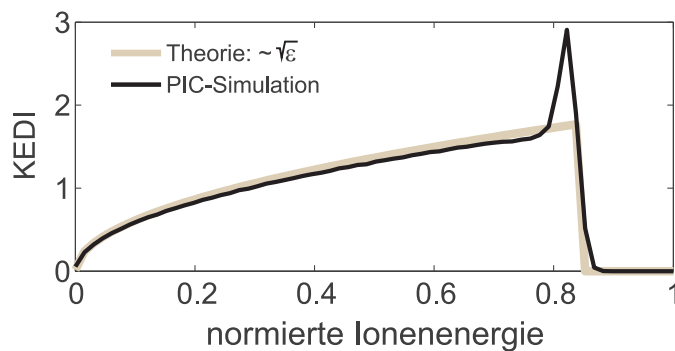


Abbildung 5.8.:

Ionenenergiespektrum aus PIC-Simulation mit Peak bei maximaler Energie (schwarze Linie) aufgrund einer gleichmäßig abnehmenden Ionendichte am Sphäroidrand. Diese führt zur Ausbildung einer Schockwelle, im Unterschied zum theoretischen Modell mit $\sqrt{\varepsilon}$ -Ansatz (graue Linie). Nach [37]

Da die Anfangsaufladung auch von der Teilchenanzahl abhängt (vgl. z.B. Abhängigkeit der Aufladung pro Atom von der Clustergröße bei konstanter Laserintensität $Z_{\text{ini}}/N \sim N^{-1/3}$ in [22] S. 40), würde auch die Ausprägung und Stärke einer Schockwelle beeinflusst. Das müsste sich in spezifisch höheren bzw. geringeren Rückstoßenergien äußern und könnte physikalisch eine Verbreiterung des charakteristischen Peaks begründen.

Bei Grech *et al.* wird eine ungleichmäßige Ionendichteverteilung im Sphäroid für den Peak verantwortlich gemacht. Im Cluster kann laut [49, 67] ein Vorpuls bei Doppelpulsexperimenten so eine Dichteverteilung verursachen. Dieser Vorpuls verursacht eine Anfangsionisation an der Clusteroberfläche. Die "hinausströmenden" Elektronen führen dort zu einem Gradienten in der Ionendichte.

Hinzu kommt, dass in den MD-Simulationen von Grech *et al.* der Peak empfindlich auf die anfängliche Teilchenverteilung im Sphäroid reagiert. Mit zunehmender Gesamtteilchenzahl nimmt die Peakhöhe ab. Dies könnte unter anderem ein Hinweis darauf

¹ MD: Molecular Dynamics

² PIC: Particle-In-Cell

sein, weshalb das Phänomen bei Silberclustern mit $N = 2000$ gegenüber Argon mit $N = 1000$ nicht so ausgeprägt ist. Auch macht es sich in den RE-Verteilungen der verschiedenen Ladungszustände unterschiedlich stark bemerkbar. Möglicherweise ist der Effekt abhängig von Z . Das würde dann bedeuten, dass Schockwellen nur durch Ionen bestimmter Ladungszustände gebildet werden.

5.6. Coulombexplosion vs. hydrodynamische Expansion

Nach der einfachen Annahme in Kap. 2.1.4 für das Verhalten der maximalen Ionenenergie mit dem Ladungszustand (siehe auch Gl. 2.15 und 2.14) lassen sich erste Aussagen über das Expansionsverhalten ableiten.

In vorangegangenen Experimenten in unserer Arbeitsgruppe [27] als auch in der Arbeit von Lezius *et al.* [65] wurde stets ein mehr oder weniger stark ausgeprägter linearer bzw. quadratischer Faktor in der Anpassung der maximalen RE mit Z gefunden und als Mischung von hydrodynamischer und Coulomb-getriebener Expansion interpretiert. Hierbei wurde für niedrige Ladungszustände die Coulombexplosion und für die hochgeladenen Ionen hydrodynamische Expansion als verantwortlicher Mechanismus angesehen. Da der Coulombdruck mit $1/R_{Cluster}^4$ im Gegensatz zum hydrodynamischen mit $1/R_{Cluster}^3$ skaliert, ist Coulombexplosion der dominante Expansionsprozess für kleine Cluster. Ditmire *et al.* [16] geben hier einen Clusterradius von 10 nm bei einer Elektrodendichte von 10^{23} cm^{-3} und einer Temperatur von 1 keV als Grenzwert an. Dann wird der Coulombdruck vergleichbar dem hydrodynamischen bei einer gesamten akkumulierten Ladung auf dem Cluster von ca. $Z_{akk} = 10^5$. Die in dieser Arbeit untersuchten Cluster sind kleiner und man erwartet eine "rein" Coulomb-getriebene Expansion. Die extrahierten maximalen Energien zeigen eine rein quadratische Zunahme mit dem Ladungszustand. Der lineare Term ist nahezu vernachlässigbar in der Anpassung. Der Offset kann durch die Wichtung der maximalen Energie durch das Maximum des Ionsignals in der Energieverteilung verursacht sein. Hinzu kommt, dass in dem hier durchgeführten richtungsabhängigen Experiment eine isotrope Ionenemission festgestellt wurde. Dies ist im Einklang mit Rechnungen von Last und Jortner [62] die im Grenzfall "reiner" Coulombexplosion einen isotropen, radialen Clusterzerfall vorhersagen.

Die Expansion des Systems führt zu einer Absenkung des Clusterpotenzials und die delokalisierten Elektronen kühlen adiabatisch ab. Infolgedessen verbleibt ein Großteil von ihnen im Potenzial und kann rekombinieren. Ein Vergleich von Simulation und Experiment zeigt für letzteres höhere Ladungszustände [34]. Als Ursache konnte eine Kombination von verstärkter EII (vgl. Kap. 2.1.3 IBS) und unterdrückter Rekombination identifiziert werden. In einem schwachen externen Abzugsfeld wie beim MD-TOF (nach Abklingen des Laserfeldes) können diese quasifreien Elektronen nicht rekombinieren, sondern werden aus einem ausreichend abgesenkten Clusterpotenzial abgezogen

(verstärkte äußere Ionisation infolge des Abzugsfeldes). In der Konsequenz sollte die potenzielle Energie im Cluster erhöht und eine verstärkte Coulombabstoßung die Folge sein.

Nimmt man alle diese Punkte zusammen, lässt sich abschließend sagen, dass dies auf eine stark durch Coulombexplosion dominierte Clusterexpansion hindeutet.

5.7. Laterale Signaturen in X-Ablenkung in den MD-TOF-Spektren

In den MD-TOF-Spektren beobachtet man neben den schon identifizierten Signalen hochgeladener Ionen zusätzliche Signaturen (vgl. Abb. 4.10 und 4.13). Diese weisen dieselbe Flugzeit auf und zeichnen sich durch eine erhöhte bzw. geringere Ablenkung im Magnetfeld aus. Die Form dieser zusätzlichen Signale deutet darauf hin, dass es sich möglicherweise um Ionen handelt, die vor Erreichen des Magnetfeldes ihren anfänglichen Ladungszustand geändert haben. Erstaunlicherweise beobachtet man sowohl Änderungen $\Delta Z = -1, -2$ als auch $\Delta Z = +1$. Um zu klären, ob es sich bei den Satelliten nicht um Artefakte der Messelektronik handelt, wurden zusätzliche Experimente durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Signale der Satelliten eine Druckabhängigkeit zeigen. Die Intensität der Satelliten nimmt mit Verringerung des Drucks in der Wechselwirkungskammer ab. Die Signaturen mit geringerer X-Ablenkung verschwinden dabei vollständig, siehe Abb. 5.9.

Im Bereich von 10^{-4} mbar findet man, dass alle Satelliten ein starkes Signal aufweisen. Unterhalb dieses Drucks ergibt sich unabhängig von den Druckverhältnissen ein annähernd konstantes Signal von $Z+1$ bei einem Wert von 0,025. Abb. 5.10 zeigt, dass die normierten Intensitätsverhältnisse für $(Z+1)$ -Signaturen auch über verschiedene Ladungszustände nahezu konstant sind mit Ausnahme von $p = 1,2 \times 10^{-4}$ mbar.

Die Abstände zwischen den Satelliten in lateraler Richtung (X-Ablenkung) skalieren mit dem Magnetfeld entsprechend Gl. 2.42. Darüber hinaus wäre eine Ablenkung durch de-Broglie-Beugung an den Schlitzblenden für die Ionen etwa acht Größenordnungen geringer als hier beobachtet und somit als Ursache auszuschließen.

Weiterhin wurde geprüft, ob es sich bei den Signaturen nicht um eine falsche Zuordnung in der Analyse der Spektren handelt. Es handelt sich tatsächlich um Ionen, die ohne Energieverlust eine Änderung ihres Ladungszustands erfahren. Dabei muss die Änderung in Z im feldfreien Raum zwischen Extrahieroptik und Magnetfeld erfolgen. Die experimentelle Ablenkung von 20 mm für den $(Z+1)$ -Satellit von Ag^{3+} entspricht in guter Übereinstimmung dem in diesem Fall zu berechnenden Wert von $X = 19,8$ mm, vgl. Inset in Abb. 5.9.

