

Wechselwirkung von Metall–Clustern mit intensiven fs-Laserpulsen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Rostock

Von
Lars Köller
Lars@koellers.net
Lars.Koeller@th-owl.de
Juni 2000

CC-Lizenz (CC-BY-SA 4.0)

Gutachter : 1. Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer, U-Rostock
2. Prof. Dr.-Ing. Adalbert Ding, TU-Berlin
3. Piv. Doz. Dr. Thomas Leisner, TU-Ilmenau

Datum der Verteidigung: 21. Juli 2000

Diese Dissertation widme ich meiner Familie.
Besonderer Dank gilt

Sabine, Jana und Nils

deren Liebe, Geduld und Unterstützung die
Vollendung dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

Die Rätsel Gottes sind befriedigender als die Lösungen der Menschen.

Gilbert K. Chesterton

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
2 Modelle und Stand der Forschung	5
2.1 Spaltung von geladenen Metallclustern	5
2.1.1 Das Tröpfchenmodell	5
2.1.2 Die Höhe der Spaltungsbarriere	8
2.2 Atome in intensiven Laserfeldern	13
2.2.1 Der Keldysh-Parameter	13
2.2.2 Multiphotonionisation (MPI)	14
2.2.3 Tunnel- und Feldionisation	15
2.2.4 Innerschalenanregung und XUV-Emission	16
2.3 Cluster in intensiven Laserfeldern	20
2.3.1 Unterschiede zu Atomen in intensiven Laserfeldern	20
2.3.2 Das Modell der kohärenten Elektronenbewegung	21
2.3.3 Das Nanoplasma-Modell	24
2.3.4 Metallcluster, Expansion und optische Response	32
3 Experimenteller Aufbau	37
3.1 Das Vakuum-System	37
3.2 Druckmessung und Pumpstandsteuerung	39
3.3 Die Clusterquelle PACIS	40
3.4 Das Massenspektrometer	44
3.4.1 Die Bewegungsgleichungen	45
3.4.2 Die technische Realisierung	48
3.4.3 Auflösung und Transmission des TOF	48
3.5 Experimentsteuerung und Meßverfahren	54
3.6 Das Lasersystem	57
3.6.1 Aufbau des Lasersystems	57
3.6.2 Fokussierung von Laserstrahlung	59
4 Ergebnisse	63
4.1 PACIS-Massenspektren	63
4.2 Wechselwirkung von Clustern mit fs-Laserpulsen	66
4.2.1 Mehrfach geladene Platin- und Bleicluster	67

4.2.2 Kohlenstoffcluster	70
4.2.3 Coulombexplosion von Clustern und Emission von hochgeladenen Atomen	72
5 Diskussion	81
5.1 PACIS-Massenspektren	81
5.2 Cluster im intensiven Laserfeld	83
5.2.1 Kohlenstoffcluster	83
5.2.2 Mehrfach geladene Platin- und Bleicluster	87
5.2.3 Hochgeladene Platin- und Bleiatome	95
6 Zusammenfassung und Ausblick	104
Literatur	107
Register	119

Abbildungsverzeichnis

2.1	Spaltungsbarriere und Deformation	10
2.2	Höhe der Barriere für symmetrische Spaltung	12
2.3	MPI-Spektrum von Kryptonionen	14
2.4	Totale Ionisationsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl	17
2.5	Spektrum höherer Harmonischer von He und Ne	19
2.6	Xe <i>M</i> -Schalen Röntgenemission	22
2.7	Bereich starker Kopplung über der Ordnungszahl	24
2.8	Klassifikation von Plasmen	26
2.9	Ionisationsraten für ein Plasma aus Ar ⁸⁺ Ionen	27
2.10	Expansion eines Ar-Clusters nach dem Nanoplasmamodell	31
2.11	Jellium-Potential von Na ₂₀	33
2.12	Ag ₁₉ ⁻ Photofragmentations-Spektrum	34
3.1	Übersicht der Gesamtanlage	38
3.2	Schematischer Aufbau des Querkörpers der PACIS	40
3.3	Foto der PACIS im Quelltopf	41
3.4	Foto des HV-Schalters mit Schaltplan	42
3.5	Kathodenspannung der PACIS	43
3.6	VUV-Emission der PACIS für Eisen	44
3.7	Feldverlauf und Spannungen im TOF	46
3.8	Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers	49
3.9	Fokussierung des TOF bei vorgegebener Startortunschärfe	50
3.10	Einfluß der Anstiegsflanke von E_a im TOF	51
3.11	Drift der Ionen im Flugzeit-Massenspektrometer	52
3.12	Fe _N ⁺ Flugzeit-Massenspektrum und Auflösung des TOF	55
3.13	Zeitliche Steuerung des Experiments	56
3.14	Zentrale Komponenten des Experiments	56
3.15	Der TSA-Femtosekundenverstärker	59
3.16	Laserstrahlprofil und Leistungstransmission einer Blende	60
3.17	Rayleigh-Länge und konfokaler Parameter	61
3.18	Änderung der Laserintensität mit dem Abstand zur Strahltaile	62
4.1	Massenspektrum von einfach geladenen Pt-Clustern	64
4.2	Massenspektrum von einfach geladenen Pb-Clustern	65
4.3	Massenspektrum von positiv geladenen C-Clustern	67
4.4	Massenspektrum von ein- und mehrfach geladenen Pt-Clustern	68
4.5	Massenspektrum von ein- und mehrfach geladenen Pb-Clustern	69
4.6	Massenspektrum von dreifach geladenen Pb-Clustern	70
4.7	Massenspektrum positiv geladener C-Clustern	71

4.8	Massenspektrum von hochgeladenen Pt-Atomen (E_L variiert)	73
4.9	Massenspektrum von hochgeladenen Pt-Atomen (t_L variiert)	75
4.10	Massenspektrum von hochgeladenen Pb-Atomen (t_L variiert)	76
4.11	Rückstoßenergie von hochgeladenen Pb- und Pt-Atomen	77
4.12	Entwicklung der Ladungsdichte des Clusters während der Expansion	78
4.13	Zeitliche Entwicklung der Clusterradien von Pt_{15}^{5+} und Pt_{60}^{20+}	79
4.14	Zeitliche Entwicklung der Plasmonenergie für Pt- und Pb-Cluster	80
5.1	Coulombexplosion und Dissoziation von C-Clustern	85
5.2	Bestimmung der „Appearance-Size“ für Pt- und Pb-Cluster	89
5.3	Bindungsenergie pro Atom im Pt- und Pb-Cluster	92
5.4	Schwellintensitäten für mehrfach geladene Pt-, Pb- und C-Atome	96
5.5	Zeitskalen wichtiger Prozesse bei der Dynamik von Clustern	100
5.6	Potential eines zwei-atomigen Moleküls im Laserfeld	102

Tabellenverzeichnis

2.1	Festkörper-Eigenschaften von verschiedenen Metallen	9
4.1	τ_{min} und N_{app}^{exp} von mehrfach geladenen Pb- und Pt-Clustern	71
4.2	Änderung der Laserpulslänge durch Verschieben des Kompressorspiegels	72
4.3	Maximaler Ladungszustand von hochgeladenen Pt-, Pb- und C-Atomen	77
5.1	Wichtige Größen von mehrfach geladenen Pt- und Pb-Clustern	90
5.2	N_{app}^{Z+} und $N_{app}^{exp,Z+}$ Verhältnisse für mehrfach geladene Cluster	90
5.3	N_{app}^{exp} für mehrfach geladene Metall- und Edelgascluster	91

Kapitel 1

Einleitung

Wenn man in einem beliebigen englischen Wörterbuch nachschlägt, findet man für den Eintrag „Cluster“ unter anderem folgende Definition:

Cluster: A number of things of the same sort gathered together or growing together.

Dies macht verständlich, warum Cluster in der Astro-, Atom- und Kernphysik vertreten sind, aber z. B. auch in der Musik, Biologie und Informatik begrifflich verankert sind. Es wird dabei eine Größenskala von 10^{-15} m bis zu 10^{24} m abgedeckt. In dieser Arbeit wird mit Cluster ein Teilchen bezeichnet, das aus $N \geq 3$ Atomen des gleichen Elementes zusammengefügt ist. Die Clusterphysik als Teilbereich der traditionellen Atom- und Molekülphysik hat sich vor ca. 20 Jahren etabliert, als man begann, den Übergang der Materie vom Atom zum Festkörper zu untersuchen. Daß es sich bei der Clusterphysik nicht nur um ein abstraktes Gebilde aus der Grundlagenforschung handelt, verdeutlichen zwei Beispiele:

- **Entkalkung von Wasser mittels Magnetfeldern**

Die als physikalische Wasserenthärter bezeichneten Permanent-Magneten, die mit Lebensmittel geeignetem Kunststoff ummantelt werden, oder die um Kupferleitungen gelegten Spulen, die ein Wechselfeld in die Wasserzuführung induzieren, vermindern oder verhindern die Kalkablagerungen in Kaffeemaschinen, Geschirrspülern, Leitungsnetzen etc.¹ Die Erklärung für dieses Phänomen wurde 1985 von K. J. Kronenberg gefunden [97]:

„Gewöhnliches“ Wasser hat die Tendenz, Cluster zu bilden ($(\text{H}_2\text{O})_N$ mit $N = 20-200$), die durch Wasserstoff-Brücken gebunden sind und das ungewöhnliche Verhalten beim Gefrieren hervorrufen. Vorzugsweise bilden die Moleküle eine Hydrathülle um Ionen oder andere Fremdkörper in der Flüssigkeit und verhindern so ihre Wirkung als Kondensationskeime und damit das Auskristallisieren von z. B. Kalziumkarbonat (CaCO_3 , Kesselstein). Lediglich an der Grenzschicht zwischen Wasser und dem umgebenden Material kann eine Ablagerung durch „dendritische“ Kristallisation stattfinden.

Wenn das Wasser jedoch durch magnetische oder elektrische Wechselfelder oder statische Felder mit einem Gradienten fließt, können die Eigenschwingungen (ca.

¹Auch wenn es sich hier um einen Bereich der Metaphysik zu handeln scheint, kann aus einem vom Autor durchgeführten Experiment an einer Espresso-Maschine die Wirksamkeit bestätigt werden. Die Kalkablagerungen an den Wänden des aus Kunststoff bestehenden Wasservorratsbehälters wurden um einen Faktor 3-5 durch das Einbringen eines Permanent-Magneten gesenkt.

100-10000 Hz für einen Komplex aus 200 H₂O Molekülen) der Wassercluster ange-regt werden. Dies hat das Aufbrechen der Wasserhülle um die Partikel zur Folge. Das freigesetzte Kalziumkarbonat, der Hauptmineralanteil im Leitungswasser, kann durch die erhöhte Konzentration der Fremdpartikel auskristallisieren; es bilden sich diskusförmige Mikrokristalle, die im Wasser mitschwimmen. Durch die verminderte Konzentration an Kalziumkarbonat entsteht eine Art osmotischer Druck, der zur Lösung bereits gebildeter Kalkablagerungen führt.

Eine gute Informationsquelle bietet das Internet. Unter der URL in [3] findet man eine umfangreiche Literatursammlung, kritische Bewertungen, Experimente und vieles mehr.

- **Neuartige Displays mit Nanotubes**

Die Buckyballs oder Fullerene [100] sind wohl die bekanntesten Cluster, die bis-her entdeckt wurden. Der prominenteste Vertreter besitzt Kugelform und besteht aus Kohlenstoffatomen, die an den Eckpunkten von Fünf- und Sechsecken plazi-ert sind, so wie wir es von einem Fußball kennen. Einige Jahre später entdeckte man Röhren, die ähnlich aufgebaut sind und deren Eignung als kalte Kathode 1995 von Walt de Heer gezeigt wurde [1]. Diese Mikrostrukturen können kontrolliert mit einer Länge bis zu 50 μm bei einem Durchmesser von 200–400 nm hergestellt werden. Ein Durchbruch gelang Z. F. Ren *et al.* 1998 [145], der diese Röhren ausgerichtet auf einer nickelbeschichteten Glasplatte bei niedrigen Temperaturen (650 °C) wachsen ließ. Hogjie Dai verfeinerte das Verfahren, indem er die Tubes auf quadratischen Eiseninseln erzeugte, die zuvor mit einer Maske auf porösen Siliziumwafern aufgedampft wurden. Das auf dem Substrat erzielte selbstorganisierende Wachstum mit einer präzisen Ausrichtung vereinfacht den Herstellungsprozeß erheblich [162]. Die äußerst hohe Stabilität, kombiniert mit der Fähigkeit Elektronen bei hoher Strom-dichte zu leiten und an der Spitze zu emittieren, ermöglicht den Einsatz für die Produktion von ultraflachen, höchstauflösenden Farbdisplays. Bis zur endgültigen Serienreife mit zufriedenstellenden Lebensdauern der Displays werden jedoch noch einige Jahre vergehen.

Diese Beispiele zeigen eindrucksvoll, wie wichtig das Verständnis der elementaren physi-kalischen Prozesse für die Entwicklung neuer Anwendungen ist.

Die Motivation für das im Rahmen dieser Arbeit konzipierte Experiment leitet sich mehr aus Aspekten der Grundlagenforschung ab. Zum einen sollte ein experimenteller Aufbau entwickelt werden, der vielseitige Messungen an Metall-Clustern bei minimalen Umbauten der Apparatur ermöglicht, wie z. B.

- die VUV-Emission der PACIS-Clusterquelle, um Rückschlüsse auf die Clusterbil-dung zu erhalten bzw. die Eignung als „preiswerte“ VUV-Quelle zu bewerten,
- die Aufnahme von Massenspektren zur Überprüfung der PACIS und Untersuchung der Wechselwirkung von Clustern mit z. B. Laserstrahlung und
- die Spektroskopie an massenseparierten Clustern, die Einsicht in die elektronische Struktur der Partikel beim Übergang vom Atom zum Festkörper ermöglicht.

Zum anderen mußte eine neue PACIS-Clusterquelle konstruiert werden, die nicht die Nach-teile der etablierten thyristorbasierten Quelle besitzt (s. Kap. 3.3). Weiterhin eröffnete

sich, mit der Inbetriebnahme eines neuen fs-Lasers, ein bislang wenig untersuchtes Feld der Wechselwirkung von Metallclustern mit intensiver Laserstrahlung bei Intensitäten bis zu 10^{16} W/cm². Einige Beispiele, auf die die Ergebnisse der Forschung unmittelbar Einfluß haben können, sind:

- die Laser-Fusion von Deuterium-Clustern mit einem Kurzpulslaser [59],
- der Bau von Röntgenlasern [122, 45, 126] zur Erzeugung kleinerer Strukturen bei elektronischen oder mikromechanischen Bauteilen mittels Lithographie [53] und
- die direkte Messung der Response von Materie auf die Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern, die die Größe der inneratomaren Felder erreicht.

Diese Anforderungen wurden, soweit technisch möglich, beim Aufbau des Experiments berücksichtigt. Mit der Apparatur sind folgende Messungen möglich oder Vorbereitungen für ihre Realisierung getroffen worden:

- Erzeugung von neutralen/geladenen Clustern verschiedener Materialien (C, Ag, Pt, Pb, Fe, ...) mit einer optimierten wartungsarmen Version der Clusterquelle PACIS (s. Kap. 3.3).
- Aufzeichnung von Massenspektren mittels Flugzeit-Massenspektroskopie (s. Kap. 3.4).
- Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung ($I_L \approx 10^{16}$ W/cm²) mit neutralen Clustern und die Aufzeichnung der Reaktionsprodukte mittels Massenspektroskopie (s. Kap. 4).
- Aufzeichnung der VUV-Emission des PACIS-Plasmas mit einer Pinhole-Kamera (s. K. Seeger [157]).
- Separation einer spezifischen Clustergröße für Experimente mit z. B. Laserstrahlung an massenseparierten Clustern. Die Funktionsweise des „Massgate“ und der Meßtechnik für diese Experimente wurde vorbereitet und überprüft.

Bei der Wechselwirkung von Clustern mit Laserstrahlung ist die Kombination von verschiedenen Elementen, aus denen die Cluster geformt sind, mit unterschiedlichen Pulslängen und -intensitäten möglich. Der jeweils untersuchte Aspekt des Experiments kann dabei vielseitiger Natur sein; z. B. Massenspektren mit der Ausbeute an mehrfach geladenen Atomen und Clustern, die Emission von Röntgenstrahlung oder Erzeugung höherer Harmonischer, um nur einige zu nennen.

Diese Arbeit untersucht hauptsächlich die Erzeugung von mehrfach positiv geladenen Clustern, die aus der Wechselwirkung von Laserstrahlung moderater Intensität mit neutralen Metallclustern resultieren, und die Emission von hochgeladenen Atomen aus dem Fokusbereich der Laserstrahlung. Die Variation der Laserpulslänge eröffnet hierbei eine Realzeit-Messung der Expansion des angeregten Clusters. In Kapitel 2.1 werden einige Aspekte der Wechselwirkung von Clustern mit Laserstrahlung aufgezeigt. Insbesondere sind dies die grundlegenden physikalischen Konzepte bei der Beschreibung der Spaltung von mehrfach geladenen Clustern, Mechanismen wie die Multiphotonionisation, sowie die Tunnel- und Feldionisation und die Innerschalenanregung bei der Wechselwirkung von Atomen mit intensiven Laserfeldern (Kap. 2.2). Der Stand der Forschung und die zur Zeit am weitesten entwickelten Modelle, die die Wechselwirkung mit Edelgasclustern beschreiben, sind ebenso wie ein einfaches Modell für Metallcluster zur Interpretation der

Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Laserpulslänge in Kap. 2.3 dargestellt. Die Konzeption und der Aufbau des Experiments sowie der Meßmethode ist Gegenstand von Kapitel 3. Anschließend (Kap. 4) werden die gewonnenen Ergebnisse präsentiert. Dies sind PACIS-Massenspektren von Blei und Platin, Spektren, die die mehrfach positiv geladenen Cluster und ihre kritischen Größen zeigen, und hochgeladene Pt- und Pb-Ionen. Die Diskussion im Rahmen der verfügbaren Modelle und Daten erfolgt im 5. Kapitel.

Kapitel 2

Modelle und Stand der Forschung

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Abschnitte. Im ersten wird die Spaltung von mehrfach geladenen Metall- und Alkaliclustern erörtert. Die Modellvorstellungen dieser Theorie entstammen der Kernphysik und können mit Einschränkungen auf Cluster angewendet werden. Analytisch werden die Teilchen als geladene Flüssigkeitstropfen beschrieben, wodurch das Modell seinen Namen erhalten hat: „Liquid-Drop-Model“. Bei hinreichend hoher Aufladung bzw. kleinem Teilchendurchmesser erreichen die abstoßenden Coulombkräfte die Größe der atomaren Bindung. Der Cluster wird instabil und spaltet sich. Dieser Prozeß tritt nur bei mehrfach geladenen Teilchen auf. Er ist physikalisch grundlegend zu unterscheiden von dem Abdampfen eines einzelnen neutralen Atoms bei neutralen und einfach geladenen Clustern, aufgrund einer Anregung oder durch die Temperatur des Teilchens. Infolge der Präparation der Cluster durch Wechselwirkung mit einem intensiven Laserfeld treten auch hochgeladene Atome als Reaktionsprodukte auf.

Der zweite Teil des Kapitels zeigt den Stand der Forschung auf diesem weitverzweigten und expandierenden Gebiet und stellt die Grundlagen der Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung mit Clustern und Atomen dar. Ein einfaches Modell für die Aufladung, gekoppelt mit der optischen Respons des expandierenden Clusters auf das elektromagnetische Feld, liefert eine erste qualitative Erklärung für den Zusammenhang zwischen der Pulslänge des Lasers und der beobachteten Intensität bzw. dem maximal erreichten Ladungszustand der emittierten Atome.

2.1 Spaltung von geladenen Metallclustern

Die Spaltung von Clustern ist ein kollektives Phänomen und kann über ein Tröpfchenmodell beschrieben werden. Die Ursprünge dieser Theorie gehen auf *Lord Rayleigh* [141] zurück, der Oberflächenmoden für makroskopische geladene Flüssigkeitströpfchen berechnete. Es zeigte sich, daß diese ab einer gewissen aufgebracht Ladungsmenge instabil werden und spontan zerfallen. Die Ergebnisse wurden einige Jahre später weiter verfeinert und als „Liquid-Drop-Model“ in der Kernphysik von Bohr und Wheeler etabliert [18, 138]. Sie waren damit als erste in der Lage, die Höhe der Energiebarriere für Spaltung anzugeben. Eine umfassende Übersicht für Metallcluster findet man z. B. in Näher *et al.* [130].

2.1.1 Das Tröpfchenmodell

Das Tröpfchenmodell konzentriert sich auf die Form der Oberfläche und vernachlässigt die für die Spaltung weniger bedeutenden komplizierten Bewegungen der einzelnen Atome im

Cluster. Es wird außerdem die Erhaltung des Volumens gefordert. Die Betrachtung des Clusters als Flüssigkeitströpfchen ist dabei nicht abwegig, da es sich um ein Teilchen mit annähernd konstanter Dichte über den Radius und einem scharfen Rand handelt. Das Tröpfchenmodell der Kernphysik dient auch in der Clusterphysik zur Bestimmung des Radius eines Teilchens. Es gilt:

$$R_N = r_s \sqrt[3]{N} \quad (2.1)$$

mit dem Wigner-Seitz-Radius des Festkörpers r_s und der Anzahl von Atomen im Cluster N . r_s kann aus den makroskopischen Festkörperwerten abgeleitet werden:

$$r_s[\text{Å}] = 7,345 \sqrt[3]{\frac{M_W}{\rho}} \quad (2.2)$$

M_W ist das Molekulargewicht in amu und ρ die Dichte des Stoffes in kg/m^3 . Experimentelle Untersuchungen deuten darauf hin, daß kleine deponierte Metallcluster einiger Materialien einen um 5–15 % verminderten Wert von r_s gegenüber dem Festkörper besitzen. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, daß kleine Cluster schon bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliegen [15, 185, 8, 166]. Buffat *et al.* [33] ermittelte über Elektronenbeugung eine nichtlineare Absenkung der Schmelztemperatur von Goldclustern von 1300 auf 1100 K bei einer Variation des Durchmessers von 200 bis 50 Å und einem rapiden Abfall auf 300 K bei 20 Å.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Atomkernen und Clustern ist die Eigenschaft, daß Cluster auch neutral oder negativ geladen sein können, Atomkerne aber immer eine positive Ladung tragen. Daher existieren keine stabilen Kerne mit mehr als etwa 280 Nukleonen. Ein Atomkern besitzt eine homogene Ladungsverteilung über den Radius, wogegen die Cluster oberflächengeladene Objekte darstellen¹. Weiterhin ist die kohäsive Energie E_{Vol}^{Kern} , die bei der Kondensation der Nukleonen freigesetzt wird, dafür verantwortlich, daß etwa gleich viele Neutronen und Protonen im Kern vorhanden sind. E_{Oberfl}^{Kern} ist der Anteil, der durch die fehlenden Bindungspartner an der Oberfläche des Kerns zur Reduzierung der Energie führt, und entspricht der klassischen Oberflächenspannung. Die repulsive Coulombenergie beschreibt E_{Coul}^{Kern} . Betrachtet man Atomkerne, treten zwei weitere Terme auf, die jedoch bei Clustern kein Äquivalent besitzen: Die Asymmetrie-Energie (E_{Asym}^{Kern}) und der Effekt, daß gepaarte Nukleonen derselben Sorte eine besonders hohe Bindung bewirken (E_{Paar}^{Kern}). Insgesamt ergeben sich demnach für die totale Energie eines Atomkerns:

$$E_{tot}^{Kern} = E_{Vol}^{Kern} + E_{Oberfl}^{Kern} + E_{Coul}^{Kern} + E_{Asym}^{Kern} + E_{Paar}^{Kern} \quad (2.4)$$

Sind N die Anzahl der Nukleonen und Z die der Protonen, dann gilt folgende Abhängigkeit:

$$E_{tot}^{Kern}(N, Z) = a_V N + a_O N^{2/3} + a_C Z^2 N^{-1/3} + a_A \frac{(Z - N/2)^2}{N} + a_P A^{-1/2} \quad (2.5)$$

¹Dieser Unterschied wird durch einen Vorfaktor in der Formel für die Coulombenergie zum Ausdruck gebracht. Für eine Kugel mit Radius r und der Ladung q gilt:

$$E_{Coul} = \xi q^2 / (4\pi\epsilon r) \quad (2.3)$$

Bei einer gleichförmig geladenen Kugel ist $\xi = 3/5$ bei einer nur an der Oberfläche geladenen $1/2$. Erstaunlich in diesem Zusammenhang ist das Ergebnis, daß sich die Coulombenergie eines gleichförmig geladenen leitenden Tröpfchens nur minimal von der eines nichtleitenden unterscheidet.

wobei die $a_i, i \in \{V, O, C, A, P\}$ Konstanten im Bereich von ca. 0,7 bis 18 MeV/c² sind [117]. Aus dieser Gleichung kann man direkt die in der Kernphysik bekannte „Weizsäcker-Massenformel“ ableiten. Bei der Betrachtung eines klassischen Tröpfchens erhält man die gleichen Abhängigkeiten für die ersten drei Terme. Da E_{Asym}^{Kern} und E_{Paar}^{Kern} kein klassisches Analogon bei den Tröpfchen und Clustern besitzen, wollen wir nicht im Detail auf sie eingehen. Somit verbleibt für die totale Energie im Tröpfchenmodell für Cluster:

$$\begin{aligned} E_{tot}(N, Z) &= E_{Vol} + E_{Oberfl} + E_{Coul} \\ &= a_V N + a_O N^{2/3} + a_C Z^2 N^{-1/3} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Der Energiegewinn bei Kondensation kann aus der Verdampfungswärme ΔH_{verd} des Festkörpers abgeleitet werden, und es gilt näherungsweise $a_V = \Delta H_{verd} - k_B T$ für die Verdampfung aus der flüssigen Phase in die eines verdünnten idealen Gases, wenn man weiterhin die Unabhängigkeit von der Form des Tröpfchens annimmt. Die letzten beiden Terme werden im folgenden noch etwas genauer betrachtet.

Bei einem oberflächengeladenen Tröpfchen verhindern zunächst die kurzreichweitigen attraktiven Kohäsionskräfte der Oberfläche eine Deformation, und das Tröpfchen besitzt Kugelform, wenn wir elektronische Schaleneffekte außer acht lassen. Durch eine beliebige Anregung, z. B. Photoabsorption oder Stoß, können aber die langreichweitigen, repulsiven Coulombkräfte dominant werden und das System zur Spaltung bringen. Diese Konkurrenz zwischen den Kräften impliziert die Existenz einer Barriere, die gebundene von sich spaltenden Zuständen trennt. Zusammenfassend bestimmt die Energiebilanz zwischen einer Kugel mit der Ladung q und zwei Kugeln mit dem halben Volumen und der Ladung $q/2$ das Verhalten. Die relative Stärke zwischen den beiden beteiligten Kräften bringt die Spaltbarkeit X („fissility-Parameter“) zum Ausdruck [141]:

$$X = \frac{E_{Coul}}{2E_{Oberfl}} \quad (2.7)$$

Einsetzen der Terme aus Gl. (2.6) liefert:

$$X = \frac{a_C Z^2 N^{-1/3}}{2a_O N^{2/3}} \quad (2.8)$$

Dies bedeutet, daß bei einer Coulombenergie, die dem Doppelten² der Kohäsionsenergie der Oberfläche entspricht, die Barriere verschwindet; die Spaltbarkeit X ist 1, und das kugelförmige Tröpfchen zerfällt spontan und symmetrisch in zwei Teile mit halben Volumen. Für kleinere Werte von X kann man weiterhin Spaltung beobachten, wenn die Höhe der Barriere etwa gleich hoch oder niedriger als die Aktivierungsenergie für andere konkurrierende Zerfallsprozesse (z. B. Abdampfen eines neutralen Atoms) ist.

Über die oben erwähnte Spaltbarkeit von $X = 1$ definiert man nun die „kritische Größe“ eines Clusters. Sie gibt die minimale Anzahl von Atomen an, die notwendig sind, um eine Ladung $q = Ze$ zu tragen. Aus Gl. (2.8) mit $a_C = e^2/(8\pi\epsilon_0)r_s$ (oberflächengeladene Kugel) und $a_O = 4\pi r_s^2 \sigma$ folgt:

$$\frac{e^2 Z^2}{8\pi\epsilon_0 r_s N^{1/3}} = 8\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} \quad (2.9)$$

²Das Verhältnis von Oberflächen- zur Coulombenergie einer oberflächengeladenen Kugel besitzt den Wert zwei, und folgt aus dem Koeffizientenvergleich von E_{Oberfl} und E_{Coul} , wenn man die Oberfläche des Tröpfchens geeignet parametrisiert. Für Details s. [141, 151].

ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante und σ die Oberflächenspannung des Materials. Hieraus ergibt sich dann die Grenze der Stabilität bei

$$\left(\frac{Z^2}{N}\right) \equiv \left(\frac{Z^2}{N}\right)_{krit} = \frac{64\pi^2\epsilon_0 r_s^3 \sigma}{e^2}, \quad (2.10)$$

oder umgeschrieben in die erwähnte „kritische Größe“

$$N_{krit}^{Z+} = \frac{Z^2}{(Z^2/N)_{krit}} = \frac{Z^2 e^2}{64\pi^2\epsilon_0 r_s^3 \sigma}. \quad (2.11)$$

Dies ist die minimale Anzahl von Atomen, die notwendig sind, die Ladung Ze zu tragen, ohne spontan zu spalten. Die tatsächlich im Experiment zu erwartende kleinste Größe eines mehrfach geladenen Clusters im Massenspektrum („Appearance-Size“ N_{app}) wird am Ende von Kap. 2.1.2 betrachtet. Bei Vernachlässigung der spezifischen Dielektrizitätskonstanten sind die relevanten Materialeigenschaften der Wigner-Seitz-Radius und die Oberflächenspannung des Elements. Die $1/r_s^3$ -Abhängigkeit sollte, ähnliche Werte für σ vorausgesetzt, bei einem Element mit großer Einheitszelle für eine drastische Absenkung der Stabilitätsgrenze zu kleinen Teilchen sorgen.

Tabelle 2.1 gibt die für das Tröpfchenmodell relevanten Festkörperwerte von verschiedenen Metallen wieder, mit den daraus resultierenden kritischen Größen für doppelte Aufladung ($Z = 2$). Es wird deutlich, daß die Variation des Wigner-Seitz-Radius durch Temperaturänderung einen wesentlich kleineren Einfluß hat als zunächst vermutet, da die Oberflächenspannung sehr viel stärker variiert. Die kritische Größe nimmt daher bei steigender Temperatur zu, obwohl das Teilchen sich ausdehnt.

2.1.2 Die Höhe der Spaltungsbarriere

Bisher haben wir die Form des Tröpfchens/Clusters nicht näher betrachtet. Für $X = 1$ impliziert dies, daß die Energiebarriere für Spaltung null ist und das kugelförmige Tröpfchen spontan spaltet. Was aber geschieht bei Spaltbarkeiten kleiner als eins? Wie schon angedeutet, ist es wichtig, daß die Höhe der Barriere kleiner oder maximal gleich hoch ist wie für konkurrierende Zerfallsprozesse, da sonst keine Spaltung stattfindet. Zum Überwinden der vorhandenen Barriere muß sich der Cluster verformen, damit Spaltung möglich ist. Der interessanteste Punkt ist der Sattelpunkt der Barriere, da hier das Maximum für die Deformations-Energie erreicht wird. Ist er überschritten, spaltet das Tröpfchen unwiderruflich. Abb. 2.1 verdeutlicht diesen Prozeß schematisch für verschiedene X -Werte. Bei der Dominanz der elektrostatischen Kraft, also hohen Spaltbarkeiten, formt sich ein Sattel, der stabil ist gegen asymmetrische Störungen. Die Folge ist, daß lediglich symmetrischer Zerfall beobachtet wird. Eine genauere Betrachtung zeigt aber, daß die symmetrische Spaltung immer auch in Konkurrenz zur asymmetrischen Spaltung steht. Rechnungen für Kerne (homogen geladene Tröpfchen) ergeben, daß sich der Übergang von Coulomb-dominierter symmetrischer Spaltung (größere X -Werte) zu einem oberflächendominierten asymmetrischen Zerfallskanal (kleinere X -Werte) bei $X = 0,39$ vollzieht, dem sogenannten „Businaro-Gallone-Punkt“. In der Kernphysik entspricht die größte asymmetrische Spaltung dem α -Zerfall. Für Metallcluster erwartet man dagegen symmetrische Spaltung in einem kleinen begrenzten Bereich nahe $X = 1$. Bei den folgenden Abschätzungen für die Höhe der Energiebarriere wird zur Vereinfachung der Rechnungen von symmetrischer Spaltung ausgegangen. Wie Saunders *et al.* [151] gezeigt hat, ist der Unterschied zwischen der Deformationsenergie eines homogen geladenen Tröpfchens zu dem eines oberflächengeladenen

Element	Aggregatzustand	Temperatur		Kohäsive Energie		Oberflächen Energie		Dichte	WS-Radius		
M_W		T		H_{verd}	a_V	σ	a_O	ρ	r_s	$\left(\frac{Z^2}{N}\right)_k$	N_{krit}^{2+}
[amu]		[K]	[eV]	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right]$	[eV]	$\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2}\right]$	[eV]	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	[Å]		
Li (6,94)	fest (RT)	298	0,026	161	1,64			534	1,73		
	flüssig	454	0,039	157	1,59	0,40	0,96	516	1,75	0,47	8,56
	kochend	1615	0,139	147	1,38	0,24	0,68	400	1,90	0,36	11,15
Na (22,99)	fest (RT)	298	0,026	107	1,08			971	2,11		
	flüssig	371	0,032	104	1,05	0,20	0,72	927	2,14	0,43	9,37
	kochend	1156	0,100	97	0,91	0,12	0,50	740	2,31	0,32	12,41
K (39,10)	fest (RT)	298	0,026	90	0,91			870	2,61		
	flüssig	336	0,029	88	0,88	0,110	0,61	824	2,66	0,45	8,87
	kochend	1033	0,089	79	0,73	0,065	0,41	669	2,85	0,33	12,20
Cs (132,91)	fest (RT)	298	0,026	77	0,77			1873	3,04		
	flüssig	301	0,026	75	0,75	0,070	0,51	1850	3,05	0,43	9,24
	kochend	942	0,081	68	0,62	0,038	0,32	1510	3,27	0,29	13,82
Ag (107,69)	fest (RT)	298	0,026	286	2,94			10500	1,60		
	flüssig	1235	0,106	267	2,66	0,91	1,97	9340	1,66	0,91	4,41
	kochend	2435	0,210	256	2,44	0,70	1,66	8100	1,74	0,80	4,98
Au (196,97)	fest (RT)	298	0,026	350	3,60			19320	1,59		
	flüssig	1337	0,115	332	3,33	1,13	2,41	17361	1,65	1,11	3,62
	kochend	2807	0,242	322	3,10	—	—	13980 [†]	1,77		
Pt (195,08)	fest (RT)	298	0,026	565	5,83			21090	1,54		
	flüssig	2041	0,176	545	5,47	1,865	3,74	18910	1,60	1,66	2,40
	kochend	4098	0,353	510	4,93	—	—	16337 [†]	1,68		
Pb (207,20)	fest (RT)	298	0,026	195	2,00			11340	1,93		
	flüssig	601	0,052	190	1,92	0,470	1,43	10678	1,97	0,78	5,11
	kochend	2022	0,174	178	1,67	0,308	1,14	8014	2,17	0,69	5,83

Tabelle 2.1: Festkörper-Eigenschaften von verschiedenen Metallen

Die Daten für Li, Na, K, Cs, Ag und Au sind [130] entnommen und partiell ergänzt und korrigiert worden. Alle dargestellten Werte sind auf zwei Nachkommastellen gerundet, die Ergebnisse wurden jedoch mit der vollen Genauigkeit berechnet. a_V kann durch $(H_{verd} - k_B T)$ berechnet werden ($1 \text{ eV/Atom} = 96,48 \text{ kJ/mol} = 23,06 \text{ kcal/mol}$):

$$a_V [\text{eV}] = H_{verd} [\text{kJ/mol}] / 96,48 - k_B T [\text{K}] / e$$

Die Oberflächenspannung σ kann in den a_O -Wert umgerechnet werden über:

$$a_O [\text{eV}] = 0,7843 \sigma [\text{J/m}^2] r_s^2 [\text{Å}]$$

Der Wigner-Seitz-Radius berechnet sich aus dem Molekulargewicht M_W und der Dichte ρ nach Gl. (2.2) auf S. 6 unten. Die Daten für Pt und Pb wurden aus [189, 186, 80] entnommen und umgerechnet. Der Parameter $(Z^2/N)_k$, ab dem die Metalltröpfchen instabil gegenüber spontaner Spaltung sind, wurde nach Gl. (2.10) berechnet, die kritische Größe N_{krit}^{2+} nach Gl. (2.11). RT = Raumtemperatur, 25°C.

[†] Da keine Tabellenwerte vorlagen wurden die Größen durch lineare Interpolation gewonnen und sind mit entsprechenden Fehlern behaftet.

verschwindend gering. Dies ermöglicht die Anwendung der Ergebnisse der Kernphysik auf Cluster.

Die Höhe der Spaltungsbarriere kann nicht ohne weiteres analytisch berechnet werden, da zu diesem Zweck die Deformationsenergie des Tröpfchens bekannt sein muß. Damit einhergehend werden auch geringe Korrekturen für die Verschiebung der Energieniveaus

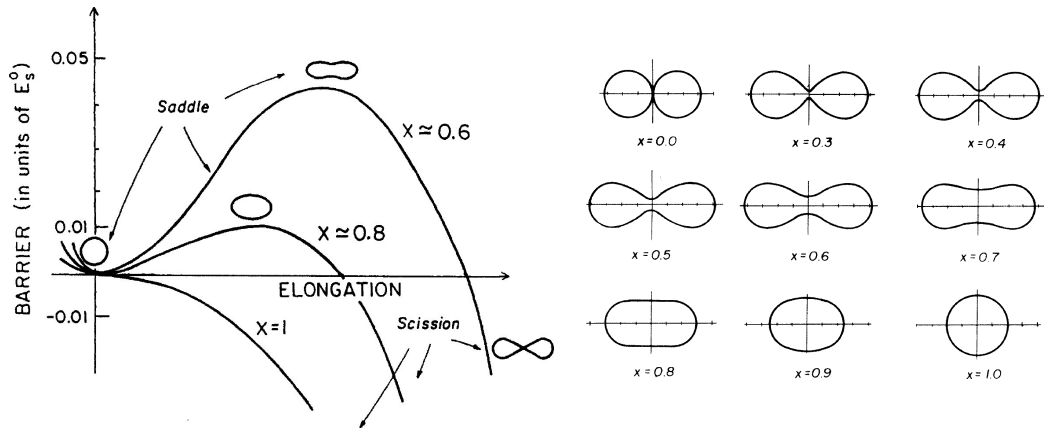


Abbildung 2.1: Spaltungsbarriere und Deformation

Links: Spaltungsbarriere eines gleichförmig geladenen Tröpfchens. Das lokale Minimum der Barriere findet man bei der sphärischen Konfiguration. Durch das Zusammenspiel der kurzreichweitigen Kohäsionskräfte und der langreichweitigen elektrostatischen Repulsion ist die Spaltung möglich, nachdem das Maximum für die Deformationsenergie überwunden wurde. Dargestellt sind nur Fälle für symmetrische Spaltung, also der Dominanz der Coulombkräfte ($X \geq 0,6$). Für Metalltröpfchen erwartet man symmetrische Spaltung in einem kleinen begrenzten Bereich nahe $X = 1$.

Rechts: Form des Tröpfchens (hier für Kerne) am Sattelpunkt bei symmetrischer Spaltung für verschiedene X -Werte. Für das Extremum bei $X = 1$ ergibt sich eine Kugel, bei $X = 0$ zwei sich gerade noch berührende Kugeln. Der Übergang zwischen diesen Werten ist durch eine größer werdende Einschnürung und zunehmender Separation gekennzeichnet. Beide Diagramme aus [130].

im Cluster (Schaleneffekte), der Oberflächen- und der Coulombenergie notwendig [43]. Insbesondere herrscht Uneinigkeit zwischen den Experimentatoren und Theoretikern über die Größe von ξ für Cluster in Gl. (2.3) (vgl. Fußnote auf S. 6).

Bohr und Wheeler [18] haben gezeigt, daß man die Energie der Spaltungsbarriere E_{fiss} für **symmetrischen Zerfall** als Funktion von X ausdrücken kann:

$$E_{fiss} = E_{Oberfl} \times f(X) = 4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} \times f(X) \quad (2.12)$$

Die Schwierigkeit besteht in der Berechnung von $f(X)$. Dieses Problem läßt sich recht gut für Werte in der Umgebung von $X = 0$ und $X = 1$ lösen:

- (1) **$X = 0$, keine Ladung:** Die Energie für die Spaltung ist die Differenz zwischen der Oberflächenenergie einer Kugel mit dem Radius $r = r_s N^{1/3}$ und zweier Kugeln mit dem Radius $r/2$:

$$E_{fiss} = 2 \times 4\pi r_s^2 \sigma \left(\frac{N}{2}\right)^{2/3} - 4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} \quad (2.13)$$

$$= 4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} \times (2^{1/3} - 1) \quad (2.14)$$

Damit ergibt sich für $f(0)$ [18]:

$$f(0) = (2^{1/3} - 1) \approx 0,2599 \quad (2.15)$$

Nun erweitern wir die Betrachtung, indem zusätzlich die Ladung der Cluster als Punktladung angenommen wird und wir den Bereich für X auf die nahe positive Umgebung von 0 ausdehnen:

- (2) **$X \approx 0$, Punktladung:** Jetzt muß zusätzlich noch die Coulombenergie von zwei Punktladungen mit der Ladung $q/2$ im Abstand r einbezogen werden. Damit ergibt sich eine Korrektur für $f(X)$, die linear von X abhängt [151]:

$$\underline{f(X) = 0,2599 - 0,1102X} \quad (2.16)$$

Der nächste Schritt zur Verbesserung der Berechnung berücksichtigt die Polarisierbarkeit der sich trennenden Kugeln:

- (3) **$X \approx 0$, Punktladung und Polarisation:** Die Polarisation der Punktladungen sei α (für kleine Metallkugeln mit dem scharfen Radius R gilt $\alpha = R^3$) und ihr Abstand r , dann ist die Wechselwirkungsenergie

$$E_{PL} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q^2}{r} - 2\alpha \left(\frac{q}{r^2} - 2\frac{p}{r^3} \right)^2 + 2\frac{p^2}{r^3} \right) \quad (2.17)$$

mit

$$p = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2/r^2}{1 + 2\alpha/r^3} \quad . \quad (2.18)$$

Dies modifiziert $f(X)$ für $X \ll 1$ zu [151]:

$$\underline{f(X) = 0,2599 - 0,1983X} \quad (2.19)$$

Nachdem nun der Verlauf der Barrierenhöhe nahe $X = 0$ bestimmt ist, wenden wir uns dem zweiten Extremum bei $X = 1$ zu:

- (4) **$X = 1$:** Bohr und Wheeler [18] berechneten für diesen Fall die Coulomb- und Oberflächenenergie in Abhängigkeit der Deformationsparameter³ für homogen geladene Kugeln bis zur dritten Ordnung (s. a. Fußnote auf S. 6). Sie ermittelten

$$\underline{f(X) = \frac{98}{135}(1 - X)^3} \quad \text{für} \quad 0,6 < X < 1,0 \quad . \quad (2.20)$$

Der intermediäre Bereich, für den man Stetigkeit zwischen den Funktionen aus Punkt (3) und (4) erwarten kann, wird durch die von Saunders in [151] gegebene Interpolation erreicht ($0 \leq X \leq 0,6$):

$$\underline{f(X) = 0,2599 - 0,1983X - 0,5369X^2 + 0,4575X^3} \quad (2.21)$$

Sie ist physikalisch in keiner Weise motiviert, und entsteht aus der Forderung, eine stetige Verbindung der beiden Randbereiche zu schaffen, wie man sie auch „per Hand“ einzeichnen würde, unter Beachtung der Steigung für kleine X nach Gl. (2.19). Damit ergibt sich für den Verlauf der Spaltungsbarrierenhöhe:

$$E_{fiss} = 4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3} \begin{cases} (0,2599 - 0,1983X - 0,5369X^2 + 0,4575X^3) & \text{für } 0,0 \leq X \leq 0,6 \\ \frac{98}{135}(1 - X)^3 & \text{für } 0,6 < X < 1,0 \end{cases} \quad (2.22)$$

Abb. 2.2 zeigt die grafische Darstellung in Einheiten von $4\pi r_s^2 \sigma N^{2/3}$ aufgetragen über X . Wie schon oben erwähnt, ist das Abdampfen eines neutralen Atoms ein Zerfallskanal, der

³Diese Parameter ergeben sich wenn die Oberfläche des Tröpfchens durch einen Winkel und Radius beschrieben wird.

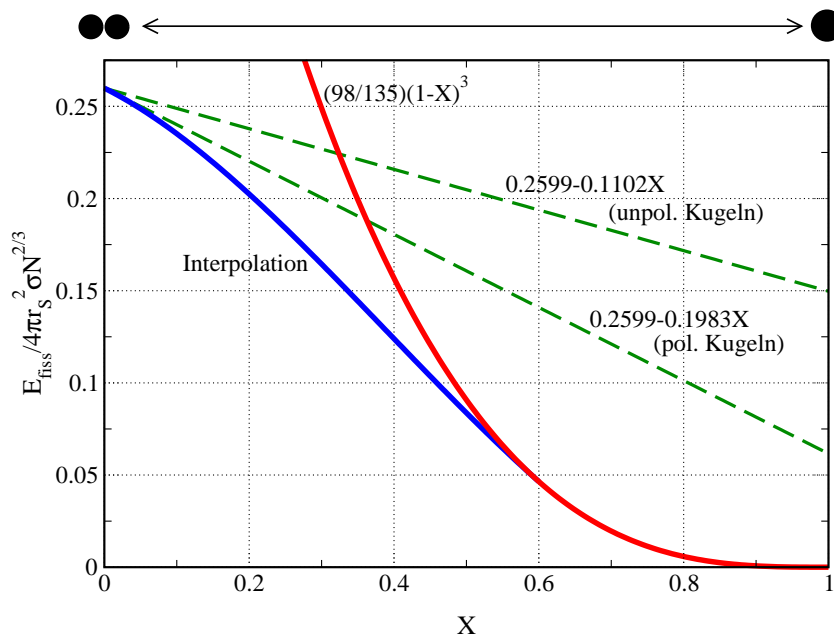


Abbildung 2.2: Höhe der Barriere für symmetrische Spaltung

Zusammenhang zwischen der Höhe der Energiebarriere E_{fiss} und der Spaltbarkeit X für symmetrische Spaltung und oberflächengeladene Tröpfchen in Einheiten von $E_{Oberfl.}$. Die „Bohr-Wheeler-Abschätzung“ ist gültig für große X , Gl. (2.20). Die gestrichelten Geraden stellen das Verhalten für unpol./pol. Tröpfchen nach Gl. (2.16) und Gl. (2.19) dar. Die Verbindungslinie für $X < 0,6$ zwischen dem „Bohr-Wheeler-Verlauf“ und dem Randwert von 0,2599 für $X = 0$ stellt die Interpolation nach Gl. (2.21) dar. In diesem Bereich erwartet man Deformationen, wie sie in Abb. 2.1 schematisch für Atomkerne abgebildet sind.

mit der Spaltung in Konkurrenz tritt. Nur wenn die Höhe der Spaltungsbarriere geringer als die Energie ist, die zum Abdampfen eines Atoms benötigt wird, kann Spaltung stattfinden. Die Aktivierungsenergie E_{evap} erhält man durch Bildung der Ableitung von Gl. (2.6) nach N :

$$E_{evap} = \frac{dE_{tot}}{dN} = a_V - \frac{2}{3}a_O N^{-1/3} + O(N^{-4/3}) \quad (2.23)$$

Der Schnittpunkt $E_{fiss} = E_{evap}$ definiert die Größe, ab der die mehrfach geladenen Cluster im Massenspektrum beobachtet werden können, die „Appearance-Size“ N_{app} . Der Verlauf beider Kurven ist in Kapitel 5.2.2 Abb. 5.2 (S. 89) für die untersuchten Systeme Blei und Platin dargestellt.

2.2 Atome in intensiven Laserfeldern

Die Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit intensivem Laserlicht ist seit mehr als 20 Jahren Forschungsgegenstand. In den letzten 15 Jahren erlaubt auch die fortschreitende Entwicklung in der Lasertechnik die Konzeption von aussagekräftigen Experimenten, die völlig neue Bereiche der Wechselwirkung von Materie und Licht offenlegen.

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung von Atomen mit intensiven Laserfeldern und ihre wichtigsten Ergebnisse beschrieben. Die vorgestellten Modelle und Abschätzungen erlauben eine Klassifizierung der Experimente. Hilfreich hierbei sind Begriffe wie der Keldysh-Parameter (Kap. 2.2.1) oder Prozesse wie die Multiphoton- (Kap. 2.2.2), Tunnel-, Feldionisation (Kap. 2.2.3) und die Erzeugung höherer Harmonischer (HOG, Kap. 2.2.4).

2.2.1 Der Keldysh-Parameter

Frühe theoretische Arbeiten von Keldysh [90] legten die Grundlage für erste auf die Experimente anwendbare Modelle. Der „Keldysh-Parameter“ teilt den Bereich der nichtlinearen⁴ Wechselwirkung von Atomen mit Laserlicht in zwei Bereiche auf:

- $\gamma > 1$: Multiphotonionisation (MPI, vgl. Kap. 2.2.2) und
- $\gamma < 1$: Tunnelionisation (TI, vgl. Kap. 2.2.3)

Dabei ist die Unterteilung nicht strikt, sondern verschwimmt in der Grenzregion. γ ist wie folgt definiert:

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2\Phi_{pond}}} \quad (2.24)$$

mit dem Ionisationspotential (IP) des Atoms/Ions. Da das elektrische Feld des Lasers mit $\mathcal{E}\cos(\omega t)$ oszilliert, vollziehen die Teilchen in ihm eine „Zitter“-Bewegung. Die Energie, die ein ungebundenes Teilchen der Masse m und Ladung e dabei im zeitlichen Mittel erhält, wird durch das ponderomotive Potential Φ_{pond} beschrieben (atomare Einheiten⁵):

$$\Phi_{pond}[\text{eV}] = n \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{4m\omega^2} \quad (2.25)$$

$$= n \times 9,3372 \times 10^{-20} \lambda^2 I_L \quad (\text{für ein Elektron}) \quad (2.26)$$

mit der Wellenlänge λ in nm und der Laserintensität I_L in W/cm^2 . n ist eine von der Polarisation des Laserfeldes abhängige Konstante: $n = 1$ für lineare bzw. $n = 2$ für zirkuläre Polarisation. Es besteht folgender einfacher klassischer Zusammenhang zwischen der max. elektrischen Feldstärke des Lasers \mathcal{E} und der Intensität: [70, 124]:

$$\mathcal{E}[\text{V/m}] = \sqrt{n \frac{8\pi I_L}{c}} \quad (2.27)$$

Die oben erwähnte „Zitter“-Bewegung, die z. B. ein Elektron im Laserfeld vollführt, ist wegen des ebenfalls vorhandenen magnetischen Feldes recht kompliziert und am besten mit der Form einer „8“ zu beschreiben. Sie liegt in der Ebene, aufgespannt aus dem Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$ und der Ausbreitungsrichtung, die durch den k -Vektor \vec{k} vorgegeben wird.

⁴Nichtlinear bedeutet in diesem Fall, daß die Photonenenergie $h\nu$ kleiner als das Ionisationspotential IP des Mediums ist.

⁵Die Umrechnung in SI Einheiten wird durch die Multiplikation mit dem Faktor $1/4\pi\epsilon_0$ erreicht.

2.2.2 Multiphotonionisation (MPI)

Bei der Multiphotonionisation von freien Atomen werden gleichzeitig N Photonen absorbiert, wobei $N\hbar\omega$ größer ist als das Ionisationspotential (IP) des Atoms. Aus der Störungstheorie in niedrigster Ordnung läßt sich folgende wichtige Beziehung zwischen der N -Photonen-Ionisationswahrscheinlichkeit w_N und der Laserintensität I_L ableiten [101]:

$$w_N \propto I_L^N \quad \text{mit } N \in \{1, 2, \dots\} \quad (2.28)$$

Man beobachtet ab einer Intensität I_S eine Änderung der Gesetzmäßigkeit aufgrund von Sättigungseffekten, die typischerweise bei Multiphotonionisation auftreten, wenn alle Atome im Wechselwirkungs-Volumen ionisiert vorliegen. Eine starke Abnahme der Steigung ist die Folge. Erste Experimente an den Edelgasen mit ns-Laserpulsen wurde von Huillier *et al.* durchgeführt [106, 107, 108]. Ein Beispiel zeigt Abb. 2.3. Schon bald nach diesen

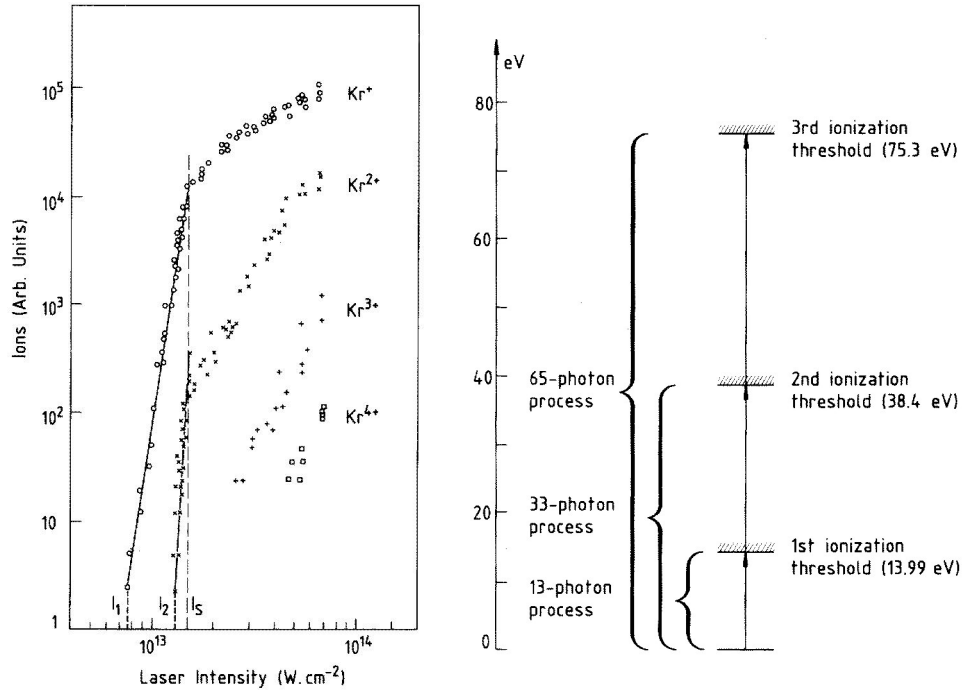


Abbildung 2.3: MPI-Spektrum von Kryptonionen

Links: Doppelt logarithmische Darstellung des Kryptonionen-Signals als Funktion der Laserintensität I_L . I_1 und I_2 sind die Schwellintensitäten zur Detektion von Kr^+ und Kr^{2+} . Für $I_L < I_S$ zeigen sowohl Kr^+ als auch Kr^{2+} das vorhergesagte I_L^{13} bzw. I_L^{33} Verhalten. Oberhalb von I_S wird eine $I_L^{3/2}$ bzw. I_L^3 Abhängigkeit als Folge der Sättigungseffekte beobachtet. **Rechts:** Schematisches Diagramm des 13-, 33-, und 65-Photonen Absorptionsprozesses aus dem Grundzustand für Krypton. Beide Diagramme aus [106].

grundlegenden Arbeiten wurden neben den Raten der Ionen auch die der Elektronen analysiert und erste Photoelektronenspektren aufgezeichnet [101, 128]. Es zeigen sich diskrete Linien mit dem Abstand der Photonenenergie $h\nu$. Bei diesem in der Literatur als ATI⁶ bezeichneten Prozeß werden zu den N Photonen, die zur Ionisation notwendig sind, noch S weitere Photonen absorbiert. Die Energie der Elektronen ergibt sich damit im einfachsten Fall zu:

$$E_e = (N + S)\hbar\omega - IP \quad (2.29)$$

⁶ Above Threshold Ionization

Die Rate der Elektronen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Laserintensität. Hohe Intensitäten führen zum Erscheinen weiterer Linien, wobei eine Unterdrückung der niederenergetischen Peaks zu beobachten ist. Integral betrachtet kann Gl. (2.28) weiterhin gültig sein. Die hohen Feldstärken bewirken eine Kopplung der Kontinuum-Endzustände, wobei das Atom mehrfach zwischen ihnen oszilliert. Diese Situation ist etwa vergleichbar mit dem Auftreten von Resonanzen im diskreten Teil des Spektrums. Als Erklärung für die Unterdrückung des ersten Peaks in dem Elektronenspektrum dient das ponderomotive Potential Φ_{pond} . Zu seiner Überwindung werden zusätzliche Photonen benötigt. Weitere Experimente beobachteten eine Abhängigkeit der Linienbreite und Position von der Wellenlänge des Lasers bei ps-Pulsen [101, 129, 71, 102]. In der Dissertation von M. Nurhuda [132] wird eine Verschiebung von 0,2 eV bei einer Intensität von $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (800 nm) berechnet. Abhängig von dem Chirp des Lasers (s. S. 58) wird eine Blau- bzw. Rotverschiebung postuliert. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind:

- Die Bildung von doppelt geladenen Ionen ist stark abhängig von der Laserintensität:
 - Im unteren Bereich der Laserintensität werden doppelt geladene Ionen direkt durch die Absorption von mehreren Photonen aus dem neutralen Atom erzeugt.
 - Für höhere Intensitäten ist eine schrittweise Ionisation aus dem Grundzustand des einfach geladenen Ions möglich. Die direkte doppelte Ionisation bleibt aber der primäre Kanal.
- Doppelt geladene Ionen werden bei nur geringfügig höheren Laserintensitäten gebildet als einfach geladene.
- Hochenergetische Übergänge können durch Multiphotonabsorption unter Einbeziehung von Ein- oder Mehrfachemission von Elektronen induziert werden.
- Der **up-chirp** des Laserpulses bewirkt eine Blau-, der **down-chirp** eine Rotverschiebung des ATI Spektrums.

2.2.3 Tunnel- und Feldionisation

Im Bereich höherer Laserintensitäten kann der Keldysh-Parameter γ kleiner als 1 werden, und ein MPI Prozeß ist nicht mehr wahrscheinlich, sondern wird durch andere Prozesse abgelöst – das BSI⁷ Modell [6]. Betrachtet man eine Überlagerung des atomaren Coulombfeldes mit einem statischen externen Feld⁸, so bewirkt die Zunahme des externen Feldes eine Unterdrückung der Coulombbarriere. Das Elektron kann das Potential des Atoms/Ions verlassen. Bei der Tunnelionisation tunnelt das Elektron durch den verbleibenden niedrigen Potentialwall des Atoms. Dieses Modell liefert bei Gasphasenexperimenten gute Vorhersagen für die erreichte Ionisationsstufe bei Vorgabe einer Laserintensität. Die Überlagerung der Potentiale kann ausgedrückt werden als:

$$V(x) = -\frac{Ze^2}{x} - e\mathcal{E}x \quad (2.30)$$

Der linke Term beschreibt das Potential eines Z -fach geladenen Ions, der rechte das externe Feld. Das Maximum der Barriere erhält man aus der ersten Ableitung von $V(x)$; die

⁷*Barrier Suppression Ionization* \equiv *Feldionisation, Tunnelionisation*

⁸Das Laserfeld wird bei diesem recht einfachen 1-dimensionalen Modell als statisch angenommen.

Gleichsetzung dieses Wertes mit IP ergibt die kritische elektrische Feldstärke \mathcal{E}_{krit} ab der die Ionisation möglich ist:

$$\mathcal{E}_{krit}^2 = \frac{IP^4}{16e^6 Z^2} \quad (2.31)$$

Daraus kann mit Gl. (2.27) die Schwellintensität I_{th} für die Ionisation der Elektronen mit der Bindungsenergie IP abgeleitet werden:

$$I_{th} = \frac{cIP^4}{128\pi e^6 Z^2} \quad (2.32)$$

Nach Einsetzung der Konstanten und der Umrechnung in SI Einheiten ergibt sich folgender einfacher Zusammenhang:

$$I_{th}[\text{W}/\text{cm}^2] = \frac{\pi^2 c \epsilon_0^3}{2 \times 10^4 e^2} \frac{IP^4}{Z^2} \quad (2.33)$$

$$= 4,00 \times 10^9 \frac{IP^4}{Z^2} \quad (2.34)$$

wenn das IP in eV angegeben wird. Mit ps-Laserpulsen bei 1053 nm konnte Augst *et al.* [6, 5] dieses Verhalten bei Edelgasen für Intensitäten I_L von 8×10^{13} bis 8×10^{16} W/cm² bestätigen. Analoge Ergebnisse erzielte Gibson *et al.* [79] mit 500 fs Pulsen und einer Wellenlänge von 248 nm.

Im Laufe der Jahre sind zahlreiche unterschiedliche Modelle entwickelt worden, um die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben; die wichtigsten sind: 3-D DC-Tunnel-Theorie [79, 5], Ammosov-Delone-Krainov (ADK)-Theorie [2], Keldysh-Theorie [90] und die zum Teil modifizierte Keldysh-Faisal-Reiss (KFR)-Theorie [134]. Es handelt sich nicht mehr nur um reine Tunneltheorien, da auch Konzepte aus der MPI eingearbeitet worden sind.

