

Eine neue Methode zur exakten
Bestimmung der Ionisationsausbeuten von
Atomen und Molekülen in starken
Laserfeldern

Bernd Witzel

**MPQ-Report
238**

Eine neue Methode zur exakten
Bestimmung der Ionisationsausbeuten von
Atomen und Molekülen in starken
Laserfeldern

Bernd Witzel

Dieser MPQ-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt
Alle Rechte vorbehalten

This MPQ-Report has been printed as author's manuscript
All rights reserved

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
85740 Garching, Bundesrepublik Deutschland

Abstract

Currently, the qualitative understanding of the interaction of atoms and molecules with high-intensity laser fields is an active field of research. Depending on the photon energy, the photon flux and the energy levels of the molecule or atom, the interaction can be classified in three domains according to the Keldysh parameter γ .

In the present experimental work this interaction is investigated in the multiphoton (MPI) domain ($\gamma > 1$), the tunneling ionization domain ($\gamma \approx 1$), as well as the over-the-barrier ionization (OTBI) domain ($\gamma < 1$).

As a result of the volume effect, up till now the interpretation of the ionization products in the saturation regime was a complicated matter. In the context of this work, however, the use of an energy selecting time-of-flight spectrometer (RETOF) enabled us to describe the spatial dependence of ion concentrations in a well-defined confined volume that is part of the total interaction volume. The confinement of the detected volume is realized using a three-dimensional diaphragm. Two dimensions are fixed by the entrance slit of the RETOF. The confinement of the detected volume along the spectrometer axis is realized using the energy band-pass properties of a 5-grid ion-reflecting system. The conditions required to obtain a longitudinal resolution of a few μm in space could be analytically calculated using a general mathematical description for the dispersion relation. The calculated values of resolution and peak shape have been completely confirmed in a series of experiments.

In a quantitative analysis of ion yields the sensitivity, i.e. the ratio between the number of ions produced in the volume under consideration and the number of detected ions, plays a crucial role. Therefore, we photoionized for a known partial pressure all neutral SO_2 and Xe particles in a volume of $40 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ using a KrF-laser ($\lambda = 248 \text{nm}$) having an intensity of more than 10^{12}W/cm^2 , and detected them using a multi-channel plate (MCP). Using the partial pressure of the gases under investigation we could determine the particle density in the confined volume and deduce a value for the sensitivity. This value of 0.017 is in excellent agreement with the theoretical value. Using this calibrated method, resonant and non-resonant two-photon ionization

processes could be investigated for 31 metals. The metal atoms were sputtered from the surface of a solid target using accelerated Ar-ions (5 keV) and post-ionized using a KrF-laser with an ultrashort pulse duration of 500 fs and a maximum pulse energy of 14 mJ. In this work we separately discuss the ion concentrations in the interaction volume, the sputtering yields, and the order and the nature of the ionization processes. Based on the dissociation of SO_2 in the \tilde{G} -state using a 18 ns pulse of a KrF-laser we obtained, for the first time, quantitative information on ionization pathways of molecules.

In the last part of this work, we describe the interaction of diatomic molecules with extremely high photon fluxes as found in the focus of a high power Ti:Sa-laser ($E_{\text{max}} = 150$ mJ, $\Delta t = 170$ fs). Ionization and dissociation of N_2 were investigated in the optical field ionization regime. Varying the repeller voltage in the reflectron, the detected volume was moved through the focal spot in small steps $< 8 \mu\text{m}$. This allows us to spatially resolve the number of produced ions and their distribution in the focal spot over the species N_2^+ , N^+ , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} in the focal spot. For the first time spatial widths of produced ion clouds for each investigated ionic species could be determined. In addition, a method was developed to estimate Coulomb energies originating from the dissociation of highly charged dimer ions. The obtained experimental results confirm the present theoretical models.

Zusammenfassung

Das quantitative Verständnis der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen unter störungsfreien Bedingungen mit Laserfeldern höchster Leistung ist Gegenstand aktueller theoretischer Forschung. Die Wechselwirkung wird, abhängig von der Energie der Photonen, dem Photonenfluß und den energetischen Zuständen des Moleküls bzw. des Atoms, in drei Bereiche mittels des Keldyshparameters γ unterteilt. Die vorliegende experimentelle Arbeit untersucht diese Wechselwirkung im Multiphotonen (MPI) - Bereich ($\gamma > 1$), im Bereich der Tunnelionisation ($\gamma \approx 1$) sowie im 'over the barrier ionization' (OTBI)-Bereich ($\gamma < 1$).

Während bisher die Interpretation der Ionisierungsprodukte insbesondere im Sättigungsbereich aufgrund des Volumeneffektes große Schwierigkeiten bereitete, konnten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe eines energiewählenden Flugzeitspektrometers (RETOF) Aussagen über die örtliche Ionenkonzentration in einem klar definierten Bereich des Wechselwirkungsvolumens gemacht werden. Die Einschränkung des beobachteten Wechselwirkungsvolumens wurde mit Hilfe einer dreidimensionalen Blende realisiert. Hierbei werden zwei Dimensionen (typisch $20 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$) durch die Eintrittsblende des RETOF definiert. Die Einschränkung des Beobachtungsvolumens in Flugrichtung der Ionen entsteht durch die Energie-Bandpaßeigenschaften eines Fünf-Gitter-Ionenreflektionssystems.

Mit Hilfe einer allgemeinen mathematischen Beschreibung durch die Dispersionsrelation konnten die notwendigen Bedingungen analytisch hergeleitet werden, um eine longitudinale Auflösung von wenigen μm im Ortsraum zu erhalten. In einer Reihe von Experimenten konnten die theoretisch berechneten Werte hinsichtlich Auflösung und Peakform in vollem Umfang bestätigt werden.

Will man quantitative Aussagen über Ionenausbeuten machen, so ist die Empfindlichkeit, das heißt das Verhältnis zwischen den im betrachteten Volumen produzierten und am Detektor nachgewiesenen Ionen von zentraler Bedeutung. Deswegen wurden bei bekanntem Partialdruck alle Neutralteilchen von SO_2 und Xe in einem Volumen von $40 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ mit Hilfe eines KrF-Lasers ($\lambda = 248 \text{nm}$) bei einer Intensität

von mehr als 10^{12} W/cm² in den ionischen Zustand überführt und mit einem Mehrkanalelektronenvervielfältigersystem (MCP = multichannelplate) nachgewiesen. Aus dem Partialdruck der untersuchten Substanzen konnte die Teilchenzahl im beobachteten Volumen bestimmt und somit ein Wert für die Empfindlichkeit ermittelt werden. Der Wert von 0.017 stimmt hervorragend mit dem theoretisch abgeleiteten Wert überein.

Mit Hilfe dieses geeichten Verfahrens konnten resonante und nichtresonante Zweiphotonenionisationsprozesse an 31 Metallen untersucht werden. Die Metallatome wurden mit beschleunigten Argonionen (5 keV) von der Oberfläche gelöst und mit einem KrF-Laser mit ultrakurzer Pulsdauer von 500 fs und mit einer maximalen Pulsenergie von 14 mJ nachionisiert. Im Rahmen der Arbeit werden die Ionenkonzentration im Wechselwirkungsvolumen, die Sputterausbeuten, die Ordnung des Prozesses sowie die Art des Ionisationsprozesses für die einzelnen Fälle diskutiert.

Anhand der Dissoziation von SO₂ im \tilde{G} -Zustand mit einem 18 ns-Puls eines KrF-Lasers konnten wir erstmalig zu quantitativen Aussagen über Ionisierungspfade von Molekülen gelangen.