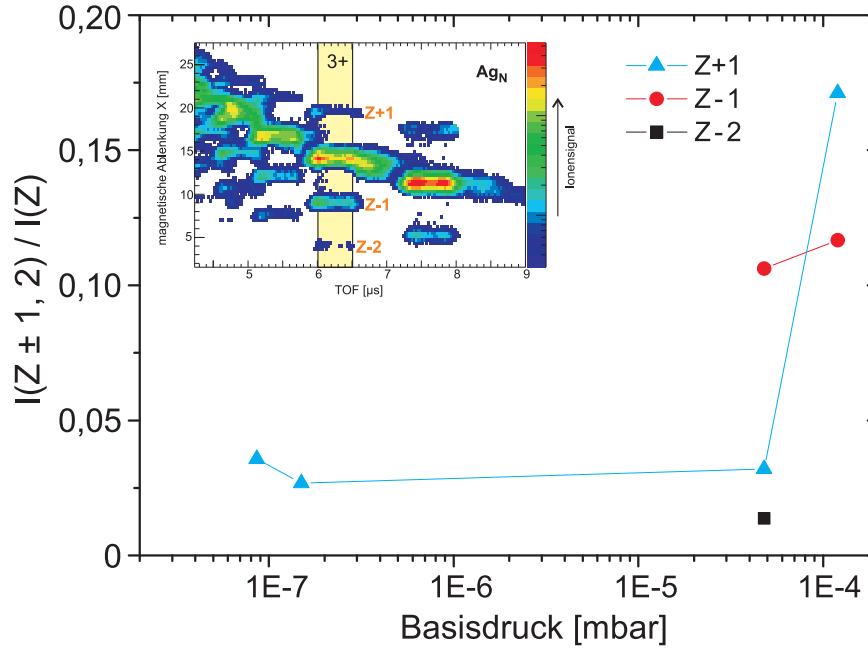


Abbildung 5.9.: Normierte Intensitäten für laterale Signaturen in MD-TOF-Spektren am Bsp. der Satelliten gefunden bei der Flugzeit von Ag^{3+} für verschiedene Basisdrücke p in der Wechselwirkungszone. $I(Z)$ ist die Intensität des identifizierten Ag^{3+} -Signals. Die Satelliten wurden entsprechend den vermuteten Ladungstransferprozessen ($Z - 2$), ($Z - 1$) und ($Z+1$) zugeordnet. Das Inset verdeutlicht exemplarisch den untersuchten Bereich im MD-TOF-Spektrum. Im Gegensatz zu den anderen Signalen zeigt ($Z+1$) unterhalb von $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar ein annähernd konstantes Verhalten.

Einen vielversprechenden Ansatz zur Klärung dieses Phänomens bietet die Arbeit von Hasted *et al.* [41] über den Elektroneneinfang aus Atomen durch vielfach geladene Ionen. Folgende Transferprozesse können infrage kommen:

- a) Elektroneneinfang: $\text{A}^{Z+} + \text{B} \rightarrow \text{A}^{(Z-1)+} + \text{B}^+$ ($Z - 1$)
- b) Zweifacher-Elektroneneinfang: $\text{A}^{Z+} + \text{B} \rightarrow \text{A}^{(Z-2)+} + \text{B}^{2+}$ ($Z - 2$)
- c) Symmetrischer resonanter Ladungstransfer: $\text{A}^{Z+} + \text{A} \rightarrow \text{A} + \text{A}^{Z+}$ (Z)
- d) Stripping: $\text{A}^{Z+} + \text{B} \rightarrow \text{A}^{(Z+1)+} + \text{B} + \text{e}^-$ ($Z+1$)

Da Sekundärionen aus c) im Experiment nicht von den Primärionen unterschieden werden können, sind nur die anderen Prozesse hier relevant.

Die Prozesse werden für gewöhnlich 'adiabatisch' sein im Sinne von schnellen Ladungstransfers verglichen mit den Stoßzeiten und damit verbundenen kleinen Stoßquerschnitten. Sie sind daher abhängig vom Druck in der Wechselwirkungszone, so dass sich bei Reduzierung des Drucks (Anstieg der mittleren freien Weglänge) auch die Ladungs-

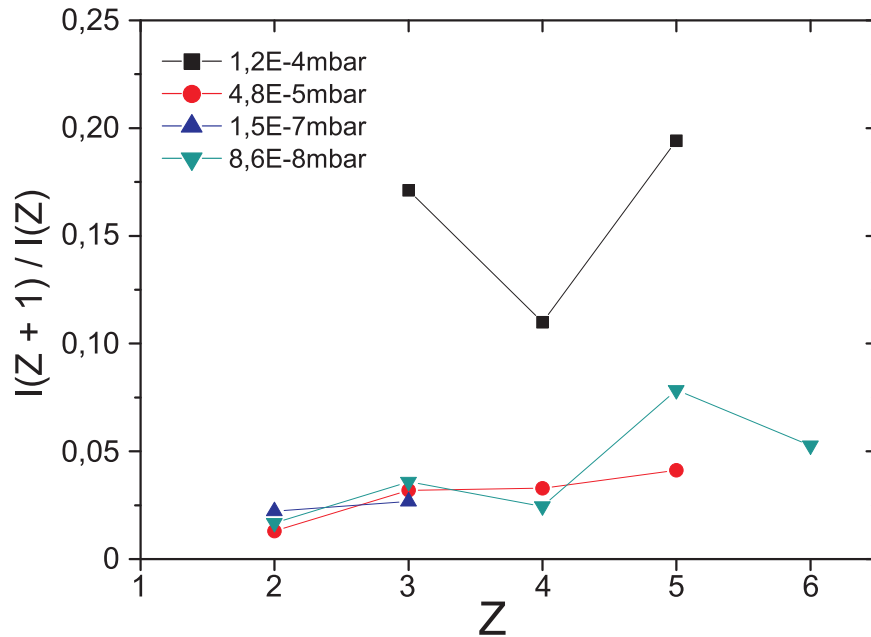


Abbildung 5.10.: Normierte Intensitäten der $(Z+1)$ -Signaturen vs. Ladungszustand für verschiedene Basisdrücke. Abgesehen von $p = 1,2 \times 10^{-4}$ mbar sind die Intensitätsverhältnisse über die einzelnen Z nahezu konstant.

transferrate verringern sollte [42]. Die Abb. 5.9 zeigt so eine Abhängigkeit eindeutig für die anzunehmenden Prozesse a) und b). Für d) zeigt sich so eine Verringerung nur von $p = 1,2 \times 10^{-4}$ mbar hin zum nächsten angegebenen geringeren Druck. Da Ereignisse für $(Z+1)$ weitestgehend druckunabhängig sind, sollte hierfür ein anderer Prozess ausschlaggebend sein.

Eine solche Möglichkeit bietet der Prozess der Autoionisation durch Rekombination ins Valenzband oder in die Rumpfniveaus. In sogenannten "hohlen Atomen" [71] mit vielfach angeregten Zuständen und leeren inneren Schalen, kann ein angeregtes Elektron aus einer höheren Schale in eine tiefere wechseln und seine Energie an ein weiteres angeregtes übertragen, womit dieses aus dem Atom herausgelöst wird (Auger-Prozess). Auger-Prozesse finden allerdings auf Zeitskalen von fs statt [108]. Da die Autoionisation der Ionen laut den Ergebnissen erst im feldfreien Bereich des MD-TOF-Spektrometers stattfinden soll, müssten die Vorbedingungen dazu dort geschaffen werden.

Ein Übersichtsartikel über hohle Atome von Winter und Aumayr [113] zeigt, dass diese bei Annäherung hochgeladener Ionen an eine Oberfläche erzeugt werden können. Die Ionen besitzen aufgrund ihrer starken Aufladung hohe potenzielle Energie, die einen vielfachen Elektroneneinfang von der Oberfläche in hohe n -Zustände des Ions innerhalb kurzer Zeit bewirkt. Es bilden sich vielfach hochangeregte Partikel mit unbesetzten Zwischenschalen. Eine Besetzungsinversion besteht. Diese Partikel unterliegen einer sehr schnellen Abregung nach knapp 100 fs durch bspw. Autoionisation und folgender

Emission langsamer Elektronen. Es gibt Experimente zu stabilisierten hohlen Ionen mit Lebensdauern von einigen ns, die beim Durchflug von langsamen N^{6+} -Ionen durch Nickel-Kapillarfolien entstehen [78]. In ähnlicher Weise könnten die hochgeladenen Ionen beim Durchtritt durch die Blenden (Breite $\approx 200 \mu\text{m}$) des MD-TOF-Spektrometers bei Annäherung an die Blendenkanten modifiziert werden. Damit würden diese erst im feldfreien Bereich des Spektrometers vor dem Magnetfeld entstehen. Jedoch sind die finalen Ladungszustände der transmittierten hochgeladenen Ionen stets geringer als deren Ausgangsladung vor dem Einfall. Dies macht hohle Ionen für die $(Z+1)$ -Fälle eher unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit wären Ionen in Rydbergzuständen. Hierbei befinden sich Valenzelektronen in Zuständen mit sehr großen Hauptquantenzahlen. Dabei wird das äußere Elektron durch die vielen Innerschalenelektronen effektiv vor dem elektrischen Feld des Atomkerns abgeschirmt. Man stellt sich dies so vor, dass das elektrische Potenzial des Kerns für das angeregte Elektron aus der Entfernung dem eines Elektrons in einem Wasserstoffatom entspricht. Dieser Zustand ist unter Umständen langlebig genug, um von der Entstehung in der Laser-Cluster-Wechselwirkung bis in die feldfreie Region des MD-TOF-Spektrometers zu bestehen. Durch anschließende Autoionisation (Auger-Prozess) kann das Ion ein weiteres Elektron verlieren. In der Arbeit von Branden *et al.* [11] zeigten sich an Rubidium-Atomen bei Raumtemperatur Lebensdauern von Rydbergzuständen bis zu einigen zehn μs .