2.2.4 Innerschalenanregung und XUV-Emission

Neben den in Kapitel 2.2.2 erwähnten Einflüssen der Wellenlänge untersuchte Luk *et al.* [113, 112] die Abhängigkeit der Ionenausbeute und der Ionisierungsstufe von der Elementsorte. Dabei zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Schalenstruktur der Atome, die wesentlich die Größe der Kopplung zu beeinflussen scheint. Die maximale Ionisierungsstufe wird für Uran (U^{10+}) mit einem 99-Photonen-Prozeß (~ 633 eV) erreicht. Generell zeigen die Elemente mit hohem Z eine überhöhte Kopplungsstärke, die nicht mit dem Bild der MPI-Theorie und einem stufenartigen Ionisationsprozeß vereinbar ist. Hier wird das erste Mal die kollektive Bewegung der Elektronen in den d - und f -Schalen als mögliche Ursache erwähnt. Die Grundlagen für diesen Prozeß sind vor über 50 Jahren in der Kernphysik entwickelt worden. Überhöhte Wirkungsquerschnitte in Experimenten wurden mit kollektiven Schwingungen der Protonen gegenüber den Neutronen begründet und als Riesenresonanz bezeichnet [7]. Dieses Modell wird später bei der Wechselwirkung von Laserlicht mit Clustern erneut aufgegriffen (s. Kap. 2.3). Abb. 2.4 zeigt die Abhängigkeit der totalen Ionisationsenergie von der Ordnungszahl [112]. Bei der 100-fachen Steigerung der Intensität (verglichen mit den ersten Experimenten der Gruppe) wird nur ein Anwachsen der Ladungszustände von $Z = 6$ auf $Z = 8$ und der absorbierten Energie auf das 7-fache beobachtet. Der maximal erreichte Grad der Ionisation ist bei Entfernen der höchsten s - und/oder p -Schale erreicht, woraus man schließen kann, daß diese eine herausragende Rolle bei der Kopplung der 193 nm Laserstrahlung an das Atom spielen. Weiterhin ist aus

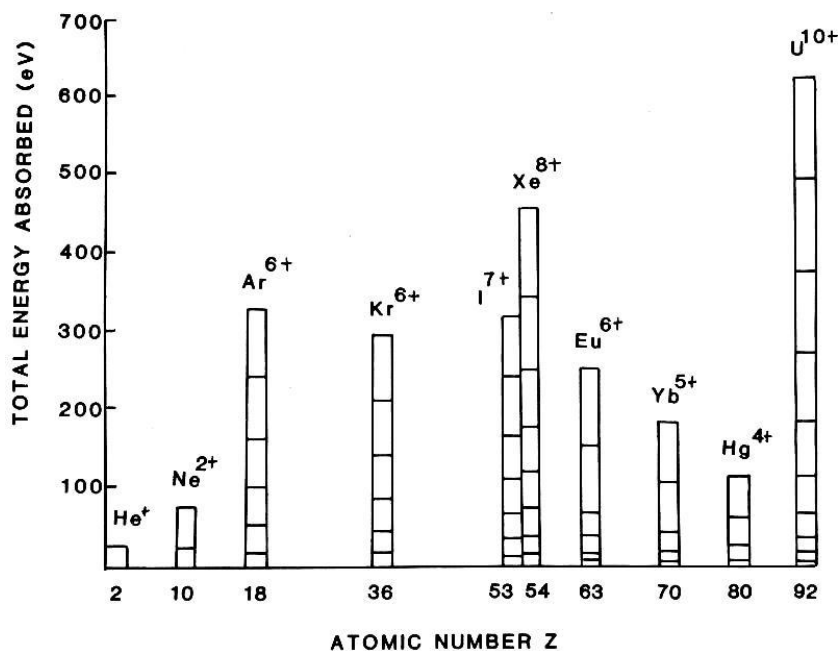


Abbildung 2.4: Totale Ionisationsenergie in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Aufgetragen ist die Energie der erreichten Ionisierungsstufen über der Ordnungszahl des jeweiligen Elementes. I^{7+} konnte in diesem Experiment nicht zweifelsfrei identifiziert werden, da es von einer H_2O^+ Untergrundlinie überlagert wurde. Laserparameter: $5\text{ ps}@193\text{ nm}$, 10^{15} W/cm^2 bis 10^{17} W/cm^2 [112].

Photoionisationsexperimenten mit der gleichzeitigen Emission von mehreren Elektronen bekannt, daß die $5s$ -, $5p$ - und $4d$ -Schalen des Xenon deutliche Innerschalen-Kopplung zeigen und sich in einer kollektiven Weise verhalten, die die Bildung einer Art Superschale bewirkt. Implizit notwendig ist hierfür natürlich die Annahme einer geringen Dämpfung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In diesem Bild ist die stärkere Kopplung direkt auf die größere effektive Ladung zurückzuführen (s. Kap. 2.3.2, S. 22ff.). Für einige einfache Abschätzungen betrachten wir folgendes Modell:

- Eine äußere Schale aus n Elektronen wird kollektiv durch ein externes Feld mit der Frequenz ν angeregt, und
- es findet ein Energieübertrag auf die Elektronen des verbleibenden Atomrumpfs statt.

Wenn diese Annahmen in irgendeiner Art und Weise gültig sein sollen und nicht nur einfache schrittweise Ionisation der äußeren Schale vorliegt, so muß auch kurzwellige Strahlung (i. a. im Röntgenbereich) emittiert werden, die bei der Rekombination nach Emission eines Innerschalen-Elektrons entsteht⁹. Nimmt man eine freie Weglänge $\lambda_{e,c}$ zwischen zwei Stößen bei einer hohen Stoßfrequenz ν_c ($\nu_c > \nu$) an, so ist die vom elektrischen Feld

⁹Diese Emission von Röntgenstrahlung steht in direkter Konkurrenz zum **Auger-Prozeß**, also der Emission eines Elektrons aus einer anderen Schale durch Übertragen der Energie innerhalb des Atoms. Den Anteil, der bei einer gegebenen Lochkonfiguration als Röntgenstrahlung emittiert wird, bezeichnet man als **Fluoreszenzausbeute**. Für Elemente mit einer Ordnungszahl $O < 30$ liegt sie für die K -Schale unter 50 %, bei $O > 60$ dagegen bei über 90 %.

\mathcal{E} verrichtete Arbeit $ne\mathcal{E}\lambda_{e,c}$. Der totale Energie-Transfer ($\hbar\omega_{core}$) in den Rumpf, in der Lebensdauer τ des hochangeregten Zustandes, ist damit gegeben als:

$$\hbar\omega_{core} = ne\mathcal{E}\lambda_{e,c}\nu_c\tau \quad (2.35)$$

Setzen wir nun $\lambda_{e,c}\nu_c = v_e$, der Geschwindigkeit der Elektronen, und drücken die kinetische Energie der Elektronen durch den Verlust an potentieller Energie zwischen zwei Stößen aus, so gilt:

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 = e\mathcal{E}\lambda_{e,c} \quad (2.36)$$

Die Kombination beider Gleichungen liefert nach Luk *et al.* [112]:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{e} \left[\frac{\hbar\omega_{core}}{n\tau} \sqrt{\frac{m_e}{2\lambda_{e,c}}} \right]^{2/3} \quad (2.37)$$

Als Beispiel ergibt dies für $\hbar\omega_{core} = 1 \text{ keV}$, $n = 6$ (geschlossene p -Unterschale), $\lambda_{e,c} = 0,1 \text{ \AA}$, und $\tau = 1 \text{ fs}$ eine Feldstärke von $\mathcal{E} = 2,0 \times 10^9 \text{ V/cm}$, welche zu einer Laserintensität I_{Laser} von 10^{16} W/cm^2 äquivalent ist [112].

Ein Prozeß, der zur Emission von kurzweiliger Strahlung im nm-Bereich führt, ist die Konversion von Laserstrahlung in einem Medium: Wenn ein Atom einem intensiven Laserfeld ausgesetzt wird, entwickelt es ein zeitabhängiges Dipolmoment und strahlt mit ungeraden Vielfachen der einfallenden Laserfrequenz. Dieser Prozeß ist bekannt als „Erzeugung optischer Harmonischer (OHG¹⁰)“:

$$j(\hbar\omega) + X \longrightarrow \hbar(j \times \omega) + X \quad \text{mit} \quad j \in \{1, 3, 5, \dots\} \quad , \quad (2.38)$$

dem eingestrahnten Photon $\hbar\omega$ des starken elektro-magnetischen Feldes und X als bestrahltes System (Atom oder Ion). Eines der ersten Experimente wurde von McPherson *et al.* 1987 [120] im Gasstrahl¹¹ durchgeführt. Die ermittelten Streuquerschnitte der Edelgase liegen im Bereich von $1 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ für die Erzeugung der 5. Harmonischen in He und $3 \times 10^{-29} \text{ cm}^2$ für die 17. Harmonische in Ne, bei einer Laserwellenlänge von 248 nm (KrF Eximer, $\tau_L = 20 \text{ ns}$) und einer Intensität von 10^{15} - 10^{16} W/cm^2 . Quantenmechanische Rechnungen für He und He^+ und hohe Laserintensitäten bei kurzen Pulslängen ergeben zwei Skalierungsgesetze [95]:

- Die maximal erzeugte Photonenergie $j\hbar\omega$ der Harmonischen, definiert als der beginnende Abfall der Effizienz nach einem vorherigem Plateau, ist gegeben durch:

$$j\hbar\omega \approx IP + 3,2\Phi_{pond} \quad (2.39)$$

Mit dem Ionisationspotential IP des Atoms oder Ions und dem ponderomotiven Potential Φ_{pond} nach Gl. (2.25).

- Die Höhe des Plateaus (Konversionseffizienz) ist proportional zur Ionisationsrate mit einer systemabhängigen Konstanten.

Abb. 2.5 zeigt zwei Beispiele (He, Ne), bei denen die Erzeugung von hohen Ordnungen nachgewiesen wurde. Die erzielten Konversionseffizienzen liegen bei bis zu 10^{-7} in jeder

¹⁰ *Optical Harmonic Generation*

¹¹Es ist durchaus möglich, daß schon in diesem Experiment Cluster vorhanden waren, die Parameter der Expansion lassen dies zumindest vermuten. Da jedoch keine Massenspektren vorliegen, kann eine detailliertere Aussage hierüber nicht getroffen werden.

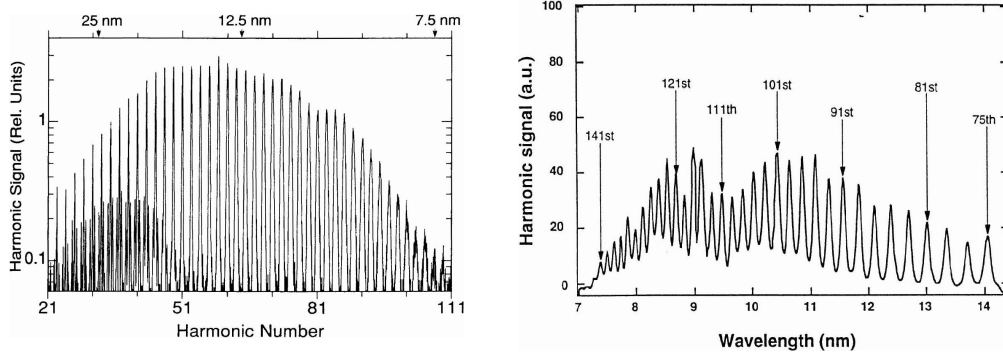


Abbildung 2.5: Spektrum höherer Harmonischer von He und Ne

Links: Spektrum von Ne in einer Gaszelle (13 torr) bei einer Laserintensität von $1,3 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ (800 nm, 125 fs). Die höchste erzeugte Harmonische hat die Ordnung 109. Die „Doppellinien“ im Spektrum sind Harmonische, die durch Beugung in zweiter Ordnung des Monochromator-Gitters abgebildet werden [115]. **Rechts:** Entsprechendes Spektrum für He bei 600 fs, 1053 nm und einer Intensität von $1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ in einem Gasstrahl mit einer Dichte von $5 \times 10^{18} \text{ Atomen/cm}^3$ [46].

einzelnen Harmonischen. Zur Maximierung der Ausbeute an Photonen N_{phot} aller erzeugten Harmonischen findet man in [109] folgende Abschätzung:

$$N_{phot} \propto \frac{bn^2}{\lambda^4} \quad (2.40)$$

mit der Dichte der Atome n und dem konfokalen Parameter b (s. Kap. 3.6.2, S. 59ff.). Die optimale Konversionsrate kann demnach mit einem langen konfokalen Parameter in einem Target hoher Dichte bei möglichst kleiner Laserwellenlänge λ erreicht werden. Eine Sättigung der Konversionsrate ab einer bestimmten Laserintensität wird durch die freigesetzten Elektronen verursacht. Sie führen zu einer Störung der Ausbreitung des Pump- und harmonischen Feldes und reduzieren damit die Kohärenz der Emission. Dieser Punkt wird z. B. bei 10^{18} – $10^{19} \text{ Atomen/cm}^3$ mit 0,1%–1% Ionisationsgrad, einer Wellenlänge von $1 \mu\text{m}$ und einem Fokusradius von $100 \mu\text{m}$ erreicht.

Weiterführende Betrachtungen verschiedener Aspekte wurden von Ditmire *et al.* durchgeführt. Diese behandeln im einzelnen die Energieverteilung der Elektronen in He- und Li-Plasmen [45], die theoretische Betrachtung der Energieausbeute [51] und Messungen der räumlichen Kohärenz [50, 56]. Einen interessanten theoretischen Beitrag lieferte Tong *et al.* [180]. Er leitete eine Abhängigkeit der Linienbreite der höheren Ordnungen der Harmonischen vom Chirp (s. S. 58, Kap. 3.6) des Laserpulses ab:

- Für einen **negativen Chirp (down-chirp)** sind die höheren Ordnungen breiter als für positive Chirps. Höhere Ordnungen werden dabei signifikant unterdrückt.
- Für einen **positiven Chirp (up-chirp)** werden die höheren Ordnungen schärfer wenn der Chirp vergrößert wird; ab einer Schwelle tritt wieder eine Verbreiterung auf. Ein positiver Chirp scheint die niederen Ordnungen zu unterdrücken und die hohen anzuheben.
- Bei Verkürzen der **Pulslänge** des Lasers erhöht sich die Ausbeute signifikant ($\propto 1/\text{Laserpulslänge}$).

2.3 Cluster in intensiven Laserfeldern

Schon in den ersten Experimenten mit Clustern in intensiven Laserfeldern zeigten sich deutliche Unterschiede zu denen an Atomen vorgenommenen, deren grundlegende Ursache in den sehr unterschiedlichen lokalen Dichten der Medien begründet ist.

Kap. 2.3.1 stellt die Unterschiede zwischen der Wechselwirkung von Clustern mit intensiven Laserfeldern im Vergleich zu Atomen dar. Im folgenden werden dann die zwei wichtigsten Modelle vorgestellt: Das CEMM-Modell (Kap. 2.3.2) von Rhodes *et al.* und das Nanoplasma-Modell von Ditmire *et al.* (Kap. 2.3.3).

Zum Abschluß wird ein einfaches, selbstentwickeltes Modell für die Expansion auf Basis eines Jelliumclusters vorgestellt und die optische Respons dieses Systems auf das äußere Laserfeld berechnet (Kap. 2.3.4).

2.3.1 Unterschiede zu Atomen in intensiven Laserfeldern

Obwohl die totale Teilchendichte in einem Clusterstrahl i. a. sehr klein und mit der in Atomstrahlen vergleichbar ist, erreicht die lokale Dichte im Cluster annähernd den Wert des Festkörpers. Dies ist die grundlegende Ursache für das differenzierte Verhalten von Clustern bei der Wechselwirkung mit intensiven Laserstrahlen im Vergleich zu den Atomen [147]. Die kurze Zeitskala, auf der Prozesse wie Elektronenstoß-Ionisation oder -Rekombination (inverse Bremsstrahlung) stattfinden, bevor der Cluster durch die Coulombfelder getrieben expandiert, machen diese Prozesse so interessant als Röntgenquellen für Beugungs- und Absorptionsexperimente auf fs-Zeitskalen sowie als Quelle kohärenter Röntgenstrahlung, also für Röntgenlaser. Versuche an Clustern unterschiedlicher Materialien mit einigen wenigen bis zu 10^4 Atomen, Wellenlängen λ_L im Bereich von 248 nm bis $1 \mu\text{m}$ und Laser-Intensitäten I_L bis zu 10^{18} W/cm^2 haben im Vergleich zu Experimenten mit freien Atomen folgende Unterschiede gezeigt:

- Der erreichte mittlere Ladungszustand pro Atom im Cluster ist signifikant höher [190, 139, 47, 167].
- Es wurde die Emission von L - und M -Schalen keV Röntgenemission aus Clustern der Edelgase Xe, Kr und Ar [121, 27, 52] und C_{60} Molekülen beobachtet [190]. Diese Strahlung wird bei Atomen nicht beobachtet oder nur bei um mehrere Größenordnungen höherer Laserintensität.
- Die Form der Röntgenspektren ist nicht-thermischer Natur und deutet auf die Existenz von mehreren Innerschalen-Vakanzen hin [27, 122].
- Eine hohe Absorption von über 90 % und Konversionsraten von mehreren Prozent, vergleichbar mit Festkörpertargets, wurden bei der Wechselwirkung von Xe-Clustern mit Laserstrahlung in dem oben genannten Spektralbereich [53, 54, 196] gemessen. Bei den emittierten Photonen wurden Energien bis zu 400 eV gemessen [47] und die Erzeugung höherer Harmonischer beobachtet [60].
- Bei der Explosion der Cluster werden Ionen mit hoher kinetischer Energie im keV-Bereich [105, 178] und sogar bis zu 1 MeV [57, 58, 55] beobachtet.
- Die Emission von Elektronen mit mehreren keV kinetischer Energie [55, 159] bei „moderaten“ Laserintensitäten im Bereich von 10^{16} W/cm^2 .

Zahlreiche Arbeitsgruppen wurden so motiviert, neue Modelle der Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung mit Clustern zu entwickeln. Die beiden wichtigsten und ein selbstentwickeltes Modell, speziell für Metallcluster, werden im folgenden vorgestellt.

2.3.2 Das Modell der kohärenten Elektronenbewegung

Bei dem CEMM¹²-Modell (McPherson *et al.* [121]) wird die bereits in Kap. 2.2.4 beschriebene kollektive Bewegung von Elektronen auf Cluster übertragen und zur Erklärung von Innerschalenanregung und der Emission von Röntgenstrahlung bei der Wechselwirkung mit intensiven Laserfeldern verwendet.

Diese Art der Anregung wurde schon in den frühen Jahren der Clusterphysik zur Erklärung von z. B. überhöhten Photoabsorptionsquerschnitten im sichtbaren Spektralbereich (Riesenresonanzen) [86, 28, 175, 31] oder der verzögerten Ionisation von Metall- und Alkaliclustern [116] genutzt. Nun bestrahlen wir den Cluster mit Licht der Wellenlänge λ unter folgenden Voraussetzungen:

- Der Cluster besitzt bei vollständiger Ionisation einen Radius R_N (Gl. (2.1)), der kleiner ist als die Eindringtiefe δ des Feldes. Dies bedeutet bei einem maximal erlaubten Radius $R_{max} \approx 20 - 30 \text{ \AA}$ ($N_{max} \approx 1000$) ein homogenes elektrisches Feld für alle Atome.
- Die schwach Van-der-Waals gebundenen Atome im Edelgascluster reagieren auf das externe Feld wie freie Atome. Somit kann die Ionisation eines Atoms mit der Tunnelionisation beschrieben werden.

Damit ist die Schwellintensität für Ionisation I_{th} durch Gl. (2.33) gegeben. Dieses Modell der individuell wechselwirkenden Teilchen kann nicht mehr aufrechterhalten werden wenn intra-Cluster-Prozesse, wie z. B. inelastische Streuung, zu einer Anregung

$$e^- + X^{Z+} \xrightarrow{\sigma_{ex}} e^- + (X^{Z+})^* \quad (2.41)$$

oder Ionisation

$$e^- + X^{Z+} \xrightarrow{\sigma_{ei}} e^- + e^- + X^{(Z+1)+} \quad (2.42)$$

führen, die wiederum weitere Ionisation nach sich zieht. Dazu muß das stoßende Elektron ausreichend Energie zur Anregung besitzen. Eine einfache Abschätzung nimmt an, daß das Elektron über den Radius des Clusters R_N durch das externe Feld \mathcal{E} beschleunigt wird, wobei die Feldstärke als konstant über diesen Zeitraum angenommen wird (vgl. obige Annahmen). Das Verlassen der nahen Umgebung des Clusters gilt dabei als Ionisation und das Elektron geht dem System verloren. Als Resultat erhält man aus diesem einfachen Modell eine charakteristische Energie für das Elektron

$$E_e \simeq e\mathcal{E}R_N \quad , \quad (2.43)$$

die der (Innerschalen-)Bindungsenergie E_b des Elektrons entspricht. Wird \mathcal{E} gleichgesetzt mit der maximalen elektrischen Feldstärke im linear polarisierten Laserfeld, Gl. (2.27), ergibt sich als minimale charakteristische Intensität für Innerschalenanregung

$$I_0 = \frac{E_e^2}{8\pi\alpha_{FS}N^{2/3}\hbar r_s^2} \quad (2.44)$$

¹² *Coherent Electron Motion Model*

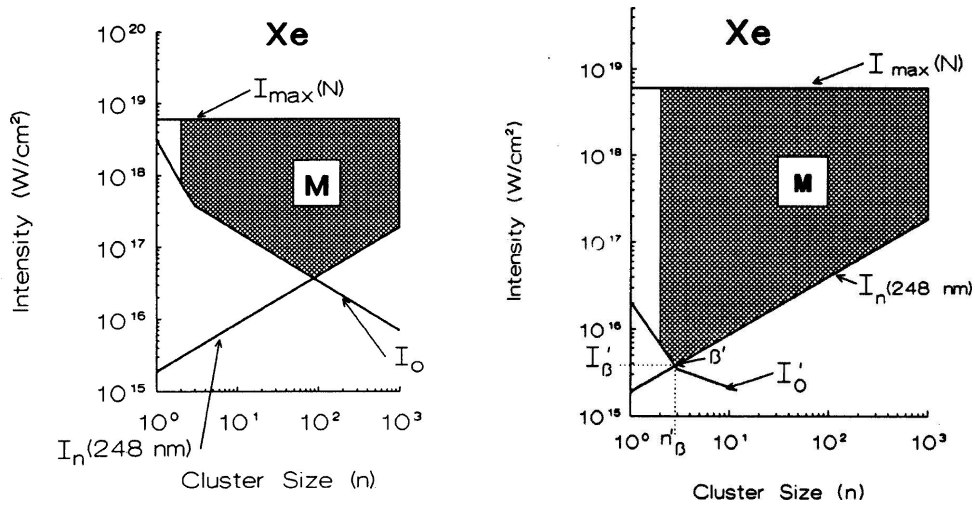


Abbildung 2.6: Xe M-Schalen Röntgenemission

Links: Erlaubter Bereich für prompt M-Schalen Emission von Xe-Clustern als Funktion der Clustergröße und Laser-Intensität bei einer Wellenlänge von 248 nm. **Rechts:** Das analoge Diagramm, jedoch mit einem sichtlich vergrößerten Bereich für Röntgenemission durch die Betrachtung der Elektronen als Quasiteilchen. Beide Diagramme aus [27].

mit der Feinstrukturkonstanten¹³ α_{FS} . Damit das Elektron die nahe Umgebung des Clusters verlassen kann, muß seine Amplitude A_e circa dem Radius R_N des Clusters entsprechen oder größer sein. Setzen wir $R_N \simeq A_e = e\mathcal{E}/m_e\omega^2$ mit der Elektronenmasse m_e und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi c/\lambda$ des externen elektrischen Feldes in Gl. (2.43) und dann in Gl. (2.44) ein, kann ein weiteres Limit für die Intensität definiert werden, wobei λ die Laserwellenlänge und $\lambda_c^* = \hbar/m_e c$ die Compton-Wellenlänge des Elektrons ist:

$$I_N(\lambda) = \frac{2\pi^3}{\alpha_{FS}} \left(\frac{r_s}{\lambda}\right)^2 m_e c^2 \left(\frac{c}{\lambda_c^*}\right) \frac{N^{2/3}}{\lambda^2} \quad (2.45)$$

Im Gegensatz zu Gl. (2.44) ist hier neben der Abhängigkeit von der Clustergröße auch die Wellenlänge des eingestrahlichten Lichts von Bedeutung. Ein Elektron mit der Bindungsenergie E_b kann ionisiert werden, wenn die Laserintensität eine untere Schranke überschreitet, die durch $\min(I_0, I_N(\lambda))$ gegeben ist.

Zur Beobachtung von prompter ($j - 1$) Innerschalen-Emission muß mindestens ein Elektron in der j -Schale verbleiben, damit der Übergang $j \rightarrow j - 1$ möglich ist. Solche Übergänge vollziehen sich typischerweise auf Zeitskalen von etwa 10–1000 fs [121]. Die obere Schranke der Laserintensität für diese Randbedingung wird als unabhängig von der Clustergröße angenommen und durch Gl. (2.33) spezifiziert. Trägt man diese und die durch Gl. (2.44) und (2.45) gegebenen charakteristischen Intensitäten über der Clustergröße auf, ergibt sich als Einschluß der Bereich für j -Schalen Röntgenemission. Der linke Teil von Abb. 2.6 zeigt dies am Beispiel von Xe. $I_{max}(N)$ entspricht dabei I_{th} nach Gl. (2.33). Die anormal starke Kopplung, die in verschiedenen Innerschalen-Photoemissionsspektren beobachtet wurde, führte zu der Idee, die Z Elektronen als ein sich kohärent bewegendes Ensemble zu betrachten, das durch das externe Laserfeld [27, 173] getrieben wird. Dieses Quasiteilchen mit der Ladung Ze und der Masse Zm_e bewirkt eine wesentlich stärkere elektromagnetische Kopplung. Als erste Auswirkung auf die obigen Betrachtungen bei

¹³CGS-Einheiten: $\alpha_{FS} = \frac{e^2}{\hbar c}$, SI-Einheiten: $\alpha_{FS} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

Clustern erfolgt die Modifikation:

$$\sigma_{ei} \longrightarrow Z\sigma_{ei} \quad \text{bzw.} \quad (2.46)$$

$$E_e \longrightarrow \frac{E_e}{Z} \quad (2.47)$$

Hiermit ergibt sich für Gl. (2.44):

$$I'_0 = \frac{E_e^2}{8\pi Z^2 \alpha_{FS} N^{2/3} \hbar r_s^2}, \quad (2.48)$$

wobei Z selbstkonsistent als Funktion $Z(I'_0)$ aus Gl. (2.33) bestimmt wird. Die normalerweise durch die Feinstrukturkonstante α_{FS} bestimmte fundamentale Kopplungsstärke erhöht sich auf $Z^2 \alpha_{FS}$. Da Z^2 bei Emission im Kilovolt-Bereich als groß angenommen werden kann, sind starke Veränderungen in den Schwellintensitäten zu erwarten. Der Vergleich der beiden Diagramme in Abb. 2.6 belegt dies eindrucksvoll; zusammenfassend beobachtet man:

- Die erlaubte Zone für Innerschalen-Emission ist stark vergrößert.
- Die Schwellintensität für Emission prompter Röntgenstrahlung ist deutlich vermindert.
- Die Clustergröße n/n_β (s. Abb. 2.6 rechts/links), die der minimalen Schwellintensität I/I_β zugeordnet ist, hat sich signifikant reduziert (von ≈ 100 Atomen auf ≈ 3 Atome im Cluster).

Am größten sind die Veränderungen für die tiefsten Schalen in schweren Atomen, da ihre Anregung die höchsten Intensitäten erfordert; bei Uran und einer Laserintensität von etwa 10^{18} W/cm^2 wird $Z^2 \approx 500$ erwartet! Auch wurde eine Kombination der verschiedenen Effekte beobachtet, ein sogenannter Multi-Photon/Multi-Elektron-Prozeß, dem eine dynamische Kombination von schneller Multiphotonionisation, dem Kollaps der $4f$ -Orbitale und korrelierter Bewegung der Elektronen zugrunde liegt [22].

Thompson *et al.* [173] hat durch die Betrachtung der Anregung mit Hilfe von Feynmann Graphen den Bereich starker Kopplung definiert zu

$$Z^2 \alpha_{FS} \geq 1 \quad (2.49)$$

und dabei festgestellt, daß diese Bedingung unabhängig von der Anzahl der emittierten Elektronen gültig ist. Diese Bedingung impliziert $Z \geq 12$. Mit Hilfe von Gl. (2.33) kann die Schwellintensität berechnet werden. Abb. 2.7 stellt diese Intensitäten über der Ordnungszahl der Elemente dar. Experimente an Xe [122, 27] mit ungewöhnlich hoher M -Schalen-Ionisation und fast gleicher Intensität für einfache und doppelte $2p$ -Vakanzen finden hierin eine natürliche Erklärung (Experiment: $Z^2 \alpha_{FS} \approx 4,9$). Die beobachteten extrem kurzen Wellenlängen bei der Röntgenemission von 2–3 Å deuten auf eine hohe Anzahl von Innerschalen-Vakanzen in niedrig indizierten Orbitalen hin. Das Extrem dieser Konfiguration bezeichnet McPherson *et al.* [122] als „*hohle Atome (hollow atoms)*“ mit zahlreichen schwach gebundenen Elektronen in äußeren Orbitalen, die durch Emission von Röntgenstrahlung unter Ausbildung eines „self-channeling“ Ausbreitungsmodus für elektro-magnetische Strahlung [21, 24, 25, 26] zerfallen.

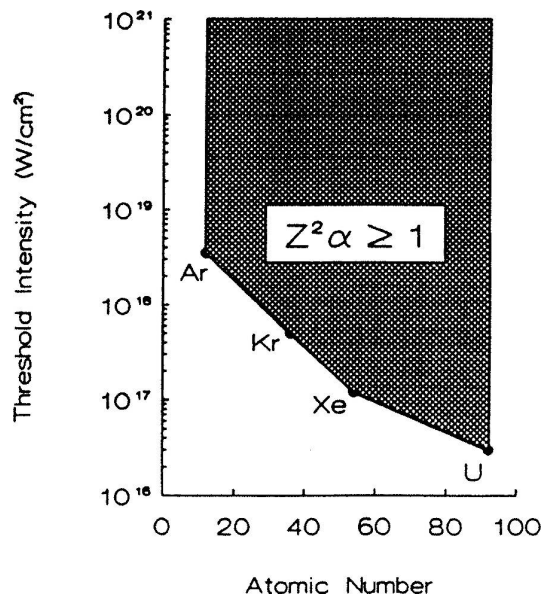


Abbildung 2.7: Bereich starker Kopplung über der Ordnungszahl

Berechnet nach dem „Barrier Suppression Model“ von Augst *et al.* [6], wie es in Kapitel 2.2.3 beschrieben wird, ist der Bereich starker Kopplung $Z^2\alpha_{FS} \geq 1$ aufgetragen über der Ordnungszahl der Elemente [173].

Zusammenfassend noch einmal die wichtigsten Ergebnisse des CEMM-Modells, die sich im wesentlichen auf experimentelle Daten von Xe(N,M,L)- und Kr(M,L)-Emission im Bereich von ~ 80 eV bis ~ 5 keV stützen [119, 23]. Die Laserintensitäten reichen von 10^{16} W/cm² bis zu 10^{20} W/cm².

- Die Clusterbildung stellt eine wichtige Voraussetzung für den Emissionsprozeß von Photonen und Elektronen mit hohen Intensitäten dar.
- Die Skalierbarkeit dieses Phänomens erstreckt sich bis in den keV-Bereich.
- Es existieren „hohle Atome“ mit vielen Innerschalen-Vakanzen und schwach gebundenen Elektronen in äußeren Orbitalen.
- Die kohärente Elektronenbewegung hat einen entscheidenden Einfluß auf die Stärke der Multiphoton-Kopplung.
- Es existiert ein Regime starker Kopplung $Z^2\alpha_{FS} \geq 1$, in dem mit hoher Wahrscheinlichkeit die mehrfache Emission von Elektronen auftritt.

2.3.3 Das Nanoplasma-Modell

Die beobachtete starke Emission von Röntgenstrahlung verschiedener Edelgascluster (Ar, Kr) mit 10^4 bis 10^5 Atomen zeigte im Gegensatz zu den Experimenten von McPherson *et al.* (s. Kap. 2.3.2) eine um 3 Größenordnungen längere Lebensdauer von etwa 1 ns [47], die nicht mit prompter Innerschalen-Emission innerhalb von 10–1000 fs (vgl. McPherson *et al.* [121]) nach der Anregung erklärt werden kann. Ditmire *et al.* entwickelte zur Erklärung dieses Phänomens ein Modell, das die Wechselwirkung des Clusters mit intensiver Laserstrahlung unter Ausbildung eines „Nanoplasmas“ beschreibt [48]. Wenn die Elektronendichte eines hochangeregten Clusters durch Expansion einen kritischen Wert erreicht, bei dem die Photonenenergie des Lasers der Plasmonenergie einer klassischen dielektrischen Kugel entspricht (Mie Theorie), wird erhöhte Photonabsorption beobachtet. Hierin liegt auch der wesentliche Unterschied zu dem Modell von McPherson *et al.*, der in seinem Modell kleinere Cluster ($N \approx 1000$ Atome) betrachtet.

Zunächst einige grundlegende Bemerkungen zur Plasmaphysik um das „Nanoplasma“ einordnen zu können: Unter einem Plasma versteht man ein makroskopisches Vielteilchensystem, das insgesamt elektrisch neutral ist; es sind aber ausreichend freie Ladungsträger vorhanden, so daß elektromagnetische Wechselwirkung untereinander und/oder mit externen Feldern die Eigenschaften maßgeblich bestimmt. Die Anzahl der Elektronen sei n_e , dann ist $\lambda_n = n_e^{-1/3}$ ihr mittlerer Abstand. Besitzen die Elektronen eine thermische Geschwindigkeit $v_{e,th}$, die größer ist als $0,3c$ (c : Lichtgeschwindigkeit) $\hat{=} T_e > 3 \times 10^8$ K, so müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden. Abweichungen von der Boltzmann-Statistik des Elektronengases (Quanteneffekte) machen sich deutlich bemerkbar, wenn die thermische De-Broglie-Wellenlänge größer als ihr mittlerer Abstand ist; das Plasma ist *entartet*. Bei einem *nichtidealen* Plasma kann die potentielle Energie (elektrostatische Wechselwirkung) nicht mehr gegenüber der kinetischen vernachlässigt werden. Die Grenze ist erreicht, wenn die *Debye-Länge*

$$\lambda_D = \sqrt{kT_e/4\pi n_e e^2} \quad (2.50)$$

größer als λ_n ist. Die Neutralisation von Raumladungen im Plasma vollzieht sich im wesentlichen durch Elektronen in der Zeit τ , und man definiert die *Plasmafrequenz* zu:

$$\tau^{-1} = \omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_e / m_e} \quad (2.51)$$

Es ergibt sich dann folgender einfacher Zusammenhang:

$$\lambda_D \omega_p = \sqrt{\frac{kT_e}{m_e}} = \frac{v_{e,th}}{\sqrt{2}} \quad (2.52)$$

Das Produkt aus Debye-Länge und Plasmafrequenz ist proportional zur thermischen Geschwindigkeit der Elektronen im Plasma. Abb. 2.8 stellt eine Übersicht der verschiedenen Plasmen dar.

Die Beschreibung der Wechselwirkung von kurzen Laserpulsen und Clustern erfordert die genauere Betrachtung von Ionisations-Mechanismen, der Aufheizung, der Expansion und der Thermalisierung des Clusters durch Elektron-Ion-Wechselwirkung. Zur Reduzierung der Komplexität der Modelle sind einige Vereinfachungen notwendig:

- Der Cluster besitzt eine gleichförmige Temperatur, und die Geschwindigkeit der Elektronen ist isotrop Maxwell-verteilt¹⁴. Voraussetzung für diese Annahme ist eine Debye-Länge, die deutlich geringer als der Clusterradius ist, damit eine schnelle Thermalisierung gegeben ist, verglichen mit der Länge des Laserpulses. Für einen 100 Å Cluster mit Festkörperdichte erhält man nach Gl. (2.50) einen Wert von $\lambda_D \approx 5$ Å bei einer angenommenen Plasmatemperatur von 1000 eV.
- Die Dichte im Cluster ist während der Expansion homogen.
- Die Ionisation kann durch eine Kombination aus Feld- und Stoßionisationsraten beschrieben werden.

¹⁴Von einer gegebenen Anzahldichte n von Teilchen mit Masse m findet man im Geschwindigkeitsintervall $v \dots v + dv$ den Bruchteil

$$\frac{dn}{n} = f_M(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-(mv^2/2kT)} dv \quad (2.53)$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_{th} = \sqrt{2kT/m}$.

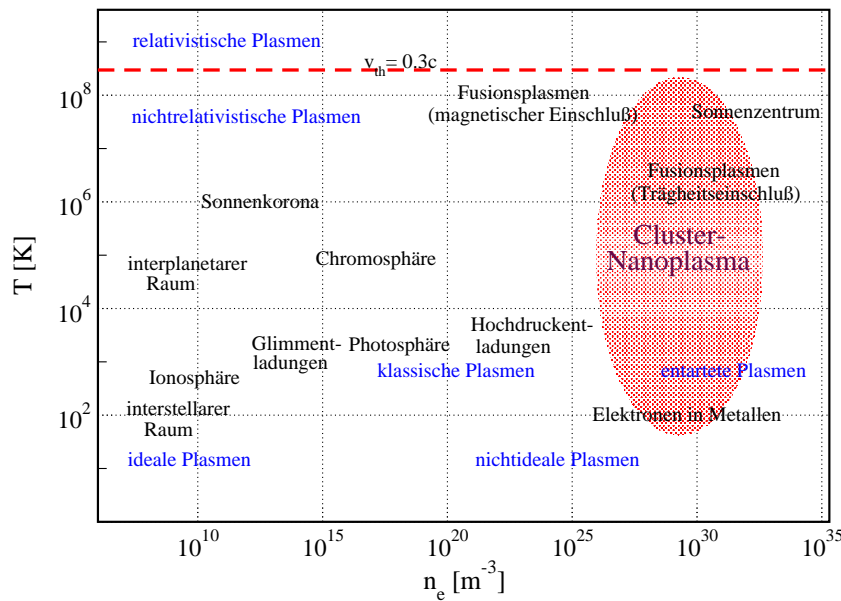


Abbildung 2.8: Klassifikation von Plasmen

Die Abbildung zeigt Beispiele für im Labor erzeugte und natürlich auftretende Plasmen. Aufgetragen ist die Temperatur T in K über der Elektronendichte n_e . Rechts im Bild markiert ist der in diesem Kapitel behandelte und als Cluster-Nanoplasma bezeichnete Bereich. Diagramm modifiziert aus [9].

- Die Aufheizung wird durch inverse Bremsstrahlung dominiert.
- Die Expansion stellt eine Kombination aus Coulombexplosion und hydrodynamischer Expansion dar, wenn sich eine ausreichend große Ladungsmenge angesammelt hat.

Im folgenden werden die einzelnen Prozesse erläutert, die bei der zeitlichen Entwicklung des Clusters von Bedeutung sind: Ionisations-, Aufheizungs-, Expansions- und Thermalisierungs-Mechanismen.

2.3.3.1 Ionisations-Mechanismen

Als erster Prozeß kommt die direkte optische Ionisation in Betracht. Beispielrechnungen zeigen jedoch, daß dieser Mechanismus nur in der frühen Phase der Wechselwirkung von Bedeutung ist, in der die ersten freien Ladungsträger entstehen, die das Plasma bilden. Für höhere mittlere Ladungszustände im Cluster sind jedoch zu hohe Laserleistungen erforderlich (vgl. BSI-Modell, Kap. 2.2.3), so daß dieser Prozeß in den Hintergrund tritt. Vollständige einfache Ionisation eines Argongases mit 100 fs Pulsen wird erst jenseits von $I_L \approx 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ erreicht. Für noch höhere Ladungszustände sind wesentlich höhere Laserintensitäten bei abnehmender Rate erforderlich. Die schon in Kapitel 2.2 erwähnte „Zitter“-Bewegung der Elektronen, induziert durch das elektrische Feld des Lasers, ist ein weiterer Prozeß, der einen Beitrag zur Ionisation liefert. Auch wenn die Bewegung der Elektronen durch Stöße im Cluster gestört wird, kann man eine Abschätzung der oberen Grenze der Ionisationsrate W_{Laser} bei Annahme von sinusförmigen Oszillationen berechnen (Details s. Ditmire *et al.* [48]). Ein Prozeß mit vergleichbarer Rate in dem betrachteten Regime ist die Ionisation durch inelastische Stöße zwischen Elektronen und

Ionen. Nachdem durch die optische Ionisation einige Elektronen freigesetzt wurden, ist die Stoßionisation, durch die hohe Dichte im Cluster bedingt, der dominante Kanal zur Bildung höherer Ladungszustände. Die Rate pro Ion gemittelt über eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wurde empirisch von Lotz [110] ermittelt:

$$W_{Stoß,kT} = n_e \frac{a_i q_i}{IP(kT_e)^{1/2}} \int_{\frac{IP}{kT_e}}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (2.54)$$

Ein Cluster mit Festkörperdichte aus 8-fach ionisiertem Argon ($Z = 8$), $n_e = 2 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und einer Temperatur von 1000 eV besitzt eine Ionisationsrate von Ar^{8+} zu Ar^{9+} ($IP = 422 \text{ eV}$) von $0,3 \text{ fs}^{-1}$ [48]. Insgesamt ist die Ionisationsrate durch W_{Laser} und $W_{Stoß,kT}$ von der selben Größenordnung um $0,15 \text{ fs}^{-1}$, wenn die Temperatur des Plasmas kT_e vergleichbar ist mit der ponderomotiven Energie U_p im Cluster. Im Bereich von 0 bis 5 für U_p/IP bzw. kT_e/IP zeigt Abb. 2.9 den Verlauf für Ar^{8+} .

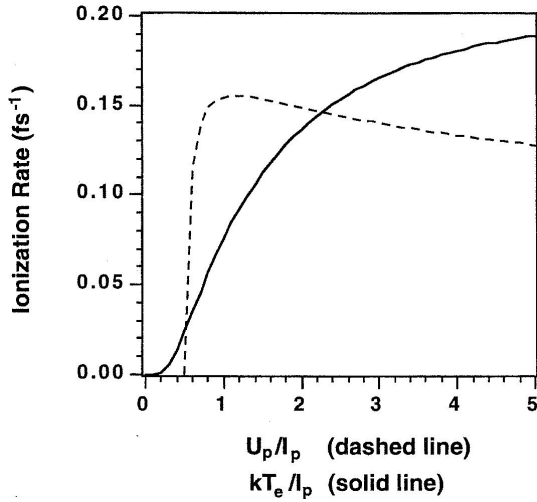


Abbildung 2.9: Ionisationsraten für ein Plasma aus Ar^{8+} Ionen

Die Berechnung erfolgte für ein Plasma mit Festkörper-Elektronendichte (10^{23} cm^{-3}) und für thermische Elektronen (—) bzw. Elektronen, die durch die ponderomotiven Kräfte des Laserfeldes beschleunigt werden (---) [48].

2.3.3.2 Aufheizungsprozesse

Die Annahmen auf Seite 25 implizieren einen gleichförmigen Aufheizungsprozeß über den gesamten Cluster. Als weiteres soll die im Laserfeld enthaltene Energie primär in den durch die obigen Ionisations-Mechanismen freigesetzten Elektronen deponiert werden. Der zugrunde liegende Prozeß ist die *inverse Bremsstrahlung*, also der Stoß eines Ions mit einem Elektron, unter Absorption eines Photons. Aus der klassischen Elektrodynamik folgt für die im Einheitsvolumen deponierte Energie, gemittelt über eine Periode des Feldes:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\omega}{4\pi} \Im(\epsilon) |\mathcal{E}|^2 \quad (2.55)$$

Da die Clustergröße sehr viel geringer als die Wellenlänge ist, kann das elektrische Feld als homogen angenommen werden. Die Wechselwirkung kleiner Metallkugeln mit elektromagnetischer Strahlung ist schon 1908 von Gustav Mie [123] untersucht worden. Aufgrund der Forderung von Stetigkeit an den Grenzflächen gilt für das elektrische Feld \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \frac{3}{|\epsilon + 2|} \mathcal{E}_{vac} \quad (2.56)$$

wobei \mathcal{E}_{vac} die Feldstärke im Vakuum ist. Die dielektrische Funktion ϵ für ein freies Elektronengas nach dem Drude-Modell ist

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu)} \quad (2.57)$$

mit der Elektron-Ion Stoßfrequenz ν . Für den Fall einer großen freien Weglänge¹⁵ im Cluster ($\nu \ll \omega$) erkennt man leicht die Resonanz:

$$\omega_{krit} (\equiv \omega_{Mie-Resonanz}) = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (2.58)$$

Hieraus folgt mit Gl. (2.51):

$$\frac{n_e}{n_{krit}} = 3 \quad \text{mit} \quad n_{krit} = m_e \omega_{krit} / 4\pi e^2 \quad (2.59)$$

Übertragen auf den vorliegenden Fall kann man eine Erhöhung des Feldes im Cluster und der Heizrate vorhersagen, da $|\epsilon + 2|$ auf jeden Fall ein Minimum durchläuft. Gl. (2.55) liefert nach Einsetzen von ϵ :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{9\omega^2 \omega_p^2 \nu}{8\pi} \frac{|\mathcal{E}_0|^2}{9\omega^2(\omega^2 + \nu^2) + \omega_p^2(\omega_p^2 - 6\omega^2)} \quad (2.60)$$

mit der Laserfeldstärke im Vakuum \mathcal{E}_0 . Die maximale Stoßfrequenz, für den Fall von vergleichbar großer thermischer und oszillatorischer Geschwindigkeit ($v_{osz} \approx v_{kT}$), erhält man durch numerische Integration der analytischen Gleichungen von Silin [163]:

$$\nu_{max} \approx \frac{2e\mathcal{E} \sqrt[3]{n_i}}{\pi m_e \omega} \quad (2.61)$$

mit der Ionendichte n_i . $1/\nu_{max}$ entspricht dann der Zeit, die ein Elektron benötigt, um die Entfernung zwischen zwei Ionen von $n_i^{-1/3}$ zurückzulegen. Diese Frequenz ist typischerweise von der Größenordnung der Laserfrequenz, bei einem Plasma von z. B. 10^{22} cm^{-3} in einem Laserfeld der Intensität 10^{15} W/cm^2 bei 800 nm ist $\nu_{max} \approx 4\omega$. Dies verdeutlicht, daß die Stoßheizung signifikant für die Erwärmung des Clusters ist, auch wenn die hohe Dichte nur zu Beginn des Aufheizungsprozesses vorliegt, da der Cluster sofort zu expandieren beginnt. Andere Aufheizungsprozesse, die in Plasmen zum Tragen kommen, wie *stimulierte Raman Streuung* und *ATI* (s. Kap. 2.2.2), leisten keinen Beitrag, da die Laserleistung zu gering ist bzw. die notwendigen Plasmaparameter erst nach Ende des Laserpulses erreicht werden.

2.3.3.3 Cluster-Expansion

Zwei primäre Mechanismen sind verantwortlich für die Expansion des Clusters, wenn er mit einem Laserpuls wechselwirkt, und die zuvor beschriebenen Prozesse zur Erwärmung führen:

- Die heißen Elektronen expandieren und stoßen dabei mit den kalten Ionen. Die charakteristische Größe ist die „Schallgeschwindigkeit“ des Plasma

$$v_{exp} = \sqrt{\gamma \frac{ZkT_e}{m_i}} \quad , \quad (2.62)$$

wobei $\gamma = 5/2$ bei einem idealen Gas gilt.

¹⁵Für die freie Weglänge $\lambda_{e,f}$ eines Fermigas gilt $\lambda_{e,f} = v_{Fermi} \tau$ mit der mittleren freien Stoßzeit $\tau = 1/\nu$ und der Fermigeschwindigkeit $v_{Fermi} = \frac{\hbar}{m_e} \sqrt[3]{\frac{3n_e}{8\pi}}$.

- Die freie Weglänge¹⁶ der heißen Elektronen im Cluster erlaubt ein direktes Verlassen („hinausströmen“) falls die kinetische Energie zur Überwindung der Raumladung ausreicht. Die sich akkumulierende Ladung bewirkt dann die Coulombexplosion.

Betrachtet man den Cluster als eine expandierende Flüssigkeit mit einer homogenen Dichte, so kann man für die zeitliche Entwicklung des Clusterradius R_N ($\sim r$ in diesem Abschnitt) folgende Beziehung ableiten:

$$\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = 3 \frac{P_{hydro} + P_{coul}}{n_i m_i} \frac{1}{r} \quad (2.64)$$

mit

$$P_{hydro} = n_e k T_e \quad \text{und} \quad P_{coul} = \frac{Z_{acc}^2 e^2}{8\pi r^4} \quad (2.65)$$

wobei $Z_{acc}e$ die auf der Oberfläche des Clusters akkumulierte Ladung ist. Für einen 100 Å Cluster mit einer Elektronendichte $n_e \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und einer Temperatur von 1000 eV ist der Coulombdruck vergleichbar mit dem hydrodynamischen, wenn $Z_{acc} \approx 10^5$ ist. Das entspricht in etwa einem Elektronenverlust von 20 % bei einer mittleren 8-fachen Ionisierung ($Z = 8$). Somit stellt die Coulombkraft einen wesentlichen Beitrag zu Beginn der Expansion dar. Sie wird jedoch schnell unbedeutend, da sie mit $1/r^4$ skaliert, wogegen der hydrodynamische Druck mit $1/r^3$ ($n_e \propto r^{-3}$) abnimmt.

Wenn man dagegen davon ausgeht, daß die radiale Expansionsgeschwindigkeit kurz nach dem Ende des Laserpulses einen konstanten Wert annimmt, dann löst $T_e(r) \propto r^{-1}$ die folgende Gleichung, die die Kühlung des Clusters durch Expansion beschreibt:

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial t} \right|_{exp} = -2 \frac{T_e}{r} \frac{\partial r}{\partial t} \quad (2.66)$$

Nun zeigen sowohl der Coulombdruck P_{coul} als auch der hydrodynamisch Druck P_{hydro} eine r^{-4} -Abhängigkeit. Diese Annahme wird durch Experimente von Lezius *et al.* [105] bestätigt. Um genauere Aussagen über die Zeitabhängigkeit dieses Prozesses zu machen, muß die Rate der Elektronen, die den Cluster verlassen, berechnet werden. Folgende Annahmen bilden die Grundlage hierfür:

- Die Elektronen können den Cluster nur verlassen, wenn sie weniger als die mittlere freie Weglänge $\lambda_{e,p}$ von der Oberfläche entfernt sind und
- eine kinetische Energie $E_{kin,esc} = (Z_{acc} + 1)e^2/r$ besitzen, die es ihnen erlaubt das Coulombpotential an der Oberfläche zu überwinden.

Als freie Weglänge wird die sogenannte Spitzer Formel [168] benutzt. Modellrechnungen zeigen, daß die Expansionsdynamik durch Aufladung nur für Cluster mit einem Radius von unter 50 Å von Bedeutung ist. Insgesamt folgt aus den Betrachtungen eine langsamere Expansion für große Cluster, womit sie sich besser für die Experimente eignen, da sie länger stabil bleiben und damit während der Wechselwirkung mit dem Laserpuls mehr Energie absorbieren können. Des weiteren trägt die Expansion zur Kühlung der Cluster bei und hat somit ebenfalls Einfluß auf die Dynamik des Prozesses, wie auch die im folgenden Abschnitt behandelten Elektron-Ion- und Elektron-Elektron-Stöße.

¹⁶Die freie Weglänge im Plasma ist aus Leitfähigkeitsuntersuchungen bekannt, es gilt:

$$\lambda_{e,p} = \gamma \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{\sqrt{m_e k T}}{e^2 n_e}} \quad (2.63)$$

mit der Leitfähigkeit im Plasma γ . Für ein vollständig ionisiertes Plasma gilt näherungsweise $\gamma \approx 0,58 \times (kT/[eV])^{3/2} \text{ S/m}$.

2.3.3.4 Thermalisierung durch Elektron-Ion- und Elektron-Elektron-Stöße

Die Betrachtung des ersten Prozesses auf Basis von [168] führt zu folgender Gleichung für die Thermalisierungsrate:

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial t} \right|_{th,ei} = -\frac{T_e - T_i}{\tau_{th,ei}} \quad \text{mit} \quad (2.67)$$

$$\tau_{th,ei} = \frac{3m_e m_i}{8\sqrt{2\pi n_i} Z^2 e^4 \ln(\Lambda)} \left(\frac{kT_e}{m_e} + \frac{kT_i}{m_i} \right)^{3/2} \quad (2.68)$$

mit dem Standard-Coulomblogarithmus $\ln(\Lambda)$ ¹⁷. Eine Rechnung mit einem Modellcluster aus Argon, einer Temperatur von 1 keV, kalten Ionen und $Z = 8$ ergibt eine Thermalisierungszeit $\tau_{th,ei}$ von ca. 30 ps. Damit ist dieser Prozeß für die Wechselwirkung mit Laserpulsen von unter 1 ps Dauer nicht von Bedeutung. Im Vergleich dazu beträgt die Expansionszeit, resultierend aus Gl. (2.62) für einen 100 Å Cluster und einer Plasmadichte von 10^{18} Atomen/cm⁻³ und ansonsten identischen Parametern, ca. 1 ps. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Elektron-Elektron-Stöße; hier kann die Relaxationszeit für kalte Elektronen grob abgeschätzt werden durch [45]:

$$\tau_{th,ee} = \frac{3\sqrt{6m_e(kT_e)^3}}{8\pi n_e e^4 \ln(\Lambda)} \quad (2.70)$$

Für kalte ($kT_e \approx 10$ eV) Elektronen, ohne äußeres Feld ist diese Zeit sehr kurz, ca. 200 fs bei einer Dichte von 10^{19} cm⁻³. Während des Laserpulses können wir dagegen kT_e näherungsweise durch Φ_{pond} (s. Gl. 2.25) ersetzen. Bei einer Wellenlänge von 800 nm ergibt sich dann für $\tau_{th,ee}$ ein Wert von ca. 100 ps, sehr viel länger als die hier betrachteten Pulsdauern des Lasers.

Kürzlich von Ditmire *et al.* [49] durchgeführte Experimente an Argonclustern mit 80 Å Durchmesser und 2 ps Laserpulsen (526 nm) zeigen die direkte räumliche und zeitliche Entwicklung der Elektronendichte auf einer Zeitskala von unter 50 ps. Es wurden Elektronendichten von bis zu 10^{20} cm⁻³ und Temperaturen größer als 1 keV gemessen. Durch den schnellen Wärmetransport dehnt sich der ursprünglich nur 20–30 μm im Radius messende Plasmazylinder, der sich in dem „Clustermedium“ ausbildet, innerhalb von 6 ps auf über 100 μm aus. Dabei zeigt sich, daß es notwendig ist, eine nichtlokale Beschreibung des Wärmeflusses Q vorzunehmen, da die Spitzer-Härm Formel höhere Werte bei großen Temperaturgradienten zuläßt als der physikalische „free streaming“ Grenzwert von $Q_{fs} = 3n_e kT_e^{(3/2)} / 2\sqrt{m_e}$ [49].

Die zeitliche Entwicklung des Argon-Modellclusters, die sich aus den obigen Prozessen ergibt, zeigt Abb. 2.10. Zu einem sehr frühen Zeitpunkt, die Laserintensität hat gerade den für Tunnelionisation nötigen Schwellwert für Argon von $2,0 \times 10^{14}$ W/cm² überschritten, steigt die Elektronendichte steil an. Der Cluster beginnt langsam zu expandieren und heizt sich auf. Das entstehende dichte Plasma und das Überschreiten von n_{krit} führen zu einer Abschirmung des Laserfeldes im Innern. Der Kanal für Tunnelionisation geht damit verloren und die Stoßionisation ($W_{Stoß,kT}$) wird der dominierende Prozeß. Die Temperatur steigt auf einige hundert eV an, und die Expansionsrate nimmt zu. Der Abfall der

¹⁷Der Parameter Λ ist das Verhältnis aus Debye-Länge λ_D und effektiven Stoßparameter b_0 für 90°-Ablenkung. Es gilt:

$$\Lambda = \frac{\lambda_D}{b_0} = 12\pi\lambda_D^3 n_e = 1,24 \times 10^7 \frac{(T_e/[K])^{3/2}}{(n_e/[m^{-3}])^{1/2}} \quad (2.69)$$

Elektronendichte durch die Expansion auf etwa $n_e/n_{krit} = 3$ markiert den Beginn der Feldverstärkung. Dies führt zu einem signifikanten Anstieg der Heizrate und damit verbunden auch der Elektronentemperatur (Abb. 2.10 (d)). Die Expansion nimmt erneut zu und, bedingt durch diesen Prozeß und die Abgabe von Energie an die kalten Ionen, beginnt die Elektronentemperatur wieder zu sinken. Nach dem Abklingen des Laserpulses besitzen die Elektronen etwa 500–2000 eV an Energie. Das auf diese Weise erzeugte Plasma relaxiert auf einer sehr viel größeren Zeitskala als der Dauer der Expansion unter Emission von Strahlung.

Neuste Pump-Probe-Messungen von Ditmire *et al.* [196] an Xenon- und Argonclustern und die Variation der Pulslänge zeigen signifikanten Einfluß auf die Absorption der Cluster bzw. die Röntgenausbeute. Modellrechnungen bestätigen den Zusammenhang mit der resonanten Aufheizung des sphärischen Cluster-Plasmas in guter Übereinstimmung der hydrodynamischen Interpretation der Clusterwechselwirkung.

Dieses Modell der Beschreibung der Wechselwirkung von intensiven Laserpulsen mit Clustern als Nanoplasma legte den Grundstein für weitere experimentelle Untersuchungen wie z. B. der absoluten Röntgenausbeute [53], der Absorptionseffizienz von Clustern [54], der Emission von hochenergetischen Ionen [57, 58] und den Einfluß der Wellenlänge [52].