Der letzte Teil der Arbeit beschreibt die Wechselwirkung zweiatomiger Moleküle mit extrem hohen Photonenflußdichten, wie sie im Fokus eines Ti:Sa-Hochleistungslasers ($E_{max} = 150$ mJ, $\Delta t = 170$ fs) herrschen. Die Ionisation sowie die Dissoziation von N₂ wurden im optischen Feldionisationsbereich untersucht. Über die Variation der Spannung am Repeller des Reflektrons wurde das Beobachtungsvolumen in kleinen Schritten ($< 8 \mu\text{m}$) räumlich verschoben. Es ist somit möglich, die Anzahl der produzierten Ionen und die Ionisierungsstufen N₂⁺, N⁺, N²⁺, N³⁺, N⁴⁺ sowie N⁵⁺ im Fokus örtlich aufzulösen. Es konnten erstmalig Aussagen über die lokalen Entstehungsbreiten aller untersuchten Ionenarten gemacht werden. Außerdem wurde eine Methode gefunden, die es ermöglicht, Coulombenergien, die bei einer Dissoziation hochgeladener Dimer-Ionen entstehen, abzuschätzen. Die daraus erhaltenen experimentellen Ergebnisse bestätigen die heutigen theoretischen Vorstellungen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2.	Die Wechselwirkung von Licht mit Materie in der Gasphase	13
2.1	Der Tunnelionisierungsbereich $\gamma < 1$	14
2.2	Der MPI-Bereich $\gamma > 1$	18
2.3	Moleküle in starken Laserfeldern	23
2.4	Die Problematik des Volumeneffektes	32
2.4.1	Der Sättigungsbereich	33
2.4.2	Theorie: Messen ohne Volumeneffekt	35
2.4.3	Experimente, die den Volumeneffekt minimieren	40
2.4.4	Experimente ohne Volumeneffekt und Anforderungen an das Flugzeitmassenspektrometer	40
3	Quantitative Laser - Massenspektrometrie	41
3.1	Funktionsweise und Geschichte der Flugzeitmassenspektrometer	41
3.1.1	Mechanischer Aufbau des verwendeten Reflektrons	42
3.1.2	Die Berechnung der Zeit-Ort-Bahnen	46
3.1.3	Der MCP-Detektor	47
3.1.4	Der optische Aufbau	48
3.1.5	Der Confined- und der Flügelpeak	51
3.2	Theoretische und experimentelle Aspekte des Reflektrons	52
3.2.1	Mathematische Beschreibung des Reflektrons	52
3.2.2	Die optimierte Dispersionsrelation	54
3.2.3	Experimentelles Ausmessen des Confinement	64
3.2.4	Die Peakform	66
3.3	Raumladungseffekte	67
3.3.1	Experimentelle Daten	69

3.3.2	Theoretisches Modell	71
3.3.3	Diskussion und Folgerungen für das Experiment	74
3.4	Eichmessungen	76
3.4.1	Das Termschema von SO ₂	77
3.4.2	Das Termschema von Xe	79
3.4.3	Die Bestimmung der Empfindlichkeit	79
3.4.4	Interpretation der Meßergebnisse Bestimmung des Verzweigungsverhältnisses der Dissoziation des $\tilde{G}(\text{SO}_2)$ - Zustandes	80
4	MPI - Messungen	83
4.1	Experimenteller Aufbau	84
4.1.1	Das KrF 500 fs - Lasersystem	86
4.1.2	Abschätzung der Intensitätsverteilung im Confined-Volumen	88
4.1.3	Die Ionenkanone	89
4.1.4	Präparation der Proben	90
4.2	Beschreibung des MPI-Prozesses mit Hilfe eines Ratenmodells	91
4.3	Diskussion der MPI-Messungen von gesputterten Metallen	99
4.4	Zusammenstellung aller MPI - Kurven	104
4.4.1	Metalle in Sättigung	109
4.4.2	Metalle ohne Sättigung	112
4.4.3	Metalle mit geringer Signalausbeute	113
4.4.4	Metalle, bei denen der zweite Ionisationsschritt beginnt, bevor der erste gesättigt ist	113
4.4.5	Untersuchung von Metallverbindungen	115
4.4.6	Experimentelle Bestimmung der relativen Sputterausbeuten	115
4.5	Diskussion der Ergebnisse im Rahmen eines Ratenmodells	117
4.6	Zusammenfassung und Ausblick	119
5	Moleküle im starken Laserfeld	121
5.1	Experimenteller Aufbau	122
5.1.1	Das Ti:Sa 170 fs 200 mJ Lasersystem	122
5.1.2	Die Fokussierung	124
5.1.3	Die $\lambda/2$ - Platte	124
5.2	Das Reflektron	125

5.2.1	Abschätzung der maximalen Transversalenergien und des Akzeptanzwinkels des Reflektrons	126
5.2.2	Das Ionensignal	127
5.3	Darstellung und Diskussion der Experimente	129
5.3.1	Die experimentellen Daten von N ₂	132
5.3.2	Die Breite der örtlichen Ionenausbeuten	134
5.3.3	Die experimentellen Daten der Restgase	134
5.4	Ionenausbeuten im Zentrum des Fokus	135
5.4.1	Die korrigierten Ionenausbeuten	137
5.5	Experimentelle Bestimmung der Coulombenergien	138
5.6	Vergleich mit theoretischen Vorhersagen	139
5.7	Zusammenfassung und Ausblick	143
A	Resonante Übergänge der gemessenen Metalle	145
	Literaturverzeichnis	147

Kapitel 1

Einleitung

Die Wechselwirkung von starkem Licht eines Hochleistungslasers mit Materie in der Gasphase ist ein in technologischer, wie auch in wissenschaftlicher Hinsicht interessantes Forschungsgebiet. Die Aktivitäten der letzten 25 Jahre in diesem Gebiet sind stark an die Entwicklung von leistungsstarken Lasersystemen gekoppelt. Dadurch wurde es erst möglich, höchste Intensitäten bereitzustellen. Setzt man Atome sowie Moleküle hochintensiven Femtosekundenlaserpulsen aus, dann kann eine Reihe von neuen Effekten beobachtet werden. Neben dem Nachweis von hohen Harmonischen (High Harmonic Generation : HHG, siehe z.B. J.F. Ward und G. New [1], M.G.Grozewa *et al.* [2], J. Baskor *et al.* [3]) können auch die emittierten Elektronen untersucht werden. Die Energie der Elektronen (erste aufgelöste Spektren von P. Kruit und F. Read [4]) sowie die Spektren der emittierten Photonen wurden Gegenstand vieler experimenteller Arbeiten. Von besonderem Interesse sind Ionisierungsprozesse, bei denen mehrere Photonen gleichzeitig absorbiert werden. So führten Arbeiten von J. Hall *et al.* [5] erstmalig zum Nachweis eines Zweiphotonenübergangs durch Photoionisierung von I^- mittels eines Rubinlasers.

Daß ein Neutralteilchen im Laserfeld durch die Wechselwirkung mit vielen Photonen in das entsprechend geladene Ion überführt wird, zeigten schon G. Vornov und N. Delone [6] sowie P. Agostini *et al.* [7]. Dieser Prozeß wird Multiphotonenionisationsprozeß (MPI) genannt. Die dazu benötigte Photonenflußdichte ist vom Ladungszustand des produzierten Ions, der Photonenenergie des eingestrahlten Lichts, dessen Polarisation, sowie davon abhängig, ob Energiezustände im Atom resonant mit dem verwendeten Licht sind. Mit Intensitäten von $10^6 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ sind resonante Ionisierungsprozesse im unfokussierten Licht eines Farbstofflasers möglich. Die ersten resonanzunterstützten Ionisationsexperimente entstanden Ende der 70er bis Anfang der 80er Jahre. So

wurde ein durch einen MPI-Prozeß erzeugtes, zweifach geladenes Sr-Ion erstmalig von V. Suran und I. Zapesochnyi [8] nachgewiesen. Ist die vom Laser erzeugte elektrische Feldstärke vergleichbar mit der des Atomkerns, kann ein Elektron die Bindung direkt oder über einen Tunnelprozeß verlassen. Ist das elektrische Feld des Lasers hinreichend groß, können hochgeladene Ionen entstehen, die als Ausgangspunkt für weitere Prozesse, wie der Rekombination mit einem freien Elektron, dienen können. Zudem kann das Ion selbst in einem angeregten Zustand gebildet werden, das wiederum als optimales Ausgangsprodukt für einen Laser mit sehr kleinen Wellenlängen eingesetzt werden kann.