Um einen Eindruck zu bekommen, wie sich Autoionisation $(Z+1)$ und Elektroneneinfang $(Z-1, -2)$ von Ionen während des Durchquerens des Spektrometers auf das MD-TOF-Spektrum auswirken würde, ist in Abb. 5.11 das Ergebnis einer SimIon8-Simulation dargestellt. Zu sehen sind die Signale von zwei-, drei- und vierfach geladenen Argonionen für $RE = 1 \text{ eV} \dots 10 \text{ keV}$ (schwarz) und die $(Z+1)$ - und $(Z-1)$ -Fälle von Ar^{3+} (Satelliten der anderen Ar-Ionen wurden der Anschaulichkeit wegen weggelassen) in den zwei Beschleunigungsstufen (rot, orange) und im feldfreien Bereich (grün).

Im Vergleich von der Simulation mit den experimentellen Befunden zeigt sich deutlich, dass Autoionisation oder Elektroneneinfang ausschließlich in der feldfreien Zone auftritt.

In der Literatur wurde von solchen Satelliten in Untersuchungen zu ladungsaufgelösten Energieverteilungen bisher nicht berichtet. Mit den anderen Spektrometriemethoden, die in der Arbeit verwendet wurden, können diese Phänomene nicht aufgelöst werden. Beim TPS werden Ionen gleicher Masse und Ladung auf einer Parabel abgebildet entsprechend ihrer Energie. Verschiedene Ladungszustände führen zu verschiedenen diskreten Parabeln auf dem Detektor entsprechend dessen Ortsauflösung. Ionen, die Ladungstransfer- oder Autoionisationsprozessen unterliegen, würden sich auf den Parabeln der identifizierten Signale abbilden und diese ununterscheidbar überlagern. Die bekannten Untersuchungen mit der TPS weisen bisher auch nicht auf solche weiteren Signaturen bzw. identifizierte Ladungstransfers hin, z.B. [86].

Dagegen sollten in den Arbeiten von Lezius *et al.* diese Signale zu beobachten sein.

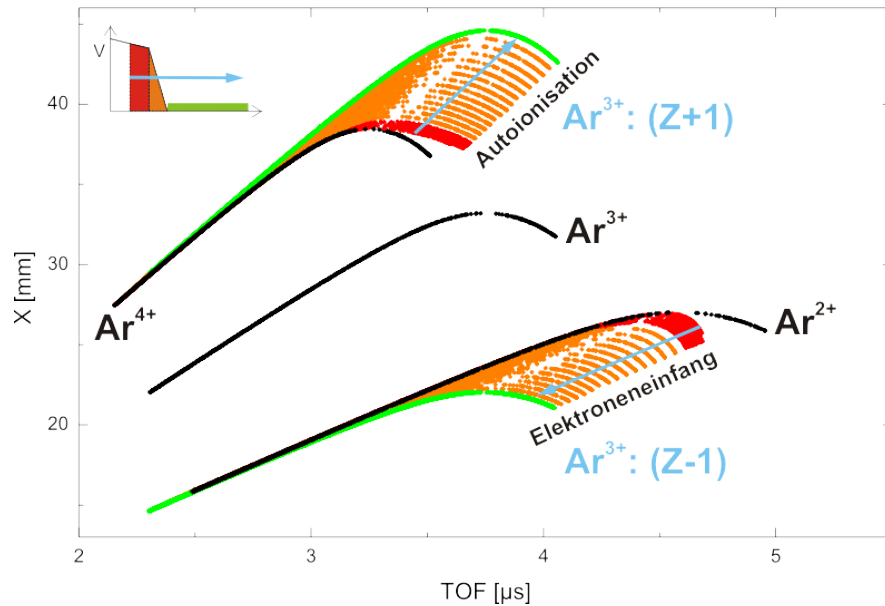


Abbildung 5.11.: Simulation eines MD-TOF-Spektrums für Autoionisation und Elektroneneinfang von Argon-Ionen im Bereich von Beschleunigungseinheit (rot, orange) und im feldfreien Bereich (grün). Das Abzugsfeld sorgt für eine Verschiebung der Signale entlang der blauen Pfeile. Die grünen Signale entsprechen den im Experiment gefundenen. Die regulären Signale für $Z = 2 \dots 4$ sind in schwarz dargestellt.

Schaut man sich dazu deren Ergebnis für Ar-Cluster an in Abb. 5.12, erkennt man jedoch keine entsprechenden Signale. Allerdings ist die Ortsauflösung im Vergleich wesentlich geringer. Möglicherweise werden die Satelliten in den Spektren von Lezius überdeckt.

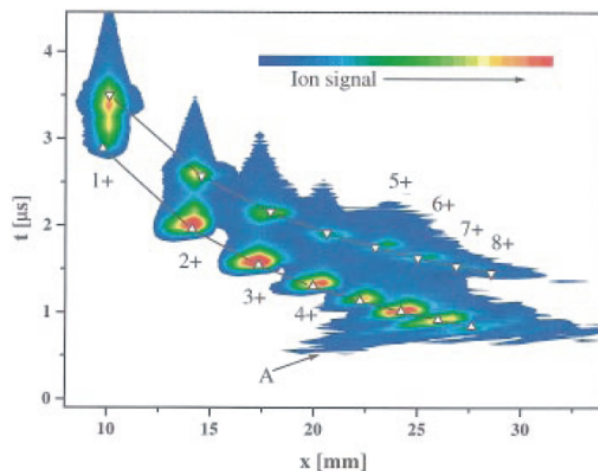


Abbildung 5.12.: MD-TOF-Spektrum von laserangeregten großen Argon-Clustern. Signale von Ar^{Z+} -Ionen mit $Z = 1 \dots 8$. Ortsauflösung für magnetische Ablenkung x ist viel geringer als in dieser Arbeit. Weitere Signaturen könnten von den Signalen überdeckt sein. Aus [65]

Ungeklärt bleibt weiterhin, wieso solche Ladungstransfer- und Autoionisationsprozesse nicht im Bereich der Beschleunigungseinheit stattfinden. Bleibt man bei der Annahme von Rydbergzuständen als Ursache der Autoionisation, sollte die Ionisationswahrscheinlichkeit durch das Abzugsfeld nahe der Ionisationszone am höchsten sein und dann exponentiell abfallen. Das Abzugsfeld würde ein einseitiges Absenken der Potenzialbarriere der Ionen ähnlich dem Laserfeld bewirken, so dass die äußeren Elektronen diese überwinden können. Dies würde zu einer Verbreiterung des Flugzeitsignals der jeweiligen Ladungszustände wie in Abb. 5.11 führen, was nicht beobachtet wurde.

Abschließend soll noch hinzugefügt werden, wenn diese Signale bei vergleichbaren Laser-Cluster-Wechselwirkungen jederzeit auftreten, dies bei der Interpretation von TPS-Energie-Spektren zu berücksichtigen ist. Möglicherweise wird die Energieverteilung dadurch modifiziert.

5.8. Lichtemission aus Clustern

Um einen alternativen Zugang dazu zu bekommen, welche Ladungszustände in den Experimenten zu erwarten wären, ist es sinnvoll mit Messungen zur EUV- und Röntgen-Emission aus Clustern durch Rekombination hoher Ladungszustände zu vergleichen. Dazu sind z.B. die Arbeiten der Gruppe Vernhet [15, 59, 83, 105] an Argon-Clustern zu nennen.

Überraschenderweise zeigen alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen MD-TOF-Spektren an Argon-Clustern keine Signale kurzweiliger Strahlung. Im Gegensatz dazu ließen sich diese bei Silber beobachten, wie auch in den Experimenten an Metallclustern von Passig aus unserer Arbeitsgruppe [79]. Allerdings ist bei letzterem der effektive Raumwinkel etwa eine Größenordnung größer als beim MD-TOF-Spektrometer. Dies könnte vielleicht einen Hinweis liefern.

Geht man von einer isotropen Lichtemission aus, sollte trotz des geringeren Raumwinkels ein Lichtsignal messbar sein. Miura *et al.* [75] zeigten bei einer Spitzenintensität von $8 \times 10^{17} \text{ W/cm}^2$, dass eine effektive Absorption von Laserlicht in einem Xenon-Gasjet bei hohen Stagnationsdrücken von ca. 11 bar schon weit außerhalb des Laserfokus stattfindet. Dies führt wiederum zu einer hohen Ausbeute an Röntgen-Emissionen in diesem Bereich jedoch eine schnell abnehmende in Richtung Laserfokus und darüber hinaus, wie Abb. 5.13 (e) zeigt. Schon im Fokus (Focal Point) ist keine Röntgen-Emission mehr zu erkennen. Es ist also entscheidend, welcher Emissionsbereich auf dem Detektor abgebildet wird. Die Experimente dieser Arbeit an den Argon-Clustern fanden stets im Laserfokus aufgrund der dort höchsten Intensität statt.