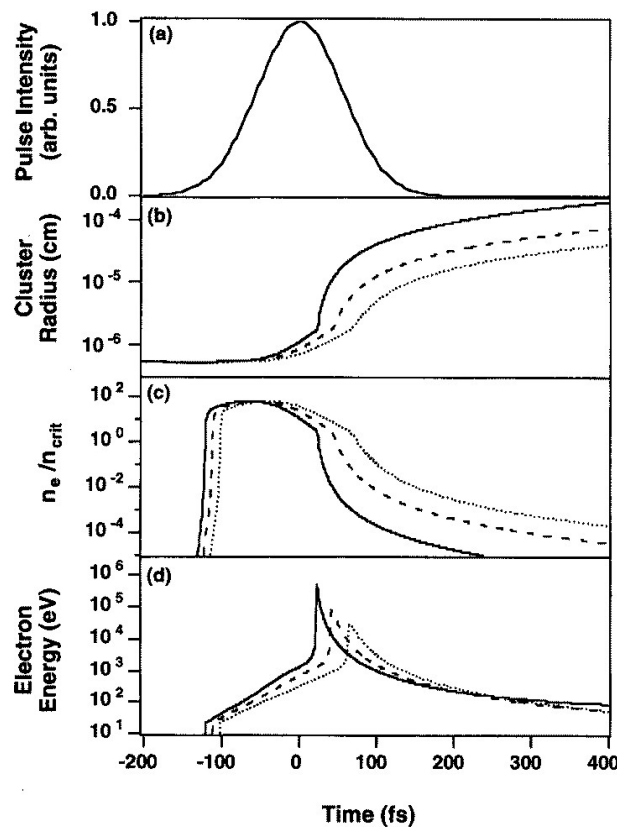


Abbildung 2.10: Expansion eines Ar-Clusters nach dem Nanoplasma-Modell

Die Simulation erfolgte für einen Cluster mit 100 Å Durchmesser und der Wechselwirkung mit einem Laserpuls von 130 fs Länge bei 825 nm Wellenlänge für drei verschiedene Intensitäten ($0,5 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$: gepunktete Linie, $1,0 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$: gestrichelte Linie und $2,0 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$: durchgezogene Linie) [48]. Die kritische Elektronendichte n_{krit} (vgl. Gl. (2.59)) liegt bei $1,6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

2.3.4 Metallcluster, Expansion und optische Response

Eine sehr gebräuchliche Beschreibung für Cluster einfacher Metalle, wie z. B. den Alkalis, ist das Jellium¹⁸-Modell [84, 10]. Es basiert auf der Annahme, das monovalente Atome ihr Valenzelektron „abgeben“ und die verbleibenden Ionen eine gleichförmig geladene Kugel mit Radius R bilden. Die eigentlich an den N Atomrümpfen lokalisierte positive Ladung wird demnach gleichmäßig verteilt. Die Valenzelektronen können sich innerhalb der Kugel bewegen. Dieser einfache Ansatz ist so erfolgreich bei der Erklärung vieler Phänomene, da das Coulombpotential der Kerne durch die Leitungselektronen zu einem effektiven Potential V_{eff} der Form

$$V_{eff}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{(-r/\lambda)} \quad (2.71)$$

abgeschirmt wird, und auf eine kleine Umgebung in der Nähe der Atomkerne beschränkt bleibt. Die Abschirmlänge λ ist abhängig von der Elektronendichte. V_{eff} ist so schwach, daß es keine gebundenen Zustände mehr an den Ionenrümpfen gibt und die Valenzelektronen sich quasifrei im Cluster bewegen können. Bedingt durch diese Annahmen wird die beste Übereinstimmung des Modells mit Alkaliclustern erzielt, da diese jeweils abgeschlossene Unterschalen und nur ein s -Elektron besitzen. Die Dichte wird über den Wigner-Seitz-Radius r_s auf die Anzahl der Ionen im Cluster N normiert:

$$\rho_{Jel}^{Ion}(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi r_s^3} & : r \leq R \\ 0 & : r \geq R \end{cases} \quad (2.72)$$

Für das elektrostatische Potential V ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Poisson-Gleichung $\nabla^2 V(r) = -4\pi e^2 \rho(r)$ [176]:

$$V_{Jel}^{Ion}(r) = \begin{cases} -\frac{Ne^2}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) & : r \leq R \\ -\frac{Ne^2}{r} & : r \geq R \end{cases} \quad (2.73)$$

Abb. 2.11 zeigt das Jellium-Potential V_{Jel}^{Ion} für einen Cluster aus 20 Natrium-Atomen. Bisher wurden die Cluster als sphärische Teilchen betrachtet. Die Beschreibung von Deformationen basieren auf einen modifizierten Nilsson-Hamilton-Operator für Atomkerne, und wurde von K. Clemenger entwickelt [38]. Dieses Modell sagt für viele Clustergrößen statt einer sphärischen eine ellipsoidale Geometrie voraus. Schalenabschlüsse mit besonders hoher Stabilität (sphärische Cluster) werden für $N = 8, 20, 40, 58, \dots$ berechnet. Diese auch als „magische“ Zahlen bezeichneten Größen werden oft in Massenspektren mit besonders hoher Intensität beobachtet. Daneben entstehen durch Paaren von Elektronen stabile Unterschalenabschlüsse bei z. B. $N = 2, 18, 34, \dots$ Zur Bezeichnung wird der Drehimpulsquantenzahl die Anzahl der Radialknoten der Wellenfunktion vorangestellt. Damit ergeben sich für die ersten (Unter-)Schalen-Abschlüsse folgende Bezeichnungen: $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, \dots$

Eine Erweiterung des Jellium-Modells wurde von Ekardt vorgestellt [67]. Dabei ist das Potential bis auf eine Konstante durch ein Dichtefunktional bestimmt. Sowohl die kinetische als auch die elektrostatische Austausch- und Korrelations-Energie kann als Funktion der lokalen Elektronendichte (LDA¹⁹) näherungsweise beschrieben werden. Mit dieser

¹⁸Jelly engl. für Gelee, Marmelade

¹⁹*Local Density Approximation*

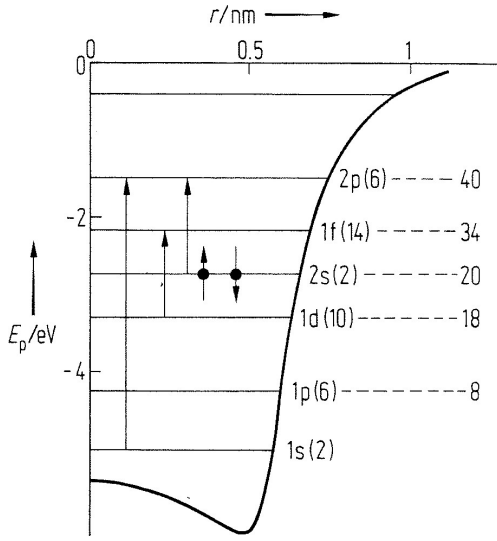


Abbildung 2.11: Jellium-Potential von Na_{20}

Bindungsenergie E_p der Elektronen für einen sphärischen Natriumcluster aus 20 Atomen in Abhängigkeit vom Radius. Die Energieniveaus sind wie in der Kernphysik durch die radiale Quantenzahl (1, 2, 3, ...) und die Drehimpulsquantenzahl (s, p, d, ...) gekennzeichnet. Die Gesamtzahl der Elektronen ist in Klammern notiert. Es sind nur die Elektronen im höchsten besetzten Niveau eingezeichnet [10].

Methode läßt sich die elektronische Grundkonfiguration der Cluster selbstkonsistent berechnen. Die Elektronendichte $\rho_{\text{Jel}}^{e^-}$ ragt über den scharfen Rand der Ionenrümpfe bei R hinaus, ein Effekt, der als *spill-out* δ bezeichnet wird und in dem fermionischen Charakter des Elektronengases begründet liegt.

Wie verhält sich nun ein solcher Cluster in einem externen elektrischen Feld? Aus Depletions-Experimenten ist bekannt, daß die Respons der Elektronen auf ein äußeres elektromagnetisches Feld von der Clustergröße und der Photonenenergie abhängt [86, 28, 175, 31]. Abb. 2.12 zeigt den gemessenen absoluten Fragmentations-Querschnitt am Beispiel von heißen Ag_{19}^- Clustern. Bei einer Laser-Photonenenergie $E_{L, \text{Photon}}$ von 3,5 eV wird ein Wirkungsquerschnitt von nahezu 1 \AA^2 pro Valenzelektron erreicht. Für nicht sphärische Konfigurationen, wie z. B. Ag_9^- oder Ag_{15}^+ , zeigt sich eine Aufspaltung des Peaks. Bei den beobachteten Resonanzen schwingen die Valenzelektronen kollektiv gegenüber den positiv geladenen „core“ des Clusters mit der Plasmonfrequenz ω_{Mie} (oft auch als Mie-Frequenz bezeichnet), die nach Gustav Mie [123] für große (10^3 – 10^5 Atome, $R \ll$ Wellenlänge des eingestrahlt Lichts) Cluster wie folgt berechnet wird:

$$\omega_{\text{Mie}}^2 = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 m_e \alpha} \quad (2.74)$$

mit der Polarisierbarkeit $\alpha = R_N^3 = r_s^3 N$ einer monovalenten Metallkugel mit scharfen Radius R und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 . Im Vakuum gilt folgende einfache Beziehung zwischen der Plasmafrequenz ω_P des Festkörpers²⁰ nach Gl. (2.51) auf S. 25 und ω_{Mie} :

$$\omega_{\text{Mie}} = \frac{\omega_P}{\sqrt{3}} \quad (2.75)$$

Für Silber ergibt sich $\hbar\omega_P = 9,0 \text{ eV}$: $\hbar\omega_{\text{Mie}} \approx 5,2 \text{ eV}$. Die große Diskrepanz zwischen diesem Wert und der oben gemessenen Position des Plasmons im Cluster von $\approx 3,5 \text{ eV}$, vgl. Abb. 2.12 [174], liegt in einer ersten Näherung im *spill-out* δ begründet. Wenn man in der Polarisierbarkeit α den Radius durch $(R_N + \delta)$ ersetzt, führt dies zu einer Rotverschiebung der Mie-Frequenz. Detaillierte Betrachtungen zu dieser Problematik finden sich z. B. in Arbeiten von Tiggesbäumker *et al.* [175, 176].

²⁰Diese wird auch als Volumenplasmon bezeichnet.

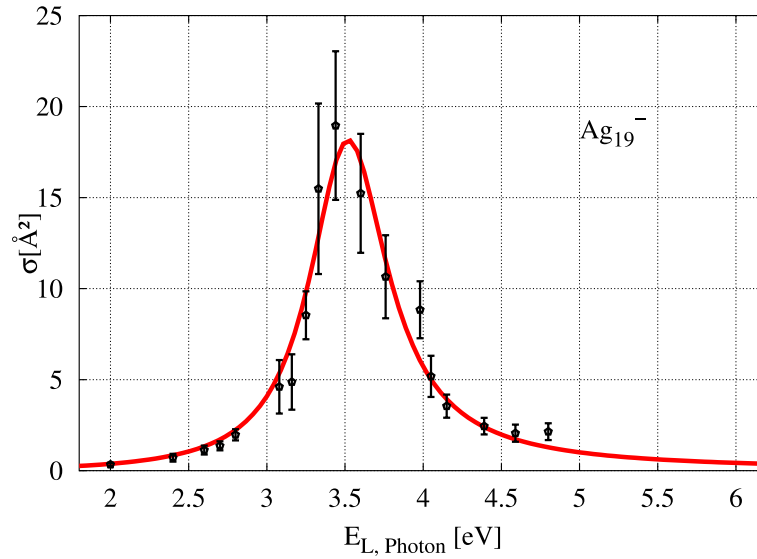


Abbildung 2.12: Ag_{19}^- Photofragmentations-Spektrum

Die Abbildung zeigt das, mittels Depletions-Spektroskopie an massenselektierten Silberclustern aus einer Sputterquelle gemessene, Photofragmentations-Spektrum von Ag_{19}^- . Es wird ein Querschnitt von 18\AA^2 bei einer Photonenenergie von $3,5 \text{ eV}$ erreicht [92]. Die Punkte mit Fehlerbalken sind die experimentell ermittelten absoluten Wirkungsquerschnitte, und die gestrichelte Kurve ein Fit des theoretischen Verlaufs einer lorentzartigen Funktion. Sie ist parametrisiert durch die Höhe des Wirkungsquerschnitts, die energetische Position und die Breite der Resonanz: $\sigma = 18,16 \text{\AA}^2$, $\hbar\omega = 3,52 \text{ eV}$, $\hbar\Gamma = 0,61 \text{ eV}$

2.3.4.1 Cluster-Photon-Wechselwirkung und -Expansion

Betrachten wir nun einen solchen Jellium-Cluster in Wechselwirkung mit einem intensiven Laserfeld [154, 94, 61]: Zu Beginn des Laserpulses, bei moderaten Intensitäten, werden einige Valenzelektronen aus dem Cluster durch Feld- oder Tunnelionisation emittiert, analog zum Nanoplasma Modell von Ditmire (vgl. Abb. 2.10 auf S. 31). Bei einer maximalen Laserintensität von ca. 10^{16} W/cm^2 wird z. B. der Wert für die einfache Ionisation eines Platin/Blei-Atoms (nach Gl. (2.33): $I_{th, Pt} = 2,6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $I_{th, Pb} = 9,1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) schon kurz nach Einsetzen des Laserpulses im Fokus erreicht. Ein Teil der Elektronen verläßt den Cluster und führt zu einer Aufladung und anschließender Expansion. In diesem Experiment liegt das Maximum der Clustergröße im Bereich von 50–150 Atomen, womit nach Kap. 2.3.3, S. 28ff. der Coulombdruck gegenüber dem hydrodynamischen überwiegt.

Weiterhin nehmen wir an, daß der primäre Kanal zur Deposition von Energie im Cluster die inverse Bremsstrahlung (vgl. Kap. 2.3.3, S. 27ff.) ist. Sie führt zur Aufheizung und weiteren Emission von Elektronen. Dieser Prozeß kann aber nur mit hohem Wirkungsgrad ablaufen, wenn in dem Cluster eine Feldverstärkung einsetzt, die eine effektive Einkopplung des externen Feldes zur Folge hat. Wie Dichtefunktional-Rechnungen von Reinhard *et al.* [142, 143, 35] an Natrium zeigen, tritt in der Nähe der Plasmonresonanz bei Intensitäten von 10^{12} W/cm^2 und fs-Laserpulsen eine hohe Feldverstärkung innerhalb des Clusters auf, die von seiner Größe unabhängig ist.

Die durch die Aufladung und den Coulombdruck einsetzende Expansion führt zu einer Abnahme der Plasmonenergie, die schließlich die Energie des Lasers erreicht. Dies beeinflußt maßgeblich die Kopplung des externen Laserfeldes an den Cluster. Es tritt nun

die oben beschriebene Feldverstärkung mit der daraus resultierenden Aufheizung ein, die zur Emission von Elektronen und hochgeladenen Atomen führt, die im Massenspektrum beobachtet werden können. Verändert man nun die Pulslänge t_L des Lasers, so kann man die Zeitentwicklung der Expansion in Realzeit vermessen. Ist das Maximum des Laserpulses deutlich überschritten, bevor der Cluster ausreichend expandiert ist, so kann die Feldverstärkung und damit stärkere Ionisation nicht oder nur abgeschwächt beobachtet werden. Abhängig von der Pulslänge sollte demnach eine Variation in der Intensität und der Höhe der erreichten Ionisierungsstufe der Atome gemessen werden.

2.3.4.2 Realisierung einer klassischen Molekulardynamik-Rechnung

In der Simulation der Molekulardynamik wird die Ladung gleichmäßig auf die einzelnen N Atome aufgeteilt, die wiederum zufällig über den Clusterradius R (s. Gl. (2.1)) verteilt werden. Zur Berechnung von R wird der Wigner-Seitz-Radius des Festkörpers eingesetzt. Die N Ionen mit der mittleren Atommasse m_{Ion} werden dann zufällig in einer Kugel mit dem Radius R positioniert. Dabei wird die Position eines jeden Teilchens durch den Ortsvektor \vec{r}_i beschrieben. Zur Vereinfachung des Algorithmus ist jedem Ion die Ladung

$$q_I = eZ_I = \frac{eZ_{Cluster}}{N} \quad (2.76)$$

zugeordnet. Für den Fall, daß 50% der Elektronen zu Beginn emittiert werden, bedeutet dies, daß jedes Teilchen die Ladung $0,5e$ trägt. Die Coulombwechselwirkung wird dann für jedes Ion i mit allen anderen Ionen j berechnet. Daraus ergibt sich die zeitabhängige Kraft \vec{F}_{coul} auf ein Ion i zu

$$\vec{F}_{coul}(t) = \sum_{j,j \neq i} \frac{e^2 Z_I^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.77)$$

In diesem ersten Modell werden die bindenden Kräfte der Ionen, die zu einer Verzögerung der Expansion führen vernachlässigt. Die Zeitbasis ist 1 fs. Im Abstand von vorgegebenen Zeitschritten (typisch 20 fs) wird die Größe der Wigner-Seitz-Zelle ausgegeben. Diese wird aus dem Clusterradius zurückgerechnet:

$$r_s(t) = \frac{R_{80\%}(t)}{N^{1/3}} \quad (2.78)$$

mit $R_{80\%}(t)$ als dem Radius der Kugel, die 80% der Ionen enthält. Diese Definition wurde gewählt, da die Ladungsdichte der Ionen keinen scharfen Rand mit einem senkrechten Abfall bei R besitzt, sondern langsamer abfällt, ähnlich dem *spill-out* bei der Ladungsdichte der Elektronen im Jellium-Modell.

Dieser Wert zusammen mit der Elektronenkonfiguration des Jellium-Clusters dient als Eingabe für die Berechnung der optischen Respons. Es wird das RPA²¹-Verfahren verwendet, um das Verhalten von sphärischen Jellium-Clustern auf ein externes Feld zu beschreiben. Die Theorie ist äquivalent zu der zeitabhängiger Hartree-Fock-Verfahren. Das Potential des Clusters wird durch drei Terme beschrieben: Ein Hintergrundpotential von einer gleichförmigen Ladungsdichte (das Jellium), der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen und der Austausch-Wechselwirkung. Wegen der Berechnung der Ladungsverteilung der Elektronen im Programm ist indirekt auch der Effekt des *spill-out* berücksichtigt [16]. Das von Bertsch entwickelte Programm „jellyrpa“ berechnet für die

²¹ *Random-Phase-Approximation*

gegebene Elektronenkonfiguration und den zuvor ermittelten Wigner-Seitz-Radius zum Zeitpunkt t die energetische Position der Plasmonresonanz $\hbar\omega_P = E_P$ mit einer Auflösung von 0,1 eV. Wenn das Plasmon die Photonenenergie des Lasers innerhalb der Dauer des Laserpulses erreicht, sollte eine erhöhte Ionisationswahrscheinlichkeit durch die auftretende Feldverstärkung beobachtet werden. Das Programm hat sich bei der Berechnung der Position von Plasmonresonanzen von Alkali- und Silberclustern und dem Vergleich mit experimentellen Daten bewährt [177, 31]. Dieses recht einfache Modell sollte eine Abschätzung liefern, ob die Expansion zu der erwarteten Absenkung der Plasmonenergie führt und ob die Zeitskala, in der dieser Prozeß abläuft, der Größenordnung der Länge des Laserpulses entspricht.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an einer Molekularstrahlapparatur durchgeführt, deren Vakuumsystem und Steuerelektronik in Kapitel 3.1 und 3.2 erläutert werden. Bei der Clusterquelle handelt es sich um eine Bogenentladungsquelle vom PACIS-Typ (Kapitel 3.3), wobei die Massenseparation mit einem senkrecht zur Stahllachse arbeitenden Flugzeit-Massenspektrometer (Wiley-McLaren-Typ, Kap. 3.4) gelöst wurde. Kapitel 3.5 beschreibt die bei den Messungen verwendeten elektronischen Systeme. Das Femtosekunden-Lasersystem ist Gegenstand des abschließenden Kapitels 3.6. Eine schematische Übersicht der Anlage zeigt Abb. 3.1.

3.1 Das Vakuum-System

Das Experiment wurde im Rahmen dieser Arbeit von Grund auf neu konzipiert, entwickelt und aufgebaut. Dabei wurde besonders darauf geachtet, unterschiedliche Messungen zu ermöglichen, ohne gravierende Umbauten vornehmen zu müssen. So ist es z. B. möglich, das Entladungsplasma in der Clusterquelle zu spektroskopieren und gleichzeitig (vgl. K. Seeger [157]) Massenspektren aufzunehmen¹. Der modulare Aufbau in drei durch Schiebeventile getrennte Einheiten erlaubt es zudem, partiell Modifikationen auszuführen, ohne die gesamte Apparatur belüften zu müssen.

Die Quellenkammer (vgl. Abb. 3.1) besitzt einen Durchmesser von 400 mm und beinhaltet die Clusterquelle PACIS. Die hohe He-Gaslast beim Betrieb der Clusterquelle (s. Kap. 3.3) wird durch eine zweiflutige Turbomolekularpumpe (TPU 2200, 3200 l/s He, Steuergerät TCP 600)² komprimiert und dann mit Hilfe einer Kombination aus Wälzkolbenpumpe (WKP 250 A, 250 m³/h) und einstufiger Drehschieberpumpe (UNO 030 A, 30 m³/h) weiter verdichtet. Diese Anordnung erlaubt im Pulsbetrieb Wiederholungsraten von 30–50 Hz, bei einem Hintergrunddruck von 1×10^{-3} bis 1×10^{-4} mbar. Dieser Wert entspricht im wesentlichen dem Partialdruck des Heliums aus der Clusterquelle. Ohne Gaslast sinkt er auf ca. 5×10^{-7} mbar.

Ein elektro-pneumatisch gesteuertes Schiebeventil (DN-160CF) der Firma VAT trennt Quellenkammer und 1. Druckstufe (asymmetrisches Einfachkreuz) voneinander. Dies ist notwendig, um Wartungsarbeiten an der Quelle zu ermöglichen, während das Vakuum in

¹Für zukünftige Experimente ist die Anwendung der Pump-Probe-Technik, siehe Massgate und Brewsterfenster im Doppelkreuz (5) in Abb. 3.1, und die Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung an massenseparierten Clustern getestet worden.

²Soweit im Text dieses Kapitels nicht anderweitig bezeichnet, sind alle Pumpen und Geräte von der Firma Balzers-Pfeiffer GmbH, Postfach 1280, D-35608 Assler.

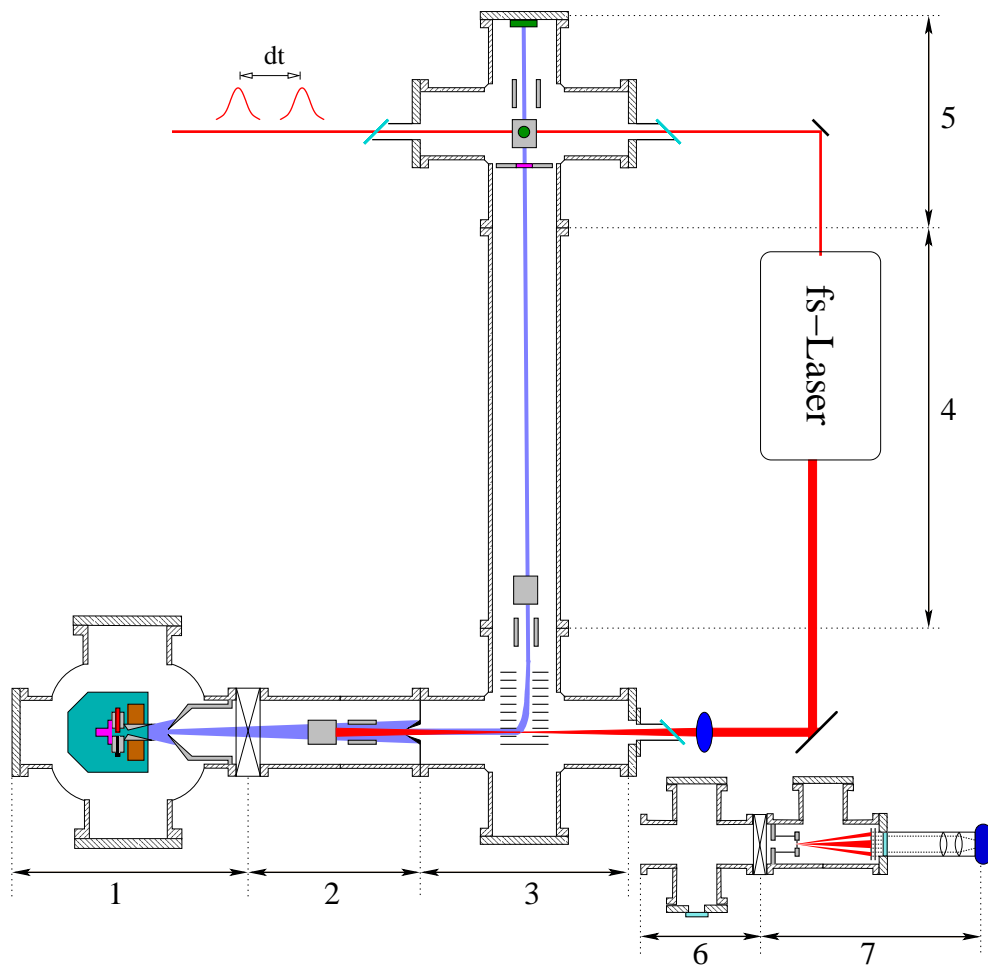


Abbildung 3.1: Übersicht der Gesamtanlage

1: Quellenkammer mit PACIS und Skimmer, 2: differentiell gepumpte Druckstufe, 3: Flugzeit-Massenspektrometer, 4: Flugrohr, 5: Massgate und Detektor. 6: Laser-Plasma-Kammer, 7: Pinhole-Spektrometer mit CCD-Kamera. Die Module 6 und 7 werden nur eingebaut, wenn spektroskopische Messungen des Entladungsplasmas der PACIS durchgeführt werden (vgl. [157]). Nennweite der Module 1–5 ist DN-160CF, 6+7 DN-100CF.

der übrigen Anlage aufrecht erhalten wird. Weiterhin schließt die im folgenden Kapitel beschriebene Pumpstandsteuerung dieses Ventil automatisch zum Schutz der Detektoren, falls ein zu hoher Druck durch die He-Gaslast in der übrigen Apparatur erreicht wird. Eine weitere Absenkung des Drucks auf 1×10^{-5} – 1×10^{-6} mbar wird in Modul 2 durch eine Kombination aus einer Turbomolekular-Drag-Pumpe (TPU 450, Saugleistung 390 l/s He) und einer zweistufigen Drehschieberpumpe vom Typ DUO 30 A erreicht.

Modul 3 des Systems beinhaltet das Flugzeit-Massenspektrometer³ (s. Kap. 3.4). Es dient der Aufzeichnung von Massenspektren der geladenen Cluster. Der empfindliche Detektor (vgl. Kap. 3.4.3, S. 53) erfordert in diesem Bereich des Experiments ein besonders gutes Vakuum. Einen Enddruck von 5×10^{-8} im Startbereich des TOF (Modul 3) bis 1×10^{-8} mbar am Detektor (Modul 5), erzeugen zwei Turbomolekular-Pumpen (TMU

³Im folgenden wird die Abkürzung TOF nach dem englischen **T**ime-**O**f-**F**light für das Massenspektrometer verwendet.

260) mit einer Saugleistung von 220 l/s He, kombiniert mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (DUO 016 B). Bei laufendem Experiment steigt der Druck hier auf ca. 1×10^{-6} mbar an. Da es sich jedoch nur um Helium aus der Quelle handelt, ist keine Beschädigung des Detektors aufgrund von Spannungsdurchbrüche zu erwarten.

Dem TOF-Spektrometer schließt sich die Pinhole-CCD-Kamera (Modul 6+7) zur Untersuchung der VUV-Strahlung des Entladungsplasmas der PACIS-Clusterquelle an. Der verwendete Detektor (Galileo⁴, Dual Chevron MCP mit Phosphorschirm) ist besonders feuchtigkeitsempfindlich und sollte nur kurzzeitig der Raumluft ausgesetzt werden. Aus diesem Grunde ist der Teil des Experiments ebenfalls durch ein elektropneumatisches Schiebeventil (VAT, Nennweite DN-100CF) von der übrigen Anlage getrennt. Das Vakuum wird von einer Molekular-Drag-Turbopumpe und einer DUO 016 B Drehschieberpumpe erzeugt. Der erreichte Enddruck liegt bei 5×10^{-9} mbar ohne He-Gaslast und steigt bei Betrieb der Quelle auf bis zu 5×10^{-7} mbar an. Alle Turbopumpen sind durch elektropneumatische Eckventile von den Vorpumpen getrennt. Zur Rückhaltung von Öldämpfen aus den Vorpumpen werden ausheizbare Zeolith-Adsorptionsfallen eingesetzt (Modul 2, 3, 5 und 7).

3.2 Druckmessung und Pumpstandsteuerung

Die gesamte Vakuum- und Hochspannungstechnik des Experiments wird von einer selbstentwickelten Pumpstandsteuerung überwacht. Es werden die Ausgänge der einzelnen Totaldruck-Meßgeräte (TPG300) und der Turbopumpen-Steuergeräte zusammengeführt und ausgewertet. Jedes TPG300 enthält mindestens eine Pirani Vordruck- und eine Kaltkathodenmeßröhre sowie eine Relaiskarte, auf der druckabhängige Schaltpunkte gesetzt werden können. Die Pirani-Röhren sind zwischen Adsorptionsfalle und Eckventil installiert und schließen diese, sobald bei laufendem Experiment ein oberer Schwellwert für den Vordruck überschritten wird (z. B. bei Ausfall einer Drehschieberpumpe). Gleichzeitig schaltet die zugehörige Turbomolekularpumpe ab. Analog wird beim Ausfall einer Turbopumpe verfahren. Dies verhindert das Aufsteigen von Öldämpfen aus den Pumpen in die Vakuumanlage. Die Kaltkathodenröhren überwachen den Druck der verschiedenen Kammern und erlauben ein Öffnen der Zugschieber nur, wenn ein bestimmter Differenzdruck zwischen den getrennten Kammern unterschritten wird; auf der anderen Seite schließen sie, wenn ein oberer Schwellwert für den Totaldruck überschritten wird. Zusätzlich steuern sie die Hochspannungsversorgung der Detektoren und diverse Triggersignale (z. B. für das Pulsen des TOF-Massenspektrometers). Dies verhindert ein unbeabsichtigtes Einschalten der Geräte bei zu hohen Drücken und damit die Beschädigung oder Zerstörung der Instrumente. Ein Wasserwächter kontrolliert den Durchfluß des Kühlwassers der Turbopumpen und schaltet diese bei unterschreiten eines Minimalwertes ab. Ein eventuell auftretendes Leck im Kreislauf führt sofort zur Stilllegung der gesamten Anlage durch Unterbrechen der Hauptstromversorgung. Diese Maßnahmen erlauben einen sicheren Betrieb des Experiments auch ohne Beaufsichtigung durch den Experimentator. Fehlbedienungen sind weitestgehend ausgeschlossen oder werden durch automatisierte Gegenmaßnahmen neutralisiert. Der modulare Aufbau des Experiments und der Steuerelektronik erlaubt auch bei zukünftigen Umbauten eine schnelle Anpassung an neue Gegebenheiten.

⁴Vertrieb über Scientific Instruments GmbH, Rudolf-Diesel-Straße 7a, D-82205 Gilching/München.

3.3 Die Clusterquelle PACIS

Erste Realisierungen dieses Quellentyps werden in Ganteför *et al.* [74] und Siekmann *et al.* [161] beschrieben, es folgten zahlreiche Experimente, bei denen die PACIS als Clusterquelle verwendet wurde (u. a. [76, 73, 93, 111]). Aus diesem Grund soll hier nur kurz die prinzipielle Funktionsweise beschrieben werden, um dann auf einige Modifikationen einzugehen. Das Grundprinzip der Quelle ist eine gepulste Bogenentladung zwischen zwei Elektroden des zu untersuchenden Materials in einem Heliumgasstrahl. Die Anfangsbuchstaben der englischen Bezeichnung dieses Prinzips *Pulsed Arc Cluster Ion Source* führten zur Abkürzung PACIS. Die Idee ist aus der Funktionsweise der Laser-Verdampfungsquelle [19, 44, 20, 165] entstanden, als nach einem Ersatz für den vergleichsweise sehr teuren Verdampfungslaser gesucht wurde. Den schematischen Aufbau des Quellenkörpers zeigt Abb. 3.2. Durch die Düse (1) (General Valve⁵, Iota-I) mit einem Durchmesser von 1,5 mm

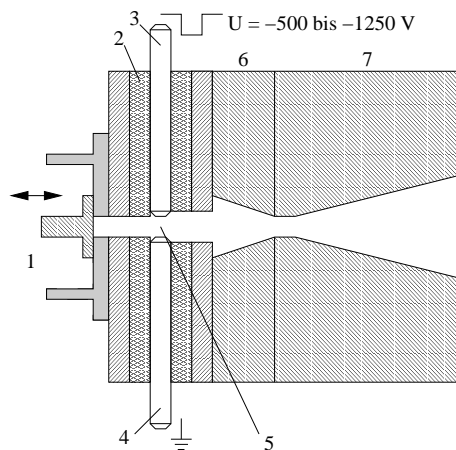


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Quellenkörpers der PACIS

1: Düse zum Einlassen des Puffergases, 2: Isolationshülse aus Bornitrid oder Macor, 3: Kathode aus dem Targetmaterial, 4: Elektrode aus Edelstahl oder Kupfer, 5: Entladungsraum, 6: Thermalisierungskanal, 7: Extender.

wird Heliumgas (Reinheit 6.0) über eine Nachreinigungseinheit mit einem Druck von ca. 25 bar und einer Wiederholungsrate von 30–50 Hz eingelassen. Die nominale Öffnungszeit des Ventils liegt je nach Targetmaterial zwischen 200 und 400 μs . Das Volumen der Quelle und der limitierte Massenfluß führen jedoch zu einer Verlängerung des Pulses bis zu einigen Millisekunden [191]. Die Bogenentladung wird im Druckmaximum mit einer Spannung von -500 bis -1250 V gezündet. Die Isolation und die Gestaltung des Brennvolumens (5) wird mit den gut zu bearbeitenden und temperaturfesten Materialien Bornitrid⁶ oder Macor⁷ realisiert. Das sich ausbildende Metallplasma wird durch Stöße mit den Wänden und dem Trägergas abgekühlt und kondensiert zu Clustern. Die starke adiabatische isentrope Expansion des Trägergases ins Vakuum ist für das Entstehen eines stark gerichteten Überschallmolekularstrahls verantwortlich. Die Cluster werden in erster Näherung auf ca. 1200 m/s beschleunigt, wobei größere Massen durch den auftretenden Geschwindigkeitschlupf sich weniger schnell bewegen als die leichteren Spezies [192]. Die Gesamtlänge des Clusterstrahls liegt je nach Brenndauer und Gaspulslänge zwischen 40 cm und einem Meter.

Ein großer Anteil des Heliums kann mit Hilfe eines Skimmers bereits im Quellentopf (s. a. Kap. 3.1) zurückgehalten werden, da aufgrund der Druckdiffusion die schweren Massen auf der Strahlachse verweilen, wogegen die leichten in den Randbereich getrieben werden. Dieser Effekt führt zu einer Aufweitung des Clusterstrahls von 2,5 mm am Skimmer, zu ca.

⁵General Valve Corporation, P.O. Box 1333, 19 Gloria Lane, Fairfield, New Jersey 07006, USA.

⁶Carborundum Deutschland GmbH, Kappeler Straße 105, 40597 Düsseldorf.

⁷E+P Fiber Optic AG, Fegistrasse 1, CH-8957 Spreitenbach, Schweiz.

35 mm an der ersten Druckstufe (Abstand ca. 600 mm), was einer Vollwinkel-Divergenz von ca. $3,3^\circ$ entspricht. Die hohe Anzahl von Stößen bei der Expansion führt zur fast vollständigen Neutralisation der Cluster. Nur ca. 10 % der gesamten emittierten Teilchen verläßt die Quelle als einfach positiv bzw. negativ (Ladung: $q = Ze = \pm e$) geladene Ionen. Eine Messung der am Skimmer auftreffenden positiven bzw. negativen Ladungen für Platin läßt auf etwa 10^9 bis 10^{10} einfach geladene Cluster im Puls schließen. Der Extender (7) wird in einem Kupferblock montiert, der zur effektiven Kühlung von Wasser oder flüssigem Stickstoff durchströmt wird. Somit kann eine längere Standzeit bei Targetmaterialien mit niedrigem Schmelzpunkt (z. B. Blei) erreicht werden. Die gesamte Einheit im Quellentopf ist in Abb. 3.3 dargestellt. Noch nicht zu sehen ist der später nachgerüstete 3-Achsen-Justagetisch, der eine Optimierung der Strahlachse im laufenden Betrieb unter Vakuum ermöglicht. Besonders wichtig ist dies für optische spektroskopische Untersuchungen des Entladungsplasmas mit der CCD Kamera.

Eine zentrale Komponente zum Betrieb der PACIS ist der Hochspannungspulser⁸, der die Bogenentladung zündet. In den ersten Konstruktionen wurde dieser Schalter durch einen Thyristor realisiert. Ein entscheidender Nachteil war das nur durch Verminderung/Vergrößerung des Entladekondensators steuerbare Ende der Entladung. Bei der Neukonstruktion wurde deshalb ein Halbleiterschalter HTS 61-240-SI der Firma Behlke⁹ verwendet. Diese Komponente erlaubt das Schalten einer maximalen Spannung von 6 kV bei einem Strom von 2,4 kA, die Pulslänge ist variabel von $1-\infty \mu\text{s}$ steuerbar. Zu beachten ist, daß der Baustein bei Überschreiten der max. Spannung bzw. der inversen

⁸Der Begriff Hochspannung wird im folgenden oft durch die Buchstaben HV für „high voltage“ abgekürzt.

⁹Behlke Electronic GmbH, Mainzer Landstraße 236, D-60326 Frankfurt a. M.

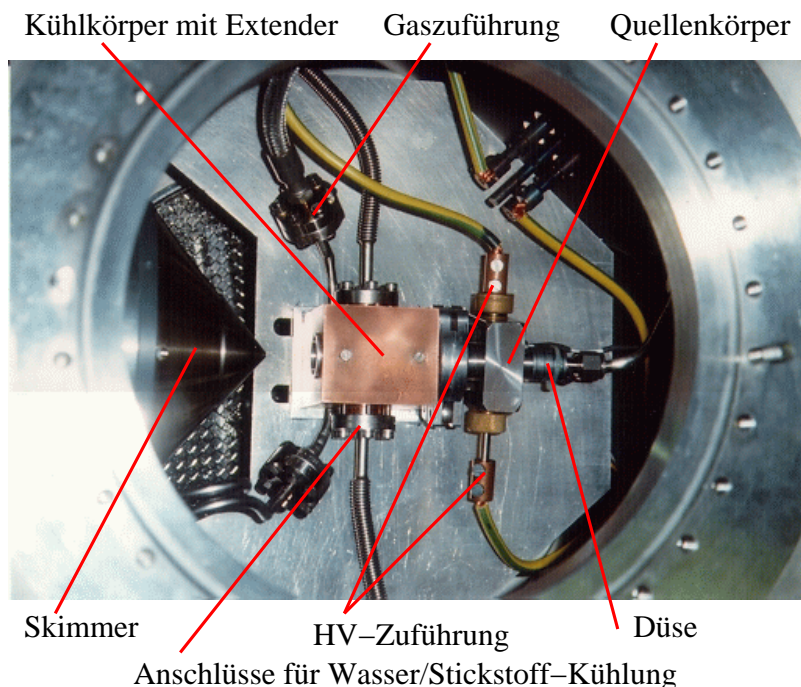


Abbildung 3.3: Foto der PACIS im Quellentopf

Blick in den Quellentopf mit der PACIS. Die unter Vakuum justierbare 3-Achsen-Verschiebevorrichtung ist noch nicht montiert. Der Kupferblock nimmt den Extender auf und dient damit gleichzeitig als Halterung für den Quellenkörper.

Sperrspannung (ca. 150 V) sofort zerstört wird. Da die Impedanz der Entladung in der PACIS nicht ohne weiteres an die Schaltung angepaßt werden kann, mußte eine Schutzdiode FDA 60–240, die ebenfalls von der Firma Behlke angeboten wird, eingesetzt werden. Sie unterdrückt Überschwinger außerhalb der Betriebsparameter des Schalters. Um das Risiko der Zerstörung des Schalters weiter zu minimieren, wurden für den Entladekondensator¹⁰ und die Widerstände zur Strombegrenzung sehr induktionsarme Komponenten ausgewählt. Dies reduziert sowohl die Flankensteilheit als auch die Höhe der Überschwinger. Das Schaltbild und den betriebsbereiten Schalter zeigt Abb. 3.4. Der zeitliche Verlauf

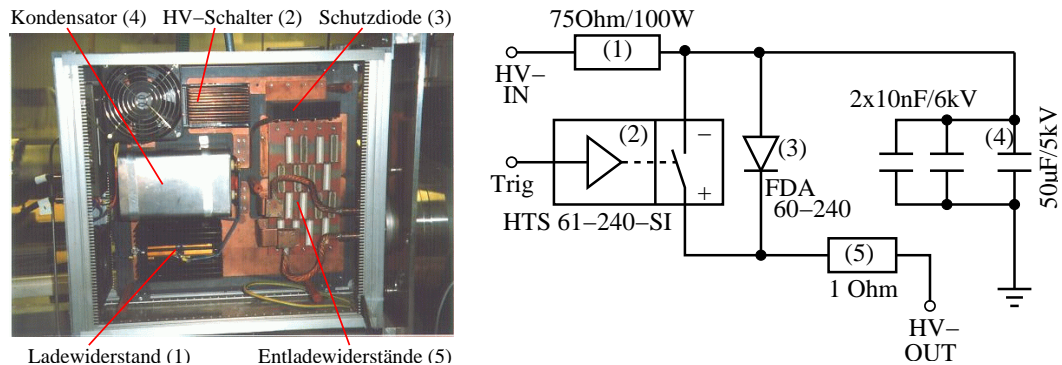


Abbildung 3.4: Foto des HV-Schalters mit Schaltplan

Das Gerät zur Steuerung der Bogenentladung der PACIS kann bei einer Pulslänge von 10–100 μ s eine Spannung von maximal 6 kV und einen Strom von 2,4 kA schalten. Besonders sorgfältig erfolgte die Auswahl der Entladewiderstände (5), die im Fall eines Kurzschlusses den Schalter vor der Zerstörung bewahren. Sie müssen für hohe Stromstärken im gepulsten Betrieb geeignet sein, die Verlustleistung abführen können und ebenso wie der 50 μ F Kondensator (4) besonders induktionsarm sein.

der Kathodenspannung mit Blei als Targetmaterial ist in Abb. 3.5 für eine Spannung von -500 V dargestellt. Nachdem die Spannung an die Kathode durchgeschaltet wird, zündet die Entladung nach wenigen μ s bei nur -50 V. Eine zeitlich höher aufgelöste Aufnahme zeigt jedoch, daß kurzzeitig sehr viel größere negative Spannungen erreicht werden. Der plötzliche Durchbruch der Entladung reduziert den Widerstand, so daß ohne den 1 Ω Entladewiderstand der Halbleiterschalter durch einen zu großen Strom eventuell zerstört würde. Außerdem schützt er den Schalter bei einem Kurzschluß, z. B. durch vollständige Bedampfung des Entladungsraumes oder versehentlichen Berühren der Elektroden bei der Justage des Abstandes. Betrachtet man die Zeitkonstante¹¹ RC des Widerstandes kombiniert mit einem 50 μ F Kondensator, so ergibt sich ein Wert von etwa 100 μ s für die vollständige Entladung. Partiiell ist dieser zeitliche Verlauf der Entladung in Abb. 3.5 von 10 bis 20 μ s gut zu erkennen. Anschließend verläuft die Entladung auf konstantem Potential von ca. -16 V¹² bis zum Abschalten¹³ bei etwa 27 μ s. Dies wird durch das Nachladen

¹⁰AMS Elektronik GmbH, Fraunhoferstraße 22, D-82152 Martinsried/München.

¹¹Für den zeitlichen Verlauf der Spannung U an einem Kondensator der Kapazität C , der über einen Widerstand mit R Ohm entladen wird, gilt:

$$U(t) = RI_0 e^{-t/RC} \quad (3.1)$$

I_0 ist der Strom zur Zeit $t = 0$, der über R fließt. Die Zeitkonstante RC entspricht demnach der Entladung des Kondensators auf das 1/e-fache seiner ursprünglichen Kapazität. Nach $2 \times RC$ ist er annähernd vollständig entladen.

¹²Dies ist ein typischer Wert für den Spannungsabfall an der Kathode einer elektrischen Bogenentladung [114].

¹³Der Schalter HTS 61-240-SI benötigt ca. 10 μ s, bis alle Sperrschichten in den MOS-FET Transistoren

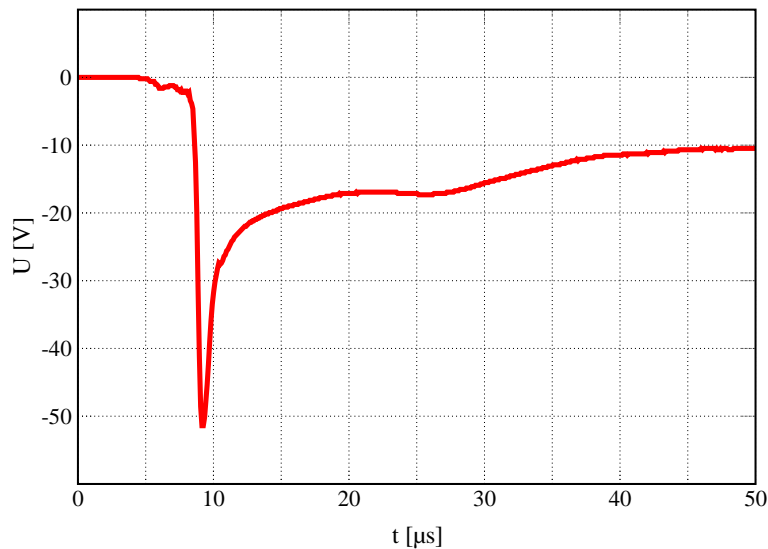


Abbildung 3.5: Kathodenspannung der PACIS

Zeitlicher Verlauf der Entladespannung der PACIS mit Blei als Kathodenmaterial bei einer Spannung von -500 V am HV-Netzgerät.

des Kondensators aus dem Hochspannungsnetzteil über den 75Ω Widerstand erreicht. Aus der angelegten Spannung von -500 V, dem Widerstand von $(75+1) \Omega$ und dem Abfall von 16 V an der Kathode ergibt sich als grobe Abschätzung folgender Wert für den Widerstand des Plasmabogens in der PACIS:

$$\frac{76 \Omega}{\frac{(500 \text{ V} - 16 \text{ V})}{16 \text{ V}}} \approx 2,5 \Omega \quad (3.2)$$

Die endliche Erdung der Vakuum-Anlage und des Quellenkörpers ist die Ursache dafür, daß am Ende der Entladung bei $40 \mu\text{s}$ die Spannung nicht 0 V beträgt. Trotz Verwendung von Kupferlitze mit einem Querschnitt von ca. 25 mm^2 wird wegen der großen verschobenen Ladungsmenge und der Übergangswiderstände das Erdpotential von 0 V erst nach einigen ms erreicht.

Während des Brennens der Bogenentladung bildet sich ein Plasma aus, das aus dem Targetmaterial der Kathode und dem Heliumgas besteht. Materialabtrag findet dabei nur an der Kathode statt, so daß die Anode üblicherweise aus Kupfer angefertigt wird. Die Emission von VUV-Strahlung durch das Plasma wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [157, 156] untersucht. Die Emission der Strahlung im Bereich von 30–110 nm für Eisen zeigt Abb. 3.6. Es sind drei Maxima bei 85 nm, 55 nm und 40 nm zu erkennen, die den in der Literatur bekannten Ionisierungsstufen III (entspricht Fe^{2+}) bis V (Fe^{4+}) zugeordnet werden können. Die aus den Spektren bestimmte Temperatur des Plasmas liegt im Bereich 2 bis 5 eV^{14} (Details s. K. Seeger [157]).

entvölkert sind und der Stromfluß vollständig unterbrochen wird.

¹⁴Die Umrechnung in Kelvin erfolgt durch Multiplikation mit dem Quotienten aus der Elementarladung $e = 1,602189 \times 10^{-19} \text{ C}$ und der Boltzmannkonstanten $k = 1,380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$:

$$\frac{e}{k} = 11604,5 \frac{\text{CK}}{\text{J}}$$

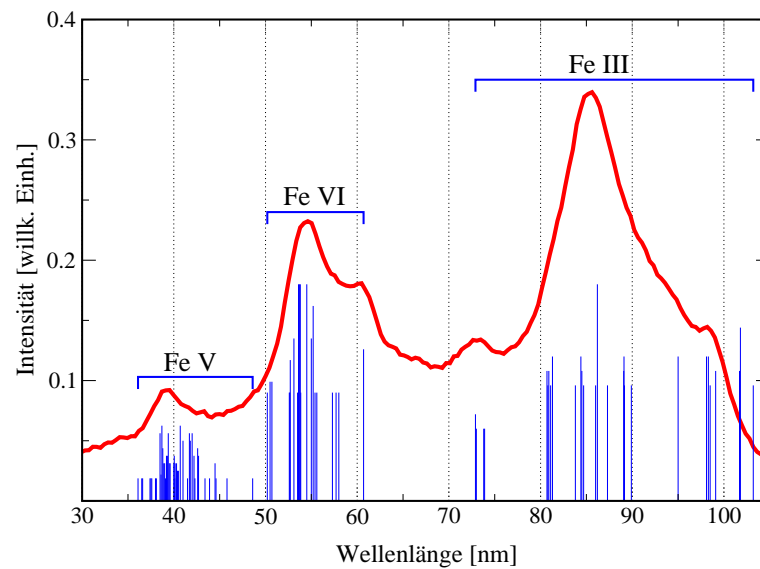


Abbildung 3.6: VUV-Emission der PACIS für Eisen

Als dünne senkrechte Linien sind die bekannten Emissionslinien der Ionisierungsstufen III bis V eingezeichnet. Die Höhen der Linien entsprechen der Emissionsintensität [156].

3.4 Das Massenspektrometer

Zur Separation der geladenen Cluster wird ein Flugzeit-Massenspektrometer eingesetzt. Dabei kommt das Prinzip der Orts-Zeitfokussierung durch abgestimmte elektrostatische Felder zum Einsatz. Anschaulich treffen die Ionen gleicher Masse in „Paketen“ mit möglichst kurzer Länge auf dem Detektor auf, wie Scheiben auf einer Schnur. Ihr Abstand ist proportional zur Wurzel aus dem Quotienten aus Masse und Ladung. Dieses Verfahren wurde zuerst von Wiley und McLaren [188] publiziert. Zahlreiche Verbesserungen z. B. durch Verwendung von drei Feldbereichen [85], und damit einen größeren Volumenbereich, der auf dem Detektor abgebildet werden kann (\rightarrow höhere Intensität), oder die Kompensation von Störungen höherer Ordnung [37, 136] (\rightarrow höhere Auflösung) sind in den letzten Jahren entwickelt worden. Trotz des Einsatzes in den unterschiedlichsten Experimenten erfordert die Anpassung an die lokalen Besonderheiten, wie kollinearere oder senkrechter Abzug der Ionen, und das Phasenraumelement¹⁵, das abgebildet werden soll, eine aufwendige Optimierung der Parameter und Geometrien. Gute Ergebnisse erhält man, wenn zuerst die Geschwindigkeitsunschärfe der Teilchen in eine Ortsunschärfe transformiert und diese anschließend minimiert wird. Eine mögliche Lösung, bestehend aus einer Kombination von Quadrupol und Reflektron, ist von Bergmann *et al.* in [11, 12, 13] vorgestellt worden. Die erreichte Auflösung beträgt 35000 bei der Abbildung eines kleinen Volumenelementes.

Ein solch hoher Aufwand ist bei dem Experiment dieser Arbeit nicht notwendig, da eine Auflösung $\frac{m}{\Delta m} \equiv \frac{t}{2\Delta t}$ von ≤ 2000 als ausreichend für die geplanten Messungen erachtet wird, da ein möglichst großes Volumenelement auf dem Detektor abgebildet werden soll, um ausreichend Intensität für Experimente an massenseparierten Clustern zu erhalten.

¹⁵Im Phasenraum, aufgespannt aus Ort und Geschwindigkeit der Teilchen, wird ein Abzubildendes Raumelement mit einer gegebenen Orts- und Geschwindigkeitsbreite (δx , δv) so durch die Beschleunigungseinheit transformiert, daß am Ort des Detektors zur Zeit t ein Minimum für δx erreicht wird (Orts-Zeitfokus des TOF), wogegen δv angewachsen ist.

Die maximale Auflösung wird bestimmt, indem man annimmt, daß zwei Peaks gerade noch als getrennt wahrgenommen werden können, wenn sich ihre Flugzeiten t um die doppelte Peakhalbwertsbreite Δt voneinander unterscheiden. Analoges gilt für die Masse m und die Massendifferenz Δm .

3.4.1 Die Bewegungsgleichungen

Die Simulation von Massenspektren, auf Basis der Bewegungsgleichungen der Teilchen in den elektrischen Feldern eines TOF-Massenspektrometers, ist für die Abschätzung der Geometrie, der zu erwartenden Auflösung und der elektrischen Felder noch vor der eigentlichen Bauphase von großem Nutzen. Ebenso ermöglicht sie die Interpretation und Auswertung der gemessenen Massenspektren.

Zur Vereinfachung späterer Betrachtungen legen wir das karthesische Koordinatensystem mit dem Nullpunkt im TOF wie folgt fest:

- x-Achse: Positive Werte zeigen in Richtung des Detektors (5 in Abb. 3.1).
- y-Achse: Positive Werte zeigen in Richtung des Pinhole-Spektrometers (7).
- z-Achse: Orthogonal auf x,y Ebene, positive Werte zeigen in die Zeichenebene von Abb. 3.1.

Der Koordinaten-Nullpunkt liegt mittig im TOF auf der Oberfläche der ersten Platte in Bereich (a) (s. Abb. 3.7). Die allgemeine Bewegungsgleichung eines Ions, mit der Anfangsenergie U_0 parallel zur Beschleunigungsrichtung für ein 3-stufiges zeitlich konstantes elektrisches Feld ist beispielhaft für den ersten Bereich (a) gegeben durch

$$x(t) = x_0 + v_0 \times t + \frac{b_a}{2} \times t^2 \quad (3.3)$$

mit der Anfangs-Geschwindigkeit v_0 und der Beschleunigung b_a , die sich folgendermaßen durch die Anfangsenergie U_0 und die Feldstärke E_a ersetzen lassen:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2U_0}{m}}, \quad b_a = \frac{Ze}{m} E_a \quad (3.4)$$

$Ze \equiv q$ ist die auf dem Cluster akkumulierte Ladung. Die Z -fache Aufladung mit $Z > 1$ wird nur bei der Wechselwirkung der Teilchen mit intensiven Laserstrahlen beobachtet. Als Lösung ergeben sich für die drei Bereiche folgende Gleichungen:

$$t_a = \frac{\sqrt{2m}}{qE_a} \left[\sqrt{U_0 + q(a-x)E_a} \pm \sqrt{U_0} \right] \quad (3.5)$$

$$t_b = \frac{\sqrt{2m}}{qE_b} \left[\sqrt{U_0 + q(a-x)E_a + qbE_b} - \sqrt{U_0 + q(a-x)E_a} \right] \quad (3.6)$$

$$t_c = c \sqrt{\frac{m}{2(U_0 + q(a-x)E_a + qbE_b)}} \quad (3.7)$$

$$t_{gesamt} = t_a + t_b + t_c \quad (3.8)$$

Dabei ist $E_{a,b}$ das elektrische Feld in V/m, m die Masse in amu und q die Ladung des Clusters, wie oben definiert. Für die Flugzeit ist nur das Verhältnis aus Masse und Ladung von Bedeutung. Dies hat zur Folge, daß man anhand der Flugzeit ein Teilchen mit 200 amu

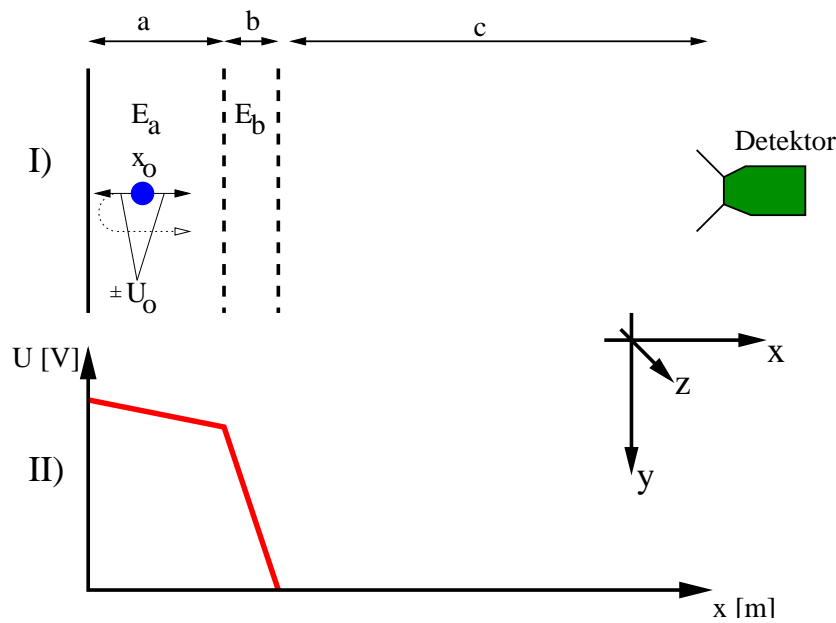


Abbildung 3.7: Feldverlauf und Spannungen im TOF

I) Aufbau eines 2-stufigen TOF. In den Bereichen a und b werden die Teilchen ausgehend von ihrem Startort x_0 durch die Felder E_a und E_b beschleunigt. Ist ihre Anfangsenergie U_0 entgegen dem Feldgradienten gerichtet, wird das Teilchen umgelenkt (gepunktete Linie). Bei hinreichend großen Werten von U_0 ist dies als Aufspaltung der Massenlinien im Spektrum zu beobachten. Nach einer feldfreien Driftstrecke c treffen die Ionen auf den Detektor und werden dort nachgewiesen. Die Geschwindigkeit aus der Überschall-Expansion wird in die Simulation nicht einbezogen, da sie senkrecht auf dem Vektor der Beschleunigungsrichtung steht und somit keinen Einfluß auf die Flugzeit hat. Lediglich die Transmission (s. Kap. 3.4.3) wird durch sie beeinflusst. **II)** Spannungsverlauf im TOF.

und der Ladung $10e$ nicht von einem einfach geladenen Teilchen mit 20 amu unterscheiden kann! Setzt man die obigen Bewegungsgleichungen in ein Programm um, so ist es möglich den Ankunftszeitpunkt der Clusterionen am Detektor in Abhängigkeit vom Startort x zu berechnen und somit die Auflösung des TOF bzw. die Struktur von Massenspektren und -linien abzuschätzen. Nähere Ausführungen hierzu finden sich in Kap. 3.4.3 (S. 48). Es ist jedoch noch ein anderer Aspekt interessant, der die Struktur des Massenspektrums beeinflusst und in das Simulationsprogramm als freier Parameter mit aufgenommen wurde: Die in Kap. 3.3 erwähnte Druckdiffusion bewirkt eine radiale Geschwindigkeitskomponente. U_0 sei die der Radialgeschwindigkeit entsprechende Energie des Teilchens, die wir im folgenden betrachten wollen. Wenn der Clusterstrahl, der in das TOF gelangt, exakt auf der Strahlachse des Primärstrahls aus der PACIS liegt, dann ist U_0 radialsymmetrisch in der durch z und x aufgespannten Ebene (z steht senkrecht auf der durch x und y aufgespannten Ebene, s. Abb. 3.7). Es tritt als Energie max. $\pm U_0$ auf, aber auch alle dazwischen liegenden Werte durch die Projektion des Vektors auf die x -Achse. Aus diesem Grund wird U_0 mit einer Cosinus-Verteilung gefaltet¹⁶. Die Größenordnung von U_0 liegt im Bereich einiger meV was aus der Beschleunigungsspannung und der Strahldivergenz abgeschätzt werden kann.

¹⁶Die Geschwindigkeit der Teilchen in diesem Bereich nimmt bis zum Zentrum kontinuierlich ab. Da wir die Simulation nur eindimensional entlang der x -Achse durchführen, können wir dies näherungsweise durch eine solch einfache Transformation abbilden.

3.4.1.1 Spezialfall der Aufnahme von Massenspektren nach der Wechselwirkung von Clustern mit fs-Laserpulsen

Werden die geladenen Teilchen in dem Fokus eines intensiven Laserstrahls gebildet, der kollinear zum Clusterstrahl verläuft (vgl. Abb. 3.8), so ist der Startort im wesentlichen scharf bestimmt durch die Größe der Strahltaile im Fokus von bis zu einigen $100\ \mu\text{m}$ (vgl. Kap. 3.6). Wegen der möglichen hohen Ladungszustände ($Z > 1$) der Reaktionsprodukte aus der Coulombexplosion des Clusters sind erhebliche Anfangsenergien U_0 zu erwarten. Es liegt der radialsymmetrische Fall vor, wenn man die Wechselwirkung von zwei Punktladungen zugrunde legt. U_0 führt in den Massenspektren zu einer Verbreiterung oder Aufspaltung der Peaks. Um aus einer solchen Verbreiterung Δt auf die ursprüngliche Rückstoßenergie E_R aus der Wechselwirkung zu schließen, genügt es, die Differenz von Gl. (3.5) für zwei Teilchen mit der Anfangsenergie $-U_0$ (\rightarrow längere Flugzeit) und $+U_0$ (\rightarrow kürzere Flugzeit) zu bilden. Man erhält für E_R :

$$E_R = \frac{e^2 E_a^2 (\Delta t)^2 Z^2}{8 m} \quad (3.9)$$

Aus den theoretischen Betrachtungen in Kap. 2.3 ist bekannt, daß E_R für Ionen mehrere 100 keV betragen kann. Es kann demnach nur ein geringer Anteil nachgewiesen werden, da die meisten Reaktionsprodukte das TOF entlang der y- und z-Achse verlassen, oder auf die umgebenden Feldstabilisatoren prallen. Die Verbreiterung/Aufspaltung der Massenlinien durch diesen Rückstoßeffect kann in einem weiten Bereich durch einen meßtechnischen Trick gesteuert werden. Da die Zählraten am Detektor trotz des kleinen Startvolumens hinreichend hoch sind, um in kurzer Zeit ein Spektrum aufzunehmen, ist es möglich, den Startzeitpunkt des TOF zu verzögern (vgl. Kap. 3.5). Es wird nach dem Einstrahlen des Laserpulses einige μs gewartet, bevor die Spannung an dem TOF angelegt wird. Die Reaktionsprodukte mit hoher kinetischer Energie haben dann den Bereich verlassen, der auf dem Detektor abgebildet werden kann, und die Peaks im Spektrum werden schmaler. Implizit führt dieses Vorgehen aber zu einer Diskriminierung der Intensitäten der Ionen mit hohem Z , da sie das TOF schneller verlassen. Es können kinetische Energien bis ca. 50 eV bei den einfach geladenen Teilchen nachgewiesen werden. Diese Methode ermöglicht es auch, Cluster aus Bereichen geringerer Laserintensität in das TOF driften zu lassen und dann ein Massenspektrum aufzuzeichnen.

3.4.1.2 Numerische Simulation von Massenspektren

Für die Simulationsrechnung wird nach Vorgabe aller Parameter für eine feste Anzahl von Clusterionen zufällig ein Startort innerhalb der vorgegebenen Grenzen im TOF gewählt. Die Masse eines Teilchens wird inklusive der korrekten Isotopenverteilung ebenso über Zufallszahlen ermittelt. Diese Vorgehensweise ist als *Monte-Carlo-Methode* in der theoretischen Physik bei numerischen Simulation weit verbreitet. Analog bekommt jedes Teilchen einen Wert aus dem Bereich in dem U_0 variieren kann zugewiesen. Die Flugzeit wird durch Gl. (3.5) bis (3.8) errechnet und in einem Zähler vermerkt. Eine solche Simulation ist im rechten Inset von Abb. 3.12 zu sehen. Es kann so das Massenspektrum vor der eigentlichen Bauphase des TOF simuliert werden. Wenn eine ausreichende Auflösung bei z. B. vorgegebener Geometrie erreicht wird, können die errechneten Parameter für die Länge der Felder zur Konstruktion des TOF verwendet werden. Da die Rechnungen auf einem Standard-PC nur kurze Zeit (5–30s) benötigen, ist es möglich, viele Parameter zu variieren und die Auswirkungen auf die Form des Spektrums zu untersuchen.