Dabei ist es wichtig, den Ladungszustand, den Ort sowie die kinetische Energie der produzierten Ionen zu messen. Herkömmliche massenspektroskopische Verfahren können nur die Zahl aller im Wechselwirkungsvolumen produzierten Ionen nachweisen. Dabei ist das Gebiet, in dem Ionen vom Laser erzeugt werden, von dessen Intensität abhängig. Mit zunehmender Laserintensität werden immer größere Bereiche ionisiert. Diese als Volumeneffekt bekannte Ausweitung des Wechselwirkungsvolumens macht eine quantitative Messung der Ionenausbeute als Funktion der Intensität schwierig bis unmöglich. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der orts aufgelösten quantitativen Erfassung des Ionisierungsprozesses von Metallatomen sowie von Molekülen. Die in dieser Arbeit vorgestellte Meßmethode ermöglicht es einen dreidimensionalen, beliebig einstellbaren Ausschnitt aus einem Wechselwirkungsvolumen eines nahezu beliebig fokussierten Laserstrahls zu untersuchen. Dabei wurde ein von H. Schröder *et al.* [9] sowie von M. Wagner und H. Schröder [10] erarbeitetes Verfahren weiterentwickelt.

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Physik des Ionisationsprozesses. Dabei wird neben der Multiphotonenionisation auf den Feldionisationsprozeß, der bei sehr hohen elektrischen Feldstärken des Laserlichtes an Bedeutung gewinnt, besonders eingegangen. Außerdem wird ein Überblick über die theoretische Beschreibung von Molekülen in starken Laserfeldern gegeben.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem verwendeten Flugzeitmassenspektrometer (TOF). Dabei wird Wert auf eine analytische Beschreibung der Dispersionsrelation (Abbildung einer potentiellen Energie am Eingang des TOFs auf die Zeit) gelegt. Es werden die notwendigen Parameter wie Spannungen und Netzabstände für den Betrieb theoretisch hergeleitet [11]. Die mathematische Grundlage wird anhand von vielen Experimenten überprüft.

In Kapitel 4 sind 31 Messungen von gesputterten und mit einem KrF-Laser nachionisierten Metallatomen dargestellt. [12]. Dieses als SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy, siehe H. Oechsner und W. Gerhard [13], H. Gnaser *et al.* [14]), bzw. SALI (Surface Analysis by Laser Ionisation, siehe C.H. Becker und K. Gillen [15]) bekannte Verfahren, ist durch das in dieser Arbeit verwendete Meßprinzip wesentlich erweitert worden. Durch Auftragen der Ionenausbeute gegen die Laserintensität konnte erstmalig eine quantitative Messung im Sättigungsbereich interpretiert werden. Dazu dient ein Ratenmodell, das es zuläßt zwischen einem resonanten und einem nichtresonanten Prozeß eindeutig zu unterscheiden. Eine solche Unterscheidung ist durch das in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren erstmalig möglich, ohne die Pulslänge des Lasers zu variieren.

Der letzte Teil der Arbeit beschreibt Experimente mit einem Ti:Sa-Lasersystem. Dabei wird auf ein Verfahren eingegangen, mit dem man die örtliche Ionenausbeute im Fokus messen kann. Zudem konnten Coulombexplosionsenergien von Molekülen bestimmt und mit den in der Literatur bekannten Modellen verglichen werden.

Kapitel 2

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie in der Gasphase

Im folgenden wird auf die Wechselwirkung zwischen Laserlicht und Atomen bzw. Molekülen in der Gasphase eingegangen. Nach einem theoretischen Überblick wird auf die Problematik, Ionisationsprozesse zu messen, eingegangen. Es werden Methoden vorgestellt, die es ermöglichen, bei hohen Laserintensitäten Ionisationsausbeuten quantitativ zu messen.

Der Keldyshparameter

Während des Ionisationsprozesses wird ein Elektron durch die elektromagnetische Wechselwirkung mit Licht, abhängig von der Energie der verwendeten Photonen, von seinem Aufenthaltsort in der Nähe des Kernes abgezogen. Je nach Art dieser Wechselwirkung unterscheidet man zwischen Prozessen, bei denen die Niveauschemata des Atoms eine Rolle spielen.

Sind mehrere Photonen für eine Ionisation notwendig, nennt man diesen Prozeß Multiphotonenionisationsprozeß (MPI). Eine andere Situation findet man vor, wenn hauptsächlich das elektrische Feld des Laserlichts zu einer optischen Feldionisation führt. Dieses Feld verändert den durch den Kern vorgegebenen elektrischen Potentialverlauf. Falls dieser unterhalb der Ionisationsschwelle liegt, spürt das Elektron kein attraktives Potential und entfernt sich vom Kern. In diesem Fall spricht man von OTBI (over the barrier ionization). Wenn die Ionisationsschwelle etwas oberhalb liegt, kann das Elektron durch den Potentialwall tunneln. Dieser Prozeß, der sich prinzipiell nicht vom OTBI-Modell unterscheidet, wird deshalb auch als Tunnelionisation bezeichnet. Wenn man die Ionisationsprodukte massenspektrometrisch untersucht, ist es schwierig, zwi-

schen den drei Ionisierungstypen zu unterscheiden; oftmals liegt eine Mischung vor. Eine experimentelle Unterscheidungsmöglichkeit bietet die Energieverteilung der emittierten Elektronen. Das ATI (above threshold ionization)-Elektronenspektrum eines Tunnelionisations- bzw. OTBI-Prozesses wird aufgrund der breiten Energieverteilung der tunnelnden Elektronen verrauscht [16, 17]. Ein Anhaltspunkt für die theoretische Klassifizierung dieser Prozesse bietet der adiabatische Parameter oder Keldyshparameter [18], gegeben durch:

$$\gamma = \frac{\omega_{\text{Laser}}}{\omega_{\text{Tunnel}}} = \sqrt{\frac{IP}{2U_P}} \quad (2.1)$$

Hierbei sind ω_{Laser} und ω_{Tunnel} die Tunnel- und Laserfrequenz. IP ist das Ionisierungspotential des betrachteten Atoms bzw. Ions und U_P die mittlere kinetische Energie eines freien Elektrons im elektrischen Feld des Lasers. Diese kann mit folgender Beziehung berechnet werden:

$$U_P[\text{eV}] = 9.33 \cdot 10^{-14} I [\text{W/cm}^2] \lambda^2 [\mu\text{m}^2] \quad (2.2)$$

Falls $\gamma \gg 1$ ist, ändert sich das elektrische Feld derart schnell, daß das Elektron keine Zeit für Tunnelprozesse zur Verfügung hat. In diesem Fall spricht man von einem reinen MPI-Prozess. Falls $\gamma \ll 1$ ist, wird das Elektron bevorzugt durch die Barriere tunneln oder schlagartig das Atom verlassen.

2.1 Der Tunnelionisierungsbereich $\gamma < 1$

Die Grundlage für theoretische Betrachtungen von Tunnelprozessen in einem gebundenen Atom bzw. Molekül ist aus der im Jahre 1928 von R. Fowler und L. Nordheim entwickelten Elektronentheorie zur Feldionemikroskopie entstanden [19].

Die BSI-Theorie

Die elektrische Komponente einer elektromagnetischen Welle ändert sich zwar mit der Frequenz des Lichtes, für den eigentlichen Ionisationsprozeß kann man aber die elektrische Feldstärke näherungsweise als konstant betrachten. Dies ist die grundlegende Annahme der BSI-Theorie (barrier suppression ionization) [20]. Obwohl das Atom ein-dimensional betrachtet wird, liefert die Theorie gute Ergebnisse [20, 21]. Abb. 2.1 zeigt den Einfluß eines statischen elektrischen Feldes auf das Potential des Atomkerns $-Zq/x$, in dem sich die Elektronen aufhalten. Hierbei ist Z die Kernladungszahl, q die

Protonenladung und x der Abstand zum Kern. Für das Gesamtpotential gilt, falls ein statisches elektrisches Feld F anliegt:

$$V(x) = -\frac{Zq}{|x|} - Fx \quad (2.3)$$

Die Erscheinungsintensität für die Ionisierung im Keldyshbereich < 1 bzw. für OTBI-Prozesse läßt sich über die dafür notwendige Feldstärke berechnen. Experimentell kann man die Feldstärke ermitteln, bei der eine bestimmte Ionensorte meßbar wird. Dieser Wert ist von der experimentellen Meßmethode abhängig und deshalb von geringem Nutzen. Es können jedoch die relativen Erscheinungsintensitäten miteinander verglichen werden.