Anders als in den hier gezeigten Experimenten von Miura *et al.* wurde nicht an Xenon sondern Argon mit einer etwa drei Größenordnungen geringeren Laserintensität gearbeitet bei ebenfalls drei Größenordnungen geringeren mittleren Clustergrößen. Laut Miura ist die Konversionseffizienz von Laserlicht in Röntgenstrahlung für Argon um ein Zehntel geringer als bei Xenon. Dies führt wiederum zu einer geringeren Emis-

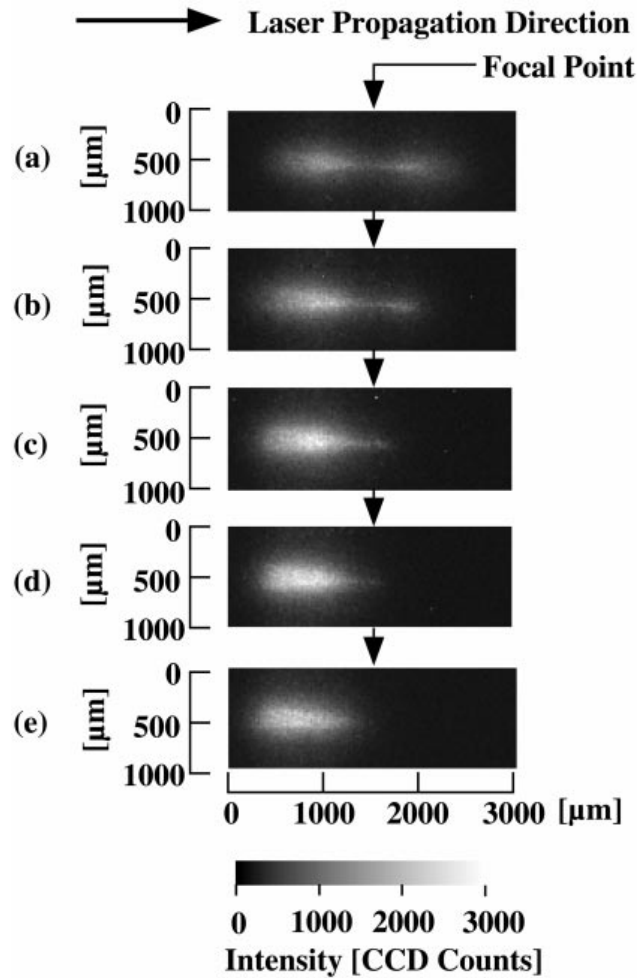


Abbildung 5.13.: Abbildung der Röntgen-Emission aus einem Xe-Gasstrahl mit einer Lochbildkamera aufgenommen. Stagnationsdruck der gepulsten Düse (a) 3 atm, (b) 5 atm, (c) 7 atm, (d) 9 atm und (e) 11 atm. Laserlicht propagiert von links nach rechts. Der Bereich der Röntgen-Emission wird mit zunehmendem Druck an der Düse kürzer und deutet auf eine effektivere Laserlichtabsorption im Xe-Gasjet hin. In (e) ist im Fokuspunkt und weiter in Richtung Laserpropagation kein Röntgensignal mehr zu erkennen. Aus [75].

on an Röntgenstrahlung allgemein und verringert somit die Wahrscheinlichkeit eines Nachweises. Unterstützt wird dies auch durch die Studien von Vernhet *et al.* [59]. Sie erwähnen eine Schwellenintensität der Laserpulse für die effektive Produktion charakteristischer Röntgenstrahlung, die im Fall von Argon abhängig von Clustergröße und Pulsbreite (110 fs) mit ca. $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ abgeschätzt werden kann, vgl. Abb. 5.14 (linkes Bild). Damit trifft die im Experiment verwendete Spitzenintensität von $2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ gerade diesen Schwellwert. Schaut man sich zusätzlich die Röntgen-Emissionswahrscheinlichkeit pro Atom an, sollte sie für die im Experiment

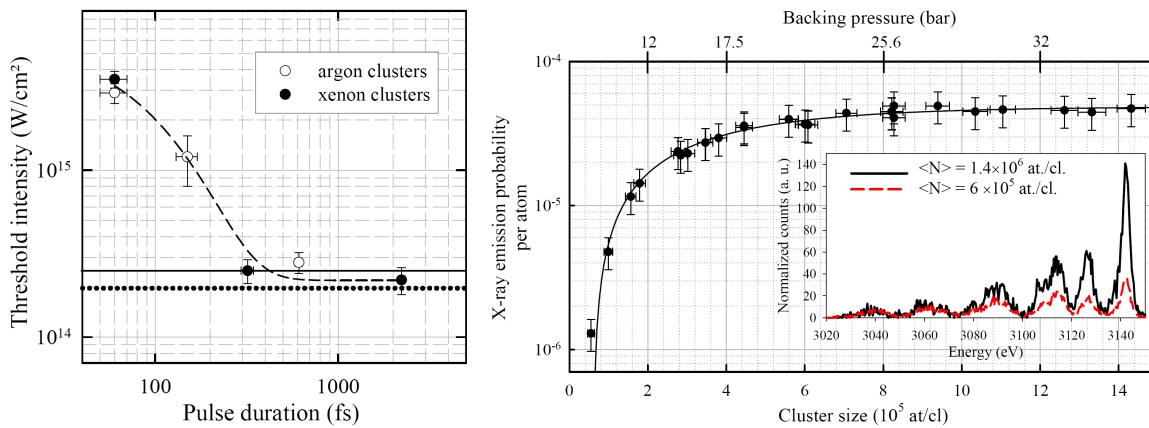


Abbildung 5.14.: Röntgen-Emission Ar-Cluster nach Laseranregung: Schwellenintensität (links) und Clustergrößenabhängigkeit (rechts). Aus [59].

abgeschätzte Clustergröße von etwa 1000 weit unterhalb von 10⁻⁶ liegen, da sie hier stark einbricht, siehe Abb. 5.14 (rechtes Bild). Alle diese Punkte zusammengenommen könnte dies die Erklärung für das fehlende Röntgensignal in den MD-TOF-Spektren von Argon liefern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte verbesserte MD-TOF-Methode ist eine leistungsfähige Möglichkeit ladungsspezifische Energieverteilungen von hochgeladenen, hochenergetischen Ionen zu analysieren. Darüber hinaus bietet sie durch den ortsempfindlichen Delay-Line-Detektor neben kürzeren Integrationszeiten gegenüber herkömmlichen MD-TOF-Spektrometern und der TPS-Methode eine Reihe weiterer Möglichkeiten umfassendere Untersuchungen der Coulombexplosion von Clustern in starken Laserfeldern durchzuführen. Die Fähigkeit des Detektors Einzelereignisse aufzulösen erlaubt Schuss-zu-Schuss-Analysen. Insgesamt gestattet der Aufbau eine umfassende Analyse nach verschiedenen Laserparametern. Der limitierende Faktor der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist die Signalrate infolge geringer Targetdichten.

Simulationen zur Abbildungscharakteristik des Spektrometers zeigten, dass es sinnvoll ist, das Transmissionsverhalten von Ionen verschiedener RE und Z mit in die Analyse einzubeziehen, um Einsicht in die generierte Ladungsverteilung zu erlangen. Es konnten erfolgreich die Ionen aus Silber- und Argonclustern hinsichtlich ihrer Ladung und Rückstoßenergie analysiert werden, so dass zum Einen in Referenz mit alternativen Spektroskopiemethoden eine verlässliche Funktion des hier verwendeten MD-TOF-Spektrometers gewährleistet ist. Zum Anderen konnte ein Einblick in den auf diesem Emissionskanal bisher weniger beachteten Bereich der Anregung kleiner Cluster mit moderaten Laserintensitäten (Abb. 1.3) gewonnen werden. So wurde keine Anisotropie in der Emission der Ionen nachgewiesen. Zusammen mit dem beobachteten Verhalten der maximalen Ionenenergien mit dem Ladungszustand konnte auf eine Coulombexplosions-dominierte Expansion geschlossen werden.

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die erfolgreiche Untersuchung der Dynamik von Ionen verschiedener Ladungszustände. Es ist gelungen tiefer in Erkundung der Aufladungsdynamik von Argonclustern einzudringen durch eine erstmalig energieaufgelöste Untersuchung. Hier zeigten die höchsten Energien deutlich kürzere optimale optische Verzögerungen bei der Doppelpulsanregung verglichen mit geringeren Energien.

In den Energieverteilungen von Argonionen zeigte sich eine weitere Struktur, deren Ursprung auf Schockwelleneffekte schließen lässt. Diese Signatur konnte durch eine Erweiterung des theoretischen Ansatzes von Islam *et al.* [44] reproduziert werden und lässt einen Einfluss der Clustergrößen erkennen. Zusätzlich zeigt es die Leistungsfähigkeit dieses Modells, trotz der groben Implementation von Laserfeld, Clustergrößenverteilung und Ionisationssättigung.

Desweiteren konnte eine erste Koinzidenzanalyse für die Ladungszustände gemacht werden. Hierbei zeigte sich unter Vorbehalt eine Änderung des Ionisationsgrades benachbarter Ionen von ± 2 (Analyse konnte bisher nicht Transmissions-korrigiert stattfinden).

Ein neuer Aspekt, der in anderen Studien bisher nicht auftauchte, sind Signaturen, die auf Elektronentransfer- und Autoionisationsprozesse schließen lassen. Mögliche Ursachen könnten Ladungstransferprozesse und langlebige Rydbergzustände liefern.