Wenn ein Parametersatz für z. B. die geforderte Auflösung gefunden wurde, kann das TOF gebaut werden. Der letzte Schritt zur Optimierung der Auflösung wird am laufenden Experiment an einem „geeigneten“ Element (z. B. dem Silber-Monomer mit den Isotopen ^{107}Ag und ^{109}Ag) interaktiv durch Anpassung der elektrischen Felder (Justage des Spannungsteilers, siehe folgendes Kapitel) vorgenommen.

3.4.2 Die technische Realisierung

Die mechanische Realisierung des Spektrometers in der x-y-Ebene zeigt Abb. 3.8. Der Aufbau wurde mit graphitierten Aluminiumringen und Keramikstäben und -ringen zur Isolation vorgenommen. Zur Minimierung des Felddurchgriffs an den Grenzen der jeweiligen Abschnitte werden die entsprechenden Ringe mit einem feinmaschigen Metallgitter¹⁷ versehen. Im Experiment wird eine gepulste Beschleunigungsspannung von 4 kV verwendet mit einem $\Delta t_{10\%-90\%}$ von 210 ns. Die hohe Spannungsdifferenz und die Flankensteilheit stellen dabei große Anforderungen an die Induktionsarmut der verwendeten Widerstände. Der Spannungsteiler ist zweigeteilt als Reihenschaltung realisiert, die aus induktionsarmen Kohle-Masse-Widerständen¹⁸ ($R_c = 4462 \Omega$) im Innern der Apparatur und einem Potentiometer zum Abgleichen der Felder im Außenbereich ($R_a = 906 \Omega$) besteht. Bei einem Gesamtwiderstand von ca. $5 \text{ k}\Omega$ und einer Spannung von 4 kV fließt ein Strom von 0,8 A. Aus diesem Grund wird die Pulsdauer auf $30\text{--}50 \mu\text{s}$ (entsprechend der Verweildauer der schwersten Teilchen im TOF) begrenzt und das Netzgerät mit einem Kondensator gepuffert. Dies begrenzt den Spannungsabfall auf ca. 1-2 %. Das Schalten der Hochspannung wird mit einem Halbleiter-Schalter HTS 51-06 (5 kV, 60 A) der Firma Behlke realisiert. Prinzipbedingt sind solche Bausteine hoch empfindlich gegen inverse Spannungen an den Ein- und Ausgängen, da sie zum Durchbruch der Sperrschicht führen und der Schalter damit unbrauchbar wird. Zwingend erforderlich ist ein geeignetes Diodenschutzmodul, das den Schalter bei Überschlägen oder dem Defekt von Widerständen vor der Zerstörung schützt (s. Kap. 3.3). Weiterhin wurde die Anpassung des Wellenwiderstandes der Hochspannungszuleitungen beachtet, um unerwünschte Reflektionen und damit verbundene Einschwingvorgänge zu unterdrücken. Der Abzug der Clusterionen senkrecht zur Strahlachse der Clusterquelle impliziert die Notwendigkeit der Kompensation der Geschwindigkeitskomponente aus der Überschallexpansion (s. Kap. 3.3). Zwei Kondensatoren, mit getrennt ansteuerbaren Platten ermöglichen die Strahlkorrektur und -fokussierung sowohl in Richtung der y- als auch z-Achse.

3.4.3 Auflösung und Transmission des TOF

Eine Abschätzung der Auflösung ist durch die Betrachtung der Flugzeit der Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Startort möglich. Angestrebt wird ein horizontaler Verlauf, wenn die Flugzeit t_{gesamt} (s. Gl. (3.5) bis (3.8)) über dem Startort x aufgetragen wird. Für die im Experiment verwendete Geometrie ist dies in Abb. 3.9 für ein 2-stufiges TOF dargestellt. Es ergibt sich eine theoretische Breite aus der Simulation von $\Delta t \approx 4 \text{ ns}$ für „ideale Cluster“, d. h. ruhend gestartet auf der Strahlachse. Dies entspricht bei $20 \mu\text{s}$ Flugzeit für das Silbermonomer in der Simulation einer Auflösung $m/\Delta m = t/2\Delta t$ von 2500. Im Experiment konnte je nach verwendetem Material und der Verteilung der Teilchen im Phasenraum ein Wert zwischen 100 und 2000 bei einer Linienbreite zwischen 30 ns und

¹⁷Firma Buckbee Mears, 245 East 6th Street, St. Paul MN 55101, USA; Nickel, 75 Lines/inch, 95 % Transmission.

¹⁸Allen Bradley, Vertrieb durch Walter Kluxen GmbH, Nordkanalstraße 52, D-20097 Hamburg.

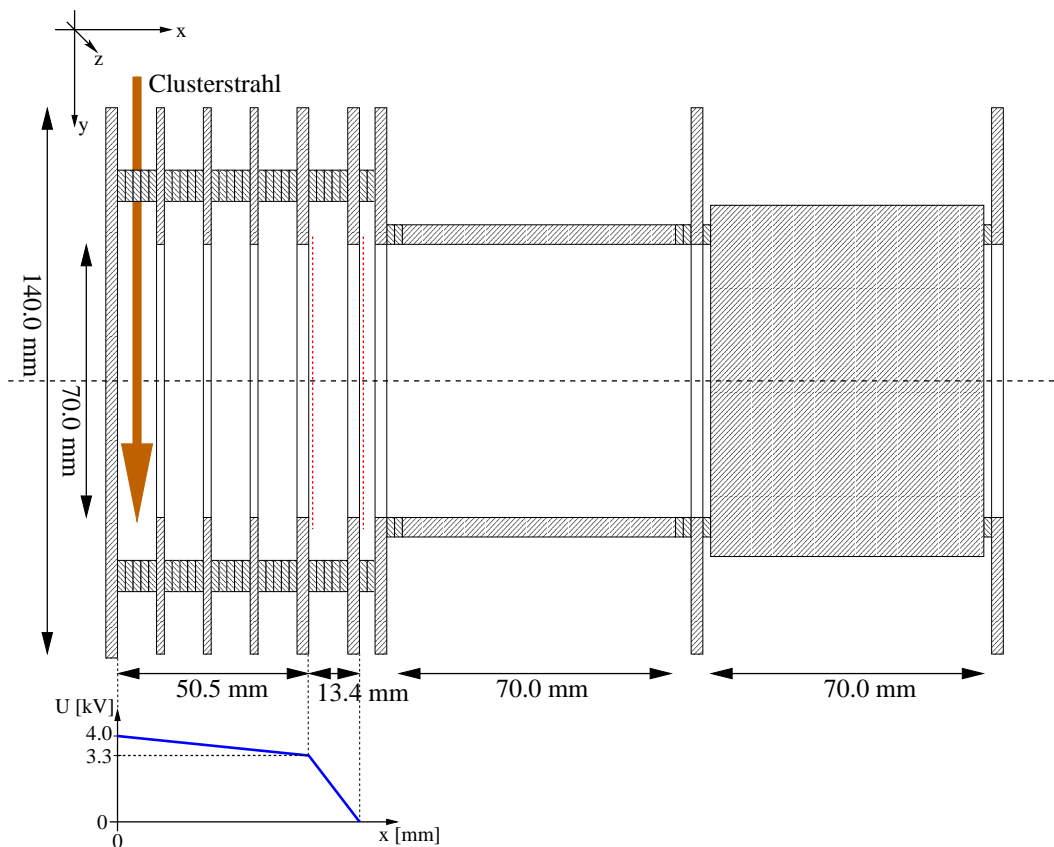


Abbildung 3.8: Aufbau des Flugzeit-Massenspektrometers

Schematische Darstellung des TOF mit den geometrischen Abmessungen in mm, und dem Feldverlauf entlang der Beschleunigungsrichtung. Die rot gestrichelten Linien stellen feinmaschige Metallgitter dar, die den Felddurchgriff begrenzen.

mehreren μs beobachtet werden. Aber welche Faktoren sind relevant für die Auflösung und Transmission des TOF? Zunächst setzen der mechanische Aufbau und die endliche Perfektion der angelegten elektrischen Felder der Auflösung Grenzen. Insbesondere sind hier zu nennen:

- Die Anstiegszeit des elektrischen Feldes, wenn das TOF eingeschaltet wird, ist endlich (s. o. $\Delta t_{10\%-90\%}$ von 210 ns). Zur besseren Analyse kann man diesen Effekt unterteilen, indem man die Bewegung des Teilchens und seine Geschwindigkeit berechnet, die in dem Augenblick erreicht wird, in dem die angelegte Spannung ihren Sollwert erreicht. Mit diesen Werten für x und $U_0 = \frac{1}{2}mv^2$ kann man abschätzen, ob der Effekt signifikant für die Auflösung ist.

Zu Berechnung wurde Gl. (3.3) modifiziert zu:

$$x(t) = x_0 + v_0 \times t + \int_0^t \frac{b_a}{2} dt \times t^2 \quad (3.10)$$

Als Näherung für den Feldanstieg wurde der „Tangens hyperbolicus“-artige Verlauf durch einen einfachen linearen Anstieg in der Zeit t_r ersetzt:

$$b_a = \frac{Ze}{m} E_a \frac{t}{t_r} \quad (3.11)$$

Das Einsetzen von v_0 ergibt für die Bewegungsgleichung bis zum Zeitpunkt $t = t_r$:

$$x(t) = x_0 + \sqrt{\frac{2U_0}{m}} \times t + \frac{Ze E_a}{2m t_r} \int_0^{t_r} t dt \times t^2 \quad (3.12)$$

Abb. 3.10 zeigt den Ort $x(t_r)$ und die Energie $Ef(t_r)$ über der Anstiegszeit des Feldes und der Masse des Teilchens mit Ladung $q = e$. Wie zu erwarten, ist der Effekt für kleine m/q am größten. Es zeigt sich aber auch, daß die Störung für unser Spektrometer zu vernachlässigen ist, da die Energien und Startortverschiebungen zu gering ausfallen. Selbst bei $5 \mu s$ Anstiegszeit ist der Einfluß zu minimal.

- Analog verhält es sich bei den in Kap. 3.4.2 erwähnten Einschwingvorgängen der am TOF angelegten Spannung. Sie müssen möglichst unterdrückt werden, um den Hochspannungspulser zu schützen, haben aber auch einen Einfluß auf die Bewegung der Teilchen. Diese wechselwirken mit einem Feld, das sich aus einer Oszillation mit exponentiellen Abfall zusammensetzt. Selbst bei nicht optimaler Anpassung des Wellenwiderstandes liegt die Amplitude der Schwingung nur im Bereich von 5% bei einer Abklingdauer von bis zu einer μs . Für sehr kleine m/q Werte, bei denen die Flugzeit im TOF unter $1 \mu s$ liegt, kann man eine geringe Störung durch Abweichungen der Feldstärke von dem Sollwert erwarten, da die Fluktuationen noch nicht abgeklungen sind. Der Effekt ist damit sehr klein und insbesondere in diesem Experiment zu vernachlässigen, da eine weitestgehende Anpassung des Wellenwiderstandes erreicht werden konnte.
- Die Spannung fällt bei langer Pulsdauer ($>100 \mu s$) um ca. 1–2% ab (vgl. Kap. 3.4.2). Eine Reduzierung der Auflösung in der gleichen Größenordnung tritt jedoch nur

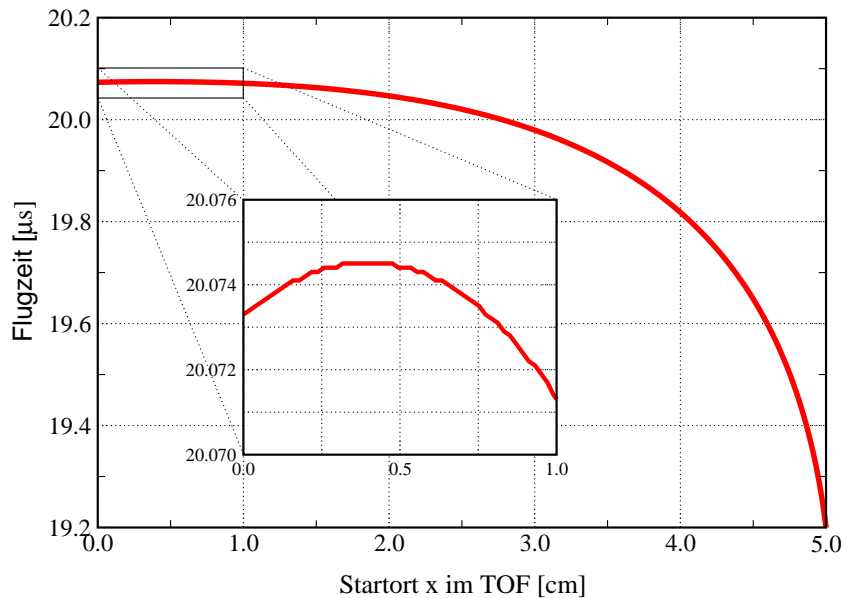


Abbildung 3.9: Fokussierung des TOF bei vorgegebener Startortunschärfe

Basierend auf Gl. (3.5)–(3.8) wurden die Ankunftszeit des Silbermonomer bei einer Spannung von $4 kV$ in Abhängigkeit vom Startort im ersten Feld (Bereich a) berechnet. Um eine gute Fokussierung zu erhalten, muß gewährleistet werden, daß die Cluster nur aus dem ersten Zentimeter des Bereichs a des TOF starten. Die Parameter im einzelnen: $a = 5,05 \text{ cm}$, $b = 1,34 \text{ cm}$, $c = 144 \text{ cm}$, $U_a = 675 \text{ V}$, $U_b = 3325 \text{ V}$, $m = 107 \text{ amu}$, $U_0 = 0 \text{ eV}$

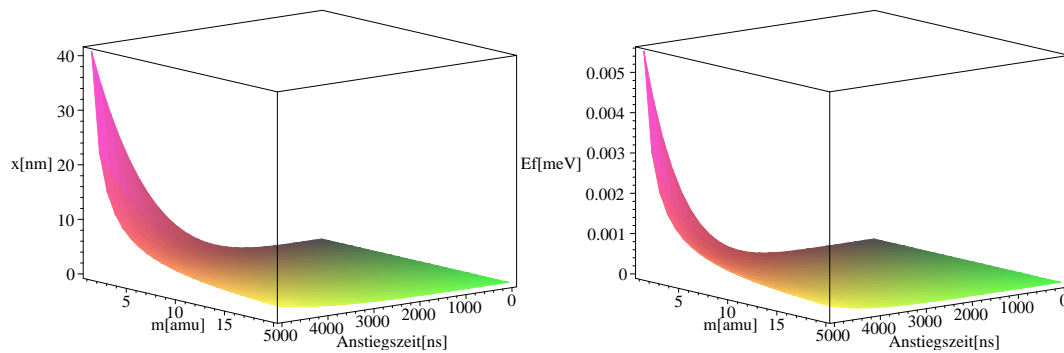


Abbildung 3.10: Einfluß der Anstiegsflanke von E_a im TOF

Die Abbildung zeigt die Entfernung x des Teilchens vom Startort x_0 und die erhaltene Energie E_f für verschiedene Anstiegszeiten t_r des elektrischen Feldes und unterschiedliche Massen des Teilchens. Die Ladung beträgt in allen Diagrammen e . Sehr gut zu erkennen ist, daß der Einfluß nur bei kleinen Massen signifikant wird. Ein einfach geladenes Wasserstoffatom würde sich bei einer Feldanstiegszeit von $5 \mu\text{s}$ innerhalb dieser Zeit 40 nm vom Startort entfernen und eine Energie von $5 \mu\text{eV}$ besitzen.

bei großen m/q auf, da ansonsten die Flugzeit im TOF sehr viel geringer als die Pulsdauer ist. Pt_{100}^+ (19508 amu) benötigt $41,4 \mu\text{s}$, um die feldfreie Driftstrecke zu erreichen, Pt_5^+ (975 amu) $9,2 \mu\text{s}$ und Pt^{5+} nur noch $1,85 \mu\text{s}$.

- Einen größeren Einfluß haben die Streufelder auf die Auflösung des Spektrometers. Gleichzeitig ist dieser Anteil aber sehr schwer zu quantifizieren. Bergmann *et al.* [11, 12, 13, 14] hat den Aufbau eines Quadrupol-Reflektron-Massenspektrometers mit einer erreichten Auflösung von 35000 beschrieben. Hier wurden alle Komponenten numerisch mit einer aufwendigen Finite-Elemente-Methode berechnet. Sogar die Streufelder an den feinmaschigen Metallgittern haben Einfluß auf die Auflösung. Dieses Spektrometer wird deshalb nur mit statischen Spannungen versorgt (die Ionisation erfolgt mit einem Laser), um die oben beschriebenen Probleme zu vermeiden.

Für unseren Aufbau kann man festhalten, daß die beiden Kondensatoren zur Strahlkorrektur mit ihrem linsenartigen Feldverlauf am Ein- und Austritt einen negativen Einfluß auf die Auflösung des TOF haben. Des weiteren ist das Feld innerhalb des TOF nur auf der Strahlachse so perfekt, wie in der Simulation angenommen, in der Nähe der Feldstabilisatoren dagegen gestört. Wie im nächsten Absatz zu sehen sein wird, verlaufen jedoch viele Trajektorien aufgrund der Geschwindigkeit aus der Düsenstrahlexpansion in der PACIS nahe entlang der Ringe und Platten.

Die Transmission des TOF bestimmt den Anteil der Ionen, der aus dem Startbereich auf dem Detektor abgebildet werden kann, und den maximalen Quotienten aus Masse und Ladung der Ionen, die den Detektor erreichen können. Eine zu große Verweildauer der Teilchen im TOF führt dazu, daß die Cluster aufgrund ihrer Geschwindigkeit aus der Expansion des Heliums in der PACIS auf die Feldstabilisatoren und Kondensatorplatten driften, bevor sie das Spektrometer verlassen. Damit können größere Massen das TOF nicht mehr transmittieren. Es wurde deshalb nach einer Lösung für den Aufbau gesucht, die eine möglichst geringe Länge des TOF bei hinreichender Auflösung bietet. Dies impliziert auch eine lange Driftstrecke c , damit die Orts-Zeit-Fokussierung für einen großen Startbereich erreicht werden kann [89]. Abb. 3.11 zeigt bei festem Startort die Trajektorien von Pt_{10}^+ , Pt_{20}^+ , \dots , Pt_{110}^+ . Deutlich ist der Einfluß der Expansionsgeschwindigkeit zu

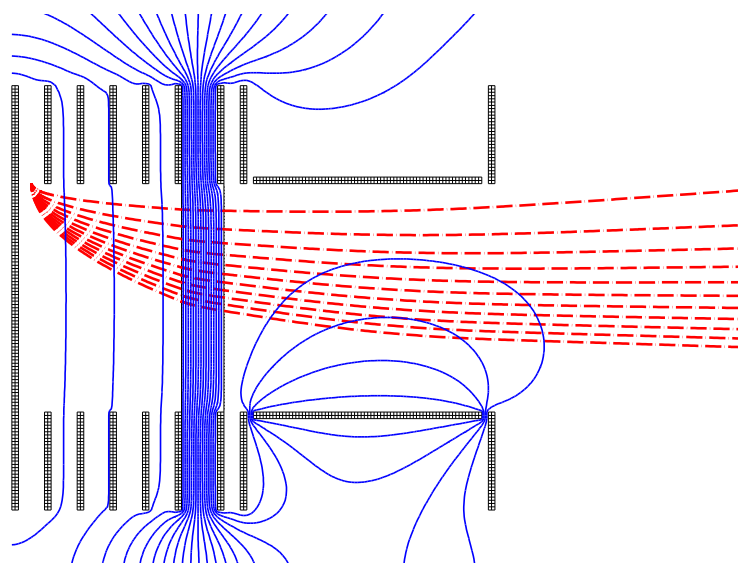


Abbildung 3.11: Drift der Ionen im Flugzeit-Massenspektrometer

Drift eines Pt_{10}^+ (oberste Trajektorie), Pt_{20}^+ , ..., Pt_{110}^+ (unterste Trajektorie) Clusters im TOF unter der Annahme eines festen Startortes. Die Energie aus der Expansion kann mit ca. 1 eV pro Atom angenommen werden. Der Clusterstrahl tritt von „oben“ zwischen der ersten und zweiten Platte des TOF ein. Die Beschleunigungsspannung beträgt +4 kV, die untere Kondensatorplatte ist mit +900 V beschaltet. Die Äquipotentiallinien haben einen Abstand von 200 V. Die Simulation wurde mit dem SIMION-Programm [144, 118] durchgeführt.

erkennen. Als grobe Näherung wurde eine Energie von 1 eV pro Atom aus der Expansion angenommen [192]. Da die Cluster aus dem gesamten Volumen zwischen der ersten und zweiten Platte des TOF starten, treffen viele Teilchen auf die Platten oder besitzen Trajektorien, die sich nahe an den Oberflächen entlang bewegen. Damit sind sie dem Einfluß von Streufeldern ausgesetzt. Bei der Aufnahme von Massenspektren nach Wechselwirkung der Cluster mit intensiver Laserstrahlung sind diese Überlegungen nur von untergeordneter Bedeutung, da das abgebildete Startvolumen durch den Durchmesser (einige 10 μm) und die Länge (einige mm) des Fokus vorgegeben ist.

Ein anderer wesentlicher Aspekt wird aus Abb. 3.11 ebenso deutlich: Bei fester Kondensatorspannung wird immer nur eine oder ein kleiner Bereich von Massen optimal auf dem Detektor abgebildet. In dem gezeigten Beispiel sind es die Cluster mit 90–110 Pt-Atomen. D. h. man erhält nicht die „natürlichen“ Intensitäten der Cluster, wie sie in der PACIS gebildet werden, sondern eine Faltung mit der Transmission des Flugzeit-Spektrometers. In Abb. 3.12 ist dies deutlich an der Einhüllenden zu erkennen. Aus anderen Experimenten, die mit einem Wien-Filter als Massenseparator arbeiten und den gesamten Primärstrahl der PACIS nutzen, ist bekannt, daß die Intensität für große Cluster nicht notwendigerweise geringer ist als für kleine [192]. Beim TOF nutzt man dagegen nur einen kleinen Teil des Primärstrahls aus, wobei das abgebildete Volumen aus dem Startbereich des TOF aus den oben genannten Überlegungen für wachsendes m/q immer kleiner wird.

Der Einfluß des Kondensators könnte eliminiert werden, wenn man in einer Meßreihe die optimalen Einstellungen für alle Clustergrößen bestimmt und dann die Platten computergesteuert mit der jeweils optimalen Spannung ansteuert. Die Ansteuercharakteristik (eine Wurzelfunktion) ist dabei aber abhängig von der Flugzeit, und muß für jedes Element angepaßt werden. Insgesamt bedeutet dies einen erheblichen technischen Aufwand,

zumal die Massenbereiche auch sequenziell vermessen werden können. Für den Nachweis von hochgeladenen Ionen aus der Wechselwirkung von Clustern mit intensiver Laserstrahlung kann der gesamte interessierende Bereich, vom einfach bis zum n-fach geladenen Monomer, mit einer Einstellung des Kondensators abgebildet werden.

Als letzter Punkt soll noch kurz der Einfluß des verwendeten Detektors aufgezeigt werden. Es handelt sich um ein „Plättchen“ aus gesinterten Glaskugeln von 45–55 μm Durchmesser (MSP¹⁹) [182]. Die Halbleiteroberfläche der Perlen ist mit einem Sekundärelektronen emittierenden Material (typ. Bleioxid) bedampft. Beide Seiten des Plättchens werden anschließend mit einer leitenden Elektrode überzogen. Dieser relativ neue Detektortyp ist mechanisch und elektronisch sehr robust und besitzt eine vergleichbare Nachweiswahrscheinlichkeit bei höherer Lebensdauer im Vergleich zu typischen Multi-Channel-Plates (MCP); die Verstärkung liegt bei etwa 10^6 [181]. Gerade in der Anfangsphase eines Experiments, in der ein häufiges Belüften der Vakuumapparatur nötig ist, sind diese Detektoren von Vorteil. Hochauflösenden optischen Detektoren (Chevron MCP's) in Verbindung mit z. B. einem Phosphorschirm und einer CCD-Kamera sind sie jedoch wegen der auf ca. 250 μm limitierten Ortsauflösung unterlegen [103]. Zwei Prozesse, die Einfluß auf die Nachweiswahrscheinlichkeit eines Teilchens beim Auftreffen auf die Detektoroberfläche haben, sind:

- **Frequenz der Messung**

Von Gulcicek *et al.* [81] wurde gezeigt, daß bis etwa 1 kHz (3–5 Moleküle mit je 571 amu pro Puls in 30 ns FWHM) eine konstante Nachweiswahrscheinlichkeit ($\equiv 100\%$) für MCP's vorliegt, die dann exponentiell auf etwa 10 % bei 20000 Hz abfällt. Verantwortlich hierfür ist der hohe Ohmsche Widerstand des Detektors, der den Ladungstransport zum Füllen der entstandenen Löcher begrenzt (typ. 10^{-11} A/Channel). Ein theoretisches Modell, daß diesen Vorgang detailliert untersucht und mit experimentellen Ergebnissen verschiedener Detektortypen vergleicht, findet man in Fraser *et al.* [69]. Die MSP verhält sich hier nach Herstellerangaben etwas günstiger; Sättigung sollte bei etwa 10 Ereignissen pro Kanal je Sekunde eintreten (äquiv. $10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). Innerhalb einer Massenlinie kann dieser Wert durchaus überschritten werden. Es wurden z. B. bis zu 10 Counts/ cm^2 in einem Zeitfenster von 5 ns gemessen.

- **Geschwindigkeit der Teilchen beim Auftreffen auf den Detektor**

Verschiedene Untersuchungen [34, 66, 133, 68] haben gezeigt, daß für Elektronen einfach geladener Edelgase und Wasserstoff eine Sättigung der Nachweiswahrscheinlichkeit bei 4–5 keV kinetischer Energie eintritt ($\approx 40 \times 10^6$ m/s). Die detektierten Cluster haben jedoch eine erheblich größere Masse ($\text{Pb}_{40}^+ = 8288$ amu), folglich eine geringere Geschwindigkeit (z. B. $\text{Pb}_5^+ : v = 27300$ m/s, $\text{Pb}_{50}^+ : v = 8630$ m/s) und damit auch eine kleinere Nachweiswahrscheinlichkeit. In den Massenspektren konnte aber selbst eine Pb_{100}^+ Linie detektiert werden. Für die hochgeladenen Atome ist dieser Effekt von geringerer Bedeutung, da ihre kinetische Energie proportional zum Ladungszustand wächst. Bei z. B. 5-facher Ionisation und 4 kV Beschleunigungsspannung beträgt sie 20 keV $\rightarrow \text{Pb}^{5+} : v = 136000$ m/s.

Eine mögliche Lösung dieser Problematik wurde bereits 1960 von N. Daly [41] aufgezeigt; der Dalydetektor. Eine Realisierung und Charakterisierung wurde in unserer Arbeitsgrup-

¹⁹ *Multi-Sphere-Plate*; TecTra GmbH, Reuterweg 65, D-60323 Frankfurt a. M.

pe von B. Wrenger [193] durchgeführt und zeigt, daß für eine konstante Nachweiswahrscheinlichkeit bis etwa 20000 amu Spannungen von etwa 40 kV notwendig sind. Da jedoch auch das TOF selbst, wie oben beschrieben, nicht alle Massen gleich gut transmittiert und damit absolute Messungen der Intensität von Massenlinien nicht möglich sind, wurde der Einsatz dieses Detektors nicht in Erwägung gezogen. Ein weiteres Beispiel mit einer Nachbeschleunigung der Ionen auf insgesamt 15 keV kinetischer Energie und anschließendem Abzug der entstandenen Sekundärelektronen auf eine zweite MCP mit 8 keV findet man in Zimmermann *et al.* [195]. Es konnten so Alkalicluster mit einer Masse größer 10^6 amu nachgewiesen werden. Das entspricht z. B. Cs_{7500}^+ bzw. Na_{43500}^+ .

Insgesamt ist ein Massenspektrum also eine Faltung der Clusterintensitäten des Primärstrahls aus der PACIS mit der Transmissionsfunktion des TOF ($T_{TOF}(m)$) und der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors ($T_{Det}(m)$). Zusammenfassend ergeben sich daraus folgende Erkenntnisse:

- Die Kondensatorspannung, sowie alle anderen die Transmission des TOF beeinflussenden Parameter, dürfen innerhalb einer Meßreihe nicht variiert werden, sofern Intensitätsverhältnisse verglichen werden sollen.
- Analoges gilt für die Parameter, die die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors verändern (Beschleunigungsspannung, Spannung am Detektor, Einstellungen am Diskriminator etc.).
- Es kann immer nur ein begrenzter Massenbereich untersucht werden.
- Es können nicht die Intensitätsverhältnisse der Cluster aus dem Primärstrahl der PACIS abgebildet werden.

Die mit dem realisierten Aufbau durchgeführten Messungen lassen deshalb nur eingeschränkte Aussagen über die tatsächlich vorliegenden Intensitätsverhältnisse zu. Abb. 3.12 zeigt die erreichte Auflösung am Beispiel des Massenspektrums positiv geladener kleiner Eisencluster. Gut zu erkennen ist die Isotopenverteilung beim Fe-Monomer. Im rechten Inset ist unterhalb des gemessenen Spektrums die Simulation für Fe_5^+ mit der Isotopenverteilung dargestellt. Gut zu erkennen ist das Maximum der Intensität bei $N = 6$, das durch die Einstellung des Kondensators hervorgerufen wird. Der intensive Monomerpeak ist in vielen Massenspektren zu beobachten, auch wenn die Kondensatorspannung für größere Massen optimiert ist. Dies liegt zum Einen an der hohen Intensität von Atomen im Primärstrahl (z. B. wegen einer weniger ausgeprägten Kondensation zu Clustern) und dem guten Transmissionsverhalten dieser Teilchen. Es existieren für einen großen Spannungsbereich am Kondensator Startorte der Monomere im TOF, für die die Trajektorie auf dem Detektor endet.

3.5 Experimentsteuerung und Meßverfahren

Das Blockschaltbild der im Experiment verwendeten Elektronik stellt Abb. 3.13 auf Seite 56 dar. Zentraler Zeitgeber ist die Düsensteuerung (General Valve, s. Kap. 3.3). Sie generiert den „Master“-Trigger und startet bzw. stoppt alle weiteren Geräte. Eine Ausnahme bildet lediglich der Laser, der zur Vermeidung von Schwankungen der Laserpuls-Parameter durch thermische Effekte im Dauerbetrieb gefahren wird. Die Synchronisation mit der

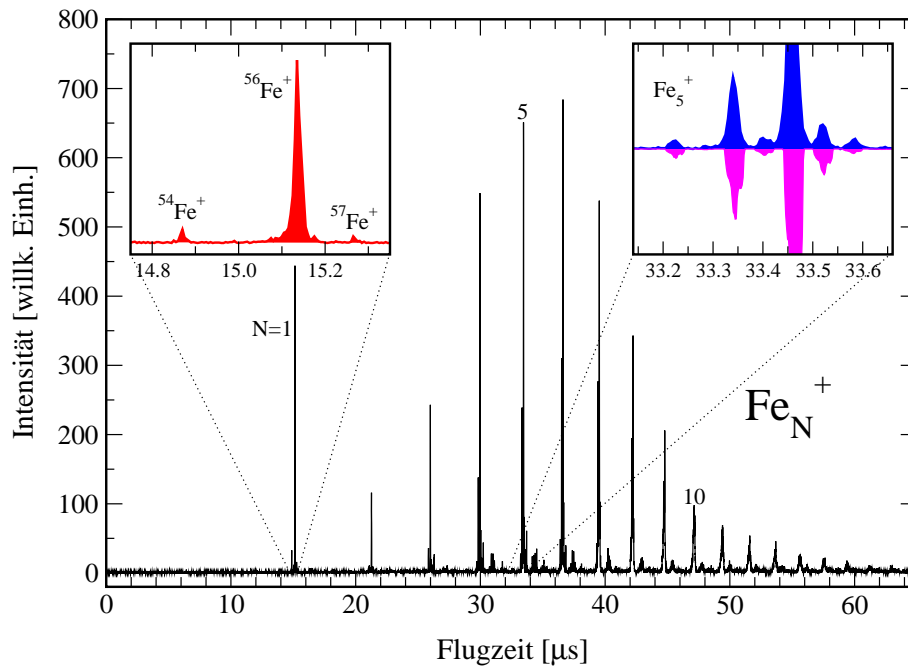


Abbildung 3.12: Fe_N^+ Flugzeit-Massenspektrum und Auflösung des TOF

Die Ausschnittvergrößerung links zeigt das Eisenmonomer. Die Häufigkeit der Isotope ^{54}Fe : 5,845, ^{56}Fe : 91,754, ^{57}Fe : 2,119, ^{58}Fe : 0,282 (nicht sichtbar) wird recht gut durch die Fläche der Peaks wiedergegeben. In der rechten Abb. wird die hohe Auflösung ($m/\Delta m \approx 1200$) des TOF-Spektrometers am Beispiel von Fe_5^+ deutlich. Dargestellt ist der Vergleich zwischen gemessener (oben) und berechneter (unten) Isotopenverteilung.

PACIS realisiert ein Funktionsgenerator mit VCO²⁰. Er liefert kontinuierlich den Trigger für den Laser und synchronisiert mit der PACIS, sobald diese in Betrieb genommen wird. Die typische Meßfrequenz beträgt 25–30 Hz. Der Delay-Generator DG 535²¹ steuert relativ zum „Master“-Trigger die weiteren Komponenten: PACIS-Pulser, VCO mit Laser, TOF und MCA²².

Im Einzelnen: Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird die Düse geöffnet und ca. 400 bis 500 μs später (t_{PACIS}) die Bogenentladung gezündet. Zum Zeitpunkt $t_{\text{TOF}} = t_{\text{PACIS}} + (600, \dots, 1000 \mu\text{s})$ erreichen die Cluster das Massenspektrometer. Der Laser kann vor oder nach dem Anlegen der Hochspannung am TOF eingestrahlt werden ($t_{\text{Laser}} = t_{\text{TOF}} \pm 10 \mu\text{s}$). Die exakte Zeitdifferenz zwischen Wechselwirkung und Starten des TOF bestimmt eine schnelle ($t_{\text{rise}} = 500 \text{ ps}$) Photodiode, die ein Signal vom am Eintrittsfenster gestreuten Licht bereitstellt und eine Induktionsschleife, die den 4 kV Spannungspuls vom TOF anzeigt. Der MCA wird synchron zum TOF gestartet. Die auf dem MSP-Detektor auftreffenden Cluster generieren einen Spannungspuls von ca. 10–20 mV, der durch einen schnellen analogen Verstärker auf 100–200 mV angehoben und in einem „Constant-Fraction“-Diskriminator (TC 454²³, 200 MHz) zu NIM Pulsen weiterverarbeitet wird. Der MCA liefert dann die später zur Auswertung herangezogenen Flugzeit-Massenspektren. Sie werden mit einem PC ausgelesen und dann weiter verarbeitet. Abb. 3.14 zeigt eine schematische Übersicht

²⁰ Voltage-Controlled-Oszillator

²¹ Scientific Instruments GmbH, Rudolf-Diesel-Straße 7a, D-82205 Gilching/München.

²² Multi-Channel-Analyzer, Fast ComTec GmbH, Grünwalder Weg 28a, 82041 Oberhaching.

²³ Tennelec/Nucleus, Nahestraße 2-4, D-55118 Mainz.

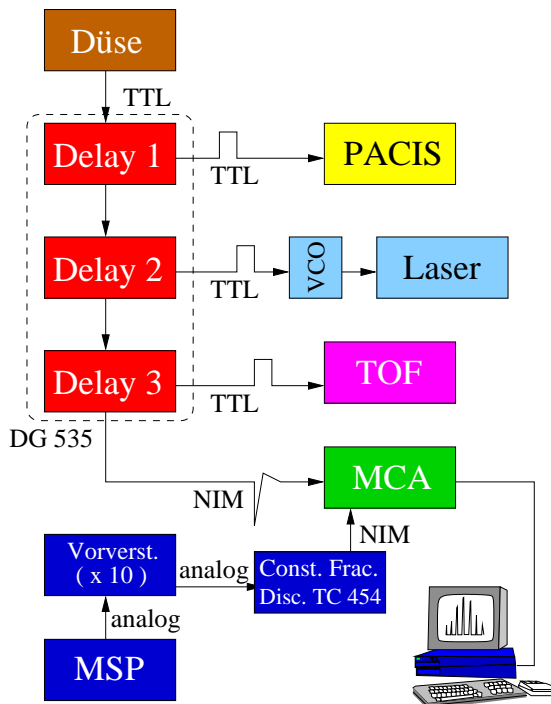


Abbildung 3.13: Zeitliche Steuerung des Experiments

Die Düsenelektronik dient als „Master“-Trigger. Ein 4-Kanal Delay Generator DG-535 steuert die weiteren Komponenten wie PACIS-HV-Pulser, Laser, TOF und den MCA bei der Wechselwirkung von Clustern mit fs-Laserpulsen. Die mit dem MCA aufgenommenen Massenspektren werden in einem PC übertragen und weiter verarbeitet.

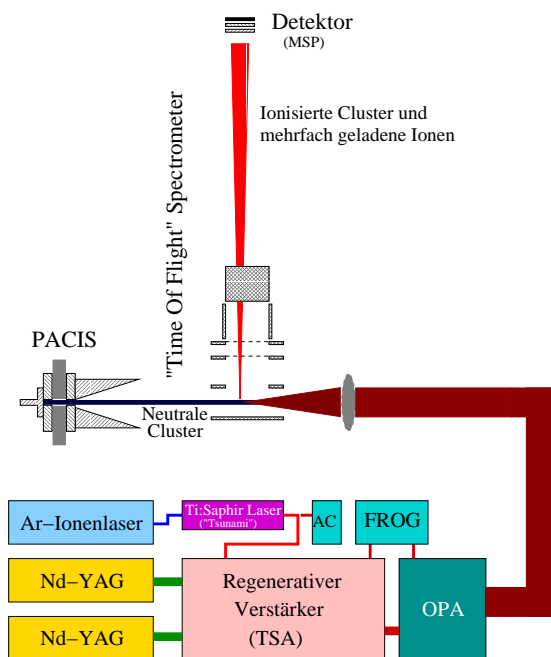


Abbildung 3.14: Zentrale Komponenten des Experiments

Übersicht der einzelnen Komponenten, die bei der Durchführung des Experiments verwendet wurden: Clusterquelle PACIS (Kap. 3.3), Massenspektrometer (Kap. 3.4) und Lasersystem (Kap. 3.6).

der zentralen Komponenten des Experiments mit dem Kurzpulslaser (s. Kap. 3.6). Bei der Aufzeichnung von Massenspektren nach der Wechselwirkung von neutralen Clustern mit intensiver Laserstrahlung kann der Laser auch nach dem Anlegen der Spannung an das TOF eingestrahlt werden. Man erreicht auf diese Weise, daß die Reaktionsprodukte instantan nach der Wechselwirkung nachgewiesen werden (TOF vor Laser) oder aber Zeit haben zu propagieren (TOF nach Laser). Somit ist es möglich, z. B. die kinetische Energie der Reaktionsprodukte über die Peakaufspaltung im Massenspektrum (vgl. Kap. 3.4)

abzuschätzen. Zusammenfassend ergeben sich also die folgenden Modi zur Aufnahme von Massenspektren:

- Aufzeichnung der im Primärstrahl der PACIS vorhandenen positiv oder negativ geladenen Cluster durch das Pulsen des TOF. Ein Laser zur Ionisation der Cluster ist nicht notwendig. Neben der Überprüfung der korrekten Funktion der PACIS, können einzelne Clustermassen separiert und weiter analysiert werden (nicht Gegenstand dieser Arbeit).
- Ausblendung des ionischen Anteils des Primärstrahls durch eine Ablenkeinheit in der ersten Druckstufe (vgl. Abb. 3.1). Wenn die neutralen Cluster das TOF erreicht haben, wird es mit einer positiven Spannung gepulst, und nach kurzer Verzögerung der fs-Laser gezündet. Die sich bei der Wechselwirkung eingestellte Massenverteilung der geladenen Cluster und Ionen mit unterschiedlichen Ionisierungsstufen wird aufgezeichnet.
- Wie zuvor, nur wird das TOF nach dem fs-Laser gestartet. Dadurch haben die Cluster Zeit, zu propagieren, und die Peakaufspaltung in den Massenlinien, verursacht durch unterschiedliche Startorte und -geschwindigkeiten, ermöglicht Rückschlüsse auf die Dynamik der Wechselwirkung.

3.6 Das Lasersystem

Das im folgenden Kapitel beschriebene Lasersystem wurde bei der Untersuchung der Wechselwirkung von neutralen Clustern mit intensiver Laserstrahlung eingesetzt und mit der gleichen Wiederholungsrate wie die Clusterquelle betrieben. Bei einer Wellenlängen zwischen 760 und 830 nm und minimal 140 fs langen Pulsen steht eine Energie bis zu 40 mJ zur Verfügung. Wird der Strahl fokussiert, so ergibt sich eine Intensität I_L von über 10^{16} W/cm². Damit können Feldstärken in der Größenordnung der inneratomaren Felder (Wasserstoff als kleinstes Atom: $E_H \approx 10^{12}$ V/m) im Experiment erzeugt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Lasers mit ausführlichem theoretischen Hintergrund findet man in der Dissertation von M. Schumacher [155].

3.6.1 Aufbau des Lasersystems

Das System setzt sich zusammen aus einem Femtosekunden-Oszillator²⁴ und einem TSA 50 (Titan Sapphire Amplifier) Verstärker der Firma Positiv Light²⁵. Die kontinuierliche Laserstrahlung eines Argon-Ionen-Lasers, der im Multimodenbetrieb arbeitet, pumpt einen Ti:Saphir-Kristall im „Tsunami“. Die sehr gute Eignung dieses Kristalls als Lasermedium liegt in dem breiten Emissionsspektrum begründet, das von 680 bis 1080 nm reicht. Die somit zur Verfügung stehende hohe Bandbreite ermöglicht die Erzeugung von Pulsen im fs-Bereich, wobei die Heisenbergsche Unschärferelation die theoretischen Grenzen vorgibt. Für einen räumlich und zeitlich gaußverteilten fourierlimitierten Laserpuls gilt bei Betrachtung der Intensitäten:

$$\Delta t \times \Delta \lambda = \frac{0,44\lambda^2}{c} \quad (3.13)$$

mit Δt : Länge des Laserpulses in fs, $\Delta \lambda$: Spektrale Breite und λ : Wellenlänge.

²⁴Typ: TSUNAMI, Spectra Physics GmbH, Siemensstraße 20, D-64289 Darmstadt.

²⁵Positive Light, 101 Cooper Court, Los Gatos, CA 95030, USA.

Bei der Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen im „Tsunami“ nutzt man die sogenannte Modenkopplung aus. Die Phasen der anschwingenden longitudinalen Moden überlagern sich wegen der optischen Nichtlinearität des Ti:Saphir-Kristalls konstruktiv, so daß in einem kleinen Zeitintervall die Feldstärke sehr groß wird. Dieser Prozeß wird auch als passive Modenkopplung bezeichnet, da er nur von den physikalischen Eigenschaften des Kristalls abhängt. Zu allen anderen Zeiten löschen sich die Frequenzen durch destruktive Superposition aus. Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion führt zu einem Auseinanderlaufen des so erzeugten Pulses, da alle Frequenzanteile eine unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit in den optischen Medien des Lasers besitzen. Vier Prismen kompensieren diese Dispersion, indem die verschiedenen Frequenzanteile eine längere (rote) bzw. kürzere (blaue) optische Wegstrecke durchlaufen. Diese Anordnung limitiert die Pulslänge beim „Tsunami“ auf ca. 65 fs. Nach Gl. (3.13) erhält man bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm als minimale spektrale Breite $\Delta\lambda = 14$ nm. Aus dem innerhalb der Prismenstrecke spektral aufgespaltenen Puls wird mit Hilfe eines beweglichen Spalts der gewünschte Spektralbereich ausgewählt und die Pulslänge optimiert. Die Energie liegt zwischen 2 bis 10 nJ bei einer Wiederholungsrate von 83 MHz, welche durch die Länge des Resonators vorgegeben ist.

Diese Pulsenergie ist jedoch für die Anforderungen, die bei der Mehrfach-Ionisation von Clustern gestellt werden, viel zu niedrig. Die Verstärkung der Pulse wird mittels CPA²⁶ realisiert: Die Femtosekundenpulse werden auf 250 ps verlängert, um die Pulsintensitäten während der Verstärkung moderat zu halten und somit unter der Zerstörungsschwelle der Ti:Saphir-Kristalle zu arbeiten. Anschließend erfolgt die Verstärkung und die Rekompensation in den fs-Bereich. Den schematischen Aufbau dieser Komponenten mit den im nächsten Absatz beschriebenen Verstärkerstufen zeigt Abb. 3.15. Zur Pulsverlängerung, dem sogenannten „Stretchen“, wird der Puls beim zweimaligen Durchlaufen von je zwei Beugungsgittern in erster Ordnung und zwei Linsen gechirped²⁷ (vgl. Abb. 3.15). Dies entspricht einer kontrollierten Aufhebung der Modenkopplung. Nach der Verstärkung wird der inverse Prozeß an den gleichen Gittern, jedoch ohne die Linsen, zur Kompression des Pulses verwendet.

Der TSA besteht aus drei Komponenten: Die erste Stufe ist mit einem regenerativen Verstärker realisiert, der aus einem eigenständigen Oszillator besteht und von einem Nd:YAG-Laser mit 50 Hz gepumpt wird (Modell GCR 230 der Firma Quanta Ray²⁸). Die Synchronisation mit der Wiederholungsrate des „Tsunami“ von 83 MHz ist Aufgabe zweier Pockelszellen, die als optische Schalter fungieren. Sie erlauben die Auskopplung des Pulses nach einer wohldefinierten Anzahl von Umläufen im Resonator bei maximaler Verstärkung. Stufe zwei und drei sind die beiden Endstufen, einfache „double pass“-Nachverstärker, die ebenfalls gemeinsam von einem Nd:YAG-Laser (Modell GCR 270) gepumpt werden. Jede der drei Stufen enthält einen Ti:Saphir-Kristall als Lasermedium. Die erreichte Pulslänge nach der Verstärkung liegt bei etwa 140 fs. Durch Verstimmen des Kompressors, also Verschieben eines Gitters (s. Abb. 3.15 und [169]), sind Pulse bis zu 30 ps Länge einstellbar, die dann aber stark gechirped sind. Das mittels Autokorrelation- und FROG²⁹-Technik bestimmte zeitliche und räumliche Profil der Laserpulse zeigt nahezu perfekten Gauß-Charakter [63, 155].

²⁶ *Chirped-Puls-Amplification*

²⁷ Der Puls enthält zeitlich zuerst die langwelligen „roten“ und am Ende die kurzwelligen „blauen“ Frequenzen (up-chirp) oder umgekehrt (down-chirp).

²⁸ Spectra Physics Lasers, Inc., Quanta Ray, 1330 Terra Bella Avenue, Post Office Box 7013, Mountain View, CA 94039-7013, USA.

²⁹ *Frequency-Resolved-Optical-Gating*

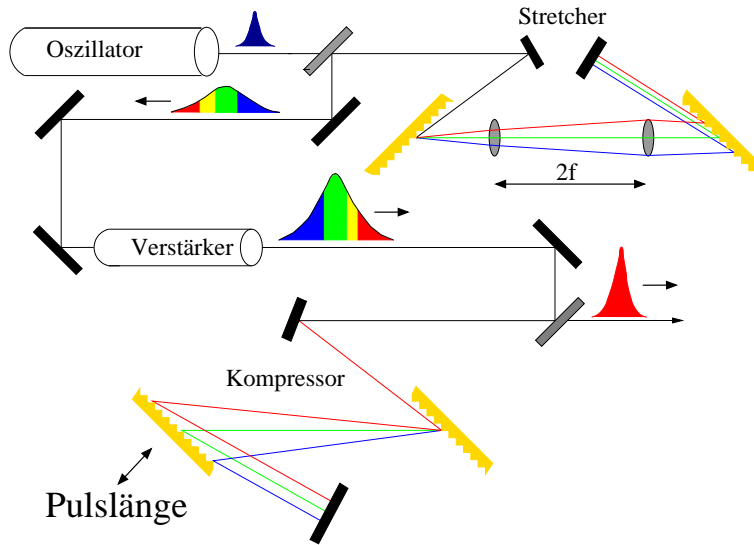


Abbildung 3.15: Der TSA-Femtosekundenverstärker

Schematische Darstellung des Titan-Saphir-Verstärkers (TSA), der durch die sogenannte „Chirped Puls Amplification“ (CPA) die Laserpulse ca. 500 000-fach verstärkt. Da die gemittelte Ausgangsleistung des TSA auf 1,5 Watt limitiert ist, muß die Wiederholungsrate auf 50 Hz reduziert werden. Der Puls des Oszillators wird durch eine Anordnung aus Gittern und Linsen gestreckt. Er erhält dabei einen Chirp, d. h., daß die längeren (roten) Wellenlängen den kürzeren (blauen) im Puls vorauslaufen. Nach der Verstärkung arbeiten die selben Gitter ohne die Linsen als Kompressor, wobei der Chirp kompensiert wird.

3.6.2 Fokussierung von Laserstrahlung

Die Beschreibung der Ausbreitung von Licht oder Laserstrahlen und deren Beugung, Brechung, Reflexion etc. erfolgt mit „gaußschen“-Strahlen. Für die Feldverteilung eines gaußschen-sphärischen Strahls gilt in der Standard-Notation [160]:

$$\tilde{u}(x, y, z) = \left(\frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w^2(z)} \right) \exp \left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} - \frac{x^2 + y^2}{w^2(z)} \right] \quad (3.14)$$

Wobei w die Spotgröße des Strahls und $R(z)$ der Krümmungsradius (vgl. Gl. (3.19)) der Wellenfronten ist. Aus dieser allgemeinen Form läßt sich die durch eine Blende transmittierte Leistung berechnen. Dazu betrachten wir die radiale Intensität $I_L(r)$ eines Strahls, die gegeben ist durch:

$$I_L(r) = \frac{2P}{\pi w^2} e^{-2r^2/w^2} \quad \text{mit} \quad P = \int |\tilde{u}|^2 dA \quad (3.15)$$

Damit folgt für die durch eine Blende mit dem Radius a transmittierte Leistung:

$$P_{trans} = \frac{2}{\pi w^2} \int_0^a 2\pi r e^{-2r^2/w^2} dr = 1 - e^{-2a^2/w^2} \quad (3.16)$$

Links in Abb. 3.16 ist der Verlauf der Funktion P_{trans} über dem Verhältnis a/w dargestellt. Eine Transmission von 86 % wird bei einem Durchmesser der Blende von $2w$ erzielt³⁰ (86 %-Kriterium). Dies entspricht gerade dem Abschneiden von \tilde{u} bei einem Abfall auf das 1/e-fache. Der Verlauf von \tilde{u} und $I_L(r)$ mit einigen charakteristischen Größen

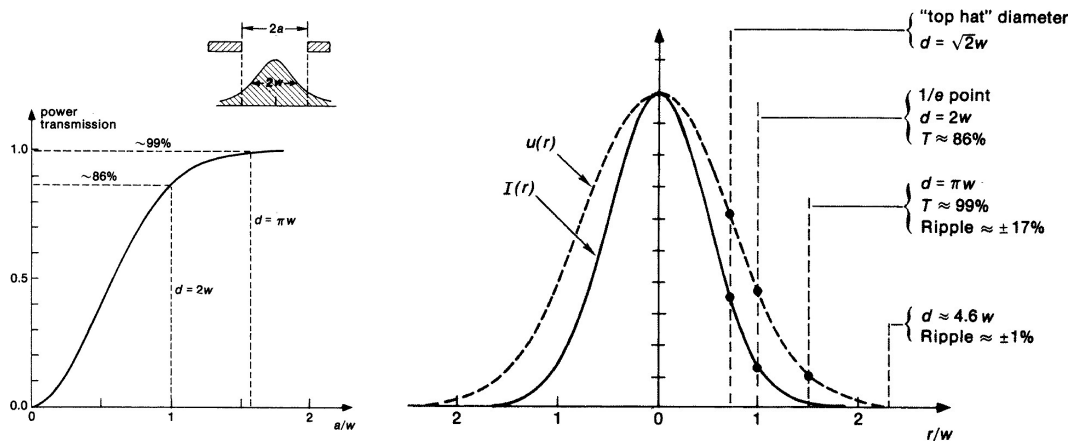


Abbildung 3.16: Laserstrahlprofil und Leistungstransmission einer Blende

Links: Leistungstransmission eines zylindrischen gaußschen Strahls der Größe w durch eine Lochblende mit dem Radius a . **Rechts:** Signifikante Durchmesser bei einem „scharfen“ Abschneiden eines zylindrischen gaußschen Strahls. „Top hat“ entspricht einem gleichförmigen Zylinderprofil ($I_L(r) = \text{const}$, $\tilde{u} = \text{const}$) mit der gleichen max. Intensität und der gleichen Leistung wie der gaußsche Strahl. Zu beachten ist, bei 99 % Transmission, die nicht unerhebliche Nahfeld-Beugungsvariation $\Delta I_L/I_L \approx \pm 17\%$ und die Reduktion der Intensität auf der Strahlachse im Fernfeld von ca. 17 %. Erst bei einem Durchmesser der Blende von $4,6w$ reduziert sich dieser Effekt auf $\pm 1\%$. Für Details siehe [160].

zeigt der rechte Teil von Abb. 3.16. Interessant für die folgenden Betrachtungen sind die Punkte bei $d \equiv 2a = 2w$ und $d = \pi w$. Letzterer entspricht dabei einer Transmission von 99 % der Leistung durch die Blende (99 %-Kriterium), wobei jedoch zu beachten ist, daß die Nahfeld-Welligkeit bei 17 % liegt. Außerdem entspricht dies einer Schwankung der Intensität über den Radius des Laserprofils von fast zwei Größenordnungen. $d = 2w$ kann somit auch als der Durchmesser des Strahls betrachtet werden, in dem 86 % der Intensität (Abfall auf $1/e$) enthalten sind.

Für die Beschreibung der Ausbreitung eines durch eine Linse fokussierten Laserstrahls nach Durchlaufen der Strahltaile ist eine Frage besonders interessant: „Wann beginnt der Laserstrahl signifikant zu divergieren?“ Es zeigt sich, daß eine starke Fokussierung durch eine Linse mit kurzer Brennweite einen kleineren Radius der Strahltaile w_0 zur Folge hat, der Strahl aber auch schneller divergiert. Gewöhnlich gibt man den Abstand von w_0 an, nach dem sich die Strahlfläche verdoppelt hat. Diese Größe wird auch als „Rayleigh-Länge“ z_R bezeichnet, und ist wie folgt definiert:

$$z_R \equiv \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.17)$$

Die Rayleigh-Länge gibt näherungsweise die Trennlinie zwischen der „Nahfeld“- oder Fresnel- und der „Fernfeld“- oder Fraunhofer-Region an. Um diese Beschreibung zu symmetrisieren wird die doppelte Länge (z_R rechts und links von der Strahltaile) ebenfalls definiert und als „konfokaler Parameter“ b bezeichnet:

$$b \equiv 2z_R = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.18)$$

Über diese Länge wird die Ausbreitung als kollimiert betrachtet. Für den Krümmungsra-

³⁰Man kann w also als Radius des Laserstrahls betrachten.

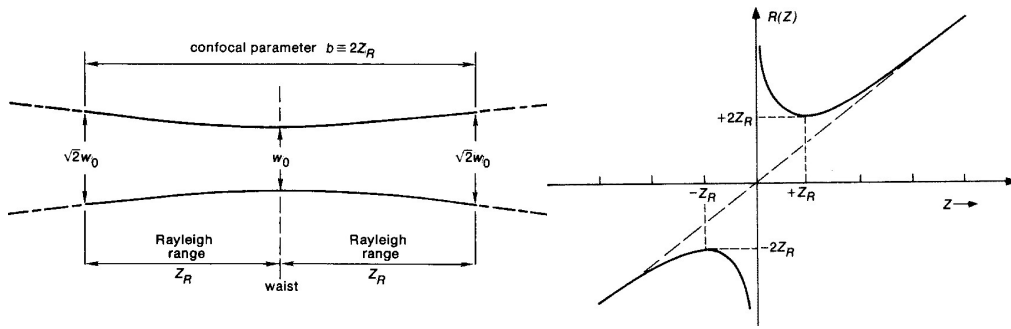


Abbildung 3.17: Rayleigh-Länge und konfokaler Parameter

Links: Die kollimierte Region eines gaußschen Strahls mit dem kleinsten Durchmesser, der Strahltaille $2w_0$ ($\equiv w_0$ in der Abb.), der Rayleigh-Länge z_R und dem konfokalen Parameter b . **Rechts:** Krümmungsradius der Wellenfront eines gaußschen Strahls über dem Abstand von der Strahltaille. Die kleinste Krümmung liegt bei dem Abstand $\pm z_R$ vor [160].

dus der Wellenfronten gilt die Beziehung:

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z} \approx \begin{cases} \infty & \text{für } z \ll z_R \\ 2z_R & \text{für } z = z_R \\ z & \text{für } z \gg z_R \end{cases} \quad (3.19)$$

Die Zusammenhänge von z_R , b und $R(z)$ sind noch einmal graphisch in Abb. 3.17 verdeutlicht.

Betrachten wir nun die Fokussierung eines Laserstrahls und leiten den Fokussdurchmesser von experimentell einfach zu bestimmenden Größen ab. Eine Linse mit der Brennweite f befinde sich im Fernfeld an der Position $z \approx f$. Wenn $w(f)$ der Strahlradius (vgl. Gl. (3.15) und Abb. 3.16) am Ort der Linse ist, gilt folgende Näherung:

$$w_0 \times w(f) \approx \frac{f\lambda}{\pi} \quad (3.20)$$

Für eine praktisch sinnvolle Realisierung haben wir am Ort der Linse einen minimalen Durchmesser $D = \pi w(f)$ oder das 99%-Kriterium gewählt, damit Verluste vermieden werden. Für den effektiven Durchmesser des Fokus bei $z = 0$ ist das 86%-Kriterium wegen der oben genannten Intensitätsschwankung und Nahfeldwelligkeit sinnvoll, also $d_0 = 2w_0$. Die Kombination dieser zwei Beziehungen mit der obigen Gleichung liefert:

$$d_0 \equiv 2w_0 \approx \frac{2f\lambda}{D} = \frac{2f\lambda}{\pi w(f)} \quad (3.21)$$

für den effektiven Fokussdurchmesser. Zur Charakterisierung wird auch häufig die „f-Zahl“ $f^\#$ einer fokussierenden Linse angegeben. Sie ist definiert als Quotient aus f und D :

$$f^\# \equiv \frac{f}{D} \Rightarrow d_0 \approx 2f^\# \lambda \quad (3.22)$$

Kombinieren wir die gewonnenen Ergebnisse für D und d_0 mit

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, \quad A_L(z) = \pi w(z)^2 \quad \text{und} \quad I_L(z) = \frac{E_L}{t_L A_L} \quad (3.23)$$

wobei $w(z)$ der Radius des Strahls am Ort z (die Strahltaile liegt bei $z = 0$), $A_L(z)$ die Fläche des Laserstrahls nach dem 86 %-Kriterium, $I_L(z)$ die Intensität, E_L die Energie eines Laserpulses und t_L seine Länge ist, und der Definition $w(f) \equiv w_L$ ergibt sich:

$$I_L(z) = \frac{\pi E_L w_L^2 f^2}{t_L (f^4 \lambda^2 + \pi^2 z^2 w_L^4)} \quad (3.24)$$

Typische beim Experiment vorliegende Strahlparameter sind:

$$\left. \begin{array}{l} E_L = 25 \text{ mJ} \\ t_L = 140 \text{ fs} \\ f = 500 \text{ mm} \\ w_L \equiv w(f) = 6 \text{ mm} \\ \lambda = 800 \text{ nm} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} b \equiv 2z_R = 3,54 \text{ mm} \\ f^\# = 26,53 \end{array} \right. \quad (3.25)$$

Der Verlauf von $I_L(z)$ mit diesen Strahlparametern ist in Abb. 3.18 dargestellt. Wenn man die Abnahme der Intensität ähnlich wie beim 86 %-Kriterium definiert (Abnahme um ca. eine Größenordnung), erhält man für die Länge des Fokus L_{Fokus} etwa 12 mm. Für den minimalen Fokussdurchmesser und die maximal erreichte Intensität folgt damit:

$$\boxed{\begin{array}{l} d_0 \equiv 2w_0 = 42,4 \mu\text{m} \quad (86 \text{ \% -Krit.}) \\ L_{Fokus} \approx 12 \text{ mm} \\ I_L(0) \equiv I_{L,max} = 1,26 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2 \end{array}} \quad (3.26)$$

Die mit einem Elektronenmikroskop bei geringfügig geänderten Strahlparametern vermessenen Krater, die im Fokus auf einer Metalloberfläche erzeugt wurden, bestätigen die theoretisch ermittelten Größen. Es zeigt sich eine Überschätzung bei der berechneten maximalen Intensität von ca. 8 % [155]. Weitere Bestätigung findet man in dem experimentellen Nachweis von He^{2+} , das nach dem BSI-Modell bei einer Intensität von $8,8 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ gebildet wird. $I_L(0)$ gibt damit eine gute obere Schranke vor.