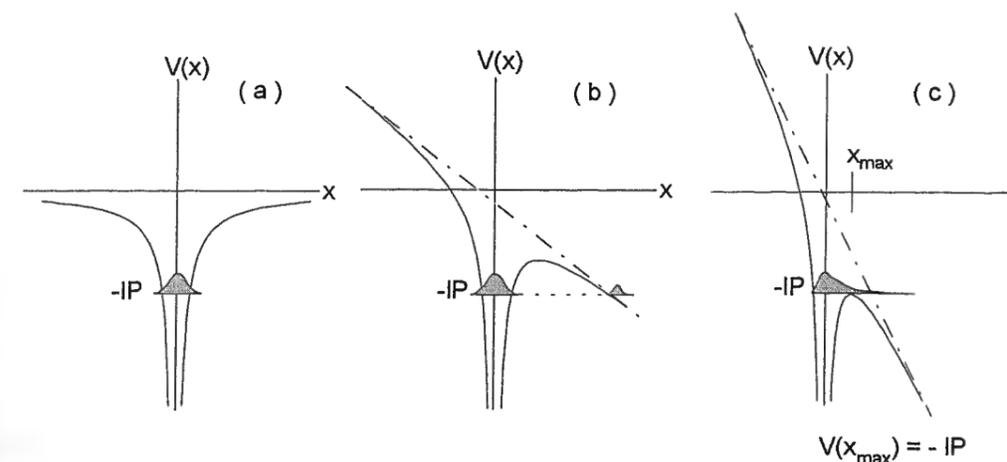


Abb. 2.1: Das Diagramm zeigt den Einfluß eines externen statischen elektrischen Feldes. (a) Ausgangssituation. Das Elektron ist im Potential des Atoms gebunden. Es ist kein Ionisationsprozeß möglich. (b) Es werden moderate Feldstärken angelegt, die jedoch der Bedingung $\gamma < 1$ gehorchen. Eine Tunnelionisation durch die Potentialbarriere ist möglich. Das Potential durchläuft auf der rechten Seite ein lokales Maximum. (c) Das äußere elektrische Feld ist so groß, daß es keine resultierende, an den Kern des Atoms bindende Kraft mehr gibt. Man nennt diese Ionisierung OTBI (over the barrier ionization). Kriterium für ein OTBI-Prozeß ist $V(x_{\text{max}}) \leq -IP$.

Theoretische Werte für die Erscheinungsintensität kann man angeben, indem man die untere Grenze des OTBI-Prozesses bestimmt [22]. Bedingung für eine Ionisierung ist $V(x_{\text{max}}) = -IP$. IP entspricht dem Ionisierungspotential für $A^{Z-1} \rightarrow A^Z$. x_{max} ist die Position des lokalen Maximums des durch das Laserfeld veränderten Potentials (siehe Abb. 2.1), das sich aus der Ableitung von Gl. 2.3 berechnen läßt. Die notwendige

Feldstärke F_0 errechnet sich zu:

$$F_0 = \frac{IP^2}{4Zq^2} \quad (2.4)$$

In der Literatur findet man oft die grobe Näherung $IP(A^{Z-1} \rightarrow A^Z) = ZIP_0$. IP_0 entspricht dem Ionisationspotential für den ersten Ionisierungsschritt $A \rightarrow A^+$. Für die Erscheinungsintensität folgt dann:

$$I_{OTBI}[\text{W/cm}^2] = 4 \cdot 10^9 (IP[\text{eV}])^4 / Z^2 \approx 4 \cdot 10^9 (IP_0[\text{eV}])^4 Z^2 \quad (2.5)$$

Die Amplitude der Feldstärke läßt sich mit der Intensität des eingestrahnten Lichtes berechnen:

$$F[\text{V/cm}] = 27.4 \sqrt{I[\text{W/cm}^2]} \quad (2.6)$$

Für den in dieser Arbeit verwendeten Ti:Sa-Laser ($\lambda = 790 \text{ nm}$, $t_p = 170 \text{ fs}$, $I_{max} = 10^{16} \text{ W/cm}^2$) wurde der Keldyshparameter über Gleichung 2.1 für den Fall des atomaren Stickstoffs bestimmt. In Abb. 2.2 ist γ gegen den Ionisierungszustand von Stickstoff und den der stabilen Edelgase aufgetragen. Dieser wurde über die Erscheinungsintensität des entsprechenden OTBI-Prozesses berechnet. Da die Ionisierungsenergie für jedes weitere Elektron immer größer wird und somit die Erscheinungsintensität mit zunehmendem Ionisierungszustand ansteigt, wird der Keldyshparameter immer kleiner. Die entsprechenden Werte für die Ionisierungsenergie [23] und die des ponderomotorischen Potentials sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt:

Ionisierungsstufe [N]	IP[eV]	$I_{OTBI}[\text{W/cm}^2]$	$U_p[\text{eV}]$
1	14.53	$1.783 \cdot 10^{14}$	10.38
2	29.593	$7.669 \cdot 10^{14}$	44.66
3	47.43	$2.249 \cdot 10^{15}$	130.97
4	77.45	$8.996 \cdot 10^{15}$	523.79
5	97.863	$1.468 \cdot 10^{16}$	854.54

Tabelle 2.1: Ionisierungsenergien und ponderomotorische Potentiale für atomaren Stickstoff bei verschiedenen Ionisierungsstufen.

Die dreidimensionale Tunneltheorie

Eine weitere Möglichkeit, Ionisationsprozesse im Keldyshbereich $\gamma < 1$ zu betrachten, besteht darin, die Tunnelwahrscheinlichkeit mit einzubeziehen [24]. Das elektrische

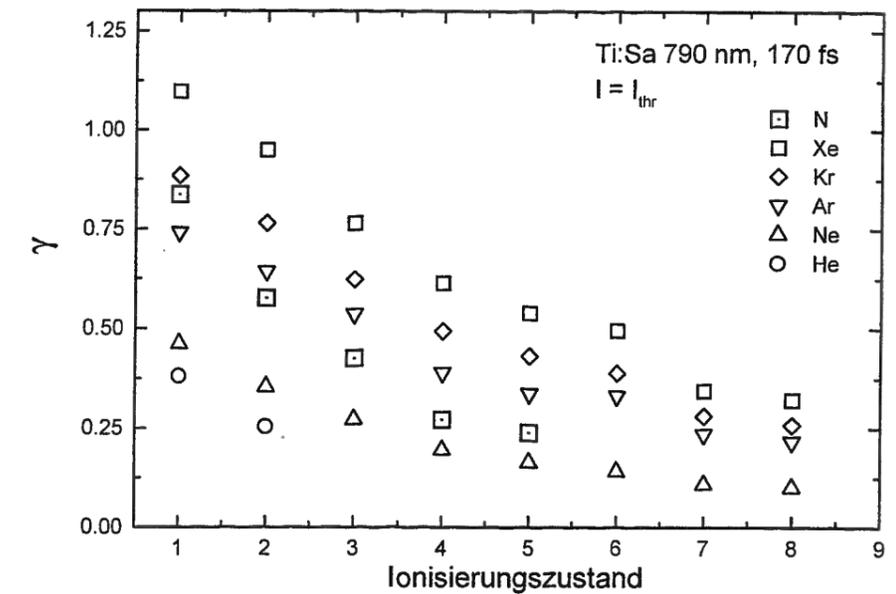


Abb. 2.2: Die Abbildung verdeutlicht den Keldyshbereich, in dem sich die Ionisierungsstufen von atomarem Stickstoff bei deren theoretischen Erscheinungsintensitäten befinden. Die Erscheinungsintensität einer bestimmten Ionensorte I_{thr} wird über den OTBI-Prozess berechnet. Zum Vergleich ist die Graphik um die Edelgase erweitert worden. Die betrachtete Wellenlänge beträgt 790 nm. Für alle Ionisierungsstufen mit Ausnahme von Xe^+ findet man: $\gamma < 1$.

Feld des Lasers wird dabei näherungsweise als statisch betrachtet. Die Konfiguration der Elektronenzustände ist in diesem Modell nicht enthalten. Für die Ionisationsrate folgt:

$$W = 4\omega_A \frac{2IP^{5/2}}{F} e^{-\frac{2(2IP)^{3/2}}{2F}} \quad (2.7)$$

F entspricht dem elektrischen Feld in atomaren Einheiten ($F_A = 5.142 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$). IP ist das Ionisationspotential, $\omega_A = 4.134 \cdot 10^{16} \text{ Hz}$ die atomare Einheit der Frequenz. Die statische Tunneltheorie stellt die Grundlage für weitere Beschreibungen von Tunnelionisationsprozessen bei starken Laserfeldern dar.