Ausblick

In Zukunft muss die Signalrate deutlich erhöht werden, bspw. durch eine Erhöhung der Targetdichte indem die Wechselwirkungszone näher an die Clusterquelle gebracht wird. Dies ist eine rein technische Herausforderung. Dadurch sollte die Analyse höchster Ladungszustände nicht mehr limitiert sein und systematische Untersuchungen hinsichtlich geformter Laserpulse und weiterer Clusterspezies ist möglich. Hier sind insbesondere Metallcluster noch wenig untersucht im Vergleich zu Edelgascluster.

Weitere Koinzidenzanalysen mit höherer Statistik auch in Bezug auf Rückstoßenergien versprechen interessante und tiefere Erkenntnisse über Ladungsverteilungen im Cluster. Hierbei muss zukünftig auch das Transmissionsverhalten mit implementiert werden. Auch die weitere Untersuchung der lateralen Satelliten in den Spektren z.B. mittels Koinzidenzanalysen bezüglich einzelner Ladungszustände verspricht tiefere Einsichten in ihre Ursache. Somit ist das Feld der energie- und ladungsaufgelösten Analyse von Ionen mittels des verbesserten MD-TOF noch lange nicht erschöpft.

7. Anhang

A. Bilder und Tabellen

Zieht man die Ionisierungsenergien für die einzelnen Ladungszustände vom Argon- und Silberatom heran, siehe Abb. A.1, und vergleicht sie mit den aufintegrierten Intensitäten der RE-Verteilungen jeweils für Argon und Silber, lässt sich verdeutlichen in wie weit die Aufladung des Clusters vom atomaren Fall abweicht. Denn es lässt sich in beiden Fällen kein systematischer Zusammenhang feststellen. Dies spricht deutlich für andere Aufladungsmechanismen im Cluster.

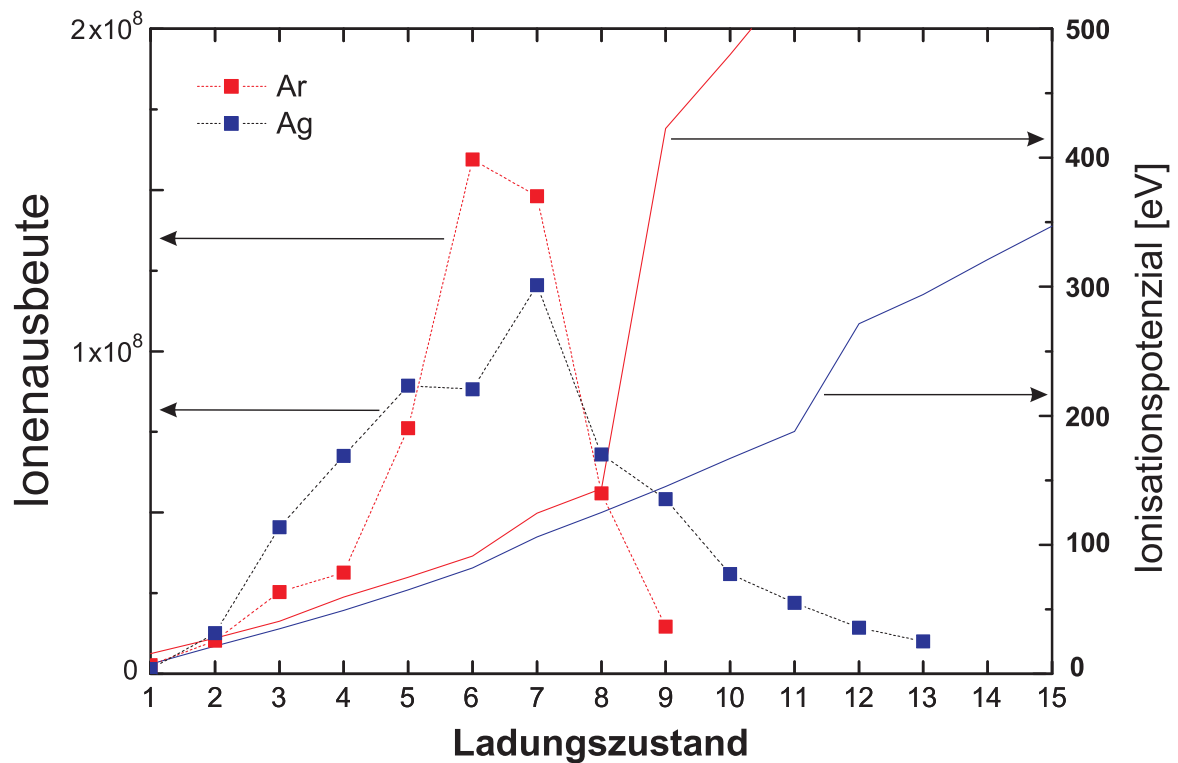
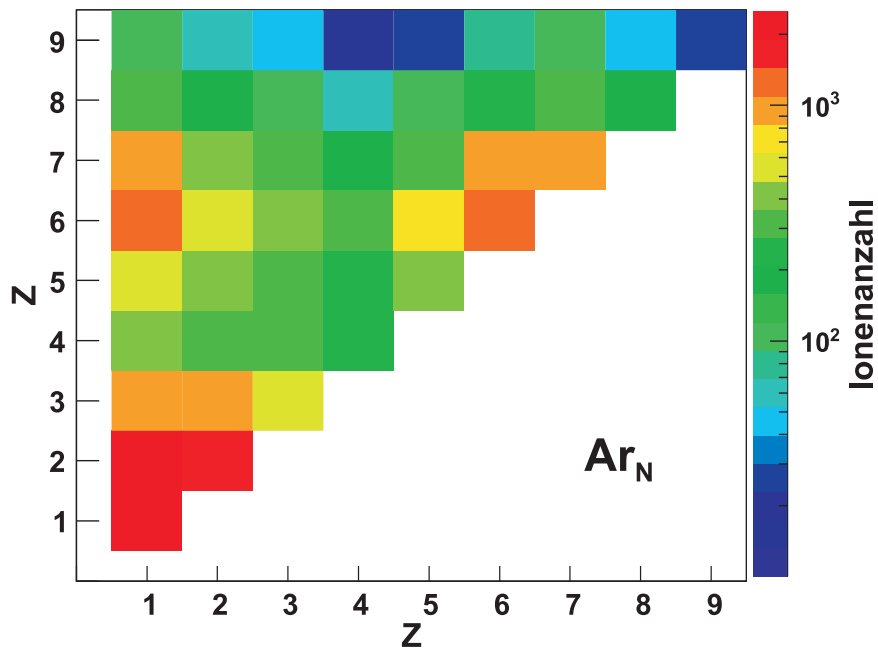


Abbildung A.1.: Vergleich von Ionisationspotenziale und Ionenausbeute vs. Ladungszustand für Argon (rot) und Silber (blau). Es zeigt sich kein systematischer Zusammenhang. Ionisationspotenziale nach NIST [1].

Silber					Argon			
Z	N_0	ν	η	E_{Sat} [eV]	N_0	ν	η	E_{Sat} [eV]
4	2329	0,39	0,0003	451	1235	0,46	0,02	728
5	2230	0,33	0,04	803	1280	0,50	0,07	1334
6	2386	0,42	0,23	1161	1982	0,83	0,14	1629
7	7681	1,16	0,006	557	3099	1,06	0,51	1974
8	9080	1,23	0,20	723	3807	1,16	0,85	2065
9	9080	1,23	0,41	855	3807	1,16	0,95	1948

Tabelle A.1.:

Parameter aus der Anpassung der ladungsaufgelösten RE-Verteilungen von Silber und Argon aus Abb. 5.5 mit dem Islam-Modell. Für die Anpassungen wurden die mittleren Clustergrößen aus den Experimenten herangezogen.