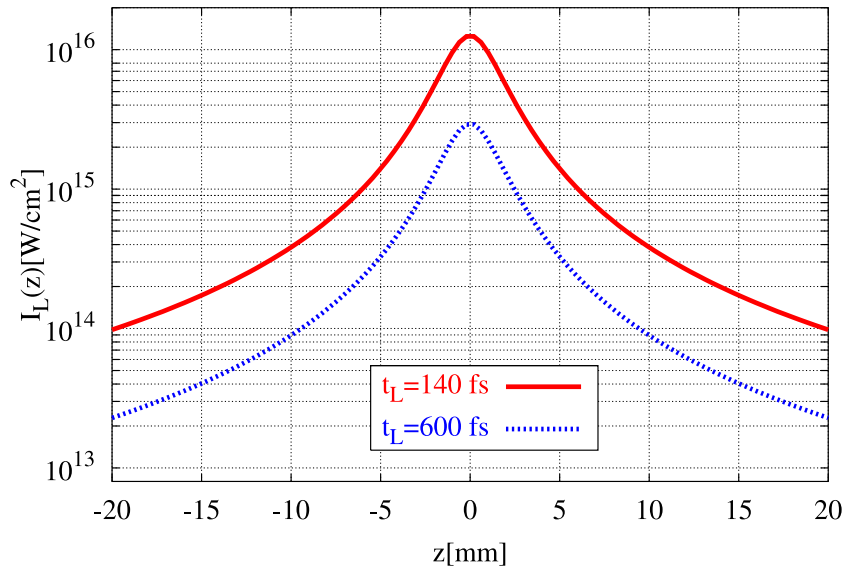


Abbildung 3.18: Änderung der Laserintensität mit dem Abstand zur Strahltaile
Aufgetragen ist die Laserintensität nach Gl. (3.24) für die in (3.25) angegebenen Strahlparameter bei einer Pulslänge t_L von 140 fs und 600 fs.

Kapitel 4

Ergebnisse

Zuerst werden einige der aufgenommenen Massenspektren der „neuen“ PACIS gezeigt. Am Beispiel von Kohlenstoff wird der Unterschied von „kalten“ Clustern direkt aus der Quelle und nach der Wechselwirkung mit intensiven fs-Laserpulsen sichtbar. Der zweite Abschnitt behandelt die aus der Photon-Cluster-Wechselwirkung hervorgegangenen Blei- und Platin-Massenspektren, in denen neben den einfach positiv geladenen Teilchen auch doppelt und dreifach geladene auftreten, deren kritische Größe aus den Spektren ermittelt wird. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Wechselwirkung betrifft nicht die Cluster, sondern die beobachteten hochgeladenen Atome. Es wird die Auswirkung der Laserpulspulparameter auf die erreichte maximale Ionisationsstufe und die Intensität im Massenspektrum gezeigt.

4.1 PACIS-Massenspektren

Ein wesentlicher Bestandteil in Experimenten an Clustern sind die zu ihrer Erzeugung verwendeten Quellen, von denen zahlreiche verschiedene Typen existieren. Eine umfassende Übersicht hat W. deHeer in [84] zusammengestellt. Fast jede von ihnen besitzt eine eigene Charakteristik und erzeugt ein spezifisches Massenspektrum, d. h. eine besondere Verteilung der Aggregate im Spektrum. Die in dieser Arbeit verwendete PACIS (s. Kap. 3.3) hat sich als durchaus vergleichbare Alternative zur Laserverdampfungsquelle (LVQ) erwiesen. Allerdings ist ihr Einsatz auf leitende Materialien (Metalle, Alkalimetalle, Kohlenstoff, Legierungen etc.) beschränkt. Bedingt sind auch dotierte Halbleiter wie Silizium und Germanium geeignet, hier besitzt jedoch die LVQ aufgrund der Deposition der Verdampfungsenergie durch Photonen einen Vorteil, da sie nicht auf die Leitfähigkeit des Materials angewiesen ist.

Wie sehr die spezifischen Eigenschaften eines Materials Einfluß auf die Form des Spektrums und die Intensität der verschiedenen Clustergrößen haben, kann man in zahlreichen Veröffentlichungen über die Analyse der Ausbeute von Clustern in Massenspektren nachsehen. Einige Elemente zeigen sehr „saubere“ Spektren bis zu großen Clustern mit mehreren hundert Atomen und ein symmetrisches Verhalten für negativ und positiv geladene Ionen. Andere wiederum benötigen sehr unterschiedliche Quellenparameter für deren Erzeugung oder besitzen einen intrinsischen Untergrund. Ebenso unterschiedlich ist das Verhalten beim Auftreten von Verunreinigungen durch z. B. Sauerstoff.

Alle Massenspektren wurden mit dem TOF bei einer Beschleunigungsspannung von 4kV aufgenommen. Die Zeitbasis des MCA beträgt 5, 10 oder 20 ns/Kanal. Es können maximal 32768 Kanäle aufgezeichnet werden. Typische Flugzeiten liegen im Bereich von wenigen bis zu einigen hundert μ s, je nach der Masse des Elements und der Clustergröße.

4.1.1 Platin

Platin besitzt ein mittleres Atomgewicht von 195,078 amu, eine $[Xe]4f^{14}5d^96s$ Konfiguration aus 78 Elektronen und gehört nach Iridium und Osmium zu den schwersten Elementen im Periodensystem mit einer Dichte von $\rho = 21090 \text{ kg/m}^3$. Zur selben chemischen Gruppe (8) gehören die Elemente Nickel und Palladium. Iridium mit 77 Elektronen und Gold mit 79 sind die benachbarten Materialien. Die Schmelztemperatur (2041 K) zählt mit zu den höchsten der Elemente, der Siedepunkt bei 4098 K wird nur noch von Kohlenstoff (C, 4300 K), Ruthenium (Ru, 4426 K), Rhenium (Re, 5869 K) und Wolfram (W, 5828 K) übertroffen. Weitere Materialeigenschaften sind in Tab. 2.1 (S. 9) zu finden.

Die mit dem TOF aufgenommenen Massenspektren von einfach positiv wie negativ geladenen Platinclustern sind in Abb. 4.1 dargestellt. Die Einhüllende beider Spektren wird wie in Kap. 3.4.3 erörtert durch die Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit des TOF verursacht. Außerdem wurde die Kondensatorspannung (vgl. Abb. 3.8) während der Aufnahme zu größeren Spannungen korrigiert, um den aufgezeichneten Massenbereich zu erweitern. Die Ausschnittvergrößerungen zeigen in beiden Fällen einen Abbruch des Spektrums bei etwa 60 Atomen pro Cluster. Dies entspricht bei einer mittleren atomaren Masse von 195,078 amu für Pt einem Clustergewicht von ca. 11705 amu, was jedoch nicht die Grenze der Transmission des TOF darstellt (s. u.). Die fehlenden Massen für $N = 1, 2, 3, 4$ für die Clusteranionen sind lediglich auf unterschiedliche Spannungen des Kondensators zur Strahlkorrektur zu Beginn der Messung zurückzuführen. Signifikant in vielen Spektren, auch bei anderen Materialien, ist jedoch eine sehr viel intensivere Monomerlinie bei den Ionen im Vergleich zu den Anionen (vgl. Ordinate in Abb. 4.1 oben), die auch bei Kondensatorspannungen, die kleinere Cluster bereits ausblenden, nicht verschwindet. Dies ist ein Effekt der guten Transmission des Monomers und der hohen Intensität im Primärstrahl der PACIS. Weiterhin ist die Linienbreite bei Pt_N^- größer, und es zeigt sich

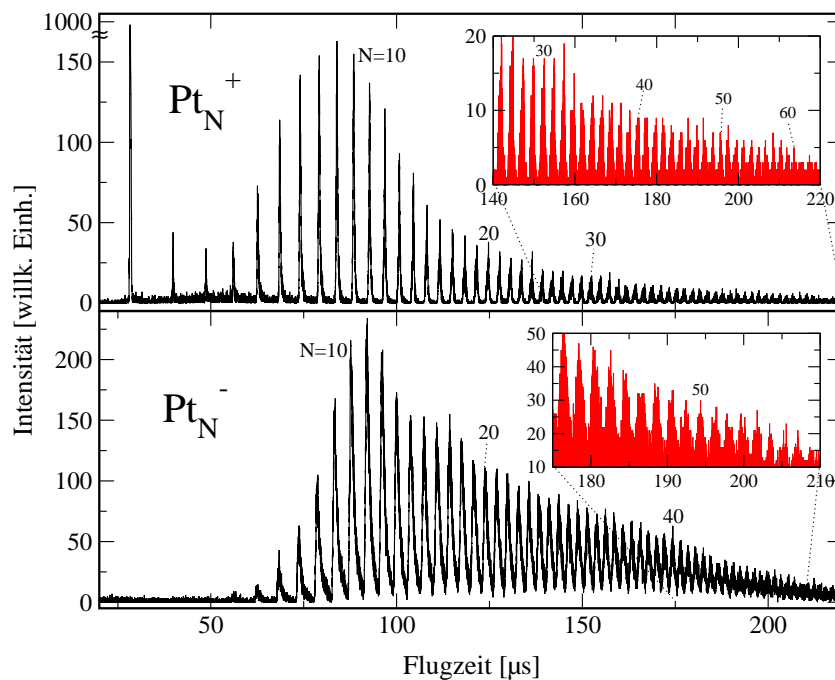


Abbildung 4.1: Massenspektrum von einfach geladenen Pt-Clustern

ein höherer Untergrund im Spektrum. Die Auflösung in der Mitte des Spektrums ist für die Ionen ca. 250, für die Anionen aufgrund der breiten Peaks nur ca. 160.

4.1.2 Blei

Obwohl Blei mit 207,20 amu ein größeres Atomgewicht im Vergleich zu Platin besitzt, ist die Dichte mit $\rho = 11340 \text{ kg/m}^3$ nur etwa halb so hoch, was auf den großen Wigner-Seitz-Radius dieses Elements (vgl. Tab. 2.1, S. 9) zurückgeführt werden kann. Die Elektronenkonfiguration wird mit $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ angegeben (82 Elektronen, Gruppe 4B). Zu der selben chemischen Gruppe gehören die Elemente C, Si, Ge, As und Sn. Nachbarerement, mit einem Elektron weniger, ist Thallium (Tl), ein Elektron mehr besitzt Bismuth (Bi). Der Schmelzpunkt liegt mit 601 K um mehr als einen Faktor 5 unter dem von Platin. Die Blei-Massenspektren positiv und negativ geladener Cluster zeigt Abb. 4.2. Die erreichte Auflösung, gemessen bei einer Flugzeit von ca. $150 \mu\text{s}$ ohne besondere Optimierung beträgt ca. 320 (oberes Spektrum) bzw. 580 (unteres Spektrum). Ebenso wie bei Platin spiegelt die Einhüllende der Spektren nicht die wirkliche Verteilung der Intensitäten der Clustermassen wieder, sondern ist die Faltung aus den Transmissionsprofilen für verschiedene Kondensatorspannungen des TOF. Pb^- fehlt ebenso im Massenspektrum wie zuvor das Platinanion. Die größten Cluster im Spektrum bestehen aus mehr als 110 Atomen, das entspricht einer Masse von ca. 23000 amu. Die kleinen, im Spektrum nicht vertretenen Clustermassen sind ein Artefakt, verursacht durch die Strahlableitung zu Beginn der Messung. Die Linienbreite in beiden Spektren ist ebenso wie der sehr geringe Untergrund vergleichbar. Weitere mit der Apparatur aufgezeichnete Massenspektren, von den Metallen Aluminium, Indium und Titan, sind in der Diplomarbeit von S. Teuber [172] abgebildet und werden dort diskutiert.

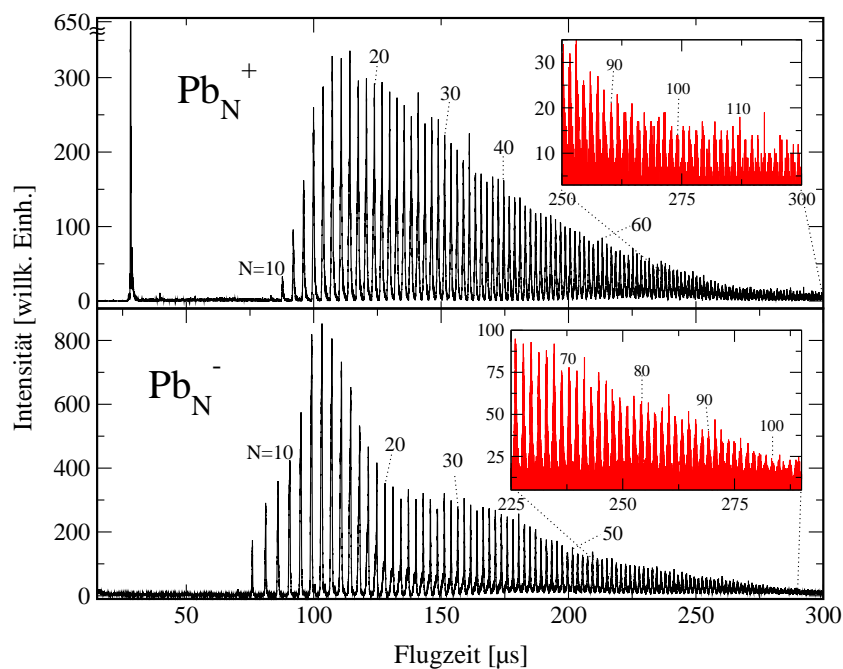


Abbildung 4.2: Massenspektrum von einfach geladenen Pb-Clustern

4.1.3 Kohlenstoff

Neben den Metallen ist Kohlenstoff als zentraler Baustein in organischen und anorganischen Verbindungen seit langer Zeit Gegenstand von vielfältigen Untersuchungen. Er ist in den elementarsten Stoffwechselprozessen ebenso vertreten wie in interstellaren Objekten.

Im Vergleich zu Blei und Platin ist das mittlere Atomgewicht von Kohlenstoff mit 12,0107 amu etwa 17-mal geringer. Das Atom besitzt sechs Elektronen in einer $[He]2s^22p^2$ Konfiguration¹ und gehört damit zur selben chemischen Gruppe wie Blei bei einer Dichte von $\rho = 2250 \text{ kg/m}^3$. Bor (B) mit 5 Elektronen und Stickstoff (N) mit 7 Elektronen sind die „Nachbar“-Elemente. Der Schmelzpunkt von 3800 K ist der höchste im gesamten Periodensystem. Die Siedetemperatur ist nur bei Ruthenium (Ru, 4426 K), Rhenium (Re, 5869 K) und Wolfram (W, 5828 K) größer. Seine zahlreichen Erscheinungsformen (z. B. normaler Kohlenstoff, Graphit, HOPG², Diamant, Buckminster-Fullerene, Nano-Röhren) eröffnen kaum zu überschauende Forschungs- und Anwendungsgebiete. Aus diesen Gründen ist Kohlenstoff auch in der Clusterphysik frühzeitig zum besseren Verständnis des Übergangs vom Atom zum Festkörper untersucht worden. Da das explizite Vermessen von z. B. elektronischen Niveaus schon ab vier Atomen im Cluster an der Vielzahl von Zuständen und möglichen Übergängen scheitert, wurden indirekte Methoden (z. B. Fragmentations- und Photoelektronen-Spektroskopie) angewandt um die strukturellen und elektronischen Details zu beleuchten, die bis heute ihren Stellenwert behalten haben.

Eine dieser Methoden besteht in der Auswertung von Massenspektren und relativen Häufigkeiten von Massenlinien zueinander. Ein typisches PACIS-Spektrum von einfach positiv geladenen Kohlenstoffclustern ist in Abb. 4.3 zu sehen. Die wellenartige Einhüllende entsteht, wie auch z. T. schon bei den Blei- und Platin-Spektren, durch das Verändern der Spannung der Kondensatorplatten während der Aufnahme des Spektrums (vgl. Kap. 3.4), um einen möglichst großen Massenbereich aufzuzeichnen. In dem Inset ist der Massenbereich mit den Buckminster-Fullerenen hervorgehoben: C_{60}^+ (Fußball-Struktur aus 12 Fünf- und 20 Sechsecken, jedes Atom geht eine Doppelt- und zwei Einfachbindungen ein), C_{70}^+ (abgeflachter Fußball) und C_{84}^+ (Rugby).

4.2 Wechselwirkung von Clustern mit fs-Laserpulsen

Nachdem die Massenspektren aus der PACIS für zwei Metalle und Kohlenstoff vorgestellt wurden, ist die Wechselwirkung der Cluster mit fokussierter Laserstrahlung Gegenstand dieses Abschnitts. Es zeigen sich deutliche strukturelle Unterschiede zu den Aufnahmen im vorhergehenden Kapitel. Die Spektren sind durch das Fokussieren der fs-Laserpulse mit einer Linse in dem nicht massenselektierten Primärstrahl der PACIS erzeugt worden. In der ersten differentiellen Druckstufe (vgl. Abb. 3.1) wird der ionische Anteil mit zwei Ablenkern ausgeblendet. Mit einer zeitlichen Verzögerung, in Bezug auf den Laserpuls, wird das elektrische Feld der Beschleunigungsstrecke aktiviert, um die Ionen zu extrahieren. Für Details der Meßmethode siehe Kap. 3.4 und 3.5. Die Meßzeit beträgt bei allen Spektren 60 s bei einer Wiederholungsrate von 30 Hz. Es wurde jeweils eine Messung mit

¹Bei dieser Elektronenkonfiguration tritt Kohlenstoff in Verbindungen als 2-wertiges Element auf. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit der sp -Hybridisierung, bei der ein s -Elektron ein p -Orbital besetzt (sp^3 -Konfiguration), was ca. 4 eV Energie erfordert. Der Kohlenstoff ist nun 4-wertig mit tetraedischer Geometrie der Bindungen, bei einem Energiegewinn von etwa 3,6 eV pro eingegangener Bindung. Insgesamt erhält man damit eine positive Energiebilanz. In Clustern erwartet man den Übergang von s^2p^2 zu sp^3 bei $N = 100, \dots, 1000$.

²*Hoch-Orientiertes-Pyrolytisches-Graphit*

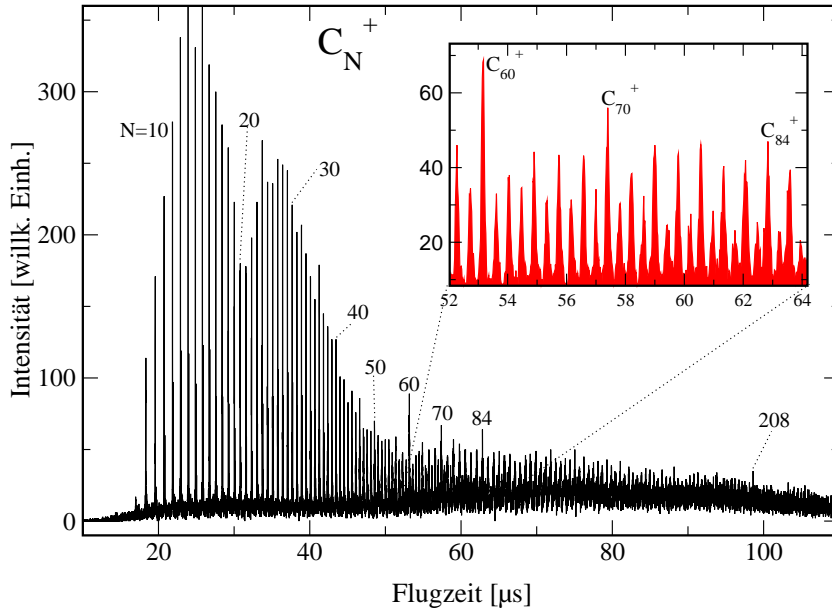


Abbildung 4.3: Massenspektrum von positiv geladenen C-Clustern

Der Ausschnitt zeigt die erhöhte Intensität der Buckminster Fullerene C_{60}^+ , C_{70}^+ und C_{84}^+ . Bei einer detaillierten Betrachtung des Spektrums können Cluster mit ca. 210 Atomen identifiziert werden. Ab etwa 54 Atomen pro Cluster zeigt sich eine gerade-ungerade Alternierung der Intensitäten. Die Auflösung bei C_{70}^+ erreicht einen Wert von ca. 440.

Clustern und eine ohne, d. h. mit aktiver Düse und Helium als Trägergas, aber ohne die PACIS, durchgeführt, um den Untergrund subtrahieren zu können.

4.2.1 Mehrfach geladene Platin- und Bleicluster

Bei allen hier gezeigten Spektren liegt der Schwerpunkt auf den mehrfach geladenen Clustern. Die z. T. je nach Delay zwischen Laser und Start des TOF ebenfalls beobachteten hochgeladenen Atome werden zu einem späteren Zeitpunkt betrachtet (siehe Kap. 4.2.3) und sind in den folgenden Spektren außer bei Kohlenstoff nicht dargestellt.

4.2.1.1 Platin

Das bei einer maximalen Laserintensität I_L von $1,1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ($E_L = 11 \text{ mJ}$, $t_L = 180 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, Linse: $f = 1000 \text{ mm}$) aufgezeichnete Massenspektrum ein- und mehrfach geladener Platincluster ist in Abb. 4.4 zu sehen. Die Ausschnittvergrößerung zeigt den Bereich der zwei- und dreifach positiv geladenen Cluster. Gut zu erkennen sind die Massen mit ungerader Anzahl von Atomen, die aufgrund ihres N/Z -Verhältnisses von dem Flugzeitspektrometer zwischen den einfach geladenen Clustern abgebildet werden. Es gilt:

$$t_{N^{++}} = \frac{1}{2} t_{N^+} \quad (4.1)$$

$$t_{N^{+++}} = \frac{1}{3} t_{N^+} \quad (4.2)$$

Demnach fallen z. B. folgende Peaks zusammen: Pt_{11}^+ , Pt_{22}^{2+} und Pt_{33}^{3+} , da sie ein identisches N/Z -Verhältnis besitzen. Auf Pt_{11}^+ folgt bei $1/3$ des Abstands zum Pt_{12}^+ der Pt_{34}^{3+} , bei $1/2$

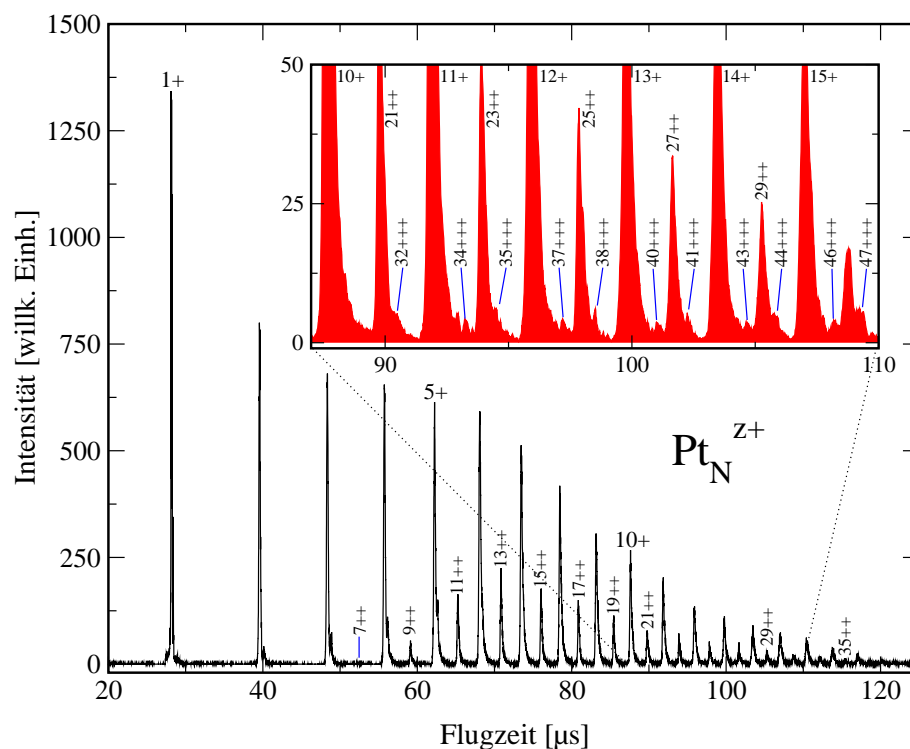


Abbildung 4.4: Massenspektrum von ein- und mehrfach geladenen Pt-Clustern

Die maximale Laserintensität während der Messung betrug $I_{L,max} = 1,1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. In der Ausschnittvergrößerung sind die dreifach positiv geladenen Cluster zu erkennen, die bei $1/3$ bzw. $2/3$ des Abstands der Peaks der einfach geladenen auftreten. Die Position wurde zusätzlich mit Hilfe einer Simulation kontrolliert.

ist der Pt_{23}^{2+} zu sehen und dann der Pt_{35}^{3+} .

Die Kondensatorspannung wurde während der Messung nicht verändert. Auffallend ist die hohe Intensität der kleinen Cluster, wobei das Maximum der Abbildung, durch den Kondensator vorgegeben, offenbar bei $N = 6-7$ Atomen liegt (Vergleich des Maximums der Einhüllenden der doppelt geladenen Cluster). Die Justage des Ablenkens hinter dem TOF auf kleine Cluster läßt die Intensität im Spektrum zu größeren Massen hin so stark abfallen, daß sie bei Pt_{20}^{+} verschwindet. Es sind keine Alternierungen oder „magischen“-Zahlen in den Intensitäten zu erkennen. Das TOF wurde $18 \mu\text{s}$ nach dem Einstrahlen des Lasers gestartet. Der kleinste Cluster mit einer zweifachen positiven Elementarladung ist der Pt_7^{++} , bei äußerst geringer Intensität. Es kann für die Lebensdauer nur eine untere Schranke τ_{min} angegeben werden, da der Zerfall der Cluster in der Driftstrecke c (vgl. Abb. 3.7) zu keiner Änderung der kinetischen Energie und damit einer Verschiebung im Massenspektrum führt. Sie wird bestimmt durch die Verweildauer der Cluster im TOF (Bereich a und b). Aus der Simulation erhält man für Pt_7^{++} ca. $7,7 \mu\text{s}$ und für den Pt_{25}^{++} ca. $14,6 \mu\text{s}$. Die in der Vergrößerung zu erkennenden dreifach geladenen Platincluster erscheinen mit sehr geringer Intensität. Die Peaks konnten jedoch durch Berechnen der Flugzeit eindeutig identifiziert und von Störungen unterschieden werden. Als kleinster Cluster, der eine dreifache Ladung trägt, konnte Pt_{32}^{+++} identifiziert werden. Als Flugzeit im TOF ergibt sich ca. $13,5 \mu\text{s}$. Auffällig ist, daß die Einhüllende der dreifach geladenen Cluster nahezu horizontal verläuft.

4.2.1.2 Blei

Analog zu Platin wurden auch Blei-Massenspektren nach der Wechselwirkung mit einem fs-Laserpuls aufgenommen (siehe Abb. 4.5). Die Pulsenergie des Lasers betrug 4 mJ bei einer Wellenlänge von 800 nm ($I_{L,max} = 6,1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) bzw. 8 mJ in dem Inset ($I_{L,max} = 1,2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$). Die Intensität entspricht damit ungefähr der bei der Aufnahme der Platinspektren verwendeten, bei einer geringeren Pulsenergie des Lasers. Dies ist auf die verkürzte Brennweite der Linse ($f = 800 \text{ mm}$) zurückzuführen, die zu einer kleineren Rayleigh-Länge bei gleichzeitig kleinerem Fokussdurchmesser führt (vgl. Kap. 3.6.2, S. 59). Bei dem Spektrum in dem Ausschnitt handelt es sich folglich nicht um eine Vergrößerung, sondern um eine weitere Messung, die insbesondere die doppelt geladenen Cluster deutlicher hervorhebt. Zur besseren Orientierung wurde Pb_{13}^+ als Referenzpunkt markiert. Das TOF wurde $1,7 \mu\text{s}$ (Inset) bzw. $10,5 \mu\text{s}$ nach dem Laser gestartet. Auffällig ist die äußerst geringe Intensität des Pb_{14}^+ in beiden Spektren. Pb_{13}^+ besitzt eine stark überhöhte Intensität. In dem Inset ist dies wegen der Optimierung des Ablenkens auf den Massenbereich um 22 Atome pro Cluster nicht der Fall. Ebenfalls abgeschwächt gegenüber der zu erwartenden Intensität der Einhüllenden erscheinen die Cluster mit $N = 16, 18$ und 20 (siehe Inset). Ab dem Pb_{22}^+ fällt die Intensität gleichmäßig ab. Im Bereich von $140\text{--}150 \mu\text{s}$ werden die Strukturen undeutlich, um dann ab dem Pb_{31}^+ wieder klarer hervorzutreten.

Die doppelt positiv geladenen Cluster können ab einer Größe von 31 Atomen direkt

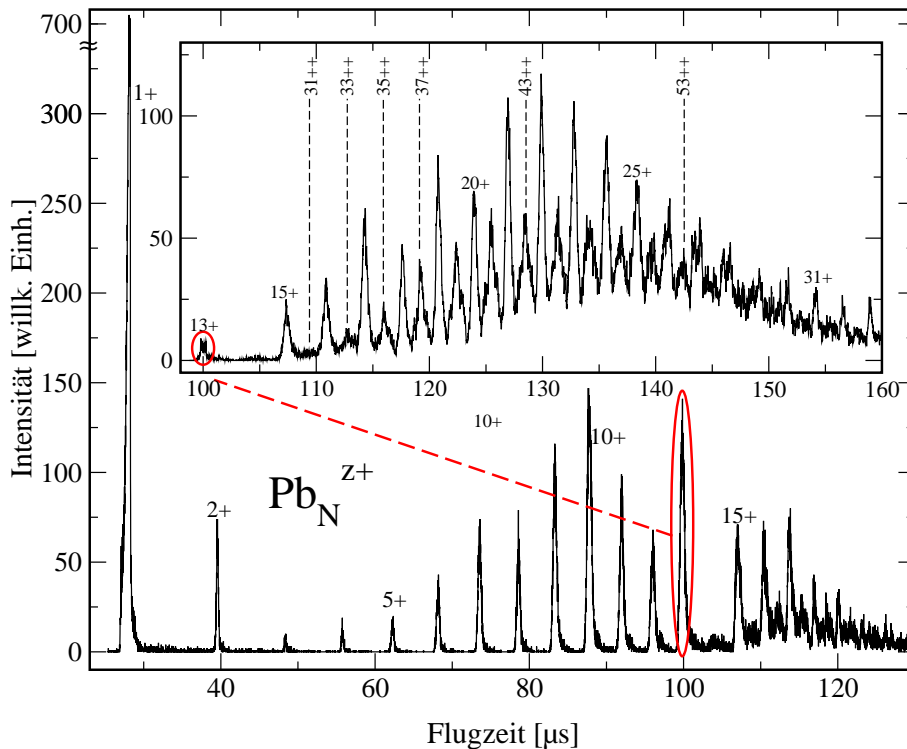


Abbildung 4.5: Massenspektrum von ein- und mehrfach geladenen Pb-Clustern

$I_{L,max} = 6,1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, Inset: $1,2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Auffällig ist die sehr geringe Intensität des Pb_{14}^+ . Die Position der doppelt geladenen Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen liegt exakt zwischen den Massenpeaks der einfach geladenen. Pb_N^{2+} mit $N = \text{gerade}$ wird von Pb_N^+ überlagert.

beobachtet werden. Die Einhüllende legt jedoch auch eine geringe Intensität für Pb_{30}^{+++} ($\tau_{min} = 16,5 \mu\text{s}$) nahe. Die Überlagerung durch Pb_{15}^+ macht eine direkte Beobachtung unmöglich. Betrachtet man eine Vergrößerung des Inset, dargestellt in Abb. 4.6, so wird auch die Existenz von dreifach positiv geladenen Clustern im Spektrum deutlich. Sie erscheinen aufgrund ihres N/Z -Verhältnisses bei $1/3$ bzw. $2/3$ des Abstandes der Peaks der einfach geladenen Cluster. Der kleinste dreifach geladene direkt beobachtete Bleicluster besteht aus 46 Atomen. Ebenso wie bei den doppelt geladenen Clustern kann auch Pb_{45}^{+++} mit nicht verschwindender Intensität unter dem Pb_{15}^+ vermutet werden. Die minimale Lebensdauer τ_{min} beträgt für beide Teilchen $16,5 \mu\text{s}$. Zum Vergleich mit Platin und Kohlenstoff sind die Werte in Tab. 4.1 (S. 71) zusammengefaßt dargestellt.

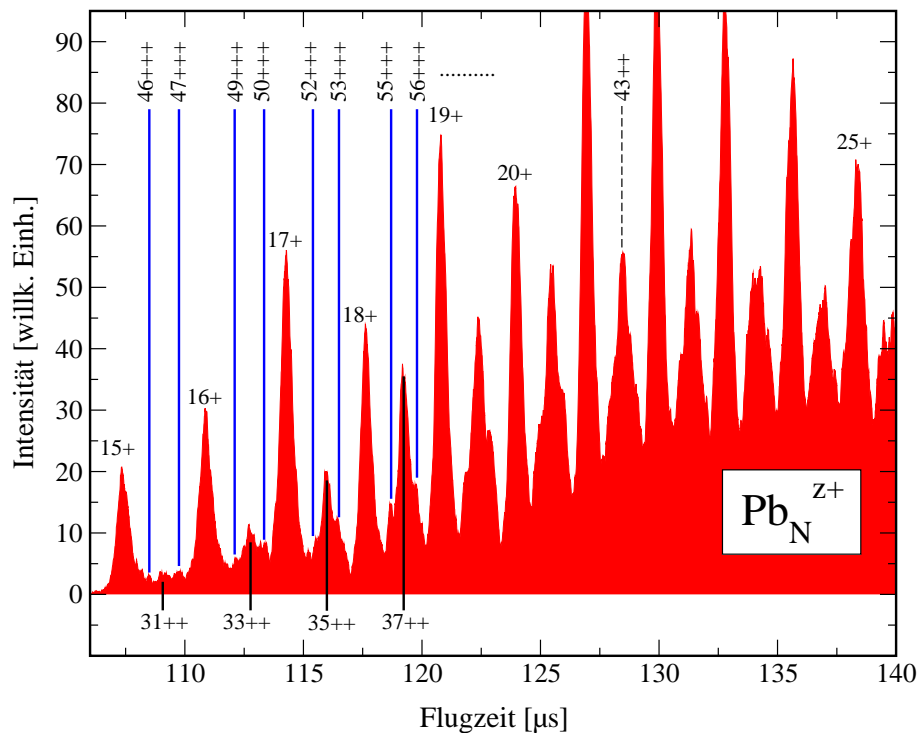


Abbildung 4.6: Massenspektrum von dreifach geladenen Pb-Clustern

Dargestellt ist ein Teilbereich des Inset aus Abb. 4.5, um die Details besser erkennen zu können. Schwach, aber deutlich sind die Peaks der dreifach geladenen Bleicluster zu erkennen, die in den Flanken der Pb_N^{2+} Peaks sichtbar werden. Sie liegen bei $1/3$ bzw. $2/3$ des Abstandes der Peaks der einfach geladenen Cluster.

4.2.2 Kohlenstoffcluster

Abb. 4.7 zeigt ein aus der Wechselwirkung von neutralen Kohlenstoffclustern mit Laserstrahlung einer Intensität von $1,6 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ($E_L = 9 \text{ mJ}$ bei 160 fs@800 nm , $f = 800 \text{ mm}$) entstandenes Massenspektrum. Im Gegensatz zu den Metallclustern beobachtet man eine starkte Strukturierung mit gerade/ungerade Alternierungen ($N = 1, \dots, 8$) und lokalen Intensitätsmaxima mit einem stufenartigen Verlauf bei $N = 7, 11, 15, 19, 23$ und 27 Atomen („magische“-Zahlen). Die Intensität verschwindet nahezu vollständig nach dem C_{27}^+ , ein Effekt, der nicht auf die Transmission des TOF zurückgeführt werden kann. Die Spannung des Ablenkens im TOF wurde während der Messung nicht verändert. Bei

kurzen Flugzeiten erscheinen mit geringer Intensität die mehrfach geladenen Atome C^{2+} , C^{3+} und mit sehr geringer Intensität auch C^{4+} .

Für die drei untersuchten Elemente ergeben sich die in Tab. 4.1 dargestellten Werte der experimentell ermittelten „Appearance-Size“ ($N_{app}^{exp,Z+}$) von mehrfach positiv geladenen Clustern. Die minimale Lebensdauer (rechte Spalte) wurde durch die Simulation der Flugzeit im TOF (vgl. Abb. 3.7) abgeschätzt. Zum besseren Vergleich ist das Verhältnis der „Appearance-Size“ von doppelt zu dreifach geladenen Clustern dargestellt. Im Fall von Kohlenstoff konnten in den Massenspektren keine mehrfach geladenen Cluster detektiert werden.

Element	Ladung	$N_{app}^{exp,Z+}$	$N_{app}^{exp,2+} : N_{app}^{exp,3+}$	τ_{min} [μs]
Pt	2+	7	1 : 4,57	7,7
Pt	3+	32		13,5
Pb	2+	30 ± 1	1 : 1,50	16,5
Pb	3+	45 ± 1		16,5
C	2+	—	—	—

Tabelle 4.1: τ_{min} und N_{app}^{exp} von mehrfach geladenen Pb- und Pt-Clustern

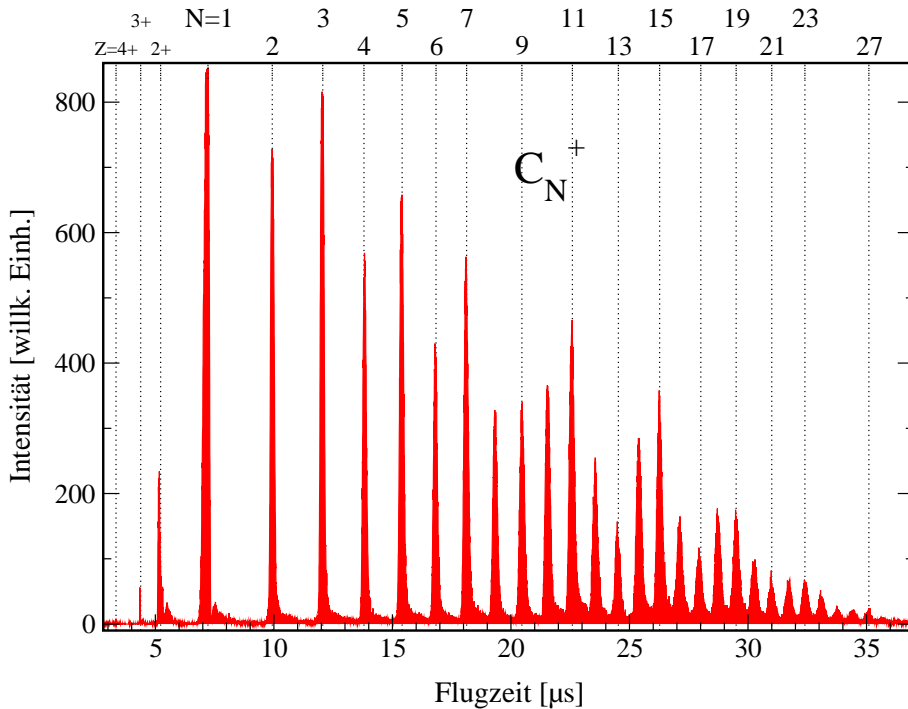


Abbildung 4.7: Massenspektrum positiv geladener C-Clustern

Es erscheinen keine mehrfach geladenen Cluster im Spektrum, und die Intensität geht gegen Null für C_{28}^+ und größere Cluster. Das Delay zwischen Laserpuls und Starten des TOF beträgt 200 ns. Bei größerem Delay ist eine rapide Abnahme der hochgeladene Atome zu beobachten. $I_{L,max} = 1,6 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$.

4.2.3 Coulombexplosion von Clustern und Emission von hochgeladenen Atomen

Bisher haben wir die ein- und mehrfach geladenen Cluster in den Massenspektren betrachtet. Alle Spektren zeigen das einfach geladene Monomer als Teilchen mit der kürzesten Flugzeit. Bei der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit einer Intensität im Bereich von 10^{15} W/cm^2 und höher sind aber auch hochgeladene Atome und die Coulombexplosion von Clustern zu erwarten. In den Diagrammen wird die Veränderung der Intensitäten der einzelnen Spezies zueinander bei Variation der Laserintensität I_L und der Pulslänge t_L für Blei und Platin deutlich. Die Peakaufspaltung der Linien erlaubt Rückschlüsse auf die Energie der Fragmente aus der Coulombexplosion. Für Platin liegt die mittlere Clustergröße im Bereich von 40 Atomen wobei Cluster mit $N > 100$ nicht zu beobachten sind. Blei bildet im Gegensatz dazu auch größere Cluster, was sich in den Massenspektren des vorherigen Kapitels bereits andeutet. Hier liegt das Maximum im Bereich von $N = 50, \dots, 100$. Kohlenstoff zeigt ein ähnliches Verhalten, aber mit einem Maximum um $N = 50$.

4.2.3.1 Platin

Die Diagramme in Abb. 4.8 zeigen die hochgeladenen Platinatome bei unterschiedlichen Laserleistungen. Die Pulslänge des Lasers beträgt ca. 140 fs, die Pulsenergie wurde von 5,5 mJ (a) auf 25 mJ (d) gesteigert. Die Intensität I_L wurde nach Gl. (3.24) berechnet. Bei identischer Ordinate ist die Zunahme in der Intensität der einzelnen Massenlinien deutlich zu erkennen. Ebenso steigt der maximal beobachtete Ladungszustand der Atome. Der Laserpuls wurde in das gestartete TOF eingestrahlt. Beim Vergleich des einfach geladenen Platinatoms mit dem Spektrum aus Abb. 4.4 fällt eine starke Verbreiterung der Linien auf. Ab Pt^{3+} deutet sich eine geringe Aufspaltung der Massenlinien an. Es zeigen sich keine Sättigungseffekte bei den hier verwendeten Pulsenergien. Je mehr Energie in dem Primär-Clusterstrahl deponiert wird, desto mehr hochgeladene Atome einer Spezies werden nachgewiesen. Gleichzeitig erhöht sich der maximale Ladungszustand der Atome von Pt^{4+} (a) auf Pt^{15+} in (d). Der Verlauf der Einhüllenden von Pt^+ zu den mehrfach geladenen Ionen verändert sich von einem exponentiellen Abfall (a) zu einer nahezu linearen Abnahme (d) der Intensität.

Ein weiterer Parameter, der in den Messungen variiert wurde, ist die Länge des Laserpulses. Sie wird durch kontrolliertes „Verstimmen“ des Kompressors (siehe Abb. 3.15, Kap. 3.6) erreicht. Die Pulslänge kann aus der Verschiebung des Spiegels im Kompressor nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$t_L(\Delta s) = t_L(0) \sqrt{1 + \frac{30,7 \times (\Delta s \times \varphi^{(2)})^2}{t_L^4(0)}} \quad (4.3)$$

mit $\varphi = 8,3 \times 10^3 \text{ fs}^2/\text{mm}$ und der Verschiebung $\Delta s > 0$ in mm [63, 155]. Bei einer minimalen Pulslänge $t_L(0) = 140 \text{ fs}$ des Lasers ergeben sich die Werte aus Tab. 4.2. Bei

Δs [mm]	0	1	2	3	4	...
t_L [fs]	140	330	660	990	1300	...

Tabelle 4.2: Änderung der Laserpulslänge durch Verschieben des Kompressorspiegels

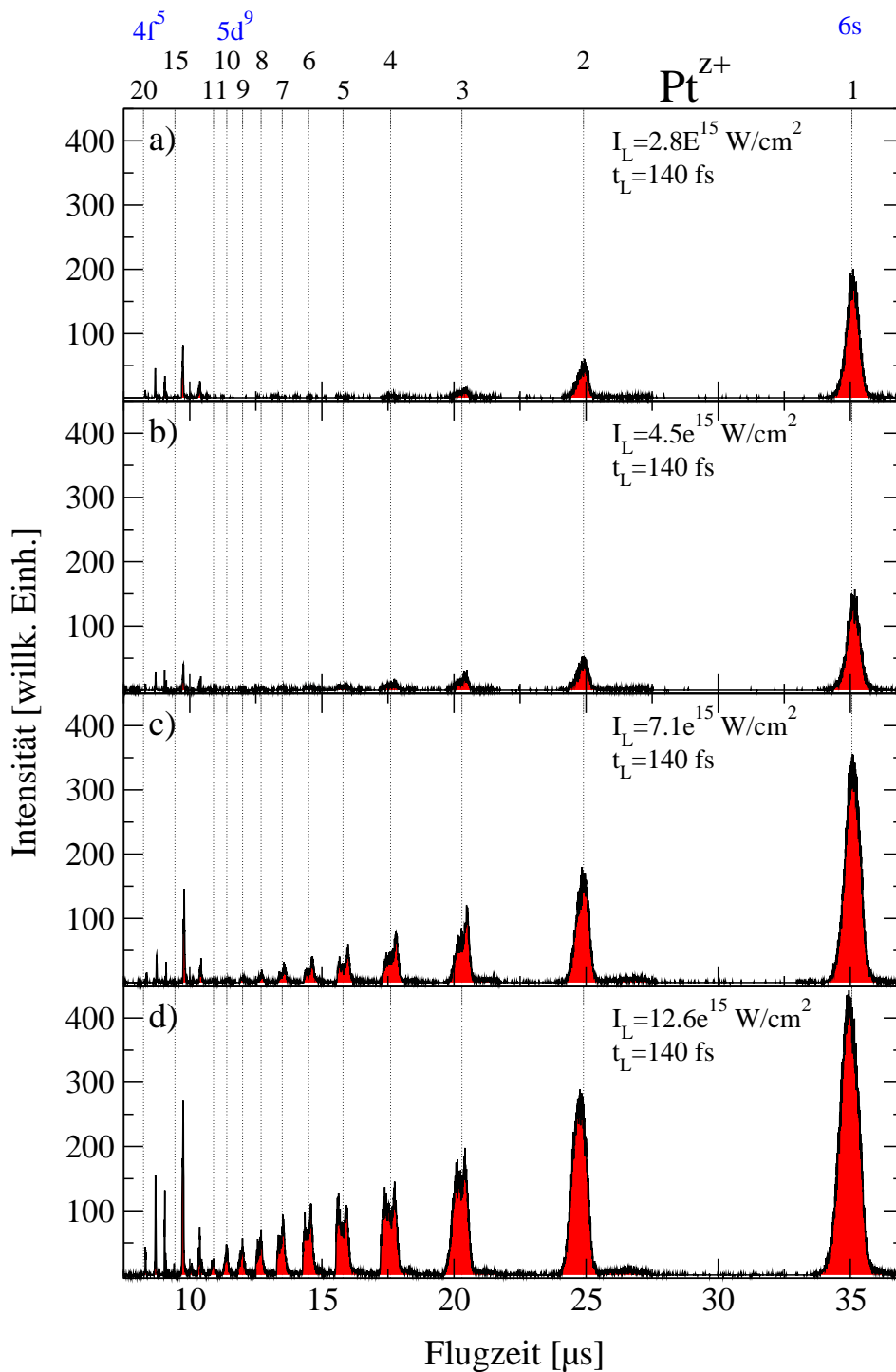


Abbildung 4.8: Massenspektrum von hochgeladenen Pt-Atomen (E_L variiert)

In der obersten Zeile über dem Ladungszustand Z ist das Elektronenniveau notiert, das bei Z -facher Aufladung des Atoms vollständig entvölkert ist (Pt: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s$). Die Pulsenergie beträgt 5,5 mJ, 9 mJ, 14 mJ und 25 mJ, a) bis d). Mit steigender Laserintensität nimmt auch die Intensität der hochgeladenen Atome zu. Diagramm d) ist zum besseren Vergleich identisch mit Abb. 4.9a).

diesem Verfahren ist jedoch zu bedenken, daß das Minimum in der Pulslänge einem flachen Scheitelpunkt besitzt und damit nicht exakt bestimmt werden kann.

Weiterhin besteht bei der experimentellen Bestimmung der Pulslänge aus der Autokorrelation immer eine gewisse Unsicherheit, da die Pulsform und Stabilität für die Genauigkeit der Messung entscheidend ist. Bis ca. 500 fs ist dieses Verfahren recht genau ($\pm 10\%$), bei sehr stabilen Laserparametern sogar bis zu 800 fs. Im allgemeinen besteht aber eine Ungenauigkeit von ± 100 –150 fs für größere t_L Werte.

Abb. 4.9 zeigt die hierdurch erreichte Steigerung in der Ionenausbeute für Platin bei verschiedenen Pulslängen. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte ebenso wie in Abb. 4.8 bei gestartetem TOF, also im elektrischen Feld. Die Aufspaltung der Peaks wurde durch geeignet gewählte Einstellungen des Kondensators hinter dem TOF weitgehend vermieden. Nach einem geringen Anstieg in der Intensität der hochgeladenen Atome wird das Maximum bei ca. 600 fs erreicht. Eine genauere Analyse des Spektrums zeigt den höchsten Ladungszustand mit $Z = 20$ (Pt^{20+}). Bei dieser Laserpulslänge zeigt sich auch eine Veränderung in der Form der Einhüllenden verglichen mit Abb. 4.8d); die lineare Zunahme in der Intensität verläuft ab dem Pt^{5+} mit deutlich verminderter Steigung. Dieser Verlauf könnte ein Hinweis auf Sättigungseffekte des Detektors sein, der die in sehr kurzen Zeitfenstern auftretenden „Bursts“ aufgrund der hohen Intensität nicht mehr verarbeiten kann (vgl. S. 53ff.).

4.2.3.2 Blei

Die analoge Messung für Blei zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu den Platinspektren. Die Variation der Ionenausbeute mit der Laserpulsdauer erstreckt sich über einen sehr viel größeren Zeitbereich. Eine repräsentative Messung, durchgeführt mit 19 mJ Pulsenergie (E_L), ist in Abb. 4.10 dargestellt. Auffällig ist die verminderte Pulsbreite der Massenlinien, die aus einer leicht geänderten Meßanordnung resultiert. Um zu überprüfen, ob die hochgeladenen Ionen direkt aus dem Fokusbereich stammen, wurde eine 1 mm Blende in dem TOF positioniert und die Driftstrecke im Gegenzug dazu verkürzt. Dies erklärt auch die geänderten Flugzeiten zu den vorhergehenden Spektren.

Nach sehr geringer Intensität für die höheren Ladungszustände $Z = 3, \dots, 20$ bei $t_L = 150$ fs ändert sich dieses Verhalten nur geringfügig bis zu einer Pulslänge von 600 fs. Danach ist ein Anwachsen der Intensitäten zu beobachten, bis ein erstes Maximum bei 900 fs erreicht wird. Hier dominieren die hochgeladenen Ionen mit $Z = 11, \dots, 28$ das Spektrum (Abb. 4.10c). Danach (1600 fs) scheint sich die Ausbeute zu den Ladungszuständen $Z = 1, \dots, 10$ zu verschieben. Leider verhindert der geometrische Aufbau des Lasers eine Messung mit noch längeren Pulsdauern. Sowohl in c) als auch in d) zeigt sich im mittleren Bereich des Spektrums eine fast konstante Peakhöhe mit einem nahezu linearen (c) und exponentiellen Abfall von Pb^{11+} bis Pb^{26+} (d), wenn man kleinere lokale Variationen interpoliert.

Zusammenfassend sind in Tab. 4.3 die Laserpulspulsparemeter im Fokus mit dem, bei diesen Parametern erreichten, maximalen Ladungszustand Z für C-, Pt- und Pb-Atome dargestellt.

4.2.3.3 Rückstoßenergie aus der Coulombexplosion

Wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt, kann aus der Aufspaltung der Massenlinien der hochgeladenen Ionen auf die Rückstoßenergie, resultierend aus der Coulombexplosion, geschlossen werden. Dazu wird zuerst die Beschleunigungsspannung am Massenspektrometer angelegt

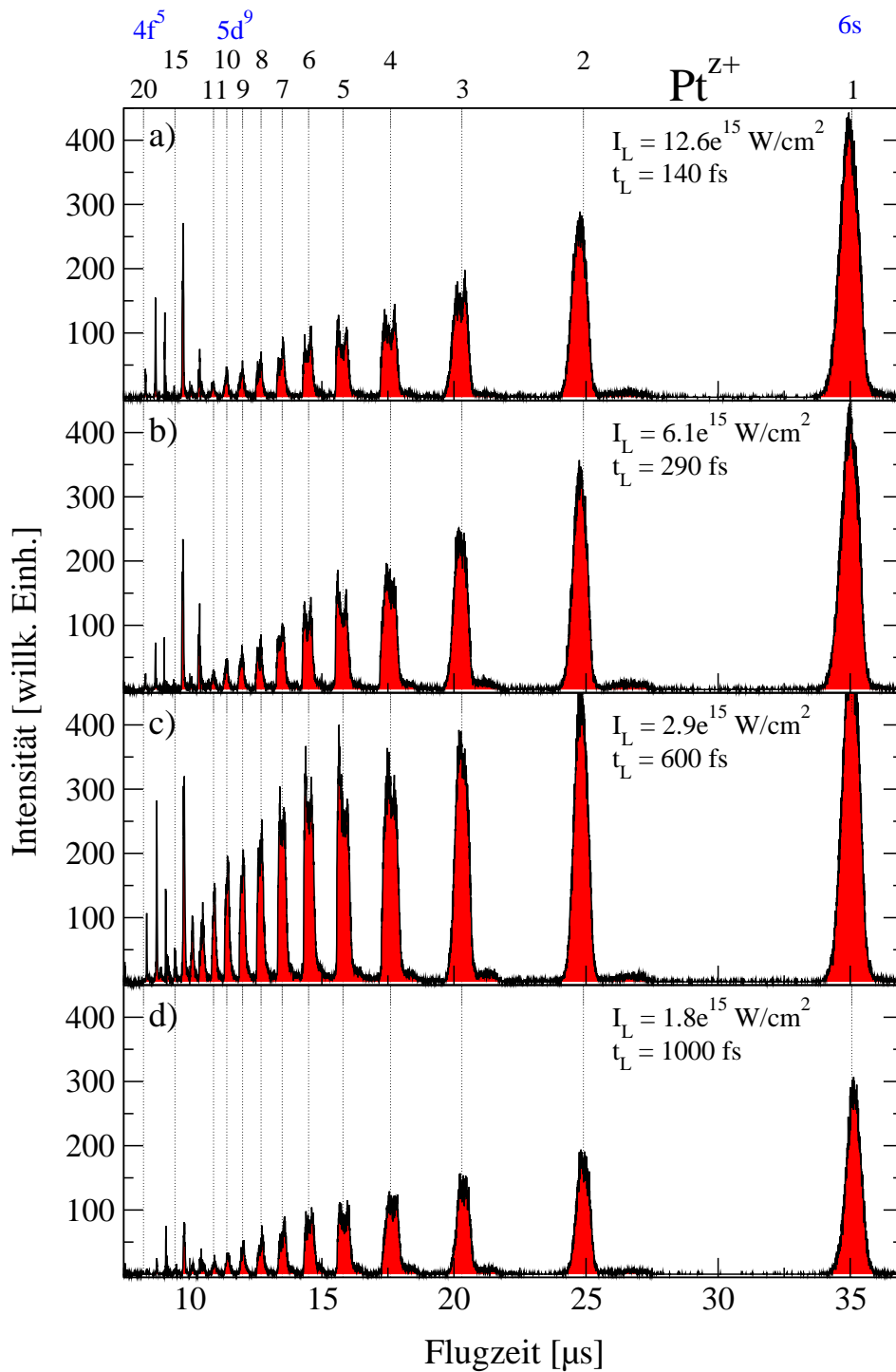


Abbildung 4.9: Massenspektrum von hochgeladenen Pt-Atomen (t_L variiert)
 Das Maximum in der Intensität der hochgeladenen Atome und des Ladungszustandes $Z = 20$ wird bei 600 fs erreicht. I_L wurde nach Gl. (3.24) berechnet für eine Pulsenergie von 25 mJ.

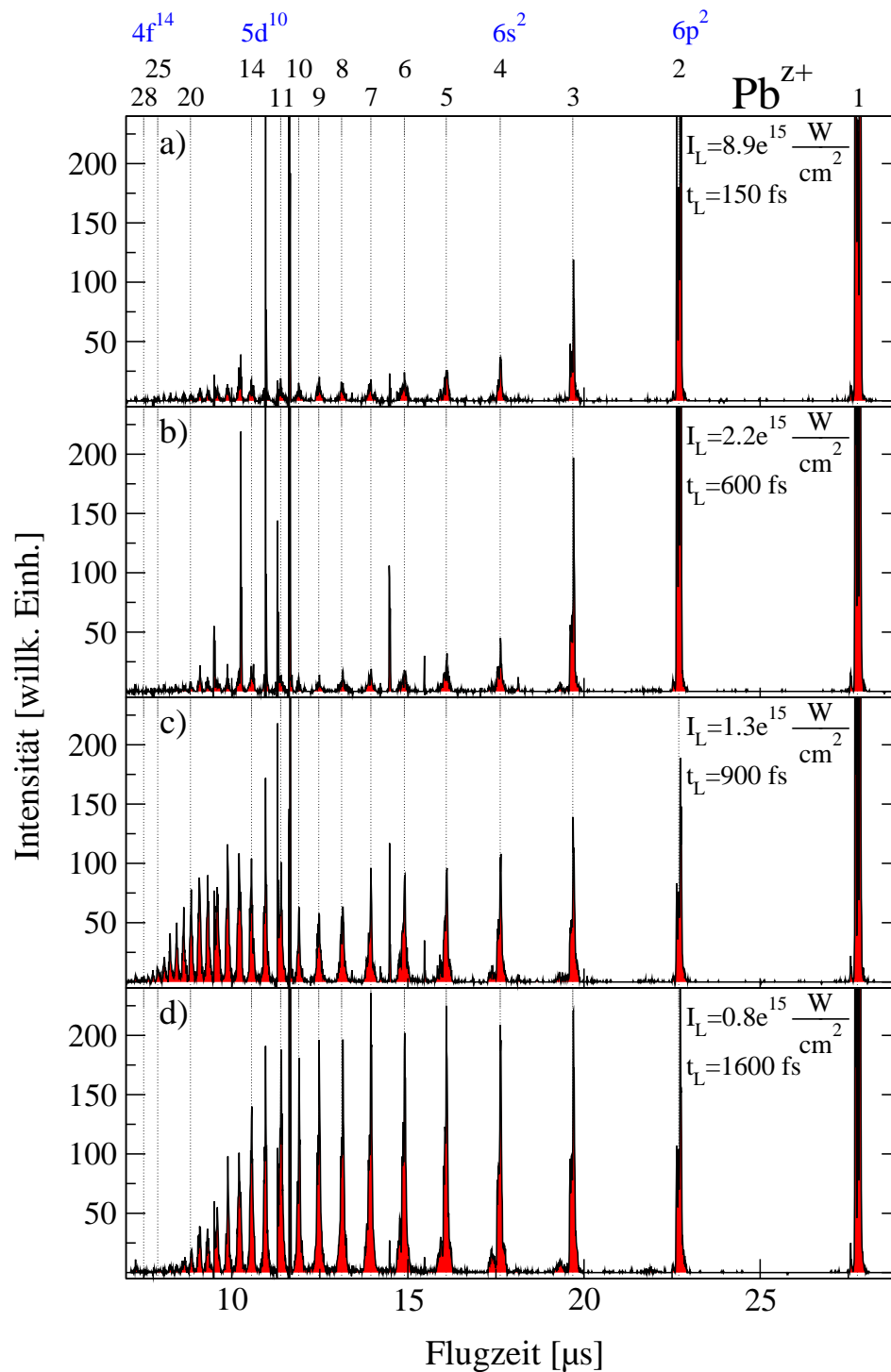


Abbildung 4.10: Massenspektrum von hochgeladenen Pb-Atomen (t_L variiert)

In der obersten Zeile über dem Ladungszustand Z ist das Elektronenniveau notiert, das bei Z -facher Aufladung des Atoms vollständig entvölkert ist (Pb: $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$). Die Pulsenergie beträgt konstant 19 mJ bei allen Messungen. Das Maximum in der Intensität der hochgeladenen Atome wird bei 900 fs mit einem Ladungszustand $Z = 28$ erreicht.

Element	Z	t_L [fs]	I_L [W/cm ²]
C	4	140	$1,6 \times 10^{15}$
Pt	20	600	$2,9 \times 10^{15}$
Pb	28	900	$1,3 \times 10^{15}$

Tabelle 4.3: Maximaler Ladungszustand von hochgeladenen Pt-, Pb- und C-Atomen

und anschließend der Laser eingestrahlt. Es können so auch die Ionen auf dem Detektor abgebildet werden, die eine Geschwindigkeitskomponente parallel bzw. antiparallel zur Beschleunigungsrichtung besitzen, falls sie nicht zuvor auf die Feldbegrenzungsringe stoßen oder den Bereich des TOF verlassen, der auf dem Detektor abgebildet werden kann (vgl. Kap. 3.4.1 S. 45ff., Abb. 3.7).