Das ADK-Modell

Eine Verbesserung des beschriebenen einfachen Tunnelprozesses und des BSI-Modells erhält man, wenn man die Ionisation über einen dynamischen Tunnelprozeß berechnet. Erste Arbeiten darüber stammen von A. Perelomov *et al.* [25]. Er konnte Tunnelionisationsprozesse von Wasserstoff im alternierenden elektrischen Feld herleiten. Aus-

gehend von dieser Arbeit konnten M. Ammosov, N. Delone und K. Krainow [26] dieses Modell für andere Atome und Ionen erweitern. Nach ihnen ist es heute als ADK-Modell bekannt. Die teilchenartabhängige Ionisationsrate W kann mit Hilfe der prinzipiellen Quantenzahl $n^* = Z/(2IP)^{1/2}$, der Drehmomentquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m des betrachteten Atoms berechnet werden. Sie lautet:

$$W = \omega_A \cdot C_{n^*,l}^2 \cdot f(l, m) IP \left(\frac{2F}{2\pi(2IP)^{3/2}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2}{F} (2IP)^{3/2} \right)^{2n^* - |m| - 1} \cdot e^{-\frac{2(2IP)^{3/2}}{3F}} \quad (2.8)$$

$f(l, m)$ und $C_{n,l}$ sind gegeben durch :

$$f(l, m) = \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|} (|m|)! (l-|m|)!} \quad (2.9)$$

$$C_{n,l} = \left(\frac{2e}{n} \right)^n \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \quad (2.10)$$

S. Augst [21] untersuchte das Ionisierungsverhalten von Edelgasen mit Nd:YLF-Laserlicht bei $\lambda = 1.053 \mu\text{m}$. Er konnte experimentell zeigen, daß das ADK-Modell nur die niedrigeren Ionisierungszustände der Edelgase besser beschreibt als die BSI-Theorie. Die statische Tunneltheorie selbst führt nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

2.2 Der MPI-Bereich $\gamma > 1$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden MPI-Prozesse von 31 Metallen mit einem KrF-Excimerlaser bei $\lambda = 248.6 \text{ nm}$ untersucht. Eine Zusammenstellung der Keldyshbereiche dieser Prozesse ist in Abb. 2.3 gezeigt. Die Ionisation im Keldyshbereich $\gamma > 1$ unterteilt sich in zwei Bereiche. Man spricht von nichtresonanter und resonanzunterstützter Multiphotonenionisation.

Nichtresonante Multiphotonenionisation

Bei der nichtresonanten MPI wird das Atom oder Molekül mit der Energie der verwendeten Photonen über laserinduzierte virtuelle Zwischenzustände in den ionischen Zustand überführt. Dies ist im Fall von Cd in Abb. 2.3 dargestellt. Die Zwischenzustände sind energetisch weit von den Eigenzuständen des Atoms entfernt.

Man kann einem K -Photonen-Ionisationsprozeß einen generalisierten Wirkungsquerschnitt σ_K ($[\sigma_K] = \text{cm}^{2K} \text{s}^{K-1}$) zuordnen. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit W_K ($[W_K] = \text{s}^{-1}$) ist gegeben durch:

$$W_K = \sigma_K \Phi^K \quad (2.11)$$

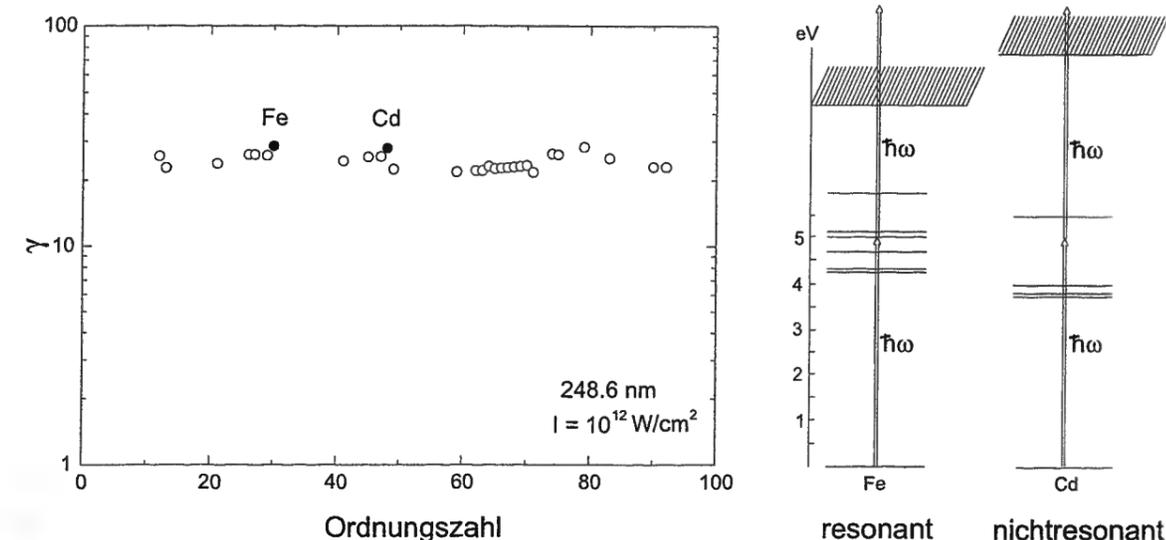


Abb. 2.3: Der Ionisationsprozeß von einer Auswahl von Metallen wurde mit einem KrF(500fs)-Laser untersucht. Für alle Ionisationsprozesse ist der Keldyshparameter γ wesentlich größer als eins. Es handelt sich um reine MPI-Prozesse. Links ist der Keldyshparameter gegen die Ordnungszahl des untersuchten Elementes aufgetragen. Rechts zeigt ein Schema einen resonanten und einen nicht resonanten MPI-Prozeß. Alle eingezeichneten Energieniveaus [27] sind mit einem Photon erreichbar.

Mit $I = E_{\text{Photon}} \cdot \Phi$ folgt für die Photonenflußdichte Φ ($[F] = \text{Photonen}/\text{cm}^2\text{s}$) $\Phi = 0.624 \cdot 10^{19} I / \hbar\omega$ ($\hbar\omega$ in eV und I in W/cm^2). Die Photonenflußdichte bleibt allerdings während des Laserpulses nicht konstant. Aus diesem Grund ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit P_K durch das zeitliche Integral gegeben.

$$P_K = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_K \Phi^K(t) dt \quad (2.12)$$

Die Zahl der nach einem Laserpuls produzierten Ionen läßt sich dann über die Lösung der Ratengleichung $\dot{n}_i = (n_0 - n_i)W_K$ berechnen (n_0 : Konzentration der Neutralteilchen, n_i : Konzentration der Ionen). Für den Fall, daß σ_K unabhängig vom Laserpuls ist, lautet sie:

$$N^+ = N_0 \left(1 - e^{-\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_K \Phi^K(t) dt} \right) \quad (2.13)$$

Prinzipiell kann man mit diesem Modell auch Ionisationsprozesse beschreiben, bei denen zwei oder mehr Elektronen gleichzeitig innerhalb eines optischen Laserzyklus emittiert werden. Ferner kann damit die Nichtlinearitätsordnung des Prozesses K_{max}

bestimmt werden, gegeben durch:

$$K_{max} = \partial \log N_i / \partial \log I \quad (2.14)$$

Dazu ist es notwendig, die Steigung bei möglichst kleinen Intensitäten zu bestimmen. Spielen Resonanzen beim Ionisationsprozeß eine Rolle, dann wird die Steigung schon bei sehr geringen Intensitäten nicht mehr die Ordnung des Prozesses widerspiegeln. Wenn ein atomarer Übergang gesättigt ist, knickt die Kurve zu kleineren Steigungen ab (siehe auch Kap. 4). K_{max} kann bei höheren Photonenflußdichten nur bei vollständig nichtresonanten MPI-Prozessen bestimmt werden. Dabei ist es wichtig, daß in dem betrachteten Intensitätsbereich Sättigungseffekte noch keine Rolle spielen. Treten während des Ionisationsprozesses Resonanzen auf, kann sich K von K_{max} unterscheiden. Um nun mit dieser Beschreibung Aussagen über den Ionisationsprozeß zu machen, müssen für den jeweiligen Prozeß σ_K und K bestimmt werden. Der typische Wirkungsquerschnitt für einen nichtresonanten Prozeß liegt in der Größenordnung von $\sigma_1 < 10^{-17} \text{cm}^2$ bei einer Lebensdauer des virtuellen Zustands von 10^{-15}s . Bei einem nichtresonanten Zweiphotonenprozeß muß dann das zweite Photon während der Lebensdauer des Zwischenzustandes absorbiert werden. Man erhält:

$$\sigma_2 = \sigma_1^2 \tau \approx 10^{-49} \text{cm}^4 \text{s} \quad (2.15)$$