**Abbildung A.2.:** Koinzidenzen aller analysierten Ladungszustände aus dem Experiment in Abb. 4.13.

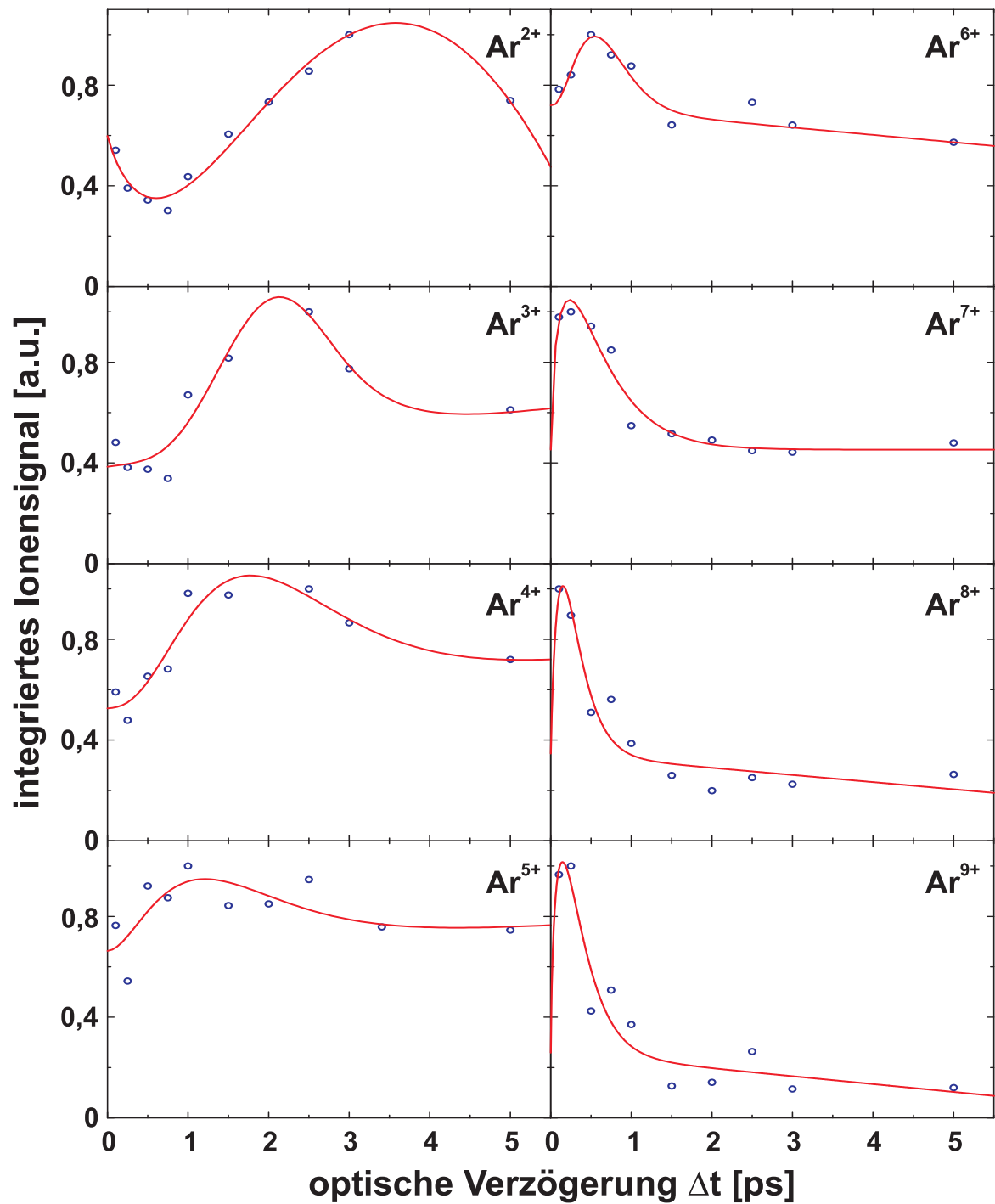


Abbildung A.3.: Aufintegrierte Doppelpulssignale einzelner Zerfallskanäle Z von Ar-Ionen als Funktion der optischen Verzögerung ($N_0 \approx 1000$, Einzelpuls: $8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bei 150 fs), siehe Abb. 4.15. Die roten Linien sind Fits die zur Führung des Auge dienen sollen. In allen Fällen zeigt sich eine Resonanz, für die eine optimale optische Verzögerung ermittelt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] NIST Atomic Spectra Database, Ionization Energies Data. URL <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/ie.pl>, 08.05.2013.
- [2] . URL <http://www.webelements.com/xenon/isotopes.html>, 10.01.2013.
- [3] Profillinien der IF: Leben, Licht und Materie an der Universität Rostock. URL <http://www.uni-rostock.de/ueber-uns/profillinien/leben-licht-und-materie/>, 22.11.2013.
- [4] SimIon: Industry standard charged particle optics simulation software. URL: <http://simion.com>, Version 8.0, 25.02.2013.
- [5] MCP Delay Line Detector Manual. *RoentDek Handels GmbH*, Version 9.22.1003.1, URL: [http://www.roentdek.com/manuals/MCP Delay Line manual\(9.22.1003.1\).pdf](http://www.roentdek.com/manuals/MCP%20Delay%20Line%20manual(9.22.1003.1).pdf).
- [6] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N.K. Rahman. Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1127, (1979).
- [7] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and atomic ions in electromagnetic fields. *Sov. Phys. JETP*, 64, 1191, (1986).
- [8] S. Augst, D. Strickland, D.D. Meyerhofer, S. L. Chin, and J. H. Eberly. Tunneling ionization of noble gases in a high-intensity laser field. *Phys. Rev. Lett.*, 63, 20:2212–2215, (1989).
- [9] A. Baltuška, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V.S. Yakovlev, A. Scrinzi, T.W. Hänsch, and F. Krausz. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature*, 421:611, (2003).
- [10] J.A. Bittencourt. *Fundamentals of Plasma Physics, Third Edition*. page 184 ff, Springer-Verlag, New York, (2004).
- [11] D.B. Branden, T. Juhasz, T. Mahlokozera, C. Vesa, R.O. Wilson, M. Zheng, A. Kortyna, and D.A. Tate. Radiative lifetime measurements of rubidium Rydberg states. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:015002 (13pp), (2010).
- [12] S.V. Bulanov and F. Califano et al. *Relativistic interaction of laser pulses with plasmas, in Reviews of Plasma Physics*. edited by V.D. Shafranov (Kluwer Academic, Plenum), Vol. 22, p. 227, New York, (2001).
- [13] P. B. Corkum. Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1994, (1993).

- [14] P.B. Corkum and F. Krausz. Attosecond science. *Nature Phys.*, 3(6):381–387, (2007).
- [15] C. Deiss, N. Rohringer, J. Burgdörfer, E. Lamour, C. Prigent, J.-P. Rozet, and D. Vernhet. Laser-Cluster Interaction: X-Ray Production by Short Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 96:013203, (2006).
- [16] T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, and M. D. Perry. Interaction of intense laser pulses with atomic clusters. *Phys. Rev.*, A 53, 3379, (1996).
- [17] T. Ditmire, R.A. Smith, J.W.G. Tisch, and M.H.R. Hutchinson. High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 3121, (1997).
- [18] T. Ditmire, E. Springate, J. W. G. Tisch, Y. L. Shao, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, and M. H. R. Hutchinson. Explosion of atomic clusters heated by high-intensity femtosecond laser pulses. *Phys. Rev.*, A 57(1), 369-382, (1998).
- [19] T. Ditmire, J.W.G. Tisch, E. Springate, M.B. Mason, N. Hay, R.A. Smith, J. Marangos, and M.H.R. Hutchinson. High-energy ions produced in explosions of superheated atomic clusters. *Nature*, 386:54, (1997).
- [20] T. Ditmire, J. Zweiback, V.P. Yanovsky, T.E. Cowan, G. Hays, and K.B. Wharton. Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters. *Nature*, 398:489, (1999).
- [21] S. Dobosz, M. Schmidt, M. Perdrix, P. Meynadier, O. Gobert, D. Normand, K. Ellert, T. Blenski, A. Y. Faenov, A. I. Magunov, T. A. Pikuz, I. Y. Skobelev, and N. E. Andreev. Observation of ions with energies above 100 keV produced by the interaction of a 60-fs laser pulse with clusters. *J. Exp. Theor. Phys.*, 88 (6):1122-1129, (1999).
- [22] T. Döppner. Aufladungsdynamik von Metallclustern nach Anregung mit intensiven Femtosekunden-Laserpulsen. *Dissertation*, Universität Rostock, Institut für Physik, (2003).
- [23] T. Döppner, Th. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Strong field dual-pulse excitation of Ag_N - A charge selective analysis of the Coulomb explosion. *Eur. Phys. J.*, D 36:165–171, (2005).
- [24] T. Döppner, Th. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Ion and electron emission from silver nanoparticles in intense laser fields. *Phys. Rev.*, A 73, 031202, (2006).
- [25] T. Döppner, J.P. Müller, A. Przystawik, S. Göde, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, C. Varin, L. Ramunno, T. Brabec, and T. Fennel. Steplike Intensity Threshold Behavior of Extreme Ionization in Laser-Driven Xenon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105:053401, (2010).
- [26] T. Döppner, J.P. Müller, A. Przystawik, J. Tiggesbäumker, and K.H. Meiwes-

- Broer. The effect of volumetric weighting in the interaction of intense laser fields with clusters. *Eur. Phys. J., D*, 43, 261-266, year = (2007).
- [27] T. Döppner, S. Teuber, Th. Diederich, Th. Fennel, P. Radcliffe, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Dynamics of free and embedded lead clusters in intense laser fields. *Eur. Phys. J. D*, 24:157–160, 2003.
- [28] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, 322, 132-149, (1905).
- [29] W. Ekardt. Work function of metal particles: Self consistent spherical jellium-background model. *Phys. Rev. B*, 29, 1558, (1984).
- [30] H. Haberland et al. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. *J. Vac. Sci. Tech., A* 12, 2925, (1994).
- [31] J. Faure, Y. Glinec, A. Pukhov, S. Kiselev, S. Gordienko, E. Lefebvre, J.-P. Rousseau, F. Burgy, and V. Malka. A laser-plasma accelerator producing mono-energetic electron beams. *Nature*, 431:541–544, (2004).
- [32] T. Fennel, T. Döppner, J. Passig, C. Schaal, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Plasmon-Enhanced Electron Acceleration in Intense Laser Metal-Cluster Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 143401, (2007).
- [33] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud. Laser-driven nonlinear cluster dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 82 (2):1793, (June 2010). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.1793>.
- [34] T. Fennel, L. Ramunno, and T. Brabec. Highly charged ions from laser-cluster interactions: Local-field-enhanced impact ionization and frustrated electron-ion recombination. *Phys. Rev. Lett.*, 99:233401, (2007).
- [35] D.N. Fittinghoff, P.R. Bolton, B. Chang, and K.C. Kulander. Observation of Nonsequential Double Ionization of Helium with Optical Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 69(18), 2642-2645, (1992).
- [36] Y. Fukuda, K. Yamakawa, Y. Akahane, M. Aoyama, N. Inoue, H. Ueda, and Y. Kishimoto. Optimized energetic particle emissions from Xe clusters in intense laser fields. *Phys. Rev., A* 67, 061201(R), (2003).
- [37] M. Grech, R. Nuter, A. Mikaberidze, P. Di Cintio, L. Gremillet, E. Lefebvre, U. Saalman, J.M. Rost, and S. Skupin. Coulomb explosion of uniformly charged spheroids. *Phys. Rev., E* 84:056404, (2011).
- [38] H. Haberland. *Clusters of atoms and molecules*. Springer-Verlag, New York, (1994).
- [39] O. F. Hagena and W. Obert. Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas. *J. Chem. Phys.*, 56, 1793, (1972).