Die für Platin- und Bleiionen mit dem Ladungszustand $Z = 1, \dots, 5$ erhaltenen Rückstoßenergien E_R zeigt Abb. 4.11. Die Fehlerbalken ergeben sich aus einem angenommenen Fehler von 2–3% für das elektrische Feld E_a und der Unsicherheit beim Ausmessen der Peakaufspaltung nach folgender Gleichung:

$$\Delta E_R = \left(\frac{\partial E_R}{\partial E_a} \right) \Delta E_a + \left(\frac{\partial E_R}{\partial (\Delta t)} \right) \Delta (\Delta t) \quad (4.4)$$

mit E_R nach Gl. (3.9). Für beide Materialien zeigen sich nur geringe Unterschiede in den gemessenen Energien bei einer guten Übereinstimmung mit dem Z^2 -abhängigem

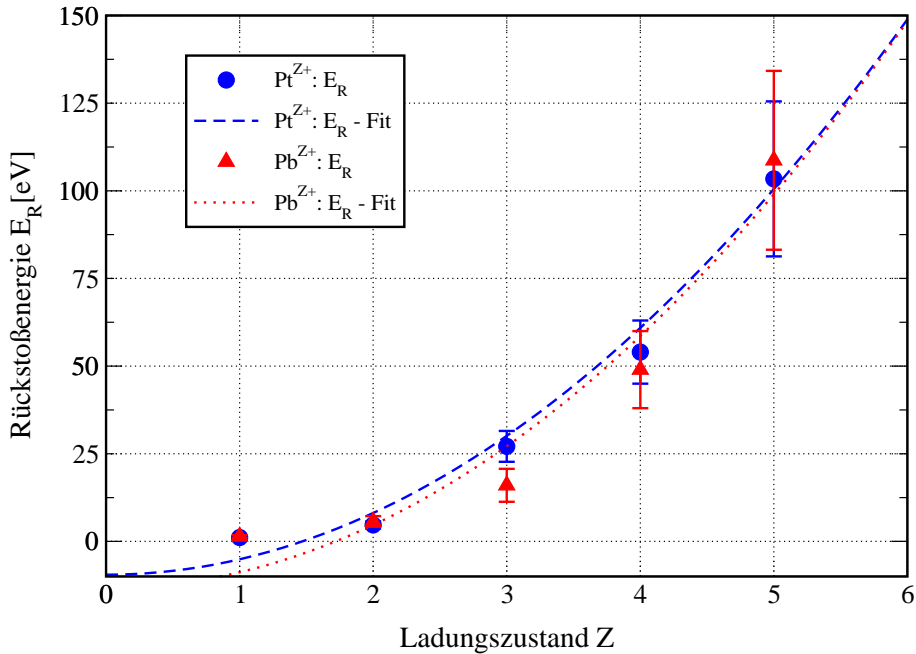


Abbildung 4.11: Rückstoßenergie von hochgeladenen Pt- und Pb-Atomen

Die gestrichelte und gepunktete Linie sind die Anpassungen einer quadratischen Funktion an die Meßdaten (Fehlerbalken siehe Text). Extrapoliert man die Werte auf z. B. $Z = 20$ erhält man eine Rückstoßenergie von ca. 1,7keV. Für die angepaßten Funktionen erhält man: Pb: $E_R(Z) = 4,49 \times Z^2 - 13,28$ [eV], Pt: $E_R(Z) = 4,33 \times Z^2 - 9,57$ [eV]

Funktions-Fit. Da das TOF eine Bauart bedingte Vorzugsrichtung besitzt und aufgrund der Transmission immer nur ein Teil des Startvolumens abgebildet wird, kann es sich bei diesen Werten nur um eine grobe untere Schranke handeln. Die Abnahme der Intensität gekoppelt mit der wachsenden Aufspaltung der Massenslinien verhindert eine Auswertung für größere Z , da keine klare Trennung der Linienschwerpunkte mehr möglich ist.

4.2.3.4 Rechnungen zur Expansion des Jellium-Clusters

Es folgen einige Ergebnisse der Rechnungen basierend auf unserem Modell aus Kapitel 2.3.4. Wie nicht dargestellte Messungen für Platin mit $E_L = 5 \text{ mJ}@600 \text{ fs}$ zeigen, kann schon für diese geringe Intensität eine Überhöhung des Ionisationszustandes beobachtet werden. Es wurden bei diesen Laserparametern und der daraus resultierenden Intensität $I_L = 5,9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 10-fach positiv geladene Platinatome eindeutig im Massenspektrum identifiziert. Nach dem Modell der Feldionisation (s. Kap. 2.2.3, S. 15 und Abb. 5.4 auf S. 96) kann man nur die 4-fache positive Aufladung erwarten. Die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse setzen demnach schon bei geringen Laserintensitäten ein. Um das Prinzip dieser Anregung zu überprüfen, wird angenommen, daß der Jellium-Cluster zu einem frühen Zeitpunkt im Laserpuls einen Teil (hier 50 %) seiner Valenzelektronen verliert. Die hierzu notwendige Intensität von $2.9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ wird schon nach wenigen Femtosekunden bei einem zeitlich gaußförmigen Laserpuls erreicht, wenn wir die obigen Laserparameter voraussetzen. Die auftretenden Coulombkräfte führen zu einer Expansion des Ensembles. Abb. 4.12 zeigt die zeitliche Entwicklung der Ladungsdichte am Beispiel von Pt_{30}^{15+} . Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ fs}$ ist ρ bestimmt durch:

$$\rho(0) = 3/(4\pi) \times r_s^{-3} \quad (4.5)$$

mit dem Wigner-Seitz-Radius r_s . Die Dichte zeigt einen nahezu senkrechten Abfall bei $R = 4.7 \text{ \AA}$, dem Rand des Jelliums, bestehend aus den positiven Ionenrümpfen. Die Expansion

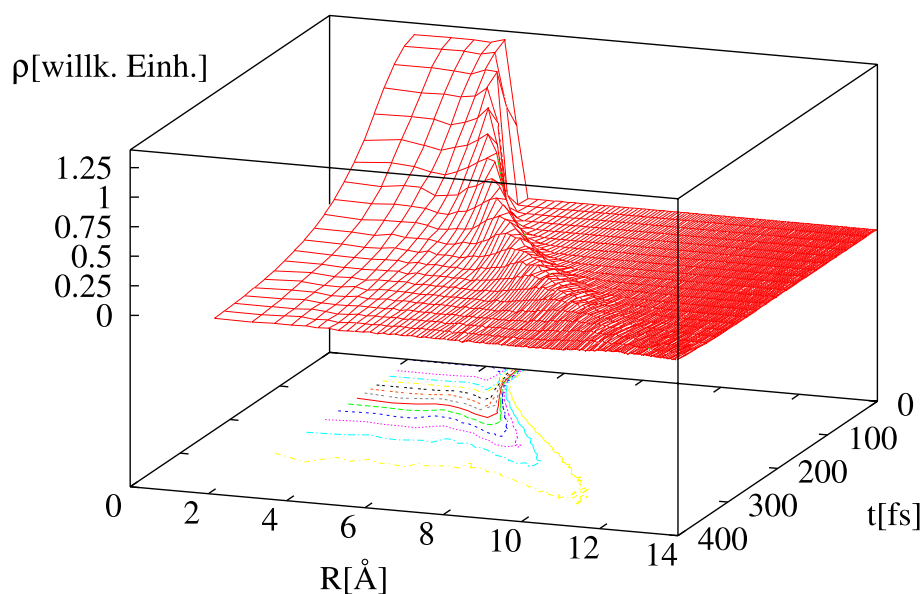


Abbildung 4.12: Entwicklung der Ladungsdichte des Clusters während der Expansion. Ladungsdichte ρ von Pt_{30}^{15+} in Abhängigkeit von dem Clusterradius R während der Expansion über einen Zeitraum von 400 fs.

vergrößert den Cluster und „schmiert“ die zu Beginn scharfe Verteilung aus, ähnlich einer auslaufenden Wasserwelle, wobei die Ladungsdichte über den Clusterradius zu jeder Zeit einen nahezu konstanten Wert besitzt. Nach 400 fs ist nur noch ein schwaches Maximum bei etwa 12 Å zu erkennen. Die r_s^{-3} -Abhängigkeit ist für die starke Abnahme der Dichte bei der Expansion des Clusters verantwortlich.

Nachdem die Expansion des Clusters berechnet wurde, dient die Größe der Einheitszelle, respektive r_s , mit der jeweiligen Elektronenkonfiguration als Parameter für das RPA-Programm von Bertsch, um die energetische Position des Plasmons zu bestimmen. Dabei wird angenommen, daß pro Atom je ein s -Valenzelektron dem Jellium zur Verfügung gestellt wird³. Ein Problem soll hierbei nicht verschwiegen werden: Das RPA-Programm kann bei zu hoch ionisierten Clustern die selbstkonsistenten Wellenfunktionen und Energien der Elektronen nicht korrekt berechnen, wobei der Grund für das Abbrechen der Rechnung nicht geklärt werden konnte. Für die Überprüfung des Prinzips der Wechselwirkung, bei niedrigen Intensitäten (s. o.) mit 30–50 % Aufladung, konnten jedoch Ergebnisse direkt berechnet werden.

Abb. 4.13 zeigt die zeitliche Entwicklung des Radius von zwei unterschiedlich großen Platinclustern mit je 30 % Elektronenverlust. Die Ergebnisse der Molekular-Dynamik-Rechnung zeigen bis ca. 250 fs eine zunehmende Expansion, verursacht durch die initiale Aufladung des Clusters. Anschließend expandiert das Ensemble gleichförmig. Zu diesem Zeitpunkt hätte eine zunehmende Aufladung nur noch wenig Einfluß auf die Ionendynamik. Die stärkere Steigung der Geraden ab $t > 300$ fs für Pt_{60}^{20+} zeigt eine höhere Expansionsgeschwindigkeit an. Bei gleichem M/Z -Wert expandieren große Cluster schneller als kleine.

³Genau genommen ist diese Annahme nur für Alkalimetalle korrekt, da ihre Elektronenkonfiguration der der Edelgase mit mit einem zusätzlichen s -Elektron entspricht (vgl. auch Diskussion in Kap. 5.2.3, S. 95ff.).

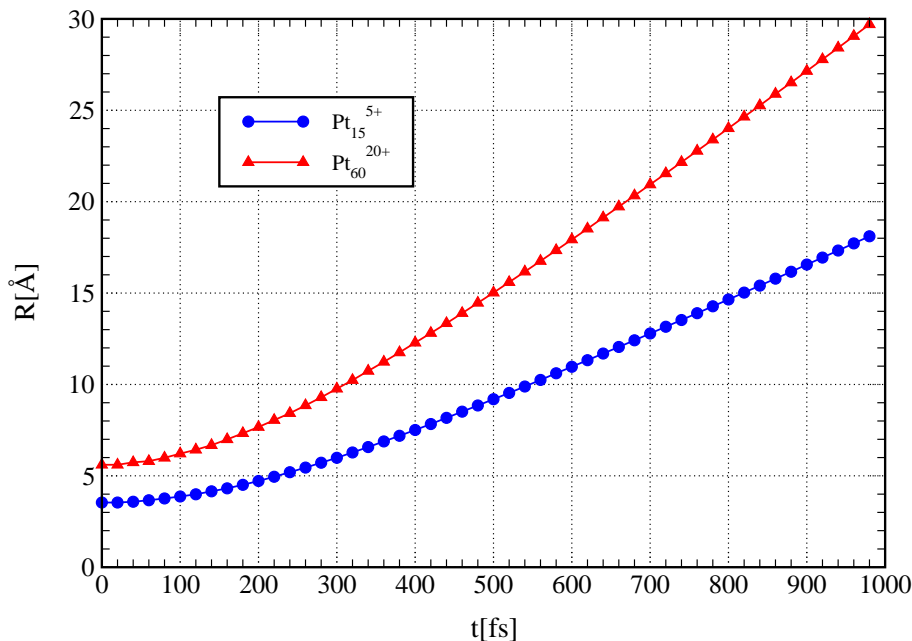


Abbildung 4.13: Zeitliche Entwicklung der Clusterradien von Pt_{15}^{5+} und Pt_{60}^{20+} . Bei einem identischen M/Z -Verhältnis expandiert der größere Cluster schneller als der kleinere.

Die vier $6s^26p^2$ Valenzelektronen des Bleis verhindern eine Bestimmung der Plasmonenergie mittels des RPA-Programms (Details siehe Diskussion auf S. 95ff.). Aus diesem Grunde beschränken wir uns auf Platin als Modellsystem. Das Diagramm 4.14 stellt den Verlauf von E_P für Pt_{30}^{10+} und Pt_{30}^{15+} dar. Die initiale Aufladung beträgt damit 33 % bzw. 50 %. Zu Beginn der Rechnung bei $t = 0$ ergibt sich für die Cluster eine nahezu identische Plasmonfrequenz $\hbar\omega_P \approx 6 \text{ eV}$, die für das System mit dem höheren Ladungszustand geringfügig größer ist. Die Position des Plasmons verschiebt sich dann aufgrund der Expansion und der damit verbundenen Abnahme der Ladungsdichte zu kleineren Energien. Für einen Verlust von 1/3 der Valenzelektronen des Clusters wird die Photonenenergie $E_{L,Photon}$ des Lasers bei ca. 480 fs und für 50 % Aufladung bei ca. 320 fs erreicht. Die senkrechten gestrichelten Linien markieren die Laserintensität für einen 600 fs langen Puls, bei dem die Plasmonenergie der Cluster die Photonenenergie des Lasers erreicht. Eine Pulslänge von 150 fs ist nicht geeignet, den Cluster effektiv anzuregen, da die Intensität bereits auf Null abgeklungen ist, bevor die Resonanzfall mit $E_P = E_{L,Photon}$ eintritt.

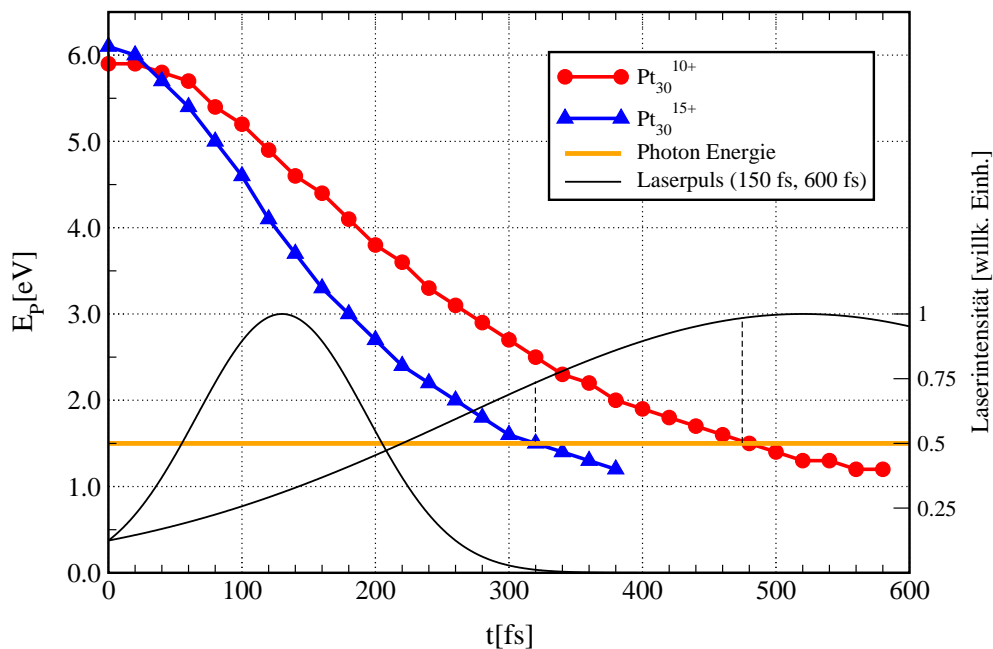


Abbildung 4.14: Zeitliche Entwicklung der Plasmonenergie für Pt- und Pb-Cluster
 Die Abbildung zeigt die durch Expansion des Clusters (vgl. Abb. 4.13) hervorgerufene Änderung der Plasmonenergie. Die horizontale Linie kennzeichnet die Photonenenergie des Lasers von 1.5 eV bei 800 nm Wellenlänge. Die dünnen Linien stellen den Verlauf der Laserintensität für einen gaußförmigen Puls von 150 fs und 600 fs dar (jeweils FWHM).

Kapitel 5

Diskussion

Im ersten Abschnitt (Kap. 5.1) erfolgt eine Betrachtung der Massenspektren der direkt aus der PACIS-Quelle emittierten geladenen Teilchen. Im Anschluß daran werden die aus der Wechselwirkung von neutralen Clustern mit intensiver Laserstrahlung resultierenden Spektren diskutiert. Die Ergebnisse für Kohlenstoff lassen sich mit ns-Laserpuls-Coulombexplosionen vergleichen (Kap. 5.2.1).

Bei Laserintensitäten im Bereich von 10^{12} W/cm² bis 10^{14} W/cm² bleiben die Cluster weitgehend stabil, und es können zwei- und dreifach geladene Blei- und Platincluster beobachtet werden. Der Vergleich mit einem Modell, bei dem der Cluster als Flüssigkeitstropfen betrachtet wird, zeigt, daß die Bindungsverhältnisse in diesen Metallclustern nur näherungsweise durch die makroskopischen Festkörpereigenschaften beschrieben werden können. Die Verweildauer der Metallcluster im TOF dient zum Abschätzen einer unteren Schranke für die Lebensdauer.

Eine weitere Steigerung der Laserintensität bewirkt die vollständige Auflösung des Clusters im Fokus des Laserstrahls in hochgeladene atomare Bestandteile. Die Rolle der kollektiven Anregung im Rahmen unseres Modells aus Kap. 2.3.4 wird diskutiert.

5.1 PACIS-Massenspektren

Bei Bleiclustern ist die Intensität im allgemeinen höher als bei Platin, ebenso die maximal detektierte Clustergröße, da der niedrige Schmelzpunkt dieses Materials die Clusterbildung begünstigt. Diese liegt deutlich über der hier in den Spektren gezeigten von $N = 100$. In Experimenten, bei denen ein Wienfilter zur Massentrennung eingesetzt wurde, sind Cluster mit mehreren tausend Atomen nachgewiesen worden [192]. Der orthogonale Abzug der Ionen aus der PACIS bezüglich ihrer Emissionsrichtung limitiert jedoch die Transmission des TOF, da die Ionen während der Beschleunigungszeit im TOF auf Feldstabilisierungsringe treffen und dadurch verloren gehen (vgl. Kap. 3.4). Generell kann bei vielen Materialien festgestellt werden, daß sich mit sehr viel geringerem Aufwand „saubere“ Massenspektren positiv geladener Cluster erzeugen lassen, als entsprechende der Anionen. Auch die Variation der Quellenparameter hat einen großen Einfluß. Sie bestimmen die Details der Plasmabildung maßgeblich. Eine systematische Untersuchung dieser Phänomene steht wegen des hohen experimentellen Aufwands und der komplexen Prozesse im Entladungsvolumen der PACIS noch aus. Erste Messungen, die den Zusammenhang zwischen VUV-Emission und Clusterbildung untersucht haben, wurden an dieser Apparatur im Rahmen einer Diplomarbeit von K. Seeger durchgeführt [157]. Weiterhin ist der Nachweis von Anionen generell schwieriger, da die beispielsweise durch Stöße der Ionen an

den Oberflächen freigesetzten Elektronen ebenfalls in Richtung des Detektors beschleunigt werden. Der bei den negativ geladenen Clustern mögliche Detachment-Kanal (die Emission des Elektrons aus dem am schwächsten gebundenen Zustand) kann – wenn dieser Prozeß während der Beschleunigung stattfindet – ebenfalls zu einer „Verunreinigung“ des Spektrums führen. Die Linienverbreiterung kann durch die Fragmentation des Clusters im TOF hervorgerufen werden. Abb. 4.1 ist ein Beispiel für das Auftreten dieser Prozesse bei bestimmten Materialien (hier Platin).

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Materialeigenschaften von Pt und Pb ist die Standzeit der Quelle bei Platin sehr viel höher: Blei ca. 2-3 Stunden bei einer Entladungsspannung von 50–100 V, Platin bis zu 10 Stunden bei 800–1200 V. Dies ist eine Folge des niedrigen Schmelzpunktes von Blei. Die dünnen Düsenkanäle (ca. 1 mm Durchmesser) setzen sich bei Blei schneller als bei Platin mit kondensiertem Material zu. Kohlenstoff zeigt ein anderes Verhalten. Hier ist nicht der Verschluß der Quellenkanäle der begrenzende Faktor, sondern die Struktur der Staboberfläche, die sich ausbildet. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes findet nur eine unzureichende „Glättung“ der durch den Entladungsbogen geformten Krater und Spitzen statt. Die zerklüftete Oberfläche scheint dann entweder das Plasma effizient zu absorbieren, oder die Plasmabildung vollzieht sich zum Teil in den entstandenen Vertiefungen, so daß es nicht effizient von dem Trägergas erfaßt wird. Hierdurch ist die Laufzeit der Quelle auf ca. 3-5 Stunden bei mittleren Spannungen (um 500 V) begrenzt.

Im Gegensatz zu den Quellen, die „heiße“ Cluster erzeugen (Sputterquelle, LIMS¹), lassen sich in den Massenspektren der Metallcluster keine der sonst typischen „magischen“ Zahlen beobachten. Die PACIS kühlt die Cluster jedoch effektiv durch die Stöße mit dem Trägergas im Extender, so daß die Wahrscheinlichkeit für Fragmentation und das Abdampfen von Atomen stark reduziert wird. Die Folge ist ein „glattes“ Massenspektrum ohne markant überhöhte Intensitäten für einzelne Clustergrößen.

Betrachtet man Abb. 4.5 und den Einbruch der Intensität für Pb_{14}^+ , die bei den angeregten Clustern beobachtet wird, stellt sich die Frage, warum die starke Änderung der Bindungsenergie in diesem Bereich den Wachstumsprozeß nicht nachhaltig behindert und sich in den PACIS-Massenspektren ein Einbruch oder eine Stufe ausbildet. Möglicherweise erfolgt die Anlagerung von Atomen beim Kondensieren der Cluster mit einer viel größeren Rate als der Zerfall. Die Folge wäre die Unterdrückung dieses Effekts und ein „glatter“ Verlauf des Massenspektrums, wie er beobachtet wird.

Bei Kohlenstoffclustern zeigt sich ein leicht differenziertes Verhalten: Das Spektrum ist, abgesehen von den zwei Maxima durch das Nachjustieren der Ionenoptik hinter dem TOF, stärker strukturiert. Dies wird durch die Geometrie der Cluster verursacht, die durch den starken gerichteten Charakter der Bindung von Kohlenstoff mit der Anzahl N von Atomen im Cluster variieren kann. Für den Bereich bis ca. 10 Atome pro Cluster sind lineare Ketten die präferierte Geometrie. Der Übergang zu mono- und bityklischen Ringen vollzieht sich in dem Bereich von $N = 10$ bis 40 [184]. Die Ladung des Clusters stellt dabei eine untergeordnete Rolle dar. Ab $N = 54$ bzw. einer Flugzeit von $50 \mu\text{s}$, kann man ein für größere Kohlenstoffcluster typisches Merkmal, die gerade-ungerade Alternierung, erkennen. Sie ist Ursache der bevorzugten Bindung zwischen den Atomen. Bei einer geraden Anzahl (C_{2N} , $N \geq 15$) kann sich eine „fullerenartige“ Struktur etablieren, wogegen die Cluster mit ungerader Anzahl von Atomen eine oder mehrere geschwächte nicht voll abgesättigte Bindungen besitzen [82]. Markant treten die drei Buckminster Fullerene C_{60}^+ ,

¹ *Liquid-Ion-Metal-Source*

C_{70}^+ , C_{84}^+ mit erhöhten Intensitäten hervor. Diese Cluster bilden äußerst stabile Strukturen, bei der jedes Atom eine Doppel- und zwei Einfachbindungen mit seinen Nachbarn eingeht [100, 98, 99].

Abschließend kann man feststellen, daß die Elemente Pt, Pb und C sehr gut zur Erzeugung von Clustern mit der PACIS-Quelle geeignet sind. Massenspektren können in einer Zeit von 30–120 s mit ausreichender Statistik reproduzierbar aufgenommen werden. Die Intensität ist zudem auch für die geplanten Experimente an einzelnen separierten Clustermassen ausreichend, wie hier nicht präsentierte Messungen gezeigt haben. Der neue verbesserte elektronische Aufbau des Leistungspulsers zeigt ein stabiles Pulsverhalten mit verlängerten Laufzeiten, bevor eine Reinigung des Quellskörpers erforderlich wird. Die Justagemöglichkeit der Quelle vor dem Skimmer unter Vakuum und die Vorgabe der Brenndauer ermöglichen eine schnelle und einfache Einstellung der optimalen Betriebsparameter.

5.2 Cluster im intensiven Laserfeld

5.2.1 Kohlenstoffcluster

Die $[He]2s^22p^2$ Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff mit vier Valenzelektronen und der daraus resultierenden Wertigkeit sind der Grund für die exponierte Rolle des Materials in zahlreichen chemischen Verbindungen. Es besitzt die Möglichkeit, sowohl Einfach-, Doppelt- und Dreifach-Bindungen auszubilden. Im Vergleich zu den Metallclustern zeigt Kohlenstoff bei der Wechselwirkung mit intensiver Laserstrahlung ein gänzlich unterschiedliches Verhalten (vgl. Abb. 4.7 mit 4.5 und 4.4). Es fehlen mehrfach geladene Cluster, jedoch beobachtet man eine deutliche Strukturierung mit alternierenden Intensitäten und Stufen, die auf geometrisch besonders stabile Cluster zurückgeführt werden können.

In keinem der zahlreichen Experimente, in denen Kohlenstoffcluster mittels Laserstrahlung untersucht wurden, zeigten sich mehrfach geladene Cluster. Dies läßt darauf schließen, daß die planare Struktur der Cluster mit den kovalenten Bindungen keine höhere als die einfache Aufladung zuläßt. Die Strukturen zerfallen oder ordnen sich um, da die an einem Atom lokalisierte Ladung einen stärkeren Einfluß auf die Bindung besitzt, als es den delokalisierten Elektronen im Metallcluster möglich ist. Erst für die sehr stabilen Fullerene $C_{60,70,84,\dots}$, kann eine Mehrfachaufladung in Photoemissions-Experimenten beobachtet werden. Hochgeladene Cluster wurden bisher nur von Ramamurthy *et al.* [140] beobachtet, der für C_6^{13+} eine minimale Lebensdauer von über einer μs ermittelt hat. Diese Zeit liegt jedoch über der Verweildauer der Ionen in typischen TOF-Konfigurationen. Der Zerfall des Clusters ist deshalb nur schwer zu beobachten. Die Wechselwirkung mit intensiver Laserstrahlung erzeugt bis zu vierfach geladene C-Atome bei Laserintensitäten von bis zu 10^{15} W/cm^2 , was deutlich über den Vorhersagen des BSI Modells für diese Intensität liegt (vgl. Abb. 5.4, S. 96) und auf Stoßionisation der freigesetzten Elektronen im Cluster zurückgeführt wird [40].

Partielle Übereinstimmung mit Abb. 4.7 zeigen die Massenspektren von Rohlfing *et al.* [146], die per Laserverdampfungsquelle und anschließender Ionisation der neutralen Cluster mit unfokussierten Licht aus einem ArF-Laser (193 nm, 6,42 eV, ≈ 10 ns, 1,6 mJ) erzeugt wurden. Trotz dieser geringen Laserintensität sind die „magischen“-Zahlen bei $N = 3, 11, 15, 19, 23, 27$ zu erkennen. Bisher konnte keine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden. Ein unstrukturierter Bereich mit verschwindender Intensität bis $N \approx 37$ schließt sich an. Ab $N = 38, \dots, 150$ sind nur noch die Cluster

mit gerader Anzahl von Atomen zu beobachten, die durch eine fullerenartige Struktur ab C_{2N}^+ $N \geq 15$ (s. o.) erklärt werden. Verglichen mit unserem PACIS-Massenspektrum aus Abb. 4.3 läßt dies nur den Schluß zu, daß schon eine geringe Anregung der Cluster ein Massenspektrum mit vergleichbarer Struktur liefert, wie es bei der Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen (s. Abb. 4.7) erreicht wird. Es kann vermutet werden, daß die Überschall-expansion bei Rohlfing für die effektive Abkühlung der Cluster nicht ausreichend war. Die innere Energie führt bei zusätzlicher Absorption eines Photons zu starker Fragmentation des Clusters unter Ausbildung vergleichbarer Strukturen, wie sie in dieser Arbeit durch die Wechselwirkung mit intensiver Laserstrahlung erreicht werden. Unterstützung findet diese Vermutung in der Tatsache, daß Rohlfing *et al.* keine Cluster mit ungeraden N für $N \geq 40$ im Spektrum beobachtet hat. Nur die fullerenartigen Strukturen mit ihren gesättigten Bindungen und der daraus resultierenden größeren Stabilität können ein Photon absorbieren, ohne zu fragmentieren.

Weiterreichende Parallelen zu den hier gezeigten Messungen der Cluster-Laser Wechselwirkung zeigt das Experiment von Geusic *et al.* [78, 77], der die Photodissoziation der Cluster an massenseparierten kleinen ($N = 4-20$) Kohlenstoffclustern aus einer Laserverdampfungsquelle untersucht hat. Der Dissoziationslaser hatte ein Pulslänge von ca. 10 ns und eine Intensität von $\approx 1,2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ bei 248 nm und 351 nm. Die Experimentatoren achteten bewußt auf die Begrenzung des Photonenflusses, um nur Einphotonenprozesse zu ermöglichen. Jede Clustergröße wurde einzeln vermessen und die Zerfallskanäle aufgezeichnet. Auffälligstes Ergebnis ist die Beobachtung von neutralem C_3 als häufigstes Fragment. Lediglich C_5^+ spaltet sich in C_3^+ und C_2 auf. Dies deutet auf eine höhere Photoionisationsenergie für das Dimer im Vergleich zum Trimer hin. Gleichzeitig kann man daraus schließen, daß für alle Cluster mit $N \geq 4$ die Ionisationsenergie kleiner sein muß als für C_3 , da der Kanal für die Abspaltung von neutralem C_3 so dominant hervortritt. Für die größeren Cluster ($N = 16, 19, 20$) ist neben der Emission des Trimer auch die Abspaltung von C_5 ein Hauptzerfallskanal. C_3^+ als Mutterion konnte nicht fragmentiert werden, da die Dissoziationsenergie bei über 5 eV liegt und mit dem verwendeten Laser nicht erreichbar war. Summiert man nun die Intensitäten der Tochterionen einer speziellen Größe aus allen Zerfällen größerer Cluster, erhält man das Massenspektrum, das sich bei fehlender Massenseparation der Muttercluster ergeben würde, wie es in dieser Arbeit der Fall ist. Der Vergleich von Abb. 4.7 mit den so berechneten Intensitäten zeigt das Diagramm 5.1, wobei die Intensität des C_{11}^+ bei 248 nm zur Normierung verwendet worden ist. Sehr gut ist die Übereinstimmung im Bereich von 10 bis 17 Atomen pro Cluster. Für die kleineren Fragmente ($N = 1, 3, \dots, 9$) sind jedoch deutliche Abweichungen (Faktor 2-5) zu beobachten, C_2^+ fehlt in dem Spektrum von Geusic *et al.* vollständig. Dies läßt nur den Schluß zu, daß die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen eine Superposition von Fragmentationskanälen über einen großen Intensitätsbereich darstellen. Die hohen Intensitäten erlauben die Bildung von C_2^+ durch Multiphotonabsorption und Dissoziation von C_3^+ ($6 \text{ eV} = 4 \times \hbar\omega_L > E_{Diss, C_3^+}$). Die hochgeladenen Atome C^{2+} , C^{3+} und C^{4+} werden bei der größten Intensität in der Strahltille des Fokus erzeugt. Cluster aus diesem Bereich fragmentieren vollständig durch Coulombexplosion in hochgeladene Atome. Dieses Ergebnis wird durch die schon oben erwähnten Experimente von Constantinescu *et al.* an C_{60} [40] unterstützt. Bei diesem Prozeß sind bereits geringere Intensitäten als die vom BSI Modell an Atomen vorhergesagten (vgl. Gl. (2.33), S. 16 und Abb. 5.4) für die mehrfache Ionisation ausreichend (vgl. Kap. 2.3.1, S. 20ff.). Auch wenn es sich nicht um kollektive Effekte wie z. B. den Plasmonen bei Metallclustern handelt, scheint die hohe

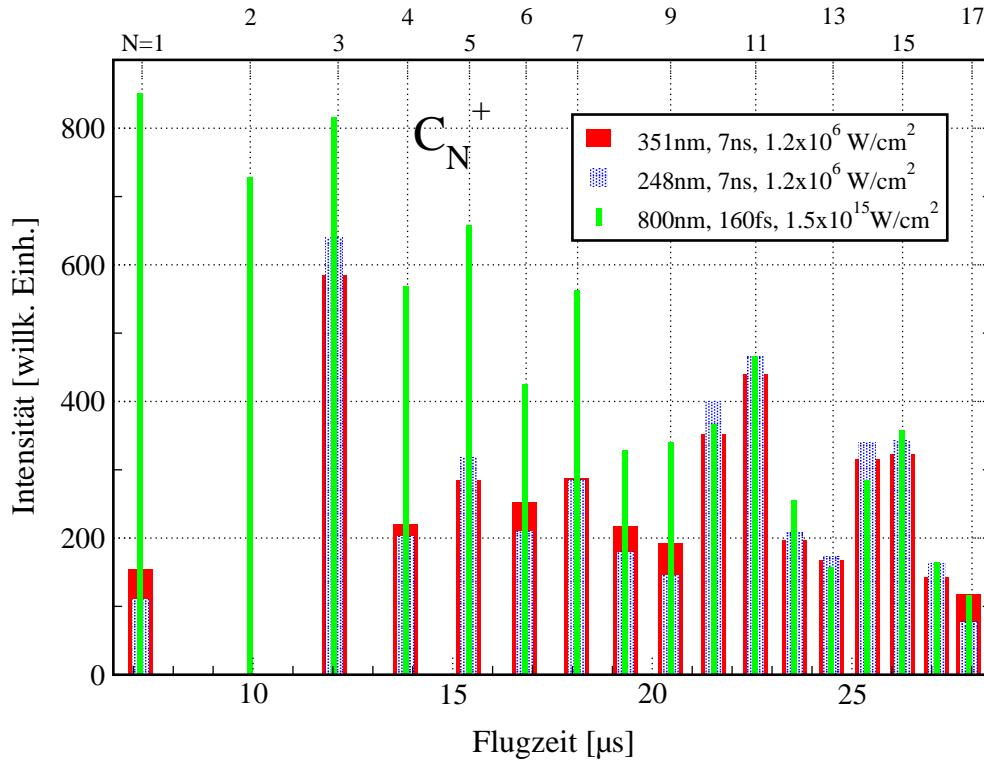


Abbildung 5.1: Coulombexplosion und Dissoziation von C-Clustern

Die Darstellung zeigt ein Massenspektrum, erzeugt durch Wechselwirkung von C_N mit fokussierten fs-Laserpulsen ($I_{\text{Laser}} \approx 1,6 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $t_L = 160 \text{ fs}$) als schmale Säulen (grün/hellgrau). Die breiteren, (blau-) schraffierten Impulse sind die aufsummierten Intensitäten für alle Fragmentationskanäle bei 248 nm bzw. 358 nm (breiteste Säulen, rot/schwarz), 7 ns Pulslänge und einer Laserintensität von $1,2 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ [78, 77]. Die Normierung der Intensitäten wurde für $N = 11$ und 248 nm durchgeführt.

lokale Atomdichte im Cluster die Erzeugung von hochgeladenen Atomen zu begünstigen. Auch die schnelle Abnahme der Intensität von C^+ zu C^{4+} deutet auf einen grundlegend anderen Prozeß, verglichen mit den Metallclustern (s. Kap. 5.2.3), hin. Die Vermutung, es handle sich um eine Coulombexplosion, unterstützt auch das schnelle Verschwinden der C^{2+} bis C^{4+} Massenlinien im Spektrum bei einer Vergrößerung des Delays zwischen Laserpuls und Start des TOF. Als Ursache kommt die hohe kinetische Energie der Ionen in Betracht, wie sie in anderen Coulombexplosions-Experimenten bis in den keV-Bereich beobachtet wurde (s. Kap. 2.3.1, [83]). Durch die hohe Laserintensität im gesamten Wechselwirkungsvolumen wird soviel Energie in den Clustern deponiert, daß durch die starke Fragmentation und Dissoziation nur Reaktionsprodukte mit $N \leq 28$ auftreten. Dies erklärt auch die höhere Intensität der Cluster im Bereich $1 \leq N \leq 9$ im Vergleich zu den ns-Spektren von Geusic *et al.* in Abb. 5.1 durch starke Fragmentation nach Multiphotonabsorption.

Ebenso wurde ein nahezu identisches Spektrum zu Abb. 4.7 von Hunsche *et al.* [88] bei der Wechselwirkung von C_{60} mit intensiven Laserpulsen ($I_L \leq 10^{14} \text{ W/cm}^2$, 100 fs, 790 nm) bis $N \approx 25$ beobachtet. Für größere N erscheinen jedoch C_{60-2n}^{Z+} Gruppen im Massenspektrum. Auch das Verdampfen von dünnen (500 Å) Kohlenstoff-Folien bei einer

Laserintensität von $3,8 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ (30 ns@347 nm) und dem Nachweis per TOF liefert vergleichbare Spektren [72] mit verschwindender Intensität ab $N \approx 28$ ebenso wie Stoßexperimente mit schweren Ionen. Die Struktur des Massenspektrums bis $N \approx 25$ scheint damit weitgehend unabhängig von der Struktur des Ausgangsmaterials (C-Cluster, Fullerene, Festkörper), der Art (Laser-Wechselwirkung, Ionenstoß) und Intensität (ns-, fs-Laserpulse) der Anregung zu sein. Mögliche Erklärungsansätze beruhen auf individuellen Wahrscheinlichkeiten für das Brechen einer Bindung in den Kohlenstoffclustern oder auf der totalen Fragmentation mit anschließender partieller Neuformation von größeren Clustern [88], was jedoch in unserem Experiment wegen der geringen Dichten im Molekularstrahl auszuschließen ist.

Die obigen Betrachtungen, Ionisationsmodelle und experimentellen Beobachtungen lassen für Kohlenstoffcluster folgende Schlußfolgerungen zu:

- Die hochgeladenen Atome stammen aus der Coulombexplosion von Clustern in der Strahltaile des Fokus. Da anders als bei den Metallclustern keine deutlich höheren Ladungszustände beobachtet wurden als die Feldionisation voraussagt und auch keine Abhängigkeit von der Laserpulslänge zu beobachten ist, kann ein kollektives Verhalten der im Cluster freigesetzten Elektronen (durch Plasmonanregung) ausgeschlossen werden. Eine entsprechende Vermutung in [190] bei Experimenten an C_{60} konnte bisher nicht bestätigt werden.
- Die Cluster wechselwirken mit dem Laserfeld auch in Bereichen außerhalb der Strahltaile (vgl. Abb. 3.18, S. 62), in denen die Intensität um ca. 2 Größenordnungen geringer ist, die aber aufgrund der Einstellungen des TOF noch auf den Detektor abgebildet werden können. Durch die hohe Laserintensität im gesamten Wechselwirkungsvolumen ist starke Fragmentation durch Multiphotonanregung möglich. Es zeigen sich keine mehrfach geladenen Cluster, da die kovalenten Bindungen in den Clustern durch eine zusätzliche Aufladung destabilisiert werden und zur Dissoziation in kleinere Strukturen führen. Erst in den Fullerenen scheint die Stabilisierung trotz einer zweiten positiven Ladung möglich. Die Vermutung, daß in den Käfigstrukturen die Elektronen weitestgehend delokalisiert sind, könnte der Schlüssel zu dem beobachteten Verhalten sein.
- Aus den TOF Flugzeiten kann eine untere Schranke für die Lebensdauern τ_{min} der angeregten Cluster abgeleitet werden: $\tau_{min} \approx 1,5 \mu\text{s}$ für C_2^+ bis $\tau_{min} \approx 5,4 \mu\text{s}$ für C_{28}^+ .
- Die Struktur des Spektrums scheint weitgehend unabhängig von der Intensität der Anregung, der Struktur des Ausgangsmaterials und der Art der Wechselwirkung zu sein.

Kohlenstoffcluster zeigen bei der Wechselwirkung ein gänzlich unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu Metallclustern. Der Zerfallsprozeß ist nicht primär durch kollektive² Prozesse der Elektronen dominiert, sondern besitzt *unimolekularen* Charakter, wie die Photodissoziations-Experimente von Geusic *et al.* zeigen. Weiterhin ist kein signifikanter Unterschied in dem Dissoziationsverhalten bei Einsatz von fs- und ns-Laserlicht und Intensitäten über mehrere Größenordnungen zu beobachten, wenn man die entstehenden

²Ein analoges Verhalten wie bei den Plasmonresonanzen in Metallclustern wurde bisher nur bei den Fullerenen beobachtet. Hier liegt die Resonanzenergie aber im tiefen UV-Bereich bei ca. 20 eV [87] und nicht im sichtbaren oder nahen UV-Bereich (2–4 eV) wie bei den Metall- und Alkaliclustern.

Fragmente im Bereich von $N = 1, \dots, 30$ betrachtet. Lediglich die Cluster mit $N \leq 10$ nehmen bei steigender Intensität durch stärkere Fragmentation der größeren Teilchen ($N \geq 30$) zu, die bei hohen Laserintensitäten vollständig verschwinden.

5.2.2 Mehrfach geladene Platin- und Bleicluster

Cluster einfacher Metalle, besonders die monovalenten Alkalimetalle, lassen sich gut durch das Jellium-Modell (vgl. Kap. 2.3.4) beschreiben. Für diese Metalle liefert auch das Tröpfchenmodell bei der Spaltung der Cluster gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Wendet man das Modell jedoch auf andere Metalle an, so resultieren aus der unvollständigen Beschreibung Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von den Vorhersagen des Tröpfchenmodells.

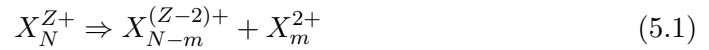
Die Annahme, es handle sich um Flüssigkeitströpfchen, ist bei Alkaliclustern mit ihrem niedrigen Schmelzpunkt T_s eine gute Näherung, insbesondere unter dem Aspekt der Absenkung von T_s für kleine Teilchen (s. Kap. 2.1). Bei den Materialien wie z. B. Platin mit $T_s = 2041$ K ist die Gültigkeit dieser Annahme jedoch fraglich. Insbesondere zeigen neuere Untersuchungen [17, 153], daß die Absenkung der Schmelztemperatur mit abnehmenden N nicht ganz so deutlich ausfällt wie zunächst angenommen. Für einen Cluster aus 139 Natriumatomen beobachtet man eine Variation der spezifischen Wärme bei ca. 270 K und interpretiert diesen Effekt als den Schmelzvorgang des Clusters. Dies entspricht einer Absenkung um nahezu 28 % gegenüber dem Festkörperwert. Demnach ist das Modell bei Materialien mit hohem Schmelzpunkt bzw. kristalliner Struktur nur bedingt anwendbar. Weiterhin bei den Rechnungen herangezogene Materialkonstanten sind von den Festkörperwerten abgeleitet worden. Die Korrekturen für kleine Teilchen sind quantitativ mit einer hohen Unsicherheit verbunden, insbesondere bei den Elementen, bei denen die mikroskopische Beschreibung durch bekannte Modelle unzureichend ist, was mehr oder minder auf alle nicht-Alkalimetalle zutrifft. E_{fiss} (Gl. (2.22)) wurde für den Fall der symmetrischen Spaltung berechnet, diese ist bei den Metallclustern aber eher die Ausnahme und wird häufig nur in einem Bereich nahe $X = 1$ beobachtet. Auch die insgesamt gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie für einige Alkalimetalle sollte nicht darüber hinwegtäuschen, daß die kleinen Alkalicluster durch das Tröpfchenmodell nur hinreichend beschreiben werden können, denn für diese Teilchen kann das Hinausragen der Elektrodendichte über den Rand des Rumpfes, der *spill-out* δR (vgl. Kap. 2.3.4), eigentlich nicht vernachlässigt werden. Weiterhin werden die Cluster als kugelförmige Tröpfchen behandelt. Es ist aber bekannt, daß die Form insbesondere bei kleineren Cluster ($N \leq 200$) mit N variiert und oblate bzw. prolate Deformationen existieren können (s. Kap. 2.3.4). Viele speziell auf ein Element und bestimmte Größen angepaßte Modelle versuchen diese Defizite zu beheben.

Es wird deutlich, daß die Beschreibung des Verhaltens der Cluster durch makroskopische Gesetzmäßigkeiten und Größen ihre Grenzen hat. Um diese Nachteile zu beseitigen, muß man auf aufwendige molekulardynamische (MD) Simulationen oder selbstkonsistente LDA³-Rechnungen ausweichen (s. z. B. [194, 127, 75]), die die Cluster quantenmechanisch beschreiben. Ein weiteres Modell von Tománek *et al.* [179] beschreibt die Cluster ebenfalls mit makroskopischen Größen, jedoch ausgehend von den Bindungsenergien eines jeden einzelnen Atoms, und erhält für Pb-Cluster partiell sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten (s. u.).

³Local-Density-Approximation

In Kap. 4.2.3 haben wir gesehen, daß bei der Wechselwirkung von Clustern mit Laserstrahlung auch eine große Anzahl hochgeladener Atome entsteht. Warum sehen wir in unseren Experimenten aber auch mehrfach geladene Cluster und nicht wie z. B. Constantinescu *et al.* [40] bei C_{60} nur hochgeladene Atome? Als Erklärung kommen folgende Punkte in Betracht:

- Es handelt sich um einen Intensitätseffekt: Die doppelt geladenen Cluster werden in Bereichen jenseits der Strahlentaille gebildet, in denen nicht das Maximum der Laserintensität erreicht wird, und/oder driften bei entsprechendem Delay zwischen Laserpuls und dem Anlegen der Beschleunigungsspannung aus Bereichen geringer Intensität in das Startvolumen des TOF (vgl. Kap. 3.4.1).
- Es tritt asymmetrische Spaltung der hochgeladenen Cluster auf, unter Emission von mehrfach geladenen Fragmenten:



- Die mehrfach geladenen Cluster besitzen Lebensdauern im Bereich einiger μs und zerfallen anschließend in ein- oder mehrfach geladene Atome und neutrale Cluster. Ist die Beschleunigungszeit zu kurz, so werden die Cluster nachgewiesen, da die Fragmentation in der feldfreien Driftstrecke nicht nachweisbar ist.

Die erste Vermutung wird durch die gemessene Rückstoßenergie von einfach und doppelt geladenen Platinclustern unterstützt [172], denn es findet sich ein konstanter Wert von 6–8 eV für Pt_N^+ und 12–14 eV für Pt_N^{2+} , womit die Teilchen nicht aus einer reinen Coulombexplosion stammen können.

Die Abspaltung von mehrfach geladenen Atomen ist sehr unwahrscheinlich, da bei Metallclustern i. a. die asymmetrische Spaltung beobachtet wird. Die Emission eines kleinen Clusters (z. B. Na_3^+), oder evtl. eines einfach geladenen Atoms, ist der Zerfallskanal mit der geringsten Höhe der Spaltungsbarriere. Es existieren aber auch Ausnahmen, wie z. B. Na_{18}^{++} , bei dem symmetrische und asymmetrische Spaltung konkurrierende Prozesse darstellen (vgl. [130, 127]). Die Abspaltung eines doppelt geladenen kleinen Clusters wurde nicht beobachtet. Der zweite Punkt läßt sich damit verwerfen.

Die Lebensdauer mehrfach geladener Cluster kann sich bis in den Millisekunden-Bereich erstrecken: C_6^{13+} : $\tau_{min} > 1 \mu\text{s}$ [140]; Au_3^{2+} : $\tau_{min} \approx 200 \text{ ms}$ [149]. Im Rahmen dieser Arbeit kann τ_{min} über die Flugzeit im TOF auf die Größenordnung von $10 \mu\text{s}$ abgeschätzt werden. Wenn innerhalb dieser Zeit ein merklicher Zerfall der mehrfach geladenen Cluster erfolgt, müßte eine Verbreiterung der Massenlinien von einigen μs im Spektrum auftreten, was nicht beobachtet wird. Als Folgerung läßt sich eine sehr große Lebensdauer oder die Stabilität der mehrfach geladenen Cluster vermuten; eine Bestätigung der dritten Vermutung. Die Abhängigkeit vom ersten Punkt sollte aber beachtet werden, denn die Lebensdauer wird durch die Laserintensität und die Multiphotonabsorption maßgeblich beeinflusst.

Messungen aus unserer Arbeitsgruppe, die nur Reaktionsprodukte aus dem Fokusbereich des Lasers aufgezeichnet haben, zeigen ausschließlich ein- und mehrfach geladene Atome im Massenspektrum mit Rückstoßenergien bis in den keV-Bereich. Dies unterstützt die Beobachtung von Constantinescu *et al.* [40]. Die mehrfach geladenen Cluster entstehen demnach in den Regionen jenseits der Strahlachse bei Laserintensitäten im Bereich von 10^{13} W/cm^2 und driften dann innerhalb von $\approx 10\text{-}20 \mu\text{s}$ (Δt zwischen Laser und Start des TOF, bei einer Geschwindigkeit der Ionen von ca. $1 \text{ mm}/\mu\text{s}$) in das Startvolumen des Spektrometers. Aus der fehlenden Linienverbreiterung im Massenspektrum kann man auf eine

weitestgehende Relaxation in den Grundzustand schließen. Denkbar wäre eine Zerfallskaskade der mehrfach geladenen Cluster aus Spaltung und dem Abdampfen von neutralen Monomeren, die schließlich zu den beobachteten stabilen mehrfach geladenen Clustern führt. Zur Klärung dieses Sachverhaltes bedarf es der Einschränkung des Abbildungsbereichs im TOF auf die Strahlteile und der kontinuierlichen Variation der Laserleistung. Nur so kann zweifelsfrei der Intensitätsbereich gefunden werden, in dem die mehrfach geladenen Cluster entstehen und keine vollständige Dissoziation auftritt. Es handelt sich dabei jedoch um ein äußerst schwierig zu realisierendes Experiment.

In den nächsten beiden Abschnitten wollen wir die Platin- (Abb. 4.4) und Blei-Spektren (Abb. 4.5 und 4.6) der mehrfach geladenen Cluster genauer betrachten. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse ist in Abb. 5.2 der Verlauf der Barrierenhöhe für symmetrische Spaltung nach dem Tröpfchenmodell aus Kap. 2.1 und die Aktivierungsenergie für das Abdampfen eines neutralen Blei- bzw. Platinatoms dargestellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven markiert die „Appearance-Size“ N_{app} , ab der man mehrfach geladene Cluster im Massenspektrum erwarten kann. Die Berechnung erfolgte mit den Werten aus Tab. 2.1,

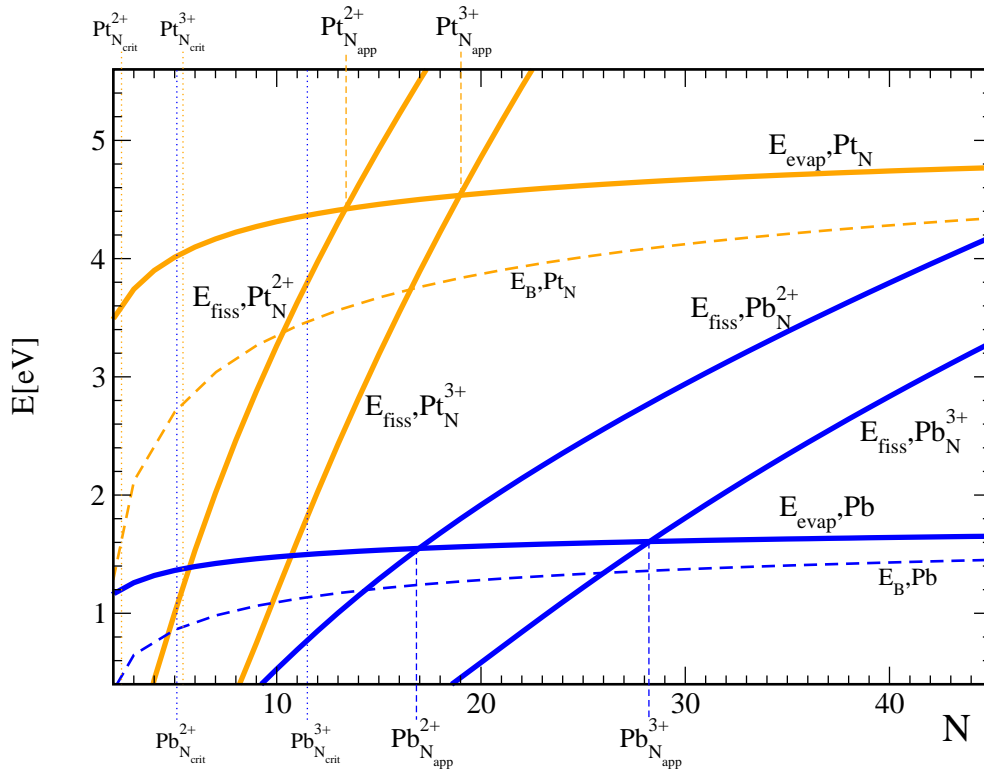


Abbildung 5.2: Bestimmung der „Appearance-Size“ für Pt- und Pb-Cluster

Dargestellt ist der Verlauf der Aktivierungsenergie E_{evap} für das Abdampfen neutraler Atome (Gl. (2.23)) und die Höhe der Barriere für Spaltung E_{fiss} (Gl. (2.22)) für $X \leq 0,6$ mit $q = +2$ und $q = +3$ über der Anzahl der Atome im Cluster für Blei und Platin mit den Materialeigenschaften für die flüssige Phase aus Tab. 2.1. Die kritische Größe N_{krit} liegt für Pt^{2+} bei 2,4 und für Pt^{3+} bei 5,41 Atomen pro Cluster. Für Blei erhält man 5,11 bzw. 11,5 Atome pro Cluster. Der Kreuzungspunkt der beiden Kurven markiert die „Appearance-Size“ N_{app} . Die dünnen gestrichelten Kurven für E_B stellen die Bindungsenergie eines Atoms in einen Cluster aus N Atomen nach einem Modell von Müller et al. [125] dar (s. Gl. (5.3)).

Gl. (2.22) und Gl. (2.23). Alle relevanten Größen, wie der ladungsunabhängige Parameter $(Z^2/N)_{krit}$ für die Stabilität nach Gl. (2.10), die kritische Größe N_{krit} (Gl. (2.11)), die „Appearance-Size“ N_{app} und die in den Massenspektren beobachteten kleinsten mehrfach geladenen Cluster $N_{app}^{exp,Z+}$ und deren Verhältnisse sind zusammenfassend in Tab. 5.1 dargestellt. Zum Vergleich mit den in diesem Experiment bestimmten Größen enthält Tab. 5.2 die Vorhersagen aus theoretischen Modellen und den Messungen an Alkaliclustern (s. auch Tab. 5.3). Bemerkenswert sind die geringen Differenzen von N_{app}^{3+} zwischen den experimentell ermittelten Werten der Alkali- und den theoretischen Ergebnissen für Edelgascluster, die für $Z \leq 2$ in Experimenten bestätigt wurden.

Elem.	Ldg.	$\left(\frac{Z^2}{N}\right)_k$	N_{krit}^{Z+}	N_{app}^{Z+}	$N_{app}^{2+} : N_{app}^{3+}$	$N_{app}^{exp,Z+}$	$N_{app}^{exp,2+} : N_{app}^{exp,3+}$
Pt	2+	1,66	2,40	13,4	1 : 1,42	7	1 : 4,57
Pt	3+	1,66	5,41	19,0		32	
Pb	2+	0,78	5,11	16,8	1 : 1,69	30 ± 1	1 : 1,50
Pb	3+	0,78	11,50	28,2		45 ± 1	

Tabelle 5.1: Wichtige Größen von mehrfach geladenen Pt- und Pb-Clustern

Die experimentell ermittelten Werte für die „Appearance-Size“ $N_{app}^{exp,Z+}$ und deren Verhältnisse für doppelt und dreifach geladenen Blei- und Platincluster im Vergleich mit theoretisch bestimmten Größen aus dem Tröpfchenmodell (vgl. Kap. 2.1).

Elem.	Ref.	$N_{app}^{2+} : N_{app}^{3+} : N_{app}^{4+}$	
		Theorie	Experiment
Alkali Metalle	[131]		1 : 2,6 : 5,2
Van-der Waals	[179] [131]	1 : 2,3 : 3,7 1 : 2,2 : 4,1	
Metalle	[179] [42]	1 : 4,0 : 10 1 : 2,8 : 5,2	
Pb	[148]		1 : 1,5 : 2,4

Tabelle 5.2: N_{app}^{Z+} und $N_{app}^{exp,Z+}$ Verhältnisse für mehrfach geladene Cluster

Theoretische und experimentell ermittelte Verhältnisse von N_{app}^{Z+} für $Z = 2, 3, 4$. Bei den Alkaliclustern dienen die Werte aus Tab. 5.3 als Berechnungsgrundlage. Die Van-der-Waals Cluster wurden basierend auf theoretischen Modellen berechnet.

5.2.2.1 Platin

Trotz eines an den Ablenkern des TOF eingestellten Maximums für $N \approx 6$ erscheinen die Intensitäten der kleinen einfach geladenen Cluster ($N = 2-5$) überhöht im Spektrum in Abb. 4.4, S. 68. Dies unterstützt die obige Vermutung von der asymmetrischen Spaltung mit vorwiegend kleinen, einfach geladenen Fragmenten. Es könnte aber auch ein Intensitätsbereich jenseits der Strahltille existieren, in dem die größeren Cluster so hoch geladen werden, daß nach der Coulombexplosion nicht nur hochgeladene Atome vorliegen, sondern auch kleine, einfach geladene Cluster. Dies kann jedoch mit den technischen

Möglichkeiten dieses Experiments nicht geklärt werden. Auffällig ist die geringe Größe des kleinsten doppelt geladenen Clusters Pt_7^{2+} , verglichen mit N_{app}^{2+} von 14 für Gold [150] und 16 für Silber [96]. Im Periodensystem folgt auf Platin das Element Gold. Der wesentliche Unterschied ist die offene $5d$ -Schale bei Pt mit 9 Elektronen. Die auch an den Materialeigenschaften (s. Tab. 2.1, S. 9) erkennbaren signifikanten Unterschiede der beiden Materialien machen deutlich, daß die offene d -Schale einen wesentlichen Anteil an der Bindung im Festkörper ausmacht und so den geringen N_{app}^{2+} Wert hinreichend erklären kann. Außer für Pb-Cluster (s. folgenden Abschnitt) liegen nur für die Alkalimetalle experimentelle N_{app}^{Z+} Werte für $Z > 2$ vor. Eine Zusammenstellung mit den Spaltbarkeiten ist in Tab. 5.3 zu sehen. X berechnet sich aus Gl. (2.8) und (2.10) über:

$$X = \frac{Z^2/N}{(Z^2/N)_{krit}} \quad (5.2)$$

mit den Werten für $(Z^2/N)_{krit}$ aus Tab. 2.1 auf S. 9. Markant ist der kleine Wert von $N_{app}^{exp,2+}$ für Platin, der auf den hohen Schmelzpunkt und die große Oberflächenspannung zurückgeführt werden kann. Vergleicht man die Werte des Tröpfchenmodells für N_{app}^{Z+} mit den experimentell ermittelten für Platincluster (s. Abb. 5.2), so fällt auf, daß sie für $Z = 2$ etwa einen Faktor zwei zu groß und für $Z = 3$ einen Faktor 1,7 zu klein sind. Weiterhin ist das Verhältnis der Werte mit 1 : 1,42 sehr viel kleiner als das experimentell ermittelte von 1 : 4,57.

Platin kann aufgrund seines sehr hohen Schmelzpunktes von 2041 K nur sehr unzureichend durch einen Flüssigkeitstropfen beschrieben werden. Besser wäre die Beschreibung

Elem.	Ref.	X	$Z = 2$	$Z = 3$	$Z = 4$	$Z = 5$	$Z = 6$
Ar	[65]		91	226			
Kr	[65]		71	156			
Xe	[65]		51	114	208		
Li	[131]		25±1				
Na	[131]		27±1	63±1	123±2	206±4	310±10
K	[131]	0,28 ... 0,38	20±1	55±1	110±5		
Rb	[131]		19±1	54±1	108±3		
Cs	[131]		19±1	49±1	94±1	155±2	230±5
Sb	[29]		25				
Ag	[96]	0,27, 0,24	16	41 ^a			
Au	[151]	0,26, 0,24	14	34 ^a			
Pt		0,34, 0,17	7	32			
Pb		0,17, 0,26, 0,28	30±1	45±1	72 ^b		

Tabelle 5.3: N_{app}^{exp} für mehrfach geladene Metall- und Edelgascluster

Verschiedene experimentell bestimmte Werte der „Appearance-Size“ für Metall- und Edelgascluster. Die Spaltbarkeit der Alkalicluster liegt in einem Bereich von 0,28 bis 0,38. Die ähnlichen Werte für Au und Ag deuten sich schon durch die Werte für $(Z^2/N)_{krit}$ aus Tab. 2.1 auf S. 9 an. Bei Pt und Pb geben sie Hinweise auf einen eventuellen Übergang bzgl. des Spaltungsverhaltens bzw. der physikalischen Eigenschaften im Cluster.

^a[64], ^b[148].

der Bindungsenergien im Cluster basierend auf der Festkörperstruktur. Ein solches Modell wurde von Tománek *et al.* 1983 vorgestellt [179]. Er berechnet die kohäsive Energie mit Hilfe der Festkörperwerte über die Koordinationszahl eines Atoms im Cluster und der Energiedifferenz für die Emission eines geladenen Atoms. Für das Verhältnis von N_{app}^{Z+} für kleine Metallcluster findet man dort mit $1 : 4 : 10$ ($N_{app}^{2+} : N_{app}^{3+} : N_{app}^{4+}$, s. Tab. 5.2) einen Wert, der gut mit dem in diesem Experiment bestimmten Verhältnis für Platin von $1 : 4,57$ übereinstimmt.