Die Sättigungsintensität

Experimentell einfacher zugänglich als der Wirkungsquerschnitt ist die Sättigungsintensität. Oft wird der Sättigungsphotonenfluß F_s definiert als der Fluß, der zu einer Ionisierungswahrscheinlichkeit $1 - e^{-1}$ führt. Man bestimmt sie aus Gl. 2.12:

$$P_K = \sigma_K \Phi_0^K \int_{-\infty}^{\infty} f^K(t) dt = 1 \quad (2.16)$$

$f(t)$ entspricht dem zeitlichen Verlauf des Laserpulses. Setzt man $\int_{-\infty}^{\infty} f^K(t) dt = \tau_{\text{eff}}$, dann folgt für die Photonenflußdichte, die zur Sättigung führt:

$$\Phi_s = (\tau_{\text{eff}} \sigma_K)^{-1/K} \quad (2.17)$$

Der Sättigungsphotonenfluß läßt sich für jedes verwendete Licht bequem in eine Sättigungsintensität umschreiben. Für vollständig nichtresonante Zweiphotonenprozesse wurde in Tab. 2.2 eine Abschätzung der Sättigungsintensitäten in Abhängigkeit von der Pulsdauer und der Laserintensität für den verwendeten UV-Laser angefertigt. Für τ_{eff} wurde die Laserpulslänge eingesetzt.

Wellenlänge λ [nm]	Wirkungsquerschnitt σ_2 [$\text{cm}^4 \text{s}$]	Pulsdauer [s]	I_{sat} [W/cm^2]
248.6	10^{-49}	$0.5 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{12}$
248	10^{-49}	$15 \cdot 10^{-9}$	$2.06 \cdot 10^{10}$

Tabelle 2.2: Typische Wirkungsquerschnitte und Sättigungsintensitäten von vollständig nichtresonanten Zweiphotonenprozessen in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Pulsdauer.

Resonante Multiphotonenionisation

Verläuft der MPI-Prozeß über mindestens einen realen Zwischenzustand, spricht man von einem resonanzverstärkten Prozeß. In Abb. 2.3 wird dieser Zusammenhang anhand des Elementes Eisen dargestellt. Je nachdem, ob die betroffenen Zwischenzustände mehr an den Grundzustand des Atoms oder an das Kontinuum gekoppelt sind, reichen Laserintensitäten von $10^6 - 10^9 \text{W}/\text{cm}^2$ für einen Ionisationsprozeß aus. Typische Lebensdauern für solche Zwischenzustände liegen bei 10^{-8}s . Rydberg-Zustände können sogar Lebensdauern von einer Sekunde haben. Eine ausführliche mathematische Herleitung der Physik resonanter Multiphotonenionisationsprozesse findet man bei P. Lambropoulos [28]. Aus der Störungsrechnung erhält man für den Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_K = \frac{k(2\pi\alpha)^K}{4\pi^2\hbar} \omega^K \left| \sum_{a_{K-1}} \dots \sum_{a_1} \frac{\langle f | r | a_{K-1} \rangle \dots \langle a_2 | r | a_1 \rangle \langle a_1 | r | g \rangle}{(\Delta E)_{K-1} \dots (\Delta E_2)(\Delta E_1)} \right|^2 \quad (2.18)$$

m entspricht der Masse, k dem Betrag des Wellenvektor des emittierten Elektrons, ω ist die Frequenz des eingestrahlt Laserlichtes. $\langle a_2 | r | a_1 \rangle$ ist das Matrixelement der entsprechenden Zustände, ΔE die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen, abzüglich der Photonenenergie des eingestrahlt Lichtes. So ist z.B. $\Delta E_1 = E_{a_1} - E_g - \hbar\omega$. Für einige Elemente wurden mit Hilfe von Gleichung 2.18 die Wirkungsquerschnitte für unterschiedliche Prozesse berechnet [29].

Die Skalierungstheorie

Eine einfachere Methode, die Wirkungsquerschnitte abzuschätzen, bietet die von P. Lambropoulos entwickelte Skalierungstheorie [30, 31]. W.M. Karule [32] konnte die Wirkungsquerschnitte für Ionisationsprozesse von Wasserstoff, bei denen bis zu 16 Photonen beteiligt sein können, berechnen. Diese werden als Grundlage für die Berechnung

aller weiteren Wirkungsquerschnitte verwendet. Damit gilt:

$$\sigma_K(A) = \sigma_K(H) \cdot \left(\frac{R_A^2 I_{\infty}(H)}{R_H^2 I_{\infty}(A)} \right)^K \quad (2.19)$$

$\sigma_K(A)$ ist der Wirkungsquerschnitt für einen K -Photonenprozeß, der ein Atom A in das einfach geladene Ion überführt. $\sigma_K(H)$ ist der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffatoms mit der gleichen Anzahl von Photonen. I_{∞} entspricht dem Ionisationspotential, und R_H, R_A ist der Radius des Wasserstoffatoms bzw. des Atoms, dessen Wirkungsquerschnitt man wissen möchte.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Metalle ergibt sich für eine Zweiphotonenionisation ein Wirkungsquerschnitt zwischen $5 \cdot 10^{-51} \text{ cm}^4 \text{ s}$ und $2 \cdot 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s}$. Es handelt sich hierbei allerdings um eine Abschätzung, die eher zu niedrige Wirkungsquerschnitte liefert. Eine aus dieser Theorie angefertigte Berechnung der Sättigungsintensitäten kann man Abb. 2.4 entnehmen.

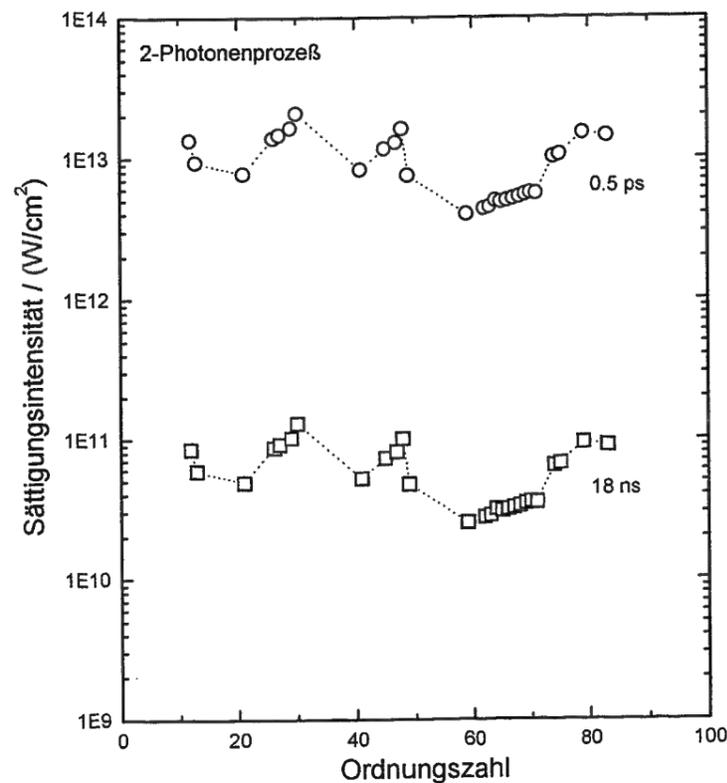


Abb. 2.4: Sättigungsintensitäten, die mit Hilfe der Skalierungstheorie für den ersten Ionisationsprozeß der gemessenen Metalle für 248 nm und 18 ns bzw. 0.5 ps berechnet wurden.