- [40] W. Harbich. *Collisions of Clusters with Surfaces, in: Metal Clusters at Surfaces, bearb. von K. H. Meiwes-Broer*. Springer-Verlag, Berlin, (2000).
- [41] J.B. Hasted and M. Hussain. Electron capture by multiply charged ions. *Proc. Phys. Soc.*, 83:911–924, (1964).
- [42] K. Hoffmann, B. Murphy, B. Erk, A. Helal, N. Kandadai, J. Keto, and T. Ditmire. High intensity femtosecond XUV pulse interactions with atomic clusters. *High Energy Density Phys.*, 6:185–189, (2010).
- [43] K. Ishikawa and T. Blenski. Explosion dynamics of rare-gas clusters in an intense laser field. *Phys. Rev.*, A 62:063204, (2000).
- [44] Md. R. Islam, U. Saalman, and J.M. Rost. Kinetic energy of ions after Coulomb explosion of clusters induced by an intense laser pulse. *Phys. Rev.*, A 73, 041201(R), (2006).
- [45] H. S. Karlsson, Gualtiero Chiaia, and Ulf O. Karlsson. A system for time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy based on an amplified femtosecond titanium:sapphire laser system. *Rev.Sci.Instr.*, 67(10):3610-3615, (1996).
- [46] L. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20, 1307, (1965).
- [47] J. Köhn, R. Redmer, K.-H. Meiwes-Broer, and Th. Fennel. Non-resonant absorption enhancement in laser-excited simple metal clusters through electron-electron collisions. *Phys. Rev.*, A 77:033202, (2008).
- [48] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Plasmon-Enhanced Multi-Ionization of Small Metal Clusters in Strong Femtosecond Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 82(19), 3783-3786, (1999).
- [49] V. F. Kovalev and V. Yu. Bychenkov. Kinetic Description of the Coulomb Explosion of a Spherically Symmetric Cluster. *J. Exp. Theo. Phys.*, 101, 2:212–223, (2005).
- [50] V.P. Krainov. Inverse stimulated bremsstrahlung of slow electrons under Coulomb scattering. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33, 1585-1595, (2000).
- [51] V.P. Krainov and M.B. Smirnov. Cluster beams in the super-intense femtosecond laser pulse. *Phys. Rep.*, 370:237–331, (2002).
- [52] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecon physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81:163–234, (2009).
- [53] M. Krishnamurthy, J. Jha, D. Mathur, C. Jungreuthmayer, L. Ramunno, J. Zanghellini, and T. Brabec. Ion charge state distribution in the laser-induced coulomb explosion of argon clusters. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 39(3)::625, 2006. ISSN 0953-4075. URL <http://stacks.iop.org/0953-4075/39/i=3/a=015>.
- [54] M. Krishnamurthy, D. Mathur, and V. Kummarappan. Anisotropic charge-flipping acceleration of highly charged ions from clusters in strong optical fields.

- Phys. Rev.*, A 69, 033202, (2004).
- [55] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, and D. Mathur. Asymmetric High-Energy Ion Emission from Argon Clusters in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 8:085005, (2001).
- [56] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, and D. Mathur. Two-dimensional effects in the hydrodynamic expansion of xenon clusters under intense laser irradiation. *Phys. Rev.*, A 66:033203, (2002).
- [57] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, and D. Mathur. Asymmetric emission of high-energy electrons in the two-dimensional hydrodynamic expansion of large xenon clusters irradiated by intense laser fields. *Phys. Rev.*, A 67:043204, (2003).
- [58] M. Kundu. Asymmetric explosion of clusters in intense laser fields. *Phys. Plasmas*, 19, 083108, (2012).
- [59] E. Lamour, C. Prigent, J.-P. Rozet, and D. Vernhet. X-ray production in short laser pulse interaction with rare gas clusters. *Jour. Phys.: Conf. Ser.*, 88:012035, (2007).
- [60] I. Last and J. Jortner. Quasiresonance ionization of large multicharged clusters in a strong laser field. *Phys. Rev. A*, 60, 2215, (1999).
- [61] I. Last and J. Jortner. Nuclear fusion driven by Coulomb explosion of homonuclear and heteronuclear deuterium- and tritium-containing clusters. *Phys. Rev.*, A 64, 063201, (2001).
- [62] I. Last and J. Jortner. Electron and nuclear dynamics of molecular clusters in ultraintense laser fields. III. Coulomb explosion of deuterium clusters. *J. Chem. Phys.*, 121, 3030, (2004).
- [63] M. Lezius. A B-TOF mass spectrometer for the analysis of ions with extreme high start-up energies. *J. Mass. Spectrom.*, 37::305–312, 2002.
- [64] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt. Hot nanoplasmas from intense laser irradiation of argon clusters. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30:L251–L258, (1997).
- [65] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt. Explosion Dynamics of Rare Gas Clusters in Strong Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2:261–264, (1998).
- [66] Haiyang Lu, Guoquan Ni, Ruxin Li, and Zhizhan Xu. An experimental investigation on the performance of conical nozzles for argon cluster formation in supersonic jets. *J. Chem. Phys.*, 132,124303, (2010).
- [67] A. Maksimchuk, K. Flippo, and H. Krause et al. High-Energy Ion Generation by Short Laser Pulses. *Plasma Phys. Rep.*, 30,6:473–495, (2004).
- [68] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, and V. A. Zagulin. The massreflectron, a new nonmagnetic timeofflight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. JETP*, 64(1):8289, 1973.

- [69] S.P.D. Mangles and C.D. Murphy et al. Monoenergetic beams of relativistic electrons from intense laser-plasma interactions. *Nature*, 431:535, (2004).
- [70] D. Mathur, F.A. Rajgara, A.R. Holkundkar, and N.K. Gupta. Strong-field ionization and Coulomb explosion of argon clusters by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev.*, A 82, 025201, (2010).
- [71] A. McPherson, B.D. Thompson, A.B. Borisov, K. Boyer, and C.K. Rhodes. Multiphoton-induced X-ray emission at 4-5 keV from Xe atoms with multiple core vacancies. *Nature*, 370:631–634, (1994).
- [72] R.-P. Methling, V. Senz, E.-D. Klinkenberg, Th. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann, and K.-H. Meiwes-Broer. Magnetic studies on mass-selected iron particles. *Eur. Phys. J. D*, 16:173–176, 2001.
- [73] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 25, 377, (1908).
- [74] H. M. Milchberg, S. J. McNaught, and E. Parra. Plasma hydrodynamics of the intense laser-cluster interaction. *Phys. Rev.*, E 64:056402, (2001).
- [75] E. Miura, H. Honda, K. Katsura, E. Takahashi, and K. Kondo. Soft X-ray emission from noble gas clusters excited by an ultrashort KrF laser pulse. *Appl. Phys.*, B 70:783787, (2000).
- [76] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, and F. La Rizza. Growth and properties of cobalt clusters made by sputtering gas-aggregation. *Eur. Phys. J. D*, 24,287-290, (2003).
- [77] G.A. Mourou, T. Tajima, and S.V. Bulanov. Optics in the relativistic regime. *Rev. Mod. Phys.*, 78:309–371, (2006).
- [78] S. Ninomiya, Y. Yamazaki, F. Koike, H. Masuda, T. Azuma, K. Komaki, K. Kuroki, and M. Sekiguchi. Stabilized Hollow Ions Extracted in Vacuum. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 24:4557, (1997).
- [79] J. Passig. Steuerung der Elektronenemission aus Silberclustern in intensiven, geformten Laserfeldern. *Dissertation*, Universität Rostock, Institut für Physik, (2012).
- [80] J. Passig, R. Irsig, N.X. Truong, Th. Fennel, J. Tiggesbäumker, and K.H. Meiwes-Broer. Nanoplasmonic electron acceleration in silver clusters studied by angular-resolved electron spectroscopy. *New J. Phys.*, 14:085020, (2012).
- [81] F. Peano, F. Peinetti, R. Mulas, G. Coppa, and L.O. Silva. Kinetics of the Collisionless Expansion of Spherical Nanoplasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 96:175002, (2006).
- [82] C. Peltz and T. Fennel. Resonant charging of Xe clusters in helium nanodroplets under intense laser fields. *Eur. Phys. J.*, D 63:281–288, (2011).
- [83] C. Prigent, C. Deiss, E. Lamour, J.-P. Rozet, D. Vernhet, and J. Burgdörfer.