E_{evap} kann, anders als im Tröpfchenmodell, durch die Berechnung der Bindungsenergie eines Atoms im Cluster ausgedrückt werden, was wegen der obigen Argumente besonders bei Platin eine Alternative darstellt. Ein analytisches Modell, das die Clustereigenschaften aus der Bindungsenergie des Festkörpers E_B^{FK} und der Dissoziationsenergie E_D des Dimers ableitet, hat Müller *et al.* entwickelt [125]:

$$E_B(N) = E_B^{FK} + \left(\frac{2}{N}\right)^{(1/3)} \left(\frac{1}{2}E_D - E_B^{FK}\right) \quad (5.3)$$

Zum Vergleich können wir annehmen, daß E_B ungefähr der Energie entspricht, die zum Abdampfen eines Atoms nötig ist: $E_B \approx E_{evap}$. Den Verlauf von E_B über der Anzahl der Atome im Cluster N für Platin und Blei zeigt Abb. 5.3. Dieses Modell liefert eine recht gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten von Alkalimetallen. In Abb. 5.2 ist der Verlauf durch die dünnen gestrichelten Linien zum besseren Vergleich nochmals dargestellt. Für N_{app}^{2+} ergibt sich damit ein Wert von ca. 10,2. Dies ist eine gute Übereinstimmung, wenn man bedenkt, daß die geringe Intensität des Pt_7^{2+} auf einen metastabilen Zustand oder die Existenz von Formisomeren hinweist.

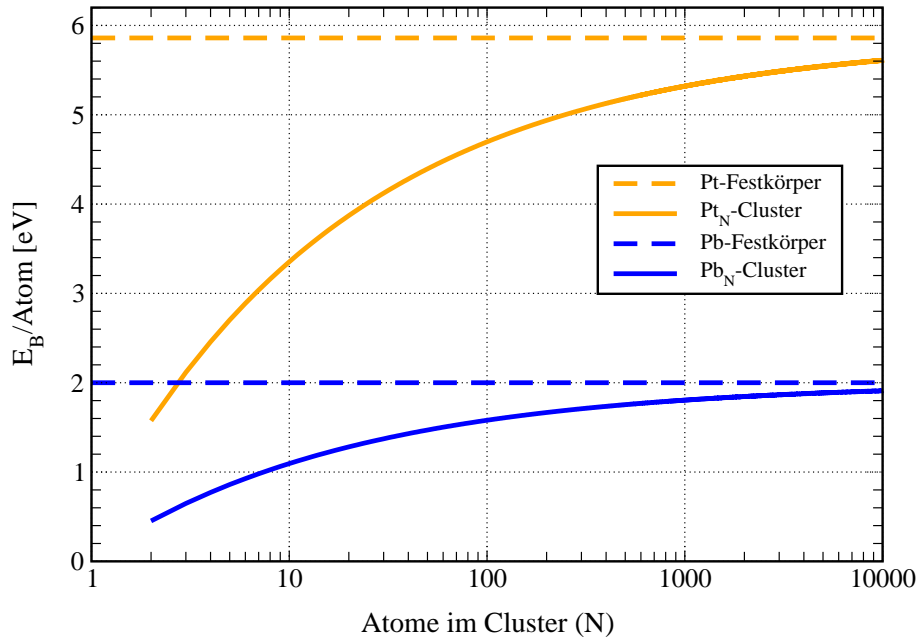


Abbildung 5.3: Bindungsenergie pro Atom im Pt- und Pb-Cluster

Der Verlauf der Bindungsenergie E_B von 2 bis 10 000 Atome nach einem analytischen Modell von Müller *et al.* [125], s. Gl. (5.3). Die horizontalen gestrichelten Linien entsprechen den Festkörperwerten, die näherungsweise für $N \rightarrow \infty$ durch die Interpolationsformel erreicht werden sollten. Schön zu erkennen ist die starke Abweichung vom Festkörperwert durch den hohen Anteil an Oberflächenatomen mit reduzierter Koordinationszahl für kleine Cluster.

Sattler *et al.* hat z. B. doppelt geladene Bleicluster mit nur sieben Atomen gefunden [148]. Damit diese kleinen Cluster über mehrere μs stabil sind, müssen die beiden positiven Ladungen einen Abstand besitzen, der nur bei der Geometrie einer linearen Kette erreicht wird (vgl. $N_{app}^{2+} = 30$ für Pb im folgenden Abschnitt). Für Ketten mit mehr als dreizehn Atomen wird die Bildungswahrscheinlichkeit im Vergleich zu der sphärischen Geometrie so gering, daß sie im Spektrum verschwinden. Zur groben Abschätzung der Energien kann ein einfacher klassischer Ansatz herangezogen werden: Dabei berechnet man die Coulombenergie von zwei positiven Ladungen, die sich auf einem sphärischen Cluster mit maximalen Abstand R_N befinden, ohne Abschirmungseffekte. Für Pt_7^{2+} erhält man nach Gl. (2.1) und dem Wert für r_s (fest) aus Tab. 2.1: $R_N = 2,95 \text{ \AA}$. Unter Verwendung von:

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2R_N} \quad (5.4)$$

ergibt sich ein Wert von 2,44 eV für die Coulombenergie. Aus Abb. 5.3 erhält man ca. 3,0 eV. Damit kann der Cluster durchaus als instabil angesehen werden. Dies gilt insbesondere, wenn man beachtet, daß bei nur 7 Atomen keine Kugelform erreicht werden kann, womit der Wert von R_N nur eine obere Schranke darstellt und das Modell von Müller *et al.* lediglich zwischen dem Dimer und dem Festkörper interpoliert.

Starke Schwankungen der Intensität in den Massenspektren in Abhängigkeit von N („even-odd“ Alternierungen, „magic-numbers“), wie sie besonders für die kleinen Cluster beobachtet werden, lassen auf eine analoge Variation von E_B durch Geometrieänderung schließen und nicht auf einen glatten Verlauf, wie in Abb. 5.3 dargestellt. Diese Vermutung wird auch durch Berechnungen von Wang *et al.* [183] für Pb untermauert, und es wird im Gegensatz zu dem Modell von Müller *et al.* von einem größeren Wert von E_{evap} im Cluster verglichen mit dem Festkörper ausgegangen. Leider decken die Berechnungen nur den Bereich $N = 4, \dots, 11$ ab und liegen nur für Pb vor. Damit ist eine explizite Anwendung auf die Messungen dieser Arbeit nicht möglich. Es zeigt sich jedoch, daß damit auch ein Trend entgegen dem Modell von Müller *et al.* denkbar ist, der zu einer kleineren Diskrepanz zwischen den theoretischen Werte von N_{app} und den gemessenen führt.

Für die dreifach geladenen Cluster ergibt sich mit der obigen Alternative von Müller *et al.* [125] für E_{evap} eine noch größere Diskrepanz zum Experiment: $N_{app}^{3+} = 16,6$ (statt 19) zu $N_{app}^{exp,3+} = 32$. Eine Ursache kann in der Annahme der symmetrischen Spaltung liegen (vgl. Voraussetzung auf S. 10). Bei großen Clustern und der Abspaltung kleiner Einheiten, wie sie im Experiment vielfach beobachtet werden (s. Kap. 5.2.1 und z. B. Au_2^+ [151], K_3^+ [29], Mo_2^+ [4], Sb_4 [30], Ag_3^+ [96]), ist zu erwarten, daß der Verlauf von E_{fiss} korrigiert werden muß, da die zur Berechnung verwendete Annahme von symmetrischer Spaltung nun hochgradig verletzt ist. Ein hieraus resultierender Verlauf von E_{fiss} mit geringerer Steigung würde dann größere Werte für N_{app}^{3+} zur Folge haben. Die Ursache liegt in der Vernachlässigung der atomaren Struktur des Teilchens beim Tröpfchenmodell und der damit verbundenen homogenen Verteilung der Ladung auf einer Kugel. Diese Beschreibung läßt vollkommen außer acht, daß eine Elementarladung sehr wohl an einem Atom lokalisiert sein kann. Da wir die Cluster als oberflächengeladenes Teilchen betrachten, sind insbesondere bei den größeren die Oberflächenatome exponiert. Ihre geringere Koordinationszahl im Vergleich zu den Atomen im Innern führen zu einer Herabsetzung der Bindungsenergie. Dieser Effekt begründet auch den in Experimenten oft beobachteten hochgradig asymmetrischen Spaltungsprozeß, mit der Emission eines geladenen Atoms oder kleiner Cluster. Die Folge ist der Verlust einer Ladung bei größeren N als vom Tröpfchenmodell vorhergesagt.

5.2.2.2 Blei

Auffälligstes Merkmal in den Blei-Massenspektren (s. Abb. 4.5 auf S. 69) ist die sehr niedrige Intensität des Pb_{14}^+ , die sich durch geometrische Betrachtungen erklären läßt: Bei den schwach (max. einige 10 meV) gebundenen Edelgasclustern besteht hohe Stabilität („Magic Numbers“) bei der Ausbildung von abgeschlossenen *Ikosaeder* Strukturen für $N = 13, 55, 147, 309, 561, \dots$ Atome pro Cluster. Für noch größere Systeme ist dann schließlich die *fcc*-Struktur des Festkörpers energetisch günstiger. Wenn man nun annimmt, daß sich Pb_{14}^+ aus genau solch einem 13-atomigen Ikosaeder und einem weiteren Atom aufbaut, ist die hohe Intensität des Pb_{13}^+ und auch die geringe Stabilität des Pb_{14}^+ verständlich: Das einzelne schwach gebundene Atom dampft schon bei sehr geringen Anregungen vom Cluster ab, und es entsteht Pb_{13}^+ [135]. Ein ähnliches Verhalten wurde bisher nur bei kleinen divalenten Metallclustern (z. B. $\text{Hg}_N, \text{Be}_N, \dots$) mit einer abgeschlossenen Schale beobachtet. Sie sind durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden. Ein Übergang zu einem kovalenten und eventuell auch metallischen Bindungstyp wird hier erst bei größeren Clustern erreicht. Dieser Vorgang scheint bei $N = 55$, dem zweiten geometrischen Schalenabschluß für Ikosaederstrukturen, bereits abgeschlossen zu sein, denn in der Umgebung dieser Clustergröße wurden in den Massenspektren keine Intensitätssprünge bei Hg und Pb beobachtet. Diese Vermutung wird durch theoretische Betrachtungen von Tománek *et al.* und Experimenten, die für Hg_N den Übergang im Bereich von $ca. 20 \leq N \leq 50$ Atomen voraussagen [179], unterstützt. Diese Beobachtung ist ein erster wesentlicher Unterschied zu dem Verhalten der Pt-Cluster.

Die kleinste Größe für doppelt geladene Bleicluster $N_{app}^{exp,Z+}$ liegt, wie aus dem Massenspektrum in Abb. 4.5 zu sehen ist, bei etwa Pb_{30}^{2+} und für die dreifach geladenen bei Pb_{45}^{3+} . Gleiche Werte und zusätzlich Pb_{72}^{4+} wurden schon von Sattler *et al.* bei der Elektronenstoßionisation mit 200 eV gefunden [148]. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Art der Anregung keinen Einfluß auf die Bildung der mehrfach geladenen Cluster besitzt. Wesentlich scheint nur die Menge der deponierten Energie zu sein. Evaporation von neutralen und geladenen Teilchen führt dann zur Stabilisierung und der Bildung mehrfach geladener Cluster. Das Verhältnis der gemessenen „Appearance-Size“ der doppelt und dreifach geladenen Aggregate zu der vom Tröpfchenmodell vorhergesagten (s. Abb. 5.2, S. 89) ist 1,8 (30/17) bzw. 1,6 (45/29), also vergleichbar mit den Werten für Platin. Das von Müller *et al.* [125] entwickelte Modell für die Bindungsenergie E_B eines neutralen Atoms im Cluster führt bei doppelt und dreifach geladenen Pb-Clustern zu kleineren N_{app} Werten (vgl. Abb. 5.2 und 5.3), was eine größere Differenz zu den experimentellen Daten ergibt. Generell kann man den zahlreichen Veröffentlichungen entnehmen, daß die absolute Berechnung von N_{app} sehr schwierig ist und oftmals nur die Verhältnisse berechnet werden können. Tománek *et al.* [179] hat für Blei $N_{app}^{2+} = 28$ erhalten, jedoch für $Z = 3$ einen Cluster mit 130 Atomen als stabil berechnet. Die große Diskrepanz für die Größe der dreifach geladenen Cluster kann durch die Vernachlässigung der Deformation mit anschließender Spaltung hervorgerufen werden, da Tománek *et al.* lediglich die Abnahme der Energie bei Emission eines geladenen Atoms mit der mittleren Bindungsenergie der Atome im Cluster vergleicht. Analog zu der Berechnung der Coulombabstoßung nach Gl. (5.4) erhält man für Pb_{30}^{2+} : $E_C = 1,18 \text{ eV}$. Abb. 5.3 liefert mit 1,36 eV eine sehr gute Übereinstimmung für diese simple Abschätzung.

Für die Größenverhältnisse zeigt sich in diesem Experiment eine sehr viel bessere Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Tröpfchenmodells als im Falle von Platin (vgl. Tab. 5.1 und 5.2): 1 : 1,50 zu 1 : 1,69, insgesamt ein deutlich kleineres Verhältnis als das für Platin gefundene von 1 : 4,57. Sattler *et al.* spekulierte zur Erklärung dieses Wertes

über Änderungen der dielektrischen Eigenschaften, wie z. B. der Polarisierbarkeit, die eine Abschirmung der Ladung bewirken, mit einem Isolator-Halbleiter-Übergang zwischen $N = 30, \dots, 45$. Diese Vermutung unterstützen auch die oben genannten Hinweise auf eine Ikosaeder-Geometrie der kleinen Bleicluster mit einer schwachen Van-der-Waals-Bindung der Atome. Für diesen Bindungstyp liefert Tab. 5.2 für $N_{app}^{2+} : N_{app}^{3+}$ mit ca. 1 : 2,3 ein Verhältnis mit sehr viel geringerer Abweichung als das für die Metalle. Vergleichbare Werte auch für Metallcluster (1 : 2,8 : 5,2, Tab. 5.2) berechnete Delley [42] durch Ergänzen des Modells von Tománek, indem er die Existenz einer Barriere für die Emission eines geladenen Fragments voraussetzte und dann die Bindungsenergie E_B und die Änderung der repulsiven Coulombenergie δE_{coul} radiusabhängig berechnete.

Das Spaltungsverhalten der mehrfach geladenen Cluster kann nur besser vorhergesagt werden, wenn man die Struktur der Teilchen auf atomarer Ebene hinreichend gut beschreiben kann. Zusätzlich sollte auch die Variation wichtiger physikalischer Größen wie z. B. Polarisierbarkeit, Elektronendichte etc. mit N abschätzbar sein. Oft erfordert dies quantenmechanische Methoden, deren Anwendung die heutigen Möglichkeiten für $N > 20$ oft übersteigen, insbesondere, wenn z. B. nicht abgeschlossene Elektronen-Unterschalen existieren, wie es bei Pb und Pt der Fall ist. Gleichzeitig zeigt sich aber auch, daß mit einfachen klassischen, analytischen Modellen eine recht gute Beschreibung der Phänomene gelingt, wenn auch einige Details wie z. B. die Asymmetrie des Spaltvorgangs oder die exakten kritischen Größen verborgen bleiben. Kleine Modifikationen oder das Einbeziehen von neuen Abhängigkeiten modifizieren die berechneten Größen teils sehr deutlich, wie die Modelle von Tománek und Delley zeigen. Bei der Simplizität des Tröpfchenmodells ergeben sich trotzdem akzeptable Werte für N_{app}^{Z+} , insbesondere wenn man die stark unterschiedlichen Materialeigenschaften von Blei und Platin bedenkt.

5.2.3 Hochgeladene Platin- und Bleiatome

Nach den mehrfach geladenen Clustern werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der hochgeladenen Atome diskutiert, die durch die Coulombexplosion von Platin- und Bleiclustern nach der Wechselwirkung mit intensiver Laserstrahlung entstehen. Zunächst betrachten wir die Abhängigkeit der Ionenintensität von der eingestrahnten Laserenergie bei festem τ_L , anschließend das Verhalten bei Variation der Laserpulslänge. Die Ergebnisse untermauern unser Modell aus Kap. 2.3.4 und können qualitativ erklärt werden.

Abb. 5.4 zeigt den Ladungszustand Z aufgetragen über der Laserintensität I_{th} , die benötigt wird, um ein freies Atom (Pt, Pb, C) Z -fach zu ionisieren. Die Berechnung erfolgte nach dem BSI-Modell, Gl. (2.33) (s. Kap. 2.2.3, S. 15). Gut zu erkennen sind die Sprünge von I_{th} , wenn eine Elektronen (Unter-)Schale vollständig ionisiert wird. Die vertikalen Linien markieren die größte Intensität des Lasers bei den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Der erreichte maximale Ladungszustand bei Platin in Abb. 4.8a) und b) mit $Z \approx 4-5$ bei einer Laserpulslänge von 140 fs entspricht den Vorhersagen der Feldionisation. Die Cluster zeigen im wesentlichen das gleiche Verhalten wie freie Atome. Bei höheren Laserintensitäten (vgl. Abb. 4.8c+d) ändert sich dies signifikant. Der Abfall der Ionenintensität ist nun annähernd linear (statt exponentiell), und die beobachteten Atome sind bis zu 15-fach positiv geladen. Ausgeschlossen werden kann der Einfluß der Elektronenschalen der Atome auf den Verlauf der Einhüllenden über der Intensität für die einzelnen Massenspektren, wie der Vergleich mit den e^- -Niveaus in der obersten Zeile von Abb. 4.8 bis 4.10 zeigt. Anders als bei der Feldionisation in Abb. 5.4

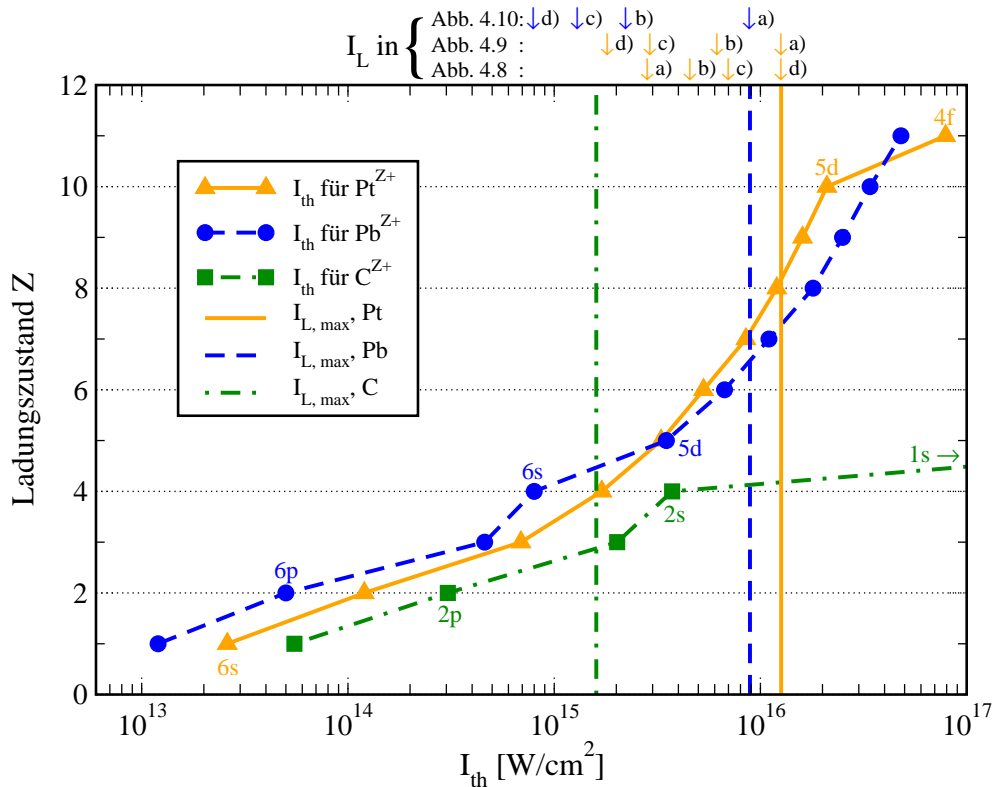


Abbildung 5.4: Schwellintensitäten für mehrfach geladene Pt-, Pb- und C-Atome

Ladungszustand Z für Blei-, Platin- und Kohlenstoffatome über der benötigten Laserintensität nach dem Modell der Feldionisation (BSI-Modell: Gl. (2.33), S. 16). Um beispielsweise für Blei einen Ladungszustand $Z = 3$ zu erreichen (Pb^{3+}), wird mindestens $I_{th} = 4,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ benötigt. Mit der im Experiment maximal zur Verfügung stehenden Laserintensität von ca. $1,1 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ für Platin ($8,9 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ für Blei, $1,5 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ für Kohlenstoff) kann ein einzelnes Platinatom 8-fach (Pb: 6-fach, C: 2-fach) ionisiert werden (s. senkrechte Linien). C^{5+} wird ab $I_L = 3,26 \times 10^{18} \text{ W/cm}^2$ gebildet und ist im Diagramm nicht mehr dargestellt. Die Stufen, an denen die Intensität stärker ansteigt (Pb: $2+ \rightarrow 3+$, $4+ \rightarrow 5+$, Pt: $10+ \rightarrow 11+$, C: $2+ \rightarrow 3+$, $4+ \rightarrow 5+$) markieren elektronische (Unter-) Schalenabschlüsse des jeweiligen Elements. IP-Daten aus [36, 186, 189]. Die Pfeile oberhalb des Diagramms markieren die Intensitäten in den genannten Abbildungen auf Seite 73, 75 und 76.

sind keine Stufen oder Veränderungen in der Intensität der hochgeladenen Atome zu erkennen, die mit den elektronischen (Unter-) Schalenabschlüssen im Atom korrelieren, was bei einem kollektiven Effekt auch nicht zwingend zu erwarten ist, da dieser i. a. eine Überlagerung aus mehreren Zuständen darstellt. Nach dem BSI-Modell ist diese Aufladung erst bei einer Laserintensität zu erreichen, die etwa eine Größenordnung höher ist ($\approx 3 \times 10^{17} \text{ W/cm}^2$). Die hohe Atomdichte im Cluster scheint dafür die Ursache zu sein, denn optimiert man die Clusterquelle, so daß fast nur Monomere im Molekularstrahl vorhanden sind, können keine höheren Ladungszustände, als vom BSI-Modell vorhergesagt, beobachtet werden.

Es zeigt sich, daß bei Steigerung der Laserleistung kein Sättigungseffekt einsetzt. Eine Erhöhung von I_L bewirkt eine gesteigerte Intensität in den einzelnen Massenspektren und auch höhere Ladungszustände Z . Daß es sich bei dem beobachteten Prozeß tatsächlich um die Coulombexplosion von Clustern handelt und nicht um eine Feldionisation von neutra-

len Atomen, zeigt sich bereits in Abb. 4.8c) und d) in der Aufspaltung der Massenlinien ab Pt^{3+} . Eine Analyse der Spektren liefert die näherungsweise quadratische Abhängigkeit der Rückstoßenergie E_R von Z in Abb. 4.11 und damit das für eine Coulombexplosion erwartete Verhalten. Bei dem Fit in Abb. 4.11 muß jedoch beachtet werden, daß er mit einer großen Unsicherheit behaftet ist, und die Coulombabstoßung für zwei identische Ladungen Ze berechnet wurde. Die Extrapolation auf $Z = 20$ und eine Energie von ca. 1,7 keV ist damit lediglich eine untere Schranke, die deutlich höhere kinetische Energien der Ionen nicht ausschließt, insbesondere wenn asymmetrische Ladungsverteilungen in Betracht gezogen werden. Größere Werte für E_R im Bereich von einigen 10 keV wurden in Coulombexplosions-Experimenten von Edelgasen gemessen, wie auch in unserer Arbeitsgruppe an Metallclustern mit einem modifizierten Flugzeitspektrometer. Sehr große Cluster aus mehreren tausend Edelgasatomen emittieren jedoch Ionen mit bis zu 1 MeV kinetischer Energie [105, 178, 57, 55].

Die starke Überhöhung des maximal erreichten Ladungszustandes Z wird noch deutlicher in Abb. 4.9 (Pt: Max. bei $t_L \approx 600$ fs) und 4.10 (Pb: Max. bei $t_L \approx 900$ fs). Für beide Elemente wird der größte Wert für Z nicht bei der maximalen Laserintensität im Fokus erreicht, sondern für eine spezifische Laserpulslänge. Das ist ein weiterer Hinweis auf einen Prozeß, der sich grundlegend von der Feld- bzw. Tunnelionisation unterscheidet. Für Kohlenstoffcluster wird diese Abhängigkeit nicht beobachtet. Es ergab sich die größte Ausbeute an hochgeladenen Atomen für die geringste Laserpulslänge t_L und die höchste Intensität I_L (vgl. Abb. 4.7). Das ist ein erster Hinweis auf eine für Metallcluster spezifische Eigenschaft, nämlich die Existenz einer kollektiven Elektronenanregungen (Plasmon), die in den Wechselwirkungsprozeß involviert ist. Wie können wir die Ergebnisse im Rahmen unseres Modells (vgl. Kap. 2.3.4, S. 32ff.) erklären, und worin liegen die Unterschiede zu dem Modell und den Experimenten von Ditmire *et al.* bzw. Rhodes *et al.* (s. Kap. 2.3)?

Grundlegend verschieden sind die physikalischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien Edelgas und Metall. Wie aus zahlreichen Experimenten bekannt ist, lassen sich die Metalle (insbesondere die Alkalimetalle) durch das Jellium-Modell beschreiben, das grundlegend auf der Annahme beruht, daß jedes der Atome ein „freies“ s -Valenzelektron abgibt. Diese werden in dem Potential der verbleibenden positiv geladenen Ionenrümpfe gebunden, und man kann den Cluster bereits als „Nanoplasma“ betrachten. Bei den Edelgasclustern müssen diese freien Elektronen und damit das Plasma erst durch Tunnel- und Feldionisation erzeugt werden.

Weiterhin wird die Expansion bei Ditmire *et al.* durch einen hydrodynamischen Prozeß, also Stöße (vgl. Kap. 2.3.3, S. 24ff.), begründet, statt durch reine Coulombabstoßung wie in unserem Modell. Die optische Resonanz der Cluster auf das Laserfeld wird durch die Spitzer- und Mie-Theorie beschrieben. Hierzu muß aber die dielektrische Funktion ϵ des Materials bekannt sein, wogegen in dieser Arbeit die Entwicklung der Plasmonresonanz explizit durch RPA-Rechnungen für Metallcluster bestimmt wird. Dies ist wichtig, da bekannt ist, daß die Ladungsverteilung an der Oberfläche des Clusters die Plasmonenergie gegenüber der einer Fläche verändert [175].

Die Cluster in den Experimenten von Ditmire *et al.* und Rhodes *et al.* besitzen eine mittlere Größe von tausend (Rhodes) bis zu mehreren tausend (Ditmire, ≈ 100 Å Durchmesser) Atomen, wogegen die in diesem Experiment untersuchten Cluster aus einigen zehn Atomen zusammengesetzt sind, also im wesentlichen an der Oberfläche des Clusters lokalisiert sind. In beiden Modellen wird die Aufheizung und Ionisation durch Stöße zwischen den Elektronen und Ionen der großen Cluster verursacht. Die mittlere freie Weglänge eines keV-Elektrons für inelastische Streuung in Platin beträgt jedoch ca. 15–20 Å [171], was

in etwa dem Durchmesser von Pt_{30} entspricht, womit nur eine kleine Stoßrate erwartet werden kann.

Die „freien“ Elektronen im Modell von Rhodes *et al.* entstehen durch Tunnel- und Feldionisation und werden als im Laserfeld „gefangen“ betrachtet. Sie bewegen sich durch das externe Feld getrieben „kollektiv“ und bewirken mittels inelastischer Streuung weitere Ionisation von Innerschalen-Elektronen und die Emission von Röntgenstrahlung. Dieses Modell besitzt keine Zeitabhängigkeit, lediglich der Einfluß der Clustergröße wird berücksichtigt. Es werden Intensitätsgrenzwerte für verschiedene Prozesse berechnet, mit deren Hilfe die Möglichkeit von Innerschalen-Röntgenemission abgeschätzt wird (Details siehe Kap. 2.3.2).

Sowohl das Modell von Rhodes als auch das von Ditmire ist demnach nicht auf die in diesem Experiment untersuchten Metallcluster anwendbar. Nur für sehr große Metallcluster könnte die Anregung im Resonanzfall, wenn die Elektronendichte in dem Modell von Ditmire *et al.* ihren kritischen Wert erreicht, mit der in unserem Modell verglichen werden.

Im folgenden Abschnitt diskutieren wir unser Modell [154, 94, 61] und die Anwendbarkeit auf die vermessenen Systeme Platin und Blei. Da die deponierte Ladung und die dadurch einsetzende Expansion mit ihrem Zeitverhalten der zu untersuchende Prozeß ist, kann die molekulardynamische Behandlung des Clusters relativ einfach, zunächst ohne Berechnung des Grundzustandes, erfolgen. Der Einfluß der Startgeometrie ist also nicht entscheidend, zumal in den Kontinuumsansatz der RPA-Rechnungen nur der Wigner-Seitz-Radius und nicht die genaue Geometrie eingeht.

Wichtiger ist die Anwendbarkeit des RPA-Formalismus insgesamt. Ursprünglich wurde das Programm für sphärische⁴ freie Cluster entwickelt, die aus Atomen mit ausschließlich einem s -Valenzelektron in der nicht abgeschlossenen Schale aufgebaut sind. Diese Elektronen werden als vollständig delokalisiert und gebunden in dem Potential aus den verbleibenden geladenen Atomrümpfen betrachtet. Beispiele hierfür sind Na_8^+ , Li_{21}^+ , K_{39}^- . Im Experiment an Pt und Pb haben wir dagegen eine $4f^{14}5d^96s$ (Pt), bzw. $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ (Pb) Elektronenkonfiguration:

Die nicht abgeschlossenen $4f$ Schalen vernachlässigen wir wegen der hohen Bindungsenergie im folgenden, denn nach Reinhard *et al.* [143] ist es bei Na erst notwendig die $2s$ - und $2p$ -Elektronen mit in die Rechnungen einzubeziehen, wenn die externen Kräfte des Feldes die Größe der Bindungsenergie erreichen. Die Komplexität der Rechnungen verhindert jedoch die Anwendung des Modells bei großen Laserintensitäten ebenso wie bei Platin als Targetmaterial. Für Na_9^+ und Na_{41}^+ zeigen die Ergebnisse, daß $\hbar\omega_P$ durch Elektronenverlust und Expansion die Laser-Photonenenergie erreicht und ein signifikanter Anstieg der Elektronenemissionsrate mit einer starken Abhängigkeit von der Laserpulslänge t_L zu beobachten sein sollte. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch eine resonanzartige Feldverstärkung im Innern des Clusters.

Im Vergleich zu Blei hat Platin als Modellsystem den Vorteil, daß bei den moderaten Intensitäten die an den Atomrümpfen lokalisierten d -Elektronen nur einen geringen Einfluß haben, da sie in erster Näherung nur einen kleinen Teil des Potentials der Ionen im Cluster abschirmen und bei der einsetzenden Expansion wegen ihrer kurzen Reichweite rasch an Bedeutung verlieren.

Das RPA-Programm sollte unter diesen Randbedingungen geeignet sein, den qualita-

⁴Vergleichsrechnungen an einem Pt_{18}^{10+} (8 s -Elektronen \rightarrow sphärisch) haben keine signifikanten Unterschiede in Lage der Plasmonenergie zu den Rechnungen mit anderen Elektronenkonfigurationen und M/Z -Verhältnissen gezeigt.

tiven Verlauf von $\hbar\omega_p$ für Platincluster zu berechnen.

Bei größeren Feldstärken müssen ähnlich wie für Na (s. o.), die schwach gebundenen p - und d -Zustände mit in die Rechnungen einbezogen werden [143], da sie dann nahezu delokalisiert durch die starken externen Felder im Cluster vorliegen. Damit stehen auch bei größerer Ionisationsrate Elektronen zur Verfügung, die ein kollektives Verhalten zeigen können (für Details vgl. auch Argumentation gegen Ende dieses Kapitels). Bisher wurde der dynamische Elektronenverlust während der Expansion des Clusters in dem Modell nicht beachtet. Pump-Probe-Experimente von Zweiback *et al.* [196], der das Absorptionsverhalten an Edelgasclustern, und Döppner *et al.* [62], der die Emission von hochgeladenen Pt-Atomen an Platinclustern untersuchte, zeigen, daß für die Dynamik des Clusters und die Absorption bzw. Beobachtung von hochgeladenen Atomen das Laserfeld nicht kontinuierlich vorhanden sein muß. Es reicht die initiale Aufladung des Clusters und die damit initiierte Expansion. Die in diesem Experiment bestimmte Zeit nach der die Plasmonenergie die Photonenenergie des Lasers erreicht, stimmt gut mit den Vorhersagen unseres Modells überein.

Um die Größenordnung der zeitlichen Entwicklung der Plasmonenergie abzuschätzen haben wir uns wegen dieser Argumente zunächst auf moderate Intensitäten von etwa $5,9 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ beschränkt, bei denen der Effekt der überhöhten Ladungszustände schon zu beobachten ist (vgl. Kap. 4.2.3.4, S. 78). Für diese Laserintensitäten erscheint die angenommene Aufladung von 33–50 % zu einem frühen Zeitpunkt im Laserpuls realistisch. Dazu muß man beachten, daß nach Ditmire [48] die Feldionisation nach Freisetzung der Elektronen und Ausbildung eines Plasmas im Edelgascluster unterdrückt wird, da das externe Feld durch das Plasma effektiv abgeschirmt wird. Bei einem Jellium-Cluster, der ja eine Art Nanoplasma darstellt, sollte dieser Effekt auch vorhanden sein. Die weitere Aufladung während der Expansion kann somit in erster Näherung vernachlässigt werden. Erst wenn durch die Expansion des Clusters die Plasmonenergie die Photonenenergie erreicht, kann das externe Feld effektiv einkoppeln [170]. Mögliche Prozesse, die in Abhängigkeit von der Temperatur des Clusters, die Dynamik des Zerfalls der Anregung beeinflussen, sind in Abb. 5.5 am Beispiel von Na-Clustern dargestellt [142]. Es existieren nur zwei dissipative Mechanismen, die eine signifikante T -Abhängigkeit besitzen:

- Für die Zeit zwischen zwei Elektron-Elektron-Stößen findet man semi-klassisch folgende Abhängigkeit:

$$\tau(T) = \frac{0,4}{(T/[\text{eV}])^2} \text{ fs} \quad (5.5)$$

- Nachdem andere dissipative Prozesse das System aufgeheizt haben, ist bei hohen Temperaturen das Abdampfen von Elektronen möglich. Der Verlauf wurde aus der Weiskopf-Abschätzung [187] gewonnen.

Wenn auch die exakten Werte für Blei- und Platincluster von den obigen für Natrium abweichen, liefert Abb. 5.5 doch eine gute Übersicht für die Größenordnung der Dynamik der verschiedenen Prozesse. Die nach unserem Modell durch die direkte Elektronenemission verursachte starke Ionisierung, gekoppelt mit der Coulombexplosion, führt dann zu den in den Massenspektren beobachteten hochgeladenen Atomen.

Betrachtet man die Ionendynamik eines aufgeladenen Clusters, wie in Abb. 4.13 dargestellt, so ist deutlich die sich schneller vollziehende Expansion bei großen Clustern mit identischem M/Z -Wert am Beispiel von Pt_{15}^{5+} und Pt_{60}^{20+} zu erkennen: Die positive Ladungsmenge aufgrund der Aufladung des Clusters wird homogen auf die Atome verteilt

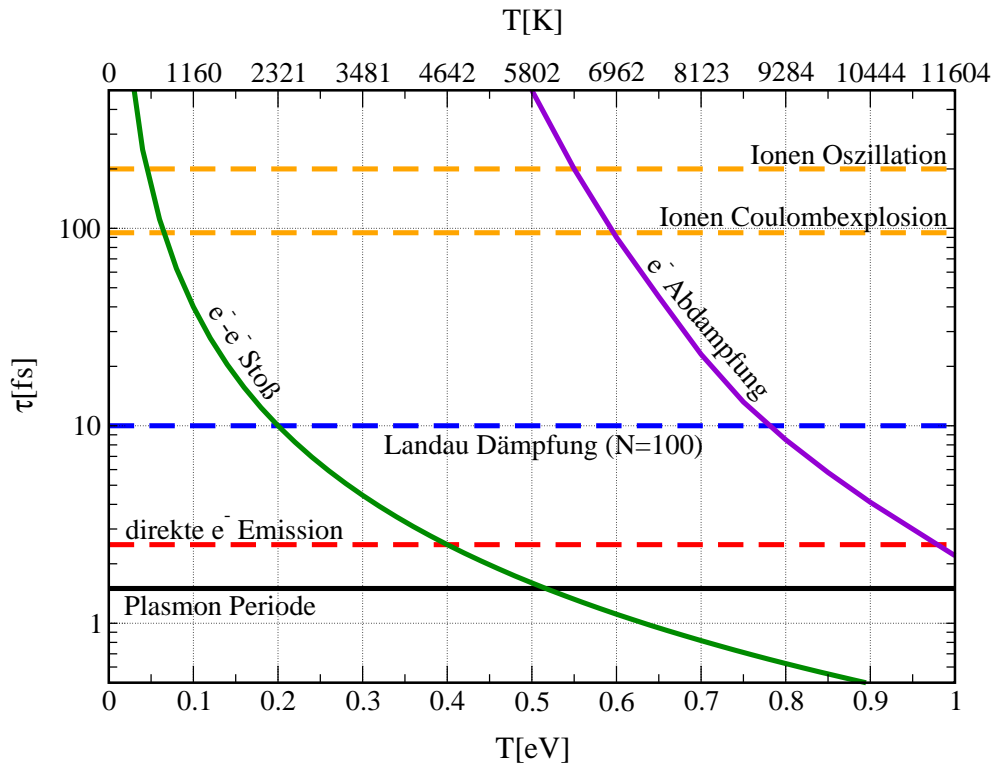


Abbildung 5.5: Zeitskalen wichtiger Prozesse bei der Dynamik von Clustern

Die minimale Zeit für eine Ionenbewegung von 100 bis 200 fs stimmt mit der Simulation in Abb. 4.13 gut überein. Für große Cluster $N = 100, \dots, 1000$ ist Landau-Dämpfung ein wichtiger Relaxionskanal. Dabei koppelt das Mie-Plasmon an energetisch nahe liegende Einteilchen-Loch-Zustände und zerfällt unter Emission eines Elektrons. In der gleichen Größenordnung von ≈ 10 fs liegt auch die Lebensdauer der Plasmonanregung in Metallclustern, wie sie experimentell in [164, 91, 152] bestimmt wurde. Auf noch kürzeren Zeitskalen verläuft die Plasmonschwingung bzw. die direkte Elektronenemission [142].

und wächst proportional zu N . Der Radius nimmt hingegen nur mit $N^{1/3}$ zu, wodurch die Ladungsdichte ρ nach Gl. (4.5) über R konstant bleibt (vgl. Abb. 4.12, S. 78 für $t = 0$ fs). Betrachten wir nur die „äußerste Schale“ der Atome, wobei wir die im Programm realisierte zufällige Positionierung außer acht lassen, und setzen für den verbleibenden Rest des Clusters eine geladene Kugel an, ergibt sich folgendes Bild: Die geladenen Atome dieser äußersten Schale erfahren eine Coulombabstoßung hervorgerufen durch die geladene Kugel. Generell ist die Abstoßung für diese Atome am größten, da ihnen eine die Expansion hemmende Umhüllung fehlt. Mit zunehmendem Radius wird die Ladungsmenge der inneren Kugeln immer größer⁵, verglichen mit der äußersten Schale, und damit auch die abstoßende Kraft auf die geladenen Atome. Die Folge ist eine mit der Clustergröße zunehmende Expansionsgeschwindigkeit der äußersten Clusterschale. Betrachtet man analog hierzu nach einigen hundert Femtosekunden die Veränderungen der Ladungsdichte ρ im Cluster (s. Abb. 4.12, $t = 400$ fs), so hat ρ durch die Expansion stark abgenommen. Gleichzeitig erfolgt eine Konzentration der positiven Ionen am Rand des Clusters.

Abb. 4.14 stellt die zeitliche Entwicklung der Plasmonenergie für unser Pt-Modellsys-

⁵Abschirmeffekte werden vernachlässigt.

tem⁶ mit unterschiedlichem M/Z -Verhältnis dar. Betrachten wir zunächst den Anfangswert für $t = 0$ fs: Das RPA-Programm berechnet eine Plasmonenergie von ca. 6 eV, was eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert⁷ für $\hbar\omega_{Mie} = 5,5$ eV darstellt. Der Einfluß der d -Elektronen wurde dabei nicht berücksichtigt. Rechnungen an Silberclustern [176] zeigen jedoch, daß die Einbeziehung der d -Elektronen eine Verschiebung der Plasmonenergie zu höheren Energien mit Abnahme von N verursacht. Die Lokalisierung der d -Elektronen im Randbereich des Clusters bewirken eine Reduzierung der s - d -Abschirmung. Die Folge ist eine „Hülle“ aus s -Elektronen, deren Einfluß auf die Plasmonenergie mit sinkendem N zunimmt. Weiterhin ist aus der Abbildung die nur geringe Blauverschiebung der Plasmonenergie bei weiterer Aufladung und konstantem r_s zu erkennen: Für Pt_{30}^{10+} , dem Cluster mit der geringeren Aufladung, erhält man 5,9 eV, bei Pt_{30}^{15+} dagegen den um 0,2 eV geringfügig größeren Wert von 6,1 eV. Dies ist eine Folge des veränderten elektronischen Grundzustandes des Clusters, wie der mittels LDA berechnet wird. Mit der Expansion und der sich dadurch ändernden Elektronendichte beginnt die Plasmonenergie $\hbar\omega_P$ zu sinken. In Abhängigkeit vom Wert der Anfangsionisation (33% oder 50%) wird die Resonanzbedingung $E_P = E_{L,Photon}$ nach einigen hundert (480 fs bzw. 320 fs) Femtosekunden erreicht. Gut zu erkennen ist, daß die Plasmonenergie des Clusters bei der Wechselwirkung mit einem 150 fs (FWHM) langen Laserpuls die Photonenenergie erreicht, wenn die Intensität bereits abgeklungen ist, wogegen dies bei einem 600 fs Puls (FWHM) in der ansteigenden Flanke der Fall ist. Das elektrische Feld kann dann effektiv einkoppeln und den Cluster anregen. Damit liegt die berechnete Zeit in der gleichen Größenordnung wie die Laserpulslänge, bei der die maximale Ausbeute an hochgeladenen Atomen beobachtet wird (s. Abb. 4.9c, S. 75). Das genaue Zusammenfallen von der berechneten Zeit mit dem Maximum des Laserpulses ist für die Anregung von untergeordneter Bedeutung, da aufgrund der Größenverteilung der Cluster im Primärstrahl auch das Erreichen der Resonanzbedingung zu unterschiedlichen Zeiten erfolgt und somit in gewissen Grenzen unkritisch ist. Ein analoges Verhalten wird auch bei der Wechselwirkung von Bleiclustern mit fs-Laserpulsen beobachtet, jedoch zeigen sich hier die am höchsten geladenen Atome bei einer Laserpulslänge τ_L von ca. 900 fs, vgl. Abb. 4.10c).

Der Unterschied in den Pulslängen, bei denen der „Resonanz“-Fall auftritt, könnte z. T. auf die unterschiedliche Größenverteilung im Primärclusterstrahl zurückzuführen sein. Pb bildet sehr gut auch größere Cluster, was sich in den Spektren in Kap. 4.1 andeutet. Man muß jedoch bedenken, daß für eine signifikante Verschiebung von $\hbar\omega_P$ die Massenverteilung im Spektrum sich zu Clustern mit einem Radius $R \gg 1 \mu\text{m}$ verlagern müßte. Dies entspricht einem N von mehr als 10^8 , und kann in unserem Experiment ausgeschlossen werden. Der Einfluß der Größenverteilung im Clusterstrahl ist somit von untergeordneter Bedeutung. Ein wesentlich stärkerer Beitrag ist sicher von der $6s^26p^2$ -Elektronenkonfiguration des Bleis zu erwarten. Diese beeinflusst das Verhalten der Cluster bei der optischen Response, insbesondere auch die Position der Plasmonresonanz.

⁶Platin wird alkaliähnlich angenommen und für den Cluster wird der Wigner-Seitz-Radius des Festkörpers verwendet.

⁷Dazu wurde die Anzahl der Atome pro m^3 Platin aus der Festkörperdichte ρ und der Molaren-Masse M_m aus Tab. 2.1 berechnet. Wenn man als Beitrag zu der Elektronendichte nur das $6s$ -Elektron betrachtet, ist die Anzahl der Atome äquivalent der Elektronendichte n_e :

$$n_e[\text{m}^{-3}] = \frac{\rho[\text{kg}/\text{m}^3]N_a[\text{mol}^{-1}]}{M_m[\text{kg}/\text{mol}]} \quad (5.6)$$

Damit ergibt sich $n_e = 6,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ für Platin. Gl. (2.51) und (2.75) liefern dann den Wert 5,5 eV für die Resonanzenergie des Mie-Plasmons im Cluster.

Bisher haben wir uns im wesentlichen auf die Anregung des Plasmons im Cluster konzentriert und den Ionisationsmechanismus im einzelnen vernachlässigt. Wie könnte die Ionisation ablaufen? Als direkte Emission von (de-)lokalisierten Elektronen, oder ist auch ein mehrstufiger Prozeß denkbar? Eine mögliche Erklärung basiert auf dem MEDI⁸-Prozeß [39, 158, 32]. Zur Vereinfachung betrachten wir zunächst ein zwei-atomiges Molekül mit dem inneratomaren Abstand R . Ist dieser klein (vgl. Abb. 5.6 links), wird der innere Potentialwall so stark unterdrückt, daß die Elektronen der höchsten besetzten Zustände in dem gemeinsamen äußeren Potential gebunden sind. Um die Ionisation des Elektrons zu ermöglichen ist eine hohe Laserintensität notwendig, da eine hinreichend große Potentialabsenkung erzielt werden muß. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei einem sehr großen Abstand der Atome (s. Abb. 5.6 rechts). Da der innere Potentialwall angewachsen ist aufgrund der zunehmenden Separation, sind die Elektronen am Atom lokalisiert. Eine hohe Laserintensität ist nun notwendig damit, z. B. durch Stark-Verschiebung der Elektronenniveaus, das Überwinden des inneren Potentialwells und damit die Ionisation möglich wird. Die größte Ionisationswahrscheinlichkeit bei geringerer Feldstärke des Laserfeldes ergibt sich für einen intermediären Abstand R , bei dem sich eine optimale Konfiguration aus der Höhe des inneren und dem Absenken des äußeren Potentials ausbildet (Abb. 5.6 mitte).

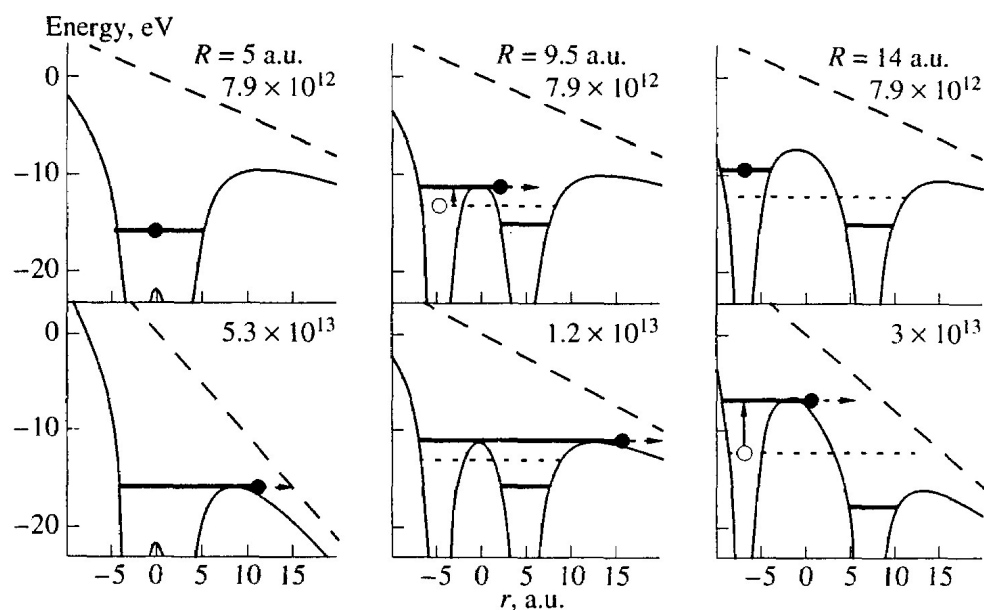


Abbildung 5.6: Potential eines zwei-atomigen Moleküls im Laserfeld

Doppel Potential-Wall eines zwei-atomigen Moleküls bei unterschiedlichen inneratomaren Abständen und verschiedenen Laserintensitäten in W/cm^2 [137].

Verallgemeinern wir dieses Modell auf Cluster [104], so muß zwischen der inneren- und äußeren-Ionisation unterschieden werden. Bei unseren Jellium-Clustern sind die delokalisierten s -Elektronen durch das äußere-Potential gebunden, wie in Abb. 2.11 auf S. 33 dargestellt. Der Boden des Potentials würde jedoch durch die Ionenpotentiale geprägt und hätte damit eine vergleichbare Struktur wie die periodische Fortsetzung des Doppelwalls

⁸Multi Electron Dissociative Ionization

im zwei-atomigen Molekül (s. Abb. 5.6 links oben). Nach der Ionisation des Clusters zu einem frühen Zeitpunkt im Laserfeld kann die weitere Ionisation im Kontext des „Ionisation Ignition Modells (IIM)“ von Rose-Petruck *et al.* verstanden werden [147]. Dabei führt das innere Feld im Cluster, bestehend aus einer Überlagerung der Felder von Elektronen und Laser analog zu Abb. 5.6 mitte, zu einer Absenkung der inneren Potentialbarriere zwischen den Ionen. Die dadurch freigesetzten Elektronen können zum einen den Cluster direkt verlassen, oder aber, in dem äußeren Potential gebunden, als delokalisierte Elektronen (ähnlich Abb. 5.6 links oben) an der Plasmonschiwingung teilnehmen. Aus den obigen Betrachtungen für ein zwei-atomiges Molekül wird nun deutlich, daß ein Abstand der Atome im Cluster existiert, bei dem dieser Prozeß besonders effektiv abläuft. Die Expansion unseres Jellium-Modell-Clusters gewährleistet, daß dieser optimale Abstand der Atome im Cluster auch erreicht wird. In einem nächsten Schritt verlassen die durch das äußere Potential gebundenen Elektronen z. B. beim Zerfall des Plasmons ($\tau \approx 10$ fs) den Cluster. Die Wiederholung dieses Ablaufs führt dann zu der hohen Aufladung der Atome, bevor der Cluster, durch die Coulombkräfte getrieben, dissoziiert und die Potentiale der Ionen keinen wesentlichen Überlapp mehr zeigen. Durch diesen Mechanismus wird die Existenz einer kollektiven Anregung, bestehend aus delokalisierten Elektronen, auch bei höheren Ionisationszuständen der Ionen im Cluster verständlich.

Letztendlich bleibt dies jedoch ein Bereich weitgehender Spekulation, da theoretische Modelle noch nicht zur Verfügung stehen, die die sehr viel komplizierteren Gegebenheiten bei Platin- und besonders Bleiclustern im Vergleich zu den Alkali- und Edelgasclustern hinreichend beschreiben.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Molekularstrahl-Cluster-Experiment entwickelt und aufgebaut. Primäres Ziel war ein flexibler Aufbau der Apparatur mit der Möglichkeit, ohne aufwendige Modifikationen eine Vielzahl von verschiedenen physikalischen Messungen an Metall- und Kohlenstoffclustern zu ermöglichen. Dieses wurde auch erreicht, was die Aufnahme von Massenverteilungen, VUV-Spektren der Bogenentladung, Femtosekunden-Pump-Probe-Messungen und die Untersuchung der Wechselwirkung von intensiven fs-Laserpulsen mit Metallclustern belegen. Weiterhin ist die PACIS-Clusterquelle verbessert worden. Die Adaption von Standard Halbleiter-Schaltern an die extremen Anforderungen hat sich im Experiment bewährt. Dies ermöglicht nun eine schnelle und einfache Anpassung der Quellenspannung und Pulslänge (Brenndauer) zur Optimierung der Standzeit, im Vergleich zu den zuvor verwendeten Thyristor-Quellen. Die vollautomatische Überwachung der Anlage und die Unterteilung in modulare, durch pneumatische Schiebeventile getrennte Einheiten schließt Fehlbedienungen und die Zerstörung von empfindlichen Detektoren weitgehend aus.

Neben diesen technischen Aspekten wurden aus den Massenspektren, die nach der Wechselwirkung von neutralen Clustern mit fs-Laserpulsen (140–1600 fs) und Intensitäten von bis zu $1,2 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ aufgezeichnet wurden, zahlreiche Erkenntnisse gewonnen.

Mehrfach geladene Cluster:

Erstmals wurde die „Appearance Size“ und die minimale Lebensdauer von zwei- und dreifach geladenen Platinclustern vermessen (s. Tab. 4.1, S. 71). Diese Cluster stammen aus den Randbereichen des Laserfokus mit geringerer Intensität. Für zwei- und dreifach geladene Bleicluster wurden in diesem Experiment mit fs-Laserpulsen die gleichen kritischen Größen gemessen, wie in Experimenten mittels Elektronenstoß-Ionisation [148]. Über die Flugzeit im TOF konnte analog zu Platin eine untere Schranke für die Lebensdauer der mehrfach geladenen Cluster angegeben werden. Sowohl für Platin als auch Blei zeigen die Vorhersagen des Tröpfchenmodell große Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen. Bei Kohlenstoff wurden keine mehrfach geladenen Cluster beobachtet. Dies kann auf die besondere Situation durch den kovalenten Bindungscharakter zurückgeführt werden.

Hochgeladene Atome:

Direkt aus dem Fokus werden nur hochgeladene Platin- und Bleiatome emittiert. Die Intensität und der maximal erreichte Ladungszustand zeigen dabei eine signifikante Abhängigkeit von der Laserpulslänge, mit einem Maximum bei 600 fs für Platin. Ladungszustände bis $Z \approx 20$, die nach dem Modell der Feldionisation (BSI) nicht erreicht werden

können, wurden nachgewiesen. Die Beobachtung der Clusterdynamik in Echtzeit ist im Rahmen dieses Experiments erstmals durchgeführt worden und kann qualitativ mit einem einfachen Modell erklärt werden: Die Expansion des Clusters, durch Coulombabstoßung der Ionen, wird durch Feldionisation zu einem frühen Zeitpunkt im Laserpuls hervorgerufen. Nach hinreichender Expansion erreicht die Plasmonenergie $\hbar\omega_P$ die Photonenenergie des eingestrahnten Lasers und führt durch Feldverstärkung im Cluster zur effektiven Ionisation der Atome.

Aufgrund der besonderen Elektronenkonfiguration von Blei $6s^26p^2$ kann der in unserem Modell verwendete RPA-Formalismus nicht angewendet werden. Damit kann für die Laserpulslänge, bei der der maximale Ionisationszustand der Atome erreicht wird, keine Abschätzung gegeben werden. Der maximale Ladungszustand $Z \approx 28$ wird bei 900 fs beobachtet. Dies entspricht der vollständigen Ionisation der $6s$ -, $6p$ -, $5d$ - und $4f$ -Elektronenschale der Pb-Atome.

C-Cluster zeigen keine kollektiven elektronischen Effekte, und es wird C^{4+} bei der kürzesten Laserpulsdauer und damit verbundenen maximalen Laserintensität beobachtet, die jedoch unter der durch das BSI-Modell geforderten liegt. Dies könnte ein Effekt der hohen lokalen Atomdichte im Cluster sein. Die Massenspektren zeigen jedoch eine typische Struktur, die größtenteils mit der aus ns-Photodissoziations-Experimenten bei einer um zehn Größenordnungen geringeren Intensität übereinstimmen. Die in unserem Experiment größere Intensität bewirkt eine höhere Ausbeute an kleinen Clustern ($N = 1-9$) im Vergleich zu den Messungen von Geusic *et al.* [77].

Verbesserungen und Ausblick

Die größte experimentelle Unsicherheit besteht in der Bestimmung der tatsächlichen Laserintensitäten in der Wechselwirkungszone, aus der die mehrfach geladenen Metall- und die einfach geladenen Kohlenstoff-Cluster emittiert werden. Hier muß eine Reduktion des auf dem Detektor abgebildeten Anregungsvolumens erfolgen (z. B. durch eine Blende), um exaktere Messungen zu ermöglichen.

Das Tröpfchenmodell zur Beschreibung der Stabilität mehrfach geladener Cluster eignet sich aufgrund der allgemeinen Formulierung nur eingeschränkt für die untersuchten Systeme. Zwar können speziell adaptierte Modelle (z. B. von Tománek *et al.* [179]) einzelne Meßgrößen für bestimmte Materialien besser vorhersagen, aber insgesamt bleibt die Beschreibung der Systeme unbefriedigend.

Verbesserungen des in dieser Arbeit entwickelten Modells für die Wechselwirkung von Clustern mit intensiven fs-Laserpulsen sollte die Einbeziehung der Bindungsenergie der Atome im Cluster liefern. Erste Rechnungen in der Dissertation von M. Schumacher [155] mit einem Lennard-Jones-Potential (r^{-6} -Abhängigkeit) zeigen, daß es nur zu einer signifikant verzögerten Expansion kommt, wenn die Bindungsenergie in der Größenordnung der Coulombenergie liegt. In unserem Modell wird bislang die Grundzustandsgeometrie der Ionen wegen der schnell einsetzenden Expansion vernachlässigt. Döppner *et al.* hat die Feldionisation zu Beginn des Laserpulses mit in das Modell [61] eingearbeitet, und die bisher spekulativ angenommene Aufladung von 30–50% zu einem frühen Zeitpunkt im Laserpuls quantitativ bestätigt. Die weitere Aufladung des Clusters durch Feldionisation und Stoßionisation muß abgeschätzt werden, um ein Maß für den Einfluß des dynamischen Elektronenverlusts zu erhalten. Der gegensätzliche Prozeß des Elektroneneinfangs in höhere Schalen sollte ebenso erörtert werden. Zur Verfeinerung des Modells muß der Beitrag der Elektronen aus den nicht abgeschlossenen $6p$ -, $5d$ - und $4f$ -Schalen mit in die Rechnungen einbezogen werden, was mit dem benutzten RPA-Formalismus jedoch nicht möglich

ist. Für das bessere Verständnis des Ionisationsprozesses, der die hohen Ladungszustände hervorruft, ist dies aber von Bedeutung.

Eine umfassende Einsicht kann nur erreicht werden, wenn man die Atome voll quantenmechanisch im elektromagnetischen Laserfeld behandelt (vgl. Reinhard *et al.* für Na_9^+ und Na_{41}^+ [170, 142, 143]). Die Simulation umfaßt dabei den Laserpuls mit einer trapezförmigen Charakteristik, die Ionenrümpfe mit ihrer Geometrie und die Valenzelektronen. Die Adaption des Modells an Pt- und Pb-Cluster ist sehr aufwendig und durch die zur Verfügung stehende Rechenleistung zur Zeit nur begrenzt möglich. An einer Realisierung arbeiten R. Schmidt und J. M. Rost in Dresden.