Resonanzverschiebung

Im Laserstrahl befindliche Atome sind einem elektrischen Feld ausgesetzt. Über den Stark-Effekt treten dadurch laserinduzierte Energieniveaushiftungen auf. Resonanzfrequenzen können sich verschieben, und der Wirkungsquerschnitt kann stark von der eingestrahlten Laserintensität abhängen. Die Frequenzverschiebungen können störungstheoretisch behandelt werden. Bis zu einer Laserintensität von etwa 10^{12} W/cm^2 kann man diese Resonanzverschiebungen als näherungsweise linear abhängig von der Laserintensität betrachten: $\Delta\nu = \alpha I$. Der Proportionalitätsfaktor α beträgt z.B. für den Dreiphotonenübergang $6S \rightarrow 6F$ beim Cs-Atom $2 \text{ cm}^{-1}/(\text{GWcm}^{-2})$ [33]. Ist die vom Laser induzierte Feldstärke vergleichbar mit der Feldstärke des Atomkerns, dann gilt die Störungsrechnung nicht mehr. Oft befindet man sich dann auch nicht mehr in dem Keldyshbereich, der eine reine MPI-Beschreibung zuläßt.

2.3 Moleküle in starken Laserfeldern

Analog zur Beschreibung von Atomen kann mit dem Keldyshparameter auch die Wechselwirkung zwischen Molekül und Laserfeld klassifiziert werden. Neben den bei Atomen bekannten Eigenschaften der Wechselwirkung im MPI-Bereich kommen noch weitere Freiheitsgrade wie Vibration und Rotation hinzu. Zu dem bei Atomen bekannten Ionisationsprozeß haben Moleküle noch die Möglichkeit der Dissoziation. Gegenstand der Forschung ist vor allem das Verhalten von Molekülen in starken Laserfeldern $> 10^{14} \text{ W/cm}^2$ mit einem Keldyshparameter < 1 . Eine große Zahl von angeregten Zuständen (elektronisch, vibratorisch, rotatorisch) spielen eine Rolle, deren Energien auf Grund des dynamischen Starkeffektes sehr stark von der Laserintensität abhängen. Unter diesen Bedingungen, unter denen zudem die höheren Ordnungen der Störungsrechnung nicht mehr vernachlässigbar sind, entstehen völlig neue Ionisations- und Dissoziationsmechanismen. Dabei ist das Ionisations- bzw. das Dissoziationspotential weder der einzige noch der wichtigste Parameter, der die Dissoziation beschreibt. Hier geht man im allgemeinen davon aus, daß das Molekül erst ionisiert wird und entweder nach oder während des Laserpulses zerfällt. Eine Nachionisierung der Fragmentionen wird nicht erwartet. Die Modelle, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden, haben sich im Laufe der Zeit etabliert.

Das Thomas-Fermi-Dirac (TFD)-Modell

M. Brewczyk und L. Fraisingi [34] entwickelten aus dem aus den 20er Jahren stammenden Thomas-Fermi-Modell (für N_2 siehe auch I. Sheldon [35]) ein statistisches Modell, das die Fragmentierung von N_2 in einem statischen Laserfeld beschreibt. Dabei ist das Molekül parallel zum elektrischen Feld des Laserlichtes ausgerichtet. Diese Einschränkung erlaubt eine zweidimensionale, axialsymmetrische Beschreibung des Moleküls, dessen Elektronen als eine nicht diskrete Ladungsverteilung um die beiden Kerne interpretiert wird. Die Wechselwirkung der Elektronen zueinander wird vernachlässigt. Die Beschreibung der Elektronen als kontinuierliche Wolke ermöglicht, daß die Gesamtladung kein Vielfaches der Elementarladung mehr sein muß. Das elektrische Feld polarisiert die Elektronenwolke. Wenn man nun ein hinreichend großes elektrisches Feld anlegt, wird ein Teil der Ladungswolke oberhalb der Ionisationsbarriere liegen, und es erfolgt eine Ionisation. Dabei laufen die Prozesse der Polarisierung und der Ionisierung auf unterschiedlichen Zeitskalen ab [36]. Um von einem statischen Prozeß ausgehen zu können, wird näherungsweise angenommen, daß die Polarisierung und die Ionisation viel schneller erfolgen als die Änderung des äußeren, vom Laser induzierten elektrischen Feldes. Das bedeutet insbesondere für die Ionisation, daß die Elektronen die Einflußbereiche der positiven Ladungszentren im Kern des Moleküls sofort verlassen, und es keine weiteren Rotationsbewegungen auf höhergelegenen Energieschalen gibt. M. V. Fedorow und A. M. Movsesian [37] haben sich beim Studium der Stabilisierung von Rydbergatomen mit derartigen Ionisationszeiten beschäftigt.

Der Ionisierungszustand, der ebenfalls nicht diskret sein muß, wird als Funktion des internuklearen Abstandes berechnet und als statistisches Mittel zwischen dem höheren und niedrigeren Ionisierungszustand begriffen. So bedeutet $N_2^{3,5+}$, daß die eine Hälfte der Stickstoffmolekülonen N_2^{3+} -Ionen sind, die andere Hälfte sich im Ionisierungszustand N_2^{4+} befindet. Die erste Ionisationsstufe entsteht beim Stickstoff im Gleichgewichtsabstand der beiden N-Atome von 110 pm. Ein positiver Ladungsüberschuß wird gebildet und die beiden Ionen stoßen sich auf Grund der Coulombwechselwirkung ab. Das auseinanderlaufende Molekül wird weiter ionisiert und erreicht bei einem bestimmten internuklearen Abstand, abhängig von der maximalen Feldstärke des Laserlichts, die maximale Ionisierungswahrscheinlichkeit. Da das alternierende elektrische Feld einmal auf der einen Seite des Moleküls seinen Maximalwert hat und ein Mal auf der anderen Seite, wird sich bei hinreichend vielen Laserzyklen der Ladungszustand gleichmäßig auf beide Kerne verteilen. So entsteht im allgemeinen eine symmetrische Ladungsverteilung bei den Fragmenten. Für kürzere Laserpulse unter 100 fs erwartet man jedoch

eher eine unsymmetrische Ladungsverteilung. Bei diesem Modell hängt die maximal erreichbare Ionisierungsstufe in erster Näherung von der maximal erreichbaren Intensität und nicht von der Pulsform des Lasers ab. Der internukleare Abstand, bei dem die bestmögliche Ionisierung erfolgt, nimmt mit zunehmender Feldstärke ab. Die durch die elektrische Aufladung der Atome im Molekül bedingte potentielle Energie geht nach der Dissoziation in die kinetische Energie der Fragmente über. Sie kann über die Coulombabstoßung zweier Ladungen berechnet werden.

Es gilt:

$$E_{coul}[eV] = \frac{1440 q_1 q_2}{R[\text{pm}]} \quad (2.20)$$

q_1, q_2 sind die Ladungen der beiden Fragmente des zweiatomigen Ions. R ist der internukleare Abstand, bei dem das Molekülion dissoziiert. Hat man sehr hohe Laserintensitäten zur Verfügung, so dissoziiert das Molekül nach dem TFD-Modell bei kleineren internuklearen Abständen, und die Coulombenergie muß pro $q_1 \cdot q_2$ größer werden. Ebenso ist es möglich, die Erscheinungsintensitäten für die verschiedenen Ionisationsprozesse abzuschätzen. Die Daten der Tab. 2.3 sind Abb. 4 aus [34] entnommen.

mol. Ion	Ionisierungskanal	I [W/cm ²]	mol. Ion	Ionisierungskanal	I [W/cm ²]
$[N_2]^{2+}$	$N^+ + N^+$	10^{12}	$[N_2]^{3+}$	$N^+ + N^{2+}$	$8 \cdot 10^{12}$
$[N_2]^{4+}$	$N^{2+} + N^{2+}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	$[N_2]^{5+}$	$N^{2+} + N^{3+}$	$6.5 \cdot 10^{14}$
$[N_2]^{6+}$	$N^{3+} + N^{3+}$	$2 \cdot 10^{15}$	$[N_2]^{7+}$	$N^{4+} + N^{3+}$	$5 \cdot 10^{15}$
$[N_2]^{8+}$	$N^{4+} + N^{4+}$	$1.1 \cdot 10^{16}$	$[N_2]^{9+}$	$N^{4+} + N^{5+}$	$3 \cdot 10^{16}$

Tabelle 2.3: Erscheinungsintensitäten für verschiedene Ionisationsprozesse. Die Daten sind Abb. 4 aus [34] entnommen.