- Effect of pulse duration on the x-ray emission from Ar clusters in intense laser fields. *Phys. Rev.*, A 78:053201, (2008).
- [84] P. Radcliffe, T. Döppner, M. Schumacher, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Generation of Highly Charged and Energetic Ions From the Interaction of Strong Laser Pulses with Coinage Metal Clusters. *Contrib. Plasm. Phys.*, 45(5-6), 424-431, (2005).
- [85] R. Rajeev, K. P. M. Rishad, T. Madhu Trivikram, V. Narayanan, T. Brabec, and M. Krishnamurthy. Decrypting the charge-resolved kinetic-energy spectrum in the Coulomb explosion of argon clusters. *Phys. Rev.*, A 85:023201, 2012.
- [86] R. Rajeev, K. P. M. Rishad, T. Madhu Trivikram, V. Narayanan, and M. Krishnamurthy. A Thomson parabola ion imaging spectrometer designed to probe relativistic intensity ionization dynamics of nanoclusters. *Rev. Scient. Instr.*, 82:083303, 2011.
- [87] L. Ramunno, T. Brabec, and V. Krainov. *Intense laser interaction with noble gas clusters*. In T. Brabec, editor, Springer Series in Optical Sciences, volume 134, pages 225-241., Springer New York, (2008) URL http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-34755-4_10.
- [88] P.-G. Reinhard and E. Suraud. Field amplification in Na clusters. *Eur. Phys. J. D*, 3(2):175-178, (1998).
- [89] P. G. Reinhart and E. Suraud. *Introduction to cluster dynamics*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2004).
- [90] C. Rose-Petruck, K. Schäfer, K. Wilson, and C. Barty. Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters. *Phys. Rev.*, A 55, 1182, (1997).
- [91] U. Saalmann and J.M. Rost. Rescattering for extended atomic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 100:133006, (2008).
- [92] U. Saalmann, Ch. Siedschlag, and J.M. Rost. Topical Review - Mechanisms of cluster ionization in strong laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39:R39-R77, (2006).
- [93] S. Sakabe, S. Shimizu, M. Hashida, F. Sato, T. Tsuyukushi, K. Nishihara, S. Okihara, T. Kagawa, Y. Izawa, K. Imasaki, and T. Iida. Generation of high-energy protons from the Coulomb explosion of hydrogen clusters by intense femtosecond laser pulses. *Phys. Rev.*, A 69:023203, (2004).
- [94] Ch. Schaal. Untersuchung der Energie- und Winkelabhängigkeit der e-Emission aus Ag-Clustern in intensiven Laserfeldern. *Diplomarbeit*, Universität Rostock, Institut für Physik, (2006).
- [95] T. Seidemann, M.Y. Ivanov, and P.B. Corkum. Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular-Ionization. *Phys. Rev. Lett*, 75(15), 2819-2822, (1995).

- [96] C. Siedschlag and J.M. Rost. Electron Release of Rare-Gas Atomic Clusters under an Intense Laser Pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 89(17, 173401), (2002).
- [97] E. Skopalová, Y.C. El-Taha, A. Zair, M. Hohenberger, E. Springate, J. W. G. Tisch, R.A. Smith, and J. P. Marangos. Pulse-Length Dependence of the Anisotropy of Laser-Driven Cluster Explosions: Transition to the Impulsive Regime for Pulses Approaching the Few-Cycle Limit. *Phys, Rev. Lett.*, 104, 203401, (2010).
- [98] E. Springate, S.A. Aseyev, S. Zamith, and M.J.J. Vrakking. Electron kinetic energy measurements from laser irradiation of clusters. *Phys, Rev.*, A 68, 053201, (2003).
- [99] E. Springate, N. Hay, J. W. G. Tisch, M. B. Mason, T. Ditmire, M. H. R. Hutchinson, and J. P. Marangos. Explosion of atomic clusters irradiated by high-intensity laser pulses: Scaling of ion energies with cluster and laser parameters. *Phys, Rev.*, A 61, 063201, (2000).
- [100] Steven H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics And Chaos: With Applications To Physics, Biology, Chemistry, And Engineering (Studies in Nonlinearity)*. Westview Press, Perseus Books Group; 1 ed., Cambridge, (2001).
- [101] D.R. Symes, M. Hohenberger, A. Henig, and T. Ditmire. Anisotropic Explosions of Hydrogen Clusters under Intense Femtosecond Laser Irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 123401, (2007).
- [102] S. Teuber. Wechselwirkung von Metallclustern mit intensiven fs-Laserpulsen. *Dissertation*, Universität Rostock, Institut für Physik, (2003).
- [103] S. Teuber, T. Döppner, Th. Fennel, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Ionic recoil energies in the Coulomb explosion of metal clusters. *Eur. Phys. J. D*, 16:59–63, 2001.
- [104] J. J. Thomson. On Rays of Positive Electricity. *Phil. Mag., S.VI*, 13(77):561575, 1907.
- [105] M. Trassinelli, C. Prigent, E. Lamour, F. Mezdari, J.Mérot, R. Reuschl, J.-P. Rozet, S. Steydli, and D. Vernhet. Investigation of slow collisions for (quasi) symmetric heavy systems: what can be extracted from high resolution x-ray spectra. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 45:085202, (2012).
- [106] N. X. Truong, S. Göde, J. Tiggesbäumker, and K. H. Meiwes-Broer. A study of the global chirp dependence on the interaction of intense colored double pulses with clusters. *Eur. Phys. J. D*, 63:275–280, (2011).
- [107] N. X. Truong, P. Hilse, S. Göde, A. Przystawik, T. Döppner, Th. Fennel, Th. Bornath, J. Tiggesbäumker, M. Schlanges, G. Gerber, and K. H. Meiwes-Broer. Optimal control of the strong-field ionization of silver clusters in helium droplets. *Phys. Rev.*, A 81, 013201, (2010).
- [108] M. Uiberacker, Th. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling,

- J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schroöder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms. *Nature*, 446:627, (2007).
- [109] V. Véniard, R. Taïeb, and A. Maquet. Atomic clusters submitted to an intense short laser pulse: A density-functional approach. *Phys. Rev. A*, 65::013202, 2001.
- [110] B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, and K. C. Kulander. Precision Measurement of Strong Field Double Ionization of Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 73, 1227, (1994).
- [111] B. Weber-Brosamer and D. M. Back. *Die Philosophie der Leere - Nagarjuna's Mulamadhyamaka-Karikas - Übersetzung des buddhistischen Basistextes mit kommentierenden Einführungen*. Beiträge zur Indologie 28, Harrassowitz Verlag, Wiesbaden, (2006).
- [112] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Scient. Instr.*, 26, 12:1150–1157, 1955.
- [113] H. Winter and F. Aumayr. Hollow Atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:R39–R65, (1999).
- [114] J. Wörmer, V. Guzielski, J. Stapelfeldt, and T. Möller. Fluorescence excitation spectroscopy of xenon clusters in the VUV. *Chem. Phys. Lett.*, 159, 4, 321, (1989).
- [115] S. Zherebtsov, F. Süßmann, C. Peltz, J. Plenge, K.J. Betsch, I. Znakovskaya, A.S. Alnaser, N.G. Johnson, M. Kübel, A. Horn, V. Mondes, C. Graf, S.A. Trushin, A. Azzeer, M.J.J. Vrakking, G.G. Paulus, F. Krausz, E. Rühl, T. Fennel, and M.F. Kling. Carrier-envelope phase-tagged imaging of the controlled electron acceleration from SiO₂ nanospheres in intense few-cycle laser fields. *New Jour. Phys.*, 14:075010, (2012).
- [116] T. Zuo and A. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52, R2511, (1995).
- [117] J. Zweiback, T. Ditmire, and M.D. Perry. Femtosecond time-resolved studies of the dynamics of noble-gas cluster explosions. *Phys. Rev.*, A 59(5), R3166-R3169, (1999).

Liste der Fachbeiträge und Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

- *Charge selective ion energy distributions generated in the coulomb explosion of Ag clusters*
Talk: DPG Frühjahrstagung, 12.03.-16.03.2012, Stuttgart
- *MD-TOF Imaging: Charge state resolved recoil energy distribution of silver ions from Coulomb explosion*
Poster: CERF - International Conference on „Correlation Effects in Radiation Fields“, 12.09.-16.09.2011, Rostock
- *MD-TOF Imaging: A new tool for analyzing energetic ions emitted from clusters exposed to strong laser fields*
Poster: ISSPIC XV - International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, 19.-24.09.2010, Oaxaca (Mexico)
- *Magnetic Deflection TOF Imaging von Ionen aus Silbercluster in starken Laserfeldern*
Vortrag: DPG Frühjahrstagung, 08.03.-12.03.2010, Hannover
- *Laser-Driven Electron Acceleration in Metal Nanoparticles*
Poster: Clustertreffen, 04.10.-09.10.2009, Herzogenhorn
- *Laser-Driven Electron Acceleration in Metal Nanoparticles*
Poster: CERF - International Conference on „Correlation Effects in Radiation Fields“, 15.-19.09.2008, Rostock
- *Laser-Driven Electron Acceleration in Metal Nanoparticles*
Poster: DPG Frühjahrstagung, 10.03.-14.03.2008, Darmstadt
- *Laser-Driven Electron Acceleration in Metal Nanoparticles*
Poster: Clustertreffen, 23.09.-28.09.2007, Spandau, Berlin

Publikation

Plasmon-Enhanced Electron Acceleration in Intense Laser Metal-Cluster Interactions, Th. Fennel, T. Döppner, J. Passig, Ch. Schaal, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer, Phys. Rev. Lett. **98**, 143401 (2007)

Erklärung

gemäß § 4 der Promotionsordnung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, 22.11.2013

Christian Schaal