Literatur

- [1] DE HEER ET AL., Walt: A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. In: *Science* 270 (1995), S. 1179–80 **2**
- [2] AMMOSOV, M. V. ; DELONE, N. B. ; KRAJNOV, V. P.: Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. In: *Sov. Phys. JETP* 64 (1986), Dezember, Nr. 6, S. 1191–4 **16**
- [3] ANALYSIS, System. *Physikalische Wasseraufbereitung*. <http://www.sya.de/water/water-de.htm>. 1999 **2**
- [4] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. New York : Holt, Rinehart and Winston, 1976 **93**
- [5] AUGST, S. ; MEYERHOFER, D. D. ; STRICKLAND, D. ; CHIN, S. L.: Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991), April, S. 858–67 **16**
- [6] AUGST, S. ; STRICKLAND, D. ; MEYERHOFER, D. D. ; CHIN, S. L. ; EBERLY, J. H.: Tunneling Ionization of Noble Gases in a High-Intensity Laser Field. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), November, Nr. 20, S. 2212–5 **15, 16, 24**
- [7] BALDWIN, G. C. ; KLAIBER, G. S.: Photo-Fission in Heavy Elements. In: *Physical Review* 71 (1947), S. 3–10 **16**
- [8] BERGMANN ; SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5 Vielteilchen-Systeme*. D-1000 Berlin 30 : Walter de Gruyter & Co, 1992 **6**
- [9] Kap. 2 Plasmen In: BERGMANN ; SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5 Vielteilchen-Systeme*. Walter de Gruyter & Co, 1992, S. 97 ff. **26**
- [10] Kap. 8 Cluster In: BERGMANN ; SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5 Vielteilchen-Systeme*. D-1000 Berlin 30 : Walter de Gruyter & Co, 1992, S. 549ff. **32, 33**
- [11] BERGMANN, T. ; MARTIN, T. P. ; SCHABER, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometer: Part I. Effects of field distortions in the vicinity of wire meshes. In: *Rev. Sci. Instr.* 60 (1989), Nr. 3, S. 347 **44, 51**
- [12] BERGMANN, T. ; MARTIN, T. P. ; SCHABER, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometer: Part II. Cross beam ion optics. In: *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990), Nr. 10, S. 2585 **44, 51**
- [13] BERGMANN, T. ; MARTIN, T. P. ; SCHABER, H.: High-resolution time-of-flight mass spectrometer: Part III. Reflector design. In: *Rev. Sci. Instr.* 61 (1990), Nr. 10, S. 2592 **44, 51**
- [14] BERGMANN, Thorald H.: *Entwurf eines Flugzeit-Massenspektrometers und Messungen an Cäsiumdioxidclustern*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Dissertation, 1988 **51**
- [15] BERRY, R. S.: Schmelzen und Gefrieren bei atomaren Clustern. In: *Spek. Wiss.* 10 (1990), Oktober, S. 72–7 **6**

- [16] BERTSCH, G.: An RPA program for jellium spheres. In: *Comput. Phys. Comm.* 60 (1990), S. 247–55 **35**
- [17] BERTSCH, G.: Melting in Clusters. In: *Sci.* 277 (1997), S. 1619 **87**
- [18] BOHR, Niels ; WHEELER, John A.: The Mechanism of Nuclear Fission. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), September, S. 426–50 **5, 10, 11**
- [19] BONDYBEY, V. E. ; ENGLISH, J. H.: Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: Gas phase study spectrum of Pb₂. In: *J. Chem. Phys.* 74 (1981), Juni, Nr. 12, S. 6978–9 **40**
- [20] BONDYBEY, V. E. ; ENGLISH, J. H.: Laser excitation spectra and lifetimes of Pb₂ and Sn₂ produced by YAG laser vaporization. In: *J. Chem. Phys.* 76 (1982), März, Nr. 5, S. 2165–70 **40**
- [21] BORISOV, A. B. ; BOROVSKIY, A. V. ; KOROBKIN, V. V. ; PROKHOROV, A. M. ; SHIRYAEV, O. B. ; SHI, X. M. ; LUK, T. S. ; MCPHERSON, A. ; SOLEM, J. C. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Observation of Relativistic and Charge-Displacement Self-Channeling of Intense Subpicosecond Ultraviolet (248 nm) Radiation in Plasmas. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), April, Nr. 15, S. 2309–12 **23**
- [22] BORISOV, A. B. ; LONGWORTH, J. W. ; MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Dynamical orbital collapse drives super x-ray emission. In: *J. Phys. B* 29 (1996), S. 247–55 **23**
- [23] BORISOV, A. B. ; MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Intensity dependence of the multiphoton-induced Xe(L) spectrum produced by subpicosecond 248 nm excitation of Xe clusters. In: *J. Phys. B* 29 (1996), S. L43–L50 **24**
- [24] BORISOV, A. B. ; MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Z- λ imaging of Xe(M) and Xe(L) emissions from channelled propagation of intense femtosecond 248 nm pulses in a Xe cluster target. In: *J. Phys. B* 29 (1996), S. L113–8 **23**
- [25] BORISOV, A. B. ; MCPHERSON, A. ; THOMPSON, B. D. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Ultrahigh power compression for x-ray amplification: multiphoton cluster excitation combined with non-linear channelled propagation. In: *J. Phys. B* 28 (1995), S. 2143–58 **23**
- [26] BORISOV, A. B. ; SHI, X. ; KARPOV, V. B. ; KOROBKIN, V. V. ; SOLEM, J. C. ; SHIRYAEV, O. B. ; MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Stable self-channeling of intense ultraviolet pulses in underdense plasma, producing channels exceeding 100 Rayleigh lengths. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994), Oktober, S. 1941–7 **23**
- [27] BOYER, K. ; THOMPSON, B. D. ; MCPHERSON, A. ; RHODES, C. K.: Evidence for coherent electron motions in multiphoton x-ray production from Kr and Xe clusters. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. 4373–89 **20, 22, 23**
- [28] BRÉCHIGNAC, C. ; CAHUZAC, P. ; CARLIER, F. ; LEYGNIER, J.: Collective Excitation in electronic closed shell potassium clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 164 (1989), S. 433–437 **21, 33**
- [29] BRÉCHIGNAC, C. ; CAHUZAC, Ph. ; CARLIER, F. ; LEYGNIER, J. ; SARFATI, A.: Unimolecular Coulombic fission in doubly charged alkali-metal clusters. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), November, Nr. 20, S. 11386–93 **91, 93**
- [30] BRÉCHIGNAC, C. ; CAHUZAC, Ph. ; DE FRUTOS, M. ; GARNIER, P. ; KEBAILI, N.: Dissociation energies of tellurium cluster ions from thermoevaporation experiments. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), Oktober, Nr. 15, S. 6631–6 **93**
- [31] BRÉCHIGNAC, C. ; CONNERADE, J. P.: Giant resonances in free atoms and clusters. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. 3795–828. – Topical Review **21, 33, 36**

- [32] BREWCZYK, Mirosław ; RZAŻEWSKI, Kazimierz ; CLARK, Charles W.: Multielectron Dissociative Ionization of Molecules by Intense Laser Radiation. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), Januar, Nr. 2, S. 191–4 102
- [33] BUFFAT, Ph. ; BOREL, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Phys. Rev. A* 13 (1976), Juni, Nr. 6, S. 2287–98 6
- [34] BURROUS, Clifford N. ; LIEBER, Albert J. ; ZAVIANTSEFF, Vladimir T.: Detection Efficiency of a Continuous Channel Electron Multiplier for Positive Ions. In: *Rev. Sci. Instrum.* 38 (1967), Oktober, Nr. 10, S. 1477–82 53
- [35] CALVAYRAC, F. ; DOMPS, A. ; REINHARD, P.-G. ; SURAUD, E. ; ULLRICH, C. A.: Ionization and energy deposition in metal clusters irradiated by intense lasers. In: *Eur. Phys. J. D* 4 (1998), S. 207–18 34
- [36] CARLSON, Thomas A. ; C. W. NESTOR, Jr. ; WASSERMAN, Neil ; MCDOWELL, J. D.: Calculated ionization potentials for multiply charged ions. In: *Atomic Data* 2 (1970), S. 63–99 96
- [37] CHANDEZON, F. ; HUBER, B. ; RISTORI, C.: A new-regime Wiley-McLaren time-of-flight mass spectrometer. In: *Rev. Sci. Instr.* 65 (1994), November, Nr. 11, S. 3344–53 44
- [38] CLEMENGER, K.: Ellipsoidal structure in free-electron metal clusters. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), S. 1359 32
- [39] CODLING, K. ; FRASINSKI, L. J.: Coulomb explosion of simple molecules in intense laser fields. In: *Cont. Phys.* 35 (1994), Nr. 4, S. 243–55 102
- [40] CONSTANTINESCU, R. C. ; HUNSCHE, S. ; VAN LINDEN VAN DEN HEUVELL, H. B. ; MULLER, H. G. ; LEBLANC, C. ; SALIN, F.: Highly charged carbon ions formed by femtosecond laser excitation of C₆₀: A step towards an X-ray laser. In: *Phys. Rev. A* 58 (1998), Dezember, Nr. 6, S. 4637–46 83, 84, 88
- [41] DALY, N. R.: Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector. In: *Rev. Sci. Instr.* 31 (1960), März, Nr. 3, S. 264–7 53
- [42] DELLEY, B.: The observability of multiply charged (metal) clusters. In: *J. Phys. C* 17 (1984), S. L551–4 90, 95
- [43] DESPA, Florian: Jellium correction on the critical condition of cluster fission within a Liquid Drop Model. In: *Z. Phys. D* 37 (1996), S. 347–9 10
- [44] DIETZ, T. G. ; DUNCAN, M. A. ; POWERS, D. E. ; SMALLEY, R. E.: Laser production of supersonic metal cluster beams. In: *J. Chem. Phys.* 74 (1981), Juni, Nr. 22, S. 6511–2 40
- [45] DITMIRE, T.: Simulations of heating and electron energy distributions in optical field ionized plasmas. In: *Phys. Rev. E* 54 (1996), Dezember, S. 6735–40 3, 19, 30
- [46] DITMIRE, T. ; CRANE, J. K. ; NGUYEN, H. ; PERRY, M. D.: Plasma Effects on High-Order Harmonic Generation. In: *J. Nonlin. Opt. Phys. Mate.* 4 (1995), Nr. 3, S. 737–55 19
- [47] DITMIRE, T. ; DONNELLY, T. ; FALCONE, R. W. ; PERRY, M. D.: Strong X-Ray Emission from High-Temperatures Plasmas Produced by Intense Irradiation of Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1996), Oktober, Nr. 17, S. 3122–5 20, 24
- [48] DITMIRE, T. ; DONNELLY, T. ; RUBENCHIK, A. M. ; FALCONE, R. W. ; PERRY, M. D.: Interaction of intense laser pulses with atomic clusters. In: *Phys. Rev. A* 53 (1996), Mai, Nr. 5, S. 3379–402 24, 26, 27, 31, 99
- [49] DITMIRE, T. ; GUMBRELL, E. T. ; SMITH, R. A. ; DJAOUI, A. ; HUTCHINSON, M. H. R.: Time-Resolved Study of Nonlocal Electron Heat Transport in High Temperature Plasmas. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Januar, Nr. 4, S. 720–3 30

- [50] DITMIRE, T. ; GUMBRELL, E. T. ; SMITH, R. A. ; TISCH, J. W. G. ; MEYERHOFER, D. D. ; HUTCHINSON, M. H. R.: Spatial Coherence Measurement of Soft X-Ray Radiation Produced by High Order Harmonic Generation. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Dezember, Nr. 23, S. 4756 **19**
- [51] DITMIRE, T. ; KULANDER, K. ; CRANE, J. K. ; NGUYEN, H. ; PERRY, M. D.: Calculation and measurement of high-order harmonic energy yields in helium. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996), Nr. 2, S. 406 **19**
- [52] DITMIRE, T. ; PATEL, P. K. ; SMITH, R. A. ; WARK, J. S. ; ROSE, S. J. ; MILATHIANAKI, D. ; MARJORIBANKS, R. S. ; HUTCHINSON, M. H. R.: keV X-ray spectroscopy of plasmas produced by intense picosecond irradiation of a gas of Xenon clusters. In: *J. Phys. B* 31 (1998), S. 2825–31 **20, 31**
- [53] DITMIRE, T. ; SMITH, R. A. ; MARJORIBANKS, R. S. ; KULCSÁR, G. ; HUTCHINSON, M. H. R.: X-ray yields from Xe clusters heated by short pulse high intensity laser. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), Juli, Nr. 2, S. 166–8 **3, 20, 31**
- [54] DITMIRE, T. ; SMITH, R. A. ; TISCH, J. W. G. ; HUTCHINSON, M. H. R.: High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), April, Nr. 16, S. 3121–4 **20, 31**
- [55] DITMIRE, T. ; SPRINGATE, E. ; TISCH, J. W. G. ; SHAO, Y. L. ; MASON, M. B. ; HAY, N. ; MARANGOS, J. P. ; HUTCHINSON, M. H. R.: Explosion of atomic clusters heated by high-intensity femtosecond laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), Januar, Nr. 1, S. 369–82 **20, 97**
- [56] DITMIRE, T. ; TISCH, J. W. G. ; GUMBRELL, E. T. ; SMITH, R. A. ; MEYERHOFER, D. D. ; HUTCHINSON, M. H. R.: Spatial coherence of short wavelength high-order harmonics. In: *Appl. Phys. B* 65 (1997), S. 313–28 **19**
- [57] DITMIRE, T. ; TISCH, J. W. G. ; SPRINGATE, E. ; MASON, M. B. ; HAY, N. ; MARANGOS, J. P. ; HUTCHINSON, M. H. R.: High Energy Ion Explosion of Atomic Clusters: Transition from Molecular to Plasma Behavior. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), April, Nr. 14, S. 2732–5 **20, 31, 97**
- [58] DITMIRE, T. ; TISCH, J. W. G. ; SPRINGATE, E. ; MASON, M. B. ; HAY, N. ; SMITH, R. A. ; MARANGOS, J. ; HUTCHINSON, M. H. R.: High-energy ions produced in explosion of superheated atomic clusters. In: *Nature* 386 (1997), März, S. 54–6 **20, 31**
- [59] DITMIRE, T. ; ZWEIBACK, J. ; YANOVSKY, V. P. ; COWAN, T. E. ; HAYS, G. ; WHARTON, K. B.: Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters. In: *Nature* 398 (1999), April, S. 489–92 **3**
- [60] DONNELLY, T. D. ; DITMIRE, T. ; NEUMAN, K. ; PERRY, M. D. ; FALCONE, R. W.: High-Order Harmonic Generation in Atom Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), April, Nr. 14, S. 2472–5 **20**
- [61] DÖPPNER, T. ; TEUBER, S. ; SCHUMACHER, M. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K. H.: Metal clusters under strong laser field conditions. In: *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 192 (1999), September, S. 387–91 **34, 98, 105**
- [62] DÖPPNER, T. ; TEUBER, S. ; SCHUMACHER, M. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K. H.: Charging Dynamics of Metal Clusters in Intense Laser Fields. In: *Appl. Phys. B* (2000). – to be published **99**
- [63] DÖPPNER, Tilo: *Aufbau eines FROG-Messplatzes zur Charakterisierung von Femtosekunden-laserpulsen*. Fachbereich Physik, Universitätsplatz 3, D-18051 Rostock, Universität Rostock, Diplomarbeit, 1998 **58, 72**
- [64] Kap. Multiply Charged Clusters In: ECHT, O. ; MÄRK, T. D.: *Clusters of Atoms and Molecules II*. 1. Springer Verlag, Berlin, 1995 (Springer Series in Chemical Physics 52), S. 182–220 **91**

- [65] ECHT, Olof ; KREISLE, D. ; RECKNAGEL, E. ; SAENZ, J. J. ; CASERO, R. ; SOLER, J. M.: Dissociation channels of multiply charged van der Waals clusters. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 7, S. 3236–48 91
- [66] EGIDI, A. ; MARCONERO, R. ; PIZZELLA, G. ; SPERLI, F.: Channeltron Fatigue and Efficiency for Protons and Electrons. In: *Rev. Sci. Instrum.* 40 (1969), Januar, Nr. 1, S. 88–91 53
- [67] EKARDT, W.: Work function of metal particles: Self consistent spherical jellium–background modell. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), S. 1558 32
- [68] FIELDS, S. A. ; BURCH, J. L. ; ORAN, W. A.: Mass–dependent channel electron multiplier operation. In: *Rev. Sci. Instrum.* 48 (1977), August, Nr. 8, S. 1076–78 53
- [69] FRASER, G. W. ; PAIN, M. T. ; LEES, J. E. ; PEARSON, J. F.: The operation of microchannel plates at high count rates. In: *Nuc. Instr. Meth. A* 306 (1991), S. 247–60 53
- [70] Kap. Photoionization with Ultra–Short Laser Pulses In: FREEMAN, R. R. ; BUCKSBAUM, P. H. ; COOKE, W. E. ; GIBSON, G. ; MCILRATH, T. J. ; WOERKOM, L. D. V.: *Atoms in Intense Laser Fields*. Academic Press INC., 1992, S. 43–66 13
- [71] FREEMAN, R. R. ; BUCKSBAUM, P. H. ; MILCHBERG, H. ; MILCHBERG, S. ; DARACK, S. ; SCHUMACHER, D. ; GEUSIC, M. E.: Above–Threshold Ionization with Subpicosecond Laser Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), September, Nr. 10, S. 1092–5 15
- [72] FÜRSTENAU, N. ; HILLENKAMP, F.: Laser–induced cluster–ions from thin foils of metals and semiconductors. In: *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 37 (1981), S. 135–51 86
- [73] GANTEFÖR, G. ; CHA, Chia-Yen ; HANDSCHUH, H. ; ICKING-KONERT, G. S. ; KESSLER, B. ; GUNNARSSON, O. ; EBERHARDT, W.: Electronic and Geometric Structure of small mass selected Clusters. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 76 (1995), S. 37–45 40
- [74] GANTEFÖR, G. ; SIEKMANN, H. R. ; LUTZ, H. O. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Pure Metal and Metal-doped Rare Gas Cluster Grown in a Pulsed Arc Cluster Ion Source. In: *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990), S. 293–6 40
- [75] GARCIAS, F. ; MAÑANES, A. ; LÓPEZ, J. M. ; ALONSO, J. A. ; BARRANCO, M.: Deformed–jellium model for the fission of multiply charged simple metal clusters. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Januar, Nr. 3, S. 1897–901 87
- [76] GAUSA, M. ; LUTZ, H. O. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Bi_N^- Produced in the PACIS: Electronically Excited States Studied by Photoelectron Spectroscopy. In: *Z. Phys. D* 26 (1993), S. 146–9 40
- [77] GEUSIC, M. E. ; JARROLD, M. F. ; MCILRATH, T. J. ; BLOOMFIELD, L. A. ; FREEMAN, R. R. ; BROWN, W. L.: Photofragmentation of Mass Resolved Carbon Cluster Ions. In: *Z. Phys. D* 3 (1986), S. 309–17 84, 85, 105
- [78] GEUSIC, M. E. ; JARROLD, M. F. ; MCILRATH, T. J. ; FREEMAN, R. R. ; BROWN, W. L.: Photodissociation of Carbon Cluster Cations. In: *J. Chem. Phys.* 86 (1987), S. 3862 84, 85
- [79] GIBSON, G. ; LUK, T. S. ; RHODES, C. K.: Tunneling ionization in the multiphoton regime. In: *Phys. Rev. A* 41 (1990), Mai, Nr. 9, S. 5049–52 16
- [80] GRAY, Dwight E. (Hrsg.): *American Institute of Physics Handbook*. third. McGraw–Hill Book Company, 1970 9
- [81] GULCICEK, Erol E. ; BOYLE, James G.: Detector response in time–of–flight mass spectrometry at high pulse repetition frequencies. In: *Rev. Sci. Instr.* 64 (1993), August, Nr. 8, S. 2382–4 53
- [82] HANDSCHUH, H. ; GANTEFÖR, G. ; KESSLER, B. ; BECHTHOLD, P. S. ; EBERHARDT, W.: Stable Configurations of Carbon Clusters: Chains, Rings, and Fullerenes. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Februar, Nr. 7, S. 1095–8 82

- [83] HAY, N. ; SPRINGATE, E. ; MASON, M. B. ; TISCH, J. W. G. ; CASTILLEJO, M. ; MARANGOS, J. P.: Explosion of C_{60} irradiated with a high-intensity femtosecond laser pulse. In: *J. Phys. B* 32 (1999), S. L17–L25 85
- [84] DE HEER, W. A.: The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993), Nr. 3, S. 611–675 32, 63
- [85] DE HEER, W. A. ; MILANI, P.: Large ion VOLUME time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams. In: *Rev. Sci. Instr.* 62 (1991), S. 670 44
- [86] DE HEER, W. A. ; SELBY, K. ; KRESIN, V. ; MASUI, J. ; VOLLMER, M. ; CHATELAIN, A. ; KNIGHT, W. D.: Collective dipole oscillations in small sodium clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), S. 1805 21, 33
- [87] HERTEL, I. V. ; STEGER, H. ; DEVRIES, J. ; WEISSER, B. ; MENZEL, C. ; KAMKE, B. ; KAMKE, W.: Giant Plasmon Excitation in Free C_{60} and C_{70} Molecules studied by Photoionisation. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 784–7 86
- [88] HUNSCHE, S. ; STARCZEWSKI, T. ; L'HUILLIER, A. ; PERSSON, A. ; WAHLSTRÖM, C.-G.: Ionisation and Fragmentation on C_{60} via Multiphoton-Multiplasmon Excitation. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), September, Nr. 10, S. 1966–9 85, 86
- [89] JAUHAINEN, J. ; AKSELA, S. ; NÖMMISTE, E.: Flight Time Distribution and Collection Efficiency Studies for Time-of-Flight Mass Spectrometer. In: *Phys. Scr.* 51 (1995), S. 549–56 51
- [90] KELDYSH, L. V.: Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. In: *Sov. Phys. JETP* 20 (1965), Mai, Nr. 5, S. 1307–14 13, 16
- [91] KLAR, T. ; PERNER, M. ; GROSSE, S. ; VON PLESSEN, G. ; SPIRKL, W. ; FELDMANN, J.: Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Mai, Nr. 19, S. 4249–52 100
- [92] KÖLLER, L.: *Photofragmentation von Ag_N^- -Clustern mit Hilfe von Dye- und Raman-konvertierter Laserstrahlung*. Fakultät für Physik, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Universität Bielefeld, Diplomarbeit, Juli 1992 34
- [93] KÖLLER, L. ; MEIWES-BROER, K.-H. ; LÜDER, Ch. ; VELEGRAKIS, M.: Time of flight spectroscopy of intense cluster ion beams produced by a Pulsed Arc Cluster Ion Source (PACIS) / Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Heraklion, Crete, Greece. 1995. – Forschungsbericht 40
- [94] KÖLLER, L. ; SCHUMACHER, M. ; KÖHN, J. ; TEUBER, S. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Plasmon-Enhanced Multi-Ionization of Small Metal Clusters in Strong Femtosecond Laser Fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Mai, Nr. 19, S. 3783–6 34, 98
- [95] KRAUSE, Jeffrey L. ; SCHAFFER, Kenneth J. ; KULANDER, Kenneth C.: High-Order Harmonic Generation from Atoms and Ions in the High Intensity Regime. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Juni, Nr. 24, S. 3535–8 18
- [96] KRÜCKEBERG, S. ; DIETRICH, G. ; LÜTZENKIRCHEN, K. ; SCHWEIKHARD, L. ; WALTHER, C. ; ZIEGLER, J.: Low-energy decay pathways of doubly charged silver clusters Au_n^{2+} ($n = 9 - 24$). In: *Z. Phys. D* 40 (1997), S. 341–4. – Proceedings of ISSPIC8, Copenhagen, Denmark 91, 93
- [97] KRONENBERG, Klaus J.: Experimental evidence for effects of magnetic fields on moving water. In: *IEEE Trans. Magn.* MAG-21 (1985), September, Nr. 5, S. 2059–61 1
- [98] KROTO, H. W.: Fullerene Cage Clusters. In: *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 86 (1990), S. 2465–2468 83
- [99] KROTO, H. W. ; ALLAF, A. W. ; BALM, S. P.: C_{60} : Buckminsterfullerene. In: *Chem. Rev.* 92 (1991), S. 1213–1235 83

- [100] KROTO, H. W. ; HEATH, J. R. ; O'BRIEN, S. C. ; CURL, R. F. ; SMALLEY, R. E.: C₆₀: Buckminsterfullerene. In: *Nature* 318 (1985), November, Nr. 14, S. 162–3 2, 83
- [101] KRUIT, P. ; KIMMAN, J. ; MULLER, H. G. ; VAN DER WIEL, M. J.: Electron spectra from multiphoton ionization of Xenon at 1064, 532, and 355 nm. In: *Phys. Rev. A* 28 (1983), Juli, Nr. 1, S. 248–55 14, 15
- [102] LANDEN, O. L. ; PERRY, M. D. ; CAMPBELL, E. M.: Resonant Multiphoton Ionization of Krypton by Intense UV Laser Radiation. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), November, Nr. 22, S. 2558–61 15
- [103] LAPINGTON, J. S. ; WORTH, L. B. C. ; TROW, M. W.: Imaging performance of MicroSphere Plates. In: *SPIE* 2518 (1995), S. 376–83 53
- [104] LAST, Isidore ; JORTNER, Joshua: Quasiresonance ionization of large multicharged clusters in a strong laser field. In: *Phys. Rev. A* 60 (1999), September, Nr. 3, S. 2215–21 102
- [105] LEZIUS, M. ; DOBOSZ, S. ; NORMAND, D. ; SCHMIDT, M.: Explosion Dynamics of Rare Gas Clusters in Strong Laser Fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Januar, Nr. 2, S. 261–4 20, 29, 97
- [106] L'HUILLIER, A. ; LOMPRÉ, L. A. ; MAINFRAY, G. ; MANUS, C.: Multiply Charged Ions Formed by Multiphoton Absorption Processes in the Continuum. In: *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), Juni, Nr. 26, S. 1814–7 14
- [107] L'HUILLIER, A. ; LOMPRÉ, L. A. ; MAINFRAY, G. ; MANUS, C.: Multiply charged ions induced by multiphoton absorption in rare gases at 0.53 μm . In: *Phys. Rev. A* 27 (1983), Mai, Nr. 5, S. 2503–12 14
- [108] L'HUILLIER, A. ; LOMPRÉ, L. A. ; MAINFRAY, G. ; MANUS, C.: Multiply charged ions induced by multiphoton absorption processes in rare-gas atoms at 1.064 μm . In: *J. Phys. B* 16 (1983), S. 1363–81 14
- [109] Kap. High-Order Harmonic Generation in Rare Gases In: L'HUILLIER, Anne ; LOMPRÉ, Louis-André ; MAINFRAY, Gerard ; MANUS, Claude: *Atoms in Intense Laser Fields*. Academic Press INC., 1992, S. 139–206 19
- [110] LOTZ, Wolfgang: Electron-Impact Ionization Cross-Sections and Ionization Rate Coefficients for Atoms and Ions from Hydrogen to Calcium. In: *Z. Phys.* 216 (1968), S. 241–7 27
- [111] LU, Wenyun ; HUANG, Rongbin ; DING, Junqi ; YANG, Shihe: Generation of fullerenes and metal-carbon clusters in a pulsed arc cluster ion source (PACIS). In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Mai, Nr. 17, S. 6577–81 40
- [112] LUK, T. S. ; JOHANN, U. ; EGGER, H. ; PUMMER, H. ; RHODES, C. K.: Collision-free multiple ionization of atoms and molecules at 193 nm. In: *Phys. Rev. A* 32 (1985), Juli, Nr. 1, S. 214–24 16, 17, 18
- [113] LUK, T. S. ; PUMMER, H. ; BOYER, K. ; SHAHIDI, M. ; EGGER, H. ; RHODES, C. K.: Anomalous Collision-Free Multiple Ionisation of Atoms with Intense Picosecond Ultraviolet Radiation. In: *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), Juli, S. 110–3 16
- [114] MACKEOWN, S. S.: The cathode drop in an electric arc. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), August, S. 611–614 42
- [115] MACKLIN, J. J. ; KMETEC, J. D. ; III, C. L. G.: High-Order Harmonic Generation Using Intense Femtosecond Pulses. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Februar, Nr. 6, S. 766–9 19
- [116] MAY, B. D. ; CARTIER, S. F. ; CASTLEMAN JR., A. W.: Delayed ionization and delayed atomic ion emission of Ti and V metalocarbonhedrenes. Evidence for collective electronic effects. In: *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995), August, S. 265–72 21
- [117] MAYER-KUCKUK, T.: *Kernphysik*. Stuttgart : Teubner, 1984 7

- [118] MCGILVERY, D. C. ; DAHL, D. A.: *SIMION 4 User's Manual*. P. O. Box 1625, Idaho Falls, Idaho 83415: Idaho National Engineering Laboratory 52
- [119] MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: X-ray superradiance from multiphoton excited clusters. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. L637–41 24
- [120] MCPHERSON, A. ; GIBSON, G. ; JARA, H. ; JOHANN, U. ; LUK, T. S. ; MCINTYRE, I. A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in rare gases. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 4 (1987), April, Nr. 4, S. 595–601 18
- [121] MCPHERSON, A. ; LUK, T. S. ; THOMPSON, B. D. ; B.BORISOV, A. ; SHIRYAEV, O. B. ; CHEN, X. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Multiphoton Induced X-Ray Emission from Kr Clusters on M-Shell ($\sim 100 \text{ \AA}$) and L-Shell ($\sim 6 \text{ \AA}$) Transitions. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), März, S. 1810–3 20, 21, 22, 24
- [122] MCPHERSON, A. ; THOMPSON, B. D. ; BORISOV, A. B. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Multiphoton-induced X-Ray emission at 4-5 keV from Xe atoms with multiple core vacancies. In: *Nature* 370 (1994), August, S. 631–4 3, 20, 23
- [123] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 377–445 27, 33
- [124] MITTLEMAN, Marvin H.: Kinematics of multiphoton ionization in a steady laser beam. In: *Phys. Rev. A* 29 (1984), April, Nr. 4, S. 2245–7 13
- [125] Kap. Analytic Cluster Models and Interpolation Formulae for Cluster Properties In: MÜLLER, H. ; FRITSCH, H.-G. ; SKALA, L.: *Clusters of Atoms and Molecules*. 1. Springer Verlag, Berlin, 1994 (Springer Series in Chemical Physics 52), S. 114–40 89, 92, 93, 94
- [126] MOHIDEEN, U. ; SHER, M. H. ; TOM, H. W. K. ; AUMILLER, G. D. ; II, O. R. W. ; FREEMAN, R. R. ; BOKOR, J. ; BUCKSBAUM, P. H.: High Intensity Above-Threshold Ionization of He. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Juli, Nr. 4, S. 509–12 3
- [127] MONTAG, B. ; REINHARD, P.-G.: Symmetric and asymmetric fission of metal clusters. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Dezember, Nr. 23, S. 16365–8 87, 88
- [128] Kap. Multiphoton Ionization In: MULLER, H. G. ; AGOSTINI, P. ; PETITE, G.: *Atoms in Intense Laser Fields*. Academic Press INC., 1992, S. 1–41 14
- [129] MULLER, H. G. ; TIP, A.: Multiphoton ionization in strong fields. In: *Phys. Rev. A* 30 (1984), Dezember, Nr. 6, S. 3039–50 15
- [130] NÄHER, U. ; BJØRNHOLM, S. ; FRAUENDORF, S. ; GARCÍAS, F. ; GUET, C.: Fission of metal clusters. In: *Phys. Rep.* 285 (1997), Juni, Nr. 6, S. 245–320 5, 9, 10, 88
- [131] NÄHER, U. ; FRANK, S. ; MALINOWSKI, N. ; MARTIN, T. P.: Fission of highly charged alkali metal clusters. In: *Z. Phys. D* 31 (1994), Juni, S. 191–7 90, 91
- [132] NURHUDA, Muhammad: *Development of Methods of Time Dependent Simulations for Atomic Dynamics in Intense Laser Fields and Application to Chirp Control of Multiphoton Ionization*, University of Bielefeld, Germany, PhD Thesis, Mai 1997 15
- [133] PASCHMANN, G. ; SHELLEY, E. G. ; CHAPPELL, C. R. ; SHARP, R. D. ; SMITH, L. F.: Absolute Efficiency Measurement for Channel Electron Multipliers Utilizing a Unique Electron Source. In: *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970), Dezember, Nr. 12, S. 1706–11 53
- [134] PERRY, M. D. ; SZOKE, A. ; LANDEN, O. L. ; CAMPBELL, E. M.: Nonresonant Multiphoton Ionization of Noble Gases: Theory and Experiment. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), März, Nr. 13, S. 1270–3 16
- [135] PHILLIPS, J. C.: Chemical Bonding, Kinetics, and the Approach to Equilibrium Structures of Simple Metallic, Molecular, and Network Microclusters. In: *Chem. Rev.* 86 (1986), S. 619–634 94

- [136] PISERI, P. ; IANNOTTA, S. ; MILANI, P.: Parameterization of a two-stage mass spectrometer performing second-order space focusing. In: *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* 153 (1996), S. 23–84 [44](#)
- [137] POSTHUMUS, J. H. ; CODLING, K. ; FRASINSKI, L. J. ; THOMPSON, M. R.: The Field-Ionization, Coulomb Explosion of Diatomic Molecules in Intense Laser Fields. In: *Las. Phys.* 7 (1997), Nr. 3, S. 813–25 [102](#)
- [138] PRESENT, R. D. ; KNIPP, J. K.: On the Dynamics of Complex Fission. In: *Phys. Rev.* 57 (1940), S. (L)751 + (L)1188–9 [5](#)
- [139] PURNELL, J. ; SNYDER, E. M. ; WEI, S. ; CASTLEMAN JR., A. W.: Ultrafast laser-induced Coulomb explosion of clusters with high charge states. In: *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994), November, S. 333–9 [20](#)
- [140] RAMAMURTHY, V. S. ; MAHAPATRA, D. P. ; YADAV, R. T. ; PRASAD, G. V. R. ; GOPALAKRISHNA, Arjun: A novel study of charged carbon clusters using a tandem Van de Graaff accelerator. In: *Pram. J. Phys.* 39 (1992), November, Nr. 5, S. L583–7 [83](#), [88](#)
- [141] RAYLEIGH, Lord: On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses charged with Electricity. In: *Phil. Mag.* 14 (1882), S. 184–6 [5](#), [7](#)
- [142] REINHARD, P.-G. ; BRACK, M. ; CALVAYRAC, F. ; KOHL, C. ; KRÜMMEL, S. ; SURAUD, E. ; ULLRICH, C. A.: Frequencies, time, and forces in the dynamics of Na clusters. In: *Eur. Phys. J. D* 9 (1999), S. 1–7 [34](#), [99](#), [100](#), [106](#)
- [143] REINHARD, P.-G. ; SURAUD, E.: Field amplification in Na clusters. In: *Eur. Phys. J. D* 3 (1998), S. 175–8 [34](#), [98](#), [99](#), [106](#)
- [144] REINIG, P. ; MANN, A. ; WAGNER, A. ; EUBELL, D. ; SCHUCH, A.: *VSIM-2.24 (Portierung von SIMION 3 auf UNIX)*. Fachbereich Physik, Erwin-Schrödinger-Straße, 6750 Kaiserslautern: Universität Kaiserslautern [52](#)
- [145] REN, Z. F. ; HUANG, Z. P. ; XU, J. W. ; WANG, J. H. ; BUSH, P. ; SIEGAL, M. P. ; PROVENCIO, P. N.: Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. In: *Sci.* 282 (1998), November, S. 1105–7 [2](#)
- [146] ROHLFING, E. A. ; COX, D. M. ; KALDOR, A.: Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), Oktober, Nr. 7, S. 3322–30 [83](#)
- [147] ROSE-PETRUCK, C. ; SCHAFER, K. J. ; WILSON, K. R. ; BARTY, C. P. J.: Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), Februar, Nr. 2, S. 1182–90 [20](#), [103](#)
- [148] SATTLER, K.: Experimental research on free metallic, ionic and van der Waals clusters. In: *Surf. Sci.* 156 (1985), S. 292–302 [90](#), [91](#), [93](#), [94](#), [104](#)
- [149] SAUNDERS, W. A. ; FREDRIGO, S.: Fission of small multiply charged gold clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989), März, Nr. 1, S. 14–8 [88](#)
- [150] SAUNDERS, Winston A.: Fission and Liquid-Drop Behavior of Charged Gold Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Juni, Nr. 25, S. 3046–9 [91](#)
- [151] SAUNDERS, Winston A.: Metal-cluster fission and the liquid-drop model. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), Dezember, Nr. 11, S. 7028–41 [7](#), [8](#), [11](#), [91](#), [93](#)
- [152] SCHLIPPER, Ralph ; KUSCHE, Robert ; VON ISSENDORFF, Bernd ; HABERLAND, Helmut: Multiple Excitation and Lifetime of the Sodium Cluster Plasmon Resonance. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Februar, Nr. 6, S. 1194–7 [100](#)
- [153] SCHMIDT, M. ; KUSCHE, R. ; KRONMÜLLER, W. ; VON ISSENDORFF, B. ; HABERLAND, H.: Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 1, S. 99 [87](#)

- [154] SCHUMACHER, M. ; TEUBER, S. ; KÖLLER, L. ; KÖHN, J. ; TIGGESBÄUMKER, T. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Clusters in Strong Laser Fields: Comparison between Carbon, Platinum, and Lead Clusters. In: *E. Phys. J. D* 9 (1999), S. 411–14 [34](#), [98](#)
- [155] SCHUMACHER, Matthias: -, Universität Rostock, Dissertation, 2000. – private Mitteilung [57](#), [58](#), [62](#), [72](#), [105](#)
- [156] SEEGER, K. ; KÖLLER, L. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K.-H.: VUV-spectroscopy of the plasma light emission generated by the pulsed arc cluster ion source (PACIS). In: *Eur. Phys. J. D* 3 (1998), S. 179–82 [43](#), [44](#)
- [157] SEEGER, Katrin: *Untersuchung der VUV-Strahlung aus einer gepulsten Bogenentladungs-Clusterquelle (PACIS)*. Fachbereich Physik, Universitätsplatz 3, D-18051 Rostock, Universität Rostock, Diplomarbeit, Februar 1996 [3](#), [37](#), [38](#), [43](#), [81](#)
- [158] SEIDEMANN, Tamar ; IVANOV, M. Y. ; CORKUM, P. B.: Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), Oktober, Nr. 15, S. 2819–22 [102](#)
- [159] SHAO, Y. L. ; DITMIRE, T. ; TISCH, J. W. G. ; SPRINGATE, E. ; MARANGOS, J. P. ; HUTCHINSON, M. H. R.: Multi-keV Elektron Generation in the Interaction of Intense Laser Pulses with Xe Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oktober, Nr. 16, S. 3343–6 [20](#)
- [160] SIEGMAN, Anthony E. ; KELLY, Aidan (Hrsg.): *Lasers*. 20 Edgehill Road, Mill Valley, CA 94941 : University Science Books, 1986 [59](#), [60](#), [61](#)
- [161] SIEKMANN, H. R. ; LÜDER, Ch. ; FAEHRMANN, J. ; LUTZ, H. O. ; MEIWES-BROER, K.-H.: The pulsed arc cluster ion source (PACIS). In: *Z. Phys. D* 20 (1991), Nr. 1-4, S. 417–20 [40](#)
- [162] SIETMANN, Richard: Leuchtende Aussichten (Mit Mikrospitzen und Nanotubes zurück in die Zukunft). In: *c't, Magazin für Computer Technik* 18 (1999), S. 178–83 [2](#)
- [163] SILIN, V. P.: Nonlinear high-frequency plasma conductivity. In: *Sov. Phys. JETP* 20 (1965), Juni, Nr. 6, S. 1510–6 [28](#)
- [164] SIMON, M. ; TRÄGER, F. ; ASSION, A. ; LANG, B. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Femtosecond time-resolved second-harmonic generation at the surface of alkali metal clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 296 (1998), November, S. 579–84 [100](#)
- [165] SMALLLEY, R. E.: Laser Studies of Metal Cluster Beams. In: *Laser Chem.* 2 (1983), S. 167–84 [40](#)
- [166] SMIRNOV, B. M.: Surface Melting of Clusters. In: *Phys. Scr.* 50 (1994), S. 472–31 [6](#)
- [167] SNYDER, E. M. ; BUZZA, S. A. ; CASTLEMAN JR., A. W.: Intense Field-Matter Interactions: Multiple Ionization of Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oktober, Nr. 16, S. 3347–50 [20](#)
- [168] SPITZER, L.: *Physics of Fully Ionized Gases*. Interscience, New York, 1967 [29](#), [30](#)
- [169] STUART, B. C. ; FEIT, M. D. ; HERMAN, S. ; RUBENCHIK, A. M. ; SHORE, B. W. ; PERRY, M. D.: Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), Januar, Nr. 4, S. 1749–61 [58](#)
- [170] SURAUD, E. ; REINHARD, P. G.: Impact of ionic motion on ionization of metal clusters under intense laser pulses. In: *to be published (privat communication)* (1999) [99](#), [106](#)
- [171] TANUMA, S. ; POWELL, C. J. ; PENN, D.R.: Calculations of Electron Inelastic Mean Free Path. In: *Surf. Interf. Anal.* 17 (1991), S. 911–26 [97](#)
- [172] TEUBER, Silvio: *Coulomb-Explosion von Platin Clustern durch Anregung mit einem hochintensiven Femtosekunden-Kurzpulslaser*. Fachbereich Physik, Universitätsplatz 3, D-18051 Rostock, Universität Rostock, Diplomarbeit, Februar 1998 [65](#), [88](#)

- [173] THOMPSON, B. D. ; MCPHERSON, A. ; BOYER, K. ; RHODES, C. K.: Multi-electron ejection of inner-shell electrons through multiphoton excitation of clusters. In: *J. Phys. B* 27 (1994), S. 4391–400 22, 23, 24
- [174] TIGGESBÄUMKER, J. ; KÖLLER, L. ; LUTZ, H. O. ; MEIWES-BROER, K.-H.: Giant Resonances in Silver-Cluster Photofragmentation. In: *J. Chem. Phys.* 190 (1992), S. 42–7 33
- [175] TIGGESBÄUMKER, J. ; KÖLLER, L. ; MEIWES-BROER, K.-H. ; LIEBSCH, A.: Blue Shift of the Mie Plasma Frequency in Ag Clusters and Particles. In: *Phys. Rev. A* 48 (1993), S. R1749–R1752 21, 33, 97
- [176] TIGGESBÄUMKER, Josef: *Kollektive Effekte bei der optischen Anregung von Silberclustern: Ag_N^+ und Ag_N^-* , Universität Bielefeld, Dissertation, 1993 32, 33, 101
- [177] TIGGESBÄUMKER, Josef ; KÖLLER, Lars ; MEIWES-BROER, Karl-Heinz: Bound-free collective electron excitations in negatively charged silver clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996), September, S. 428–32 36
- [178] TISCH, J. W. G. ; HAY, N. ; SPRINGATE, E. ; GUMBRELL, E. T. ; HUTCHINSON, M. H. R. ; MARANGOS, J. P.: Measurements on ion energies from the explosion of large hydrogen iodine clusters irradiated by intense femtosecond laser pulses. In: *Phys. Rev. A* 60 (1999), Oktober, Nr. 4, S. 3076–80 20, 97
- [179] TOMÁNEK, D. ; MUKHERJEE, S. ; BENNEMANN, K. H.: Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), Juli, Nr. 2, S. 665–73 87, 90, 92, 94, 105
- [180] TONG, Xiao-Min ; CHU, Shih-I: Theoretical study of multiple high-order harmonic generation by intense ultrashort pulsed laser fields: A new generalized pseudospectral time-dependent methods. In: *Chem. Phys.* 217 (1996), S. 119–30 19
- [181] TREMSIN, A. S. ; PEARSON, J. F. ; LEES, J. E. ; FRASER, G. W.: The microsphere plate electron multiplier: measurements and modelling. In: *SPIE* 2518 (1995), S. 384–96 53
- [182] TREMSIN, A. S. ; PEARSON, J. F. ; LEES, J. E. ; FRASER, G. W.: The Microsphere Plate: a new type of electron multiplier. In: *Nucl. Instr. Meth. A* 368 (1996), S. 719–30 53
- [183] WANG, Bing ; MOLINA, L. M. ; LÓPEZ, M.J. ; RUBIO, A. ; ALONSO, J. A. ; STOTT, M.J.: Comparative *ab initio* studies of small tin and lead clusters. In: *Ann. Phys.* 7 (1998), S. 107–19 93
- [184] WANG, Chun-Ru ; HUANG, Rong-Bin ; LIU, Zhao-Yang ; ZHENG, Lan-Sun: Statistical size distribution and structural studies of laser generated carbon clusters. In: *Chem. Phys. Lett.* 227 (1994), September, S. 109–114 82
- [185] WAUTELET, M.: Estimation of the variation of the melting temperature with size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model. In: *J. Phys. D* 24 (1991), S. 343–6 6
- [186] WEAST, R. C. (Hrsg.): *Handbook of chemistry and physics*, 67th Edition. 2000 Corporate Blvd., N. W., Boca Raton, Florida 33431 : CRC Press, Inc., 1988 9, 96
- [187] WEISSKOPF, V.: Statistics and Nuclear Reactions. In: *Phys. Rev.* 52 (1937), S. 295–303 99
- [188] WILEY, W. C. ; MCLAREN, I. H.: Time-of-Flight Spectrometer with Improved Resolution. In: *Rev. Sci. Instr.* 26 (1955), S. 1150–7 44
- [189] WINTER, Mark. *Webelements*. <http://www.webelements.com>. Juni 1999 9, 96
- [190] WÜLKER, Cornelius ; THEOBALD, Wolfgang ; OUW, Donald ; SCHÄFER, Fritz P. ; CHICHKOV, Boris N.: Short-pulse laser-produced plasma from C_{60} molecules. In: *Opt. Comm.* 112 (1994), November, S. 21–8 20, 86
- [191] WOENCKHAUS, J. ; BECKER, J. A.: A fast pressure monitor for pulsed laser vaporization cluster sources. In: *Rev. Sci. Instr.* 65 (1994), Juni, Nr. 6, S. 2019–22 40

-
- [192] WRENGER, Burkhard: *Deposition von in einem Wienfilter separierten Metallclustern und Analyse durch Synchrotronlicht*. Fakultät für Physik, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Universität Bielefeld, Diplomarbeit, 1992 40, 52, 81
- [193] WRENGER, Burkhard: *Untersuchung der Elektronenemission bei Stößen von Metallclustern mit Oberflächen*, Universität Rostock, Dissertation, 1997 54
- [194] YANNOULEAS, C. ; LANDMAN, Uzi: Barriers and Deformation in Fission of Charged Metal CLusters. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 14577–81 87
- [195] ZIMMERMANN, U. ; MALINOWSKI, N. ; NÄHER, U. ; FRANK, S. ; MARTIN, T. P.: Producing and detecting very large clusters. In: *Z. Phys. D* 31 (1994), Februar, Nr. 4, S. 85–93 54
- [196] ZWEIBACK, J. ; DITMIRE, T. ; PERRY, M. D.: Femtosecond time-resolved studies of the dynamics of noble-gas cluster explosions. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), Mai, Nr. 5, S. R3166–9 20, 31, 99

Register

- Absorption
 - Multiphoton, 15
- ADK, *siehe* Ammosov-Delone-Krainov
- Aktivierungsenergie, *siehe* Energie
- Ammosov-Delone-Krainov, *siehe* Tunnelionisation
- Appearance-Size, *siehe* Tröpfchenmodell
- Atome
 - hochgeladene, 35, 53, 84, 86, 88, 90, 95, 97, 99, 101
 - hohle, 23
 - monovalent, 32
- Atomkernen, *siehe* Tröpfchenmodell
- Auflösung, *siehe* TOF
- Auger Prozeß, 17
- Blauverschiebung, 15
- Bogenentladung, *siehe* PACIS
- Bremsstrahlung
 - inverse, 27, 34
- BSI Model, *siehe* Ionisation
- Businaro-Gallone Punkt, *siehe* Tröpfchenmodell
- CEMM, *siehe* Coherent-Elektron-Motion-Model
- Chirp, *siehe* Laser
- Cluster
 - Aufheizung, 27
 - Expansion, 28
 - hydrodynamisch, 26
 - Feldverstärkung, *siehe* Feldverstärkung
 - flüssige Phase, 6
 - geladen, 41
 - Heizrate, 28
 - Ionisation
 - inelastische Stöße, 26
 - optische, 26
 - Jellium-, *siehe* Jellium
 - Kühlung, 29
 - locale Dichte, 20
 - Neutralisation, 41
 - Plasmon, 33
 - Radius, 6
 - Wigner-Seitz, 6
 - Schmelztemperatur, 6
 - Spaltung, 5
 - Stoßheizung, 28
 - Stoßionisation, 26
 - Thermalisierung, 30
- Clusterquelle, *siehe* PACIS
- Coherent-Elektron-Motion-Model, 21
- Coulomb
 - barriere, 15
 - druck, 29, 34
 - explosion, 29, 47, 72, 74, 84, 88, 95, 96, 99
 - logarithmus, 30
- Düse, 40
- Düsensteuerung, 54
- Debye-Länge, *siehe* Plasma
- Deformation, *siehe* Tröpfchenmodell
- Delay-Generator, 55
- Delay-TOF-Laser, *siehe* TOF
- Depletion, 33
- Depletions-Spektroskopie, 34
- Detektor, *siehe* TOF
- Dichtefunktional, 33
- dielektrische Funktion, 28
- Dielektrizitätskonstanten, 33
- Dipolmoment, 18
- Dissoziation, 84, 86, 89
- Druck
 - diffusion, 40
 - stufe, 40
 - hydrodynamisch, 29
- Drude Modell, 28
- Elektron
 - Amplitude, 22
 - Bindungsenergie, 21

- Compton=Wellenlänge, 22
Emission, 20
Geschwindigkeit
 isotrop, 25
 Maxwellverteilung, 25
Innerschalen, 17
kohärent bewegen, 22
kollektive Bewegung, 21, 33
Kreisfrequenz, 22
Stoßfrequenz, 28
Temperatur, 31
- Elektronen
 -dichte, 31, 32
 -lokale, 33
 -dichten, 30
 -emission, 100
 -stoß
 -ionisation, 94
 inv. Bremsstrahlung, 20
 Ionisation, 20
 Rekombination, 20
 delokalisiert, 83, 86, 98, 102
- Elektronendichte, 26, 29
- Energie
 -verteilung
 Elektronen, 19
 Aktivierungs-, 12, 89
 Austausch, *siehe* Jellium-Modell
 Korrelations, *siehe* Jellium-Modell
 ponderomotive, 27
 Rückstoß-, *siehe* Rückstoßenergie
- Entladung, 41
Evaporation, 94
Expansionsgeschwindigkeit, 29
Extender, 41
- f-Zahl, 61
Farbdisplay, 2
Feinstrukturkonstanten, 22
Feld
 -verstärkung, 31, 34, 98
 Eindringtiefe, 21
- Feldionisation, *siehe* Ionisation
Fernfeld, 60
Feynmann Graphen, 23
Flugzeit-Massenspektrometer, *siehe* TOF
Fluoreszenzausbeute, 17
Fokusbildung, 61
Fragmentation, 33
- Fraunhofer-Region, 60
freie Weglänge, 17, 28
Fresnel Region, 60
Funktionsgenerator, 54
- Gaslast, 37
Gaußscher Strahl
 Blende, 59
 1/e Abfall, *siehe* 86 %-Kriterium
 86 %-Kriterium, 59
 99 %-Kriterium, 60
 transmittierte Leistung, 59
- Feldverteilung, 59
Fernfeld, 60
Fokusbildung, 61
Fokussierung, 60
konfokaler Parameter, 60
Krümmungsradius, 61
Nahfeld, 60
Rayleigh-Länge, 60
Strahlbreite, 60
- Geschwindigkeit
 -sschlupf, 40
 thermische, 25
- Halbleiterschalter, 41
Harmonische
 Erzeugung höherer, 20
 Linienbreite, 19
- Heizraten, *siehe* Cluster, 31
Heliumgasstrahl, 40
Hochspannungspulser, 41
hydrodynamische Druck, 29
- IIM, *siehe* Ionisation-Ignition-Modell
- Innerschalen
 Anregung, 21
 Elektron, 17
 Emission
 prompter, 22
 Kopplung, 17
 Photoemission, 22
 Vakanzen, 20
- Ionisation
 BSI, *siehe* Tunnel
 doppelte, 15
 Feld, 15, 34
 IIM, *siehe* Ionisation Ignition Model
 MPI, *siehe* Multiphoton
 Multiphoton, 14

- Multiphoton-, 13
- schrittweise, 15, 17
- Schwellintensität, 21
- Tunnel, 15, 21, 30, 34
- Tunnel-, 13
- verzögerte, 21
- Wahrscheinlichkeit, 14
- Ionisation-Ignition-Modell, 103
- Ionisations
 - mechanismus, 102
 - potential, 13
 - prozeß
 - stufenartig, 16
 - rate, 18, 27
 - stufe, 15
- Ionisierungsstufe, 16, 35
- Jellium
 - Cluster, 34, 35, 78
 - Modell, 32
 - Austausch-Energie, 33
 - Korrelations-Energie, 33
 - Leitungselektronen, 32
 - Local-Density-Approximation, 33
 - magische Zahlen, 33, 68
 - Schalenabschlüsse, 33
 - Valenzelektron, 32
 - Potential, 32
- Kaltkathodenmeßröhre, 39
- Kathode
 - kalte, 2
- Kathodenspannung, 42
- Keldysh-Faisal-Reiss, *siehe* Tunnelionisation
- Keldysh-Parameter, 13
- KFR, *siehe* Keldysh-Faisal-Reiss
- Kohärenz, 19
- kollektive
 - Bewegung, 16
 - Schwingung, 16
 - Verhalte, 17
- Kondensator, 42
- konfokaler Parameter, 19, 60
- Konversionsrate
 - Sättigung, 19
- Konversionseffizienz, 18
- Konversionsrate, 19, 20
- Kopplung, 17
 - anormal starke, 22
 - elektromagnetische, 22
 - Innerschalen, 17
 - Multiphoton, 24
 - Stärke,fundamentale, 23
- Kopplungsstärke, 16
- Krümmungsradius, 61
- kritische Größe, *siehe* Tröpfchenmodell
- Ladungszustand, 20, 72, 74, 76, 77
- Laser, 57
 - Verdampfungsquelle, 40
 - feld
 - Abschirmung, 30
 - intensiv, 18
 - polarisiert, 21
 - intensität, 14
 - maximal, 62
 - Chirp, 15
 - Linienbreite, höhere Harmonische, 19
 - down-chirp, 15, 19, 59
 - Frequenz, 28
 - Modenkopplung, 57, 59
 - Nachverstärker, 59
 - Pulslänge, 19
 - Röntgen-, 20
 - regenerativer Verstärker, 59
 - Schwellintensität, 16, 23
 - Strahlparameter, 62
 - up-chirp, 15, 19, 59
- Laserintensität, *siehe* Laser
- Lasersystem, *siehe* Laser
- Lebensdauer, 18, 53, 68, 70
 - Plasmon, *siehe* Plasmon
- Linse
 - f-Zahl, 61
- Liquid-Drop-Model, *siehe* Tröpfchenmodell
- Local-Density-Approximation, *siehe* Jellium-Modell
- magische Zahlen, *siehe* Jellium-Modell
- Massenspektrometer, *siehe* TOF
- Maxwellverteilung, *siehe* Elektron
- MCP, *siehe* TOF
- Meß
 - elektronik, 54
 - frequenz, 55
 - werterfassung, 54
- MEDI, 102

- Metallkugel
 monovalent, 33
- Metallplasma, 40
- Mie-Frequenz, 33
 Rotverschiebung, 33
- Mie-Plasmon, *siehe* Plasmon
- Modenkopplung, *siehe* Laser
- Molekulardynamik, 35, 98
- Molekularstrahl
 Überschall, 40
 Apparatur, 37
- Monte-Carlo-Methode, 47
- MPI, *siehe* Ionisation
- MSP, *siehe* TOF
- Multi-Channel-Plates, *siehe* MCP
- Multi-Sphere-Plates, *siehe* MSP
- Multiphoton
 Absorption, 15
 Ionisation, 14
- Nachverstärker, *siehe* Laser
- Nahfeld, 60
- Nanoplasma, 24, 34
- Nanotubes, 2
- OHG, *siehe* Optical Harmonic Generation
- Optical Harmonic Generation (OHG), 18
- Ordnungszahl, 23
- PACIS, 40
 Bogenentladung, 40, 41
 Cluster, 40
 Düse, 40
 Druckdiffusion, 40
 Entladung, 41
 Expansion, 40
 Extender, 41
 Halbleiterschalter, 41
 Heliumgasstrahl, 40
 Hochspannungspulser, 41
 Justagetisch, 41
 Kathodenspannung, 42
 Kondensator, 42
 Metallplasma, 40
 Plasma, 43
 Pulslänge, 41
 Quenkkörpers, 40
 Synchronisation, 54
 Trägergases, 40
 VUV-Strahlung, 43
- Peakaufspaltung, 47, 56
- Photoabsorptionsquerschnitt, 21
- Photodissoziation, *siehe* Dissoziation
- Piranimeßröhre, 39
- Plasma
 -frequenz, 25
 Debye-Länge, 25
 Energieverteilung, 19
 entartet, 25
 Klassifikation, 26
 nano, 24
 nichtideal, 25
 PACIS, 43
 Schallgeschwindigkeit, 28
 Temperatur, 25
- Plasmon, 36, 80, 97
 -anregung, 86
 -energie, 24, 34, 36, 80, 98, 100
 -frequenz, 33, 80
 -resonanz, 34, 36, 97, 101
 -schwingung, 103
 Lebensdauer, 100
 Mie-, 33, 100
 Volumen-, 33
- Polarisierbarkeit, 33
- ponderomotive Potential, 13, 18
- Potentialwall, 15, 102
- Pulslänge, 41
- Pumpstandsteuerung, 39
- Quasiteilchen, 22
- Quellen
 -körper, 40
 -kammer, 37
 -topf
 Skimmer, 40
- Röntgen
 -emission, 20
 L-,M-Schalen, 20
 -laser, 20
 -quelle, 20
 -spektren, 20
- Röntgen-
 emission, 22
- Rückstoßenergie, 47, 74, 77
- Radialknoten, 33
- Radius, *siehe* Cluster
- Raman Streuung, stimulierte, 28

- Rayleigh-Länge, 60
regenerativer Verstärker, *siehe* Laser
Riesenresonanz, 16, 21
Rotverschiebung, 15
RPA-Verfahren, 35
- Schalenabschlüsse, *siehe* Jellium-Modell
Schwellintensität, *siehe* Laser, *siehe* Tunnelionisation
self-channeling, 23
Skimmers, 40
Spaltung
 see Tröpfchenmodell, 90
Spitzer Formel, 29, 30
Startort, 46
Stoßfrequenz, 17, *siehe* Elektron
Stoßionisation, 30
Strahlparameter, *siehe* Laser
Strahltaile, 60
Strahlung
 kurzwellig, 18
Streuquerschnitt, 18
Streuung
 inelastische, 21
Superschale, 17
- Teilchendichte, 20
TOF
 Anfangsenergie, 45
 Auflösung, 48
 Anstiegszeit, 49
 Einschwingvorgänge, 50
 gemessen, 54
 Kondensator, 51
 Spannungsabfall, 50
 Spektrum gerechnet, 54
 Streifelder, 51
 Bewegungsgleichungen, 45
 Delay-TOF-Laser, 47, 56
 Detektor, 53
 Frequenz, 53
 Geschwindigkeit der Teilchen, 53
 MCP, 53
 MSP, 53
 Druckdiffusion, 46
 mechanischer Aufbau, 48
 Orts-Zeitfokussierung, 44
 Peakaufspaltung, 47
 Photon-Cluster-Wechselwirkung, 47
- Rückstoßenergie, 47
Simulation
 Programm, 46
 Rechnung, 47
Startort, 46
Transmission, 51
 Drift, 52
 Kondensator, 52
Trägergas, 40
Tröpfchenmodell, 5, 87, 89
 Appearance-Size, 8, 12
 Atomkernen, 6
 Barriere, 7
 Höhe, 8, 9
 Sattel, 8
Coulombenergie, 7
Deformation, 7
Energie, totale, 7
Kohäsionsenergie, 7
kritische Größe, 7
Spaltbarkeit, 7
Spaltung, 94
 asymmetrische, 8, 90
 Businaro-Gallone Punkt, 8
 Deformationsenergie, 9
 symmetrische, 8, 93
Transmission, *siehe* TOF
Trigger, 54
Tunnel
 -ionisation (BSI), *siehe* Ionisation
- Valenzelektronen, 32
Van-der-Waals
 gebunden, 21
Volumenplasmon, *siehe* Plasmon
Vordruckmeßröhre, 39
VUV-Strahlung, 43
- Wasserenthärter, 1
Weglänge
 freie, 17, 29
Wigner-Seitz-Radius, *siehe* Cluster
Wirkungsquerschnitt, 33
- Zustand
 hochangeregt, 18

Danksagung

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne mich zuvor bei Prof. Dr. K.-H. Meiwes-Broer und Dr. J. Tiggesbäumker für die hervorragende Unterstützung und Betreuung zu bedanken. Dies gilt insbesondere für die Zeit des Zusammenschreibens in Lemgo, mit der notwendigen Koordination von Besprechungen und der Diskussionen der Ergebnisse und Probleme. Ohne ihre fortlaufende Motivation und Bereitschaft kurzfristig zur Verfügung zu stehen hätte diese Arbeit nie beendet werden können.

Ohne die sehr gute und unkomplizierte Zusammenarbeit bei den Experimenten mit Katrin Seeger, Silvio Teuber und Matthias Schumacher wären viele physikalische und technische Probleme ungelöst geblieben, und es hätten die aufwendigen Messungen nicht durchgeführt werden können.

Für das gute Arbeitsklima und die Bereitschaft stets Fragen und Probleme zu diskutieren, danke ich allen übrigen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, insbesondere:

Bärbel Becher
Thomas Diederich
Tilo Döppner
Ronald Golz
Dieter Klinkenberg
Jörg Köhn
Burkhard Wrenger

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Tofaute, stellvertretend für die gesamte Mannschaft der Mechanischen-Werkstatt, die stets ein offenes Ohr für dringend zu erledigende Arbeiten hatte und bei der Konstruktion von Komponenten zahlreiche Ideen einbrachte.

Dem unaufhaltsamen Kampf von Herrn Hermann gegen alle Tücken der Elektronik und Hochspannung ist es zu verdanken, daß viele Probleme gelöst und wichtige Geräte gebaut werden konnten, die für die Realisierung des Experiments von großer Wichtigkeit waren.

Burkhard Wrenger, Bärbel Becher und die Familie Martins haben mir und meiner Familie oft Unterkunft gewährt, insbesondere auch bei sehr kurzfristig einberufenen Besprechungen in Rostock. Vielen Dank!

Der Eintritt in das Beschäftigungsverhältnis im Rechenzentrum der Universität Bielefeld brachte einige Probleme bei der zeitlichen Koordinierung während der Anfertigung der Dissertation mit sich. Ohne die flexible Gestaltung der Urlaubsplanung wäre diese Arbeit nicht entstanden. Ich möchte hier besonders der Leitung des HRZ, Herrn Dr. S. Hackel und Bernd Nienaber sowie meinem Kollegen Dietmar Heinrichs danken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Andere als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen wurden nicht benutzt. Die den Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 2. Juni 2000

Lars Köller