Das TFD-Modell kann zwar die diskreten Coulombenergien der beim Ionisationsprozeß entstehenden Fragmente quantitativ erklären. Die Erscheinungsintensitäten der Ionisierungsstufen des Moleküls werden aber nur sehr ungenau wiedergegeben. Viele Experimente, wie auch die in dieser Arbeit beschriebenen, zeigen, daß hochgeladene Ionen schon bei sehr viel geringeren Laserintensitäten entstehen können. So sagt das Modell für die Entstehung von Stickstoffionen aus der Fragmentation von molekularem N_2 höhere Erscheinungsintensitäten voraus als das BSI-Modell im atomaren Fall. Der wesentliche Nachteil des TFD-Modells ist die adiabatische Näherung der Elektronen. Es können auch keine Ionisationsprozesse beschrieben werden, die vom konkreten Potentialverlauf des jeweiligen Moleküls abhängig sind.

Das Feldionisationsmodell

Eine weitere Möglichkeit, Moleküle im starken Laserlicht zu beschreiben, ist das Feldionisationsmodell, das Analogon zur statischen Tunneltheorie bzw. BSI-Theorie von Atomen im starken statischen elektrischen Feld. Die potentielle Energie des Moleküls läßt sich als Addition der potentiellen Energien der Atome berechnen. Befindet sich das Molekül oder Molekülion in einem statischen elektrischen Feld, so gilt für die *single active electron*-Näherung und für ein eindimensionales Potential [38]:

$$V_{mol}(x | R) = -\frac{Q}{\sqrt{(x - \frac{R}{2})^2 + a^2}} - \frac{Q}{\sqrt{(x + \frac{R}{2})^2 + a^2}} \quad (2.21)$$

R entspricht dem internuklearen Abstand. a ist der *smoothing*-Parameter, der dazu dient, die Polstelle bei $+R/2$ bzw. bei $-R/2$ zu verhindern. Q entspricht der Ladung eines betrachteten Ions im Molekül oder Molekülions. Das Modell läßt sich einfach auf ein, zwei bzw. drei Dimensionen erweitern. Zu Demonstrationszwecken wurde für die Darstellung in Abb. 2.5 ein zweidimensionales Potential verwendet. Zur Veranschaulichung wird zunächst ein bestimmter Potentialwert des Moleküls betrachtet, der als weißer Punkt dargestellt ist. Der Betrag der betrachteten Energie soll dem Eigenwert der Wellenfunktion des am schwächsten an die beiden Kerne gebundenen Elektrons entsprechen. Dieses Elektron ist im rechten Teil des Moleküls AB gebunden und kann sich, wenn kein elektrisches Feld angelegt ist, nicht aus dem Einflußbereich des Potentials der beiden Kerne entfernen. Für das angelegte linear polarisierte Laserfeld $E(t) = Ef(t)\cos(\omega t)$ ($f(t)$ ist die Pulsform des Lasers) wird für verschiedene Zeiten t , das heißt für verschiedene $E(t)$, der gesamte Potentialverlauf dargestellt. Es gilt in Analogie zu Atomen $V(R, E, x) = V_{mol}(x | R) - xE(t)$. Bis zu einem gewissen Betrag von $E(t)$ ist die Wechselwirkung des Laserlichtes mit dem Molekül im MPI-Bereich (siehe Teil b. von Abb. 2.5). Erst wenn eine gewisse Feldstärke erreicht ist, haben Tunnelionisationsprozesse einen Anteil an der Ionisierung (Teil c. von Abb. 2.5). Das Elektron kann dann über die innere Barriere im Molekül in das Kontinuum übergehen. Die Größe des internuklearen Abstandes spielt dabei eine wichtige Rolle. Der für die Ionisation bei einer bestimmten Feldstärke günstigste Abstand läßt sich mit Hilfe des Tunnel- oder OTBI-Prozesses über die kleinste mögliche Barriere ermitteln.

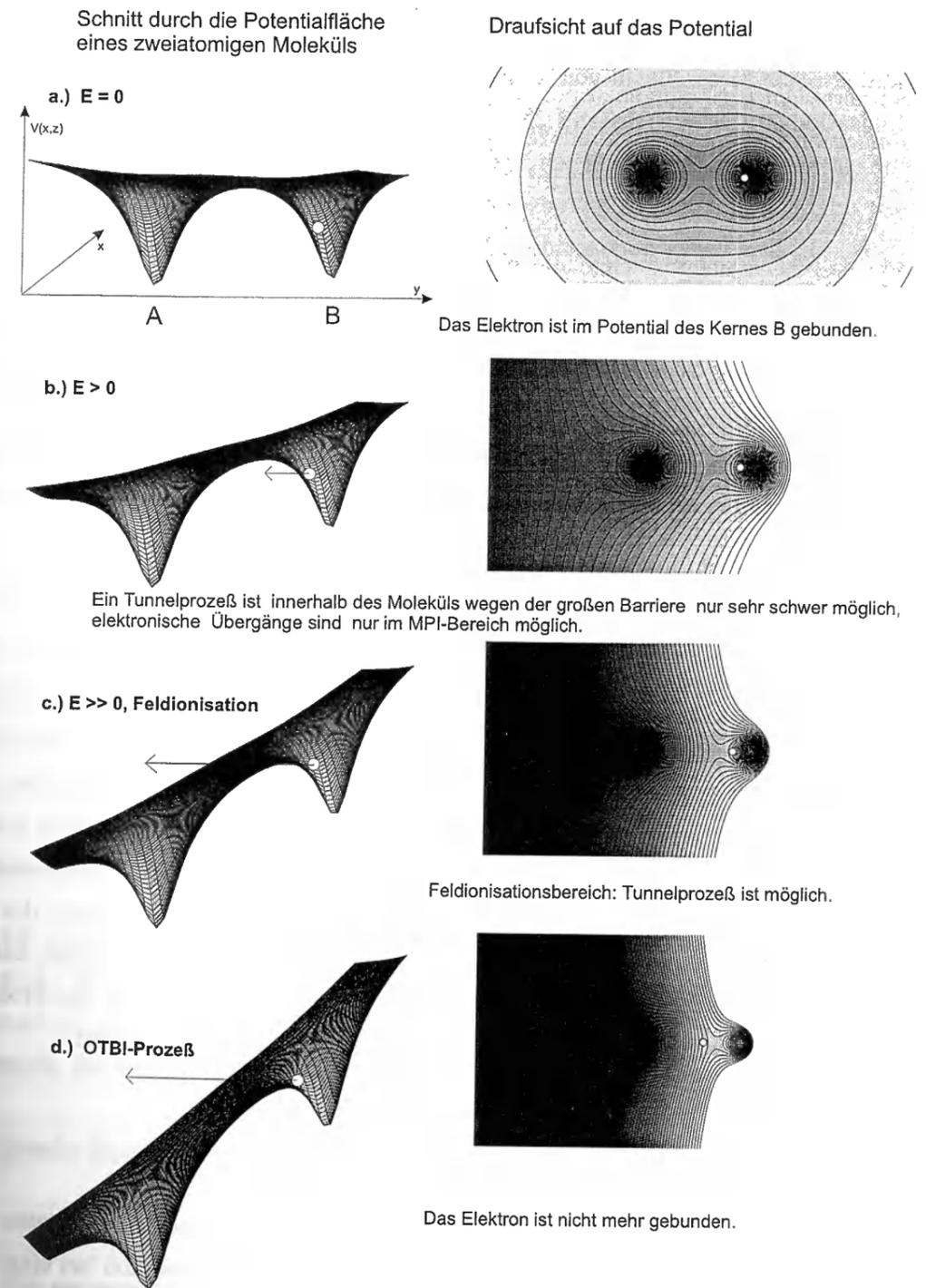


Abb. 2.5: Der Einfluß des elektrischen Feldes führt über einen Tunnelprozeß oder über einen OTBI-Prozeß zur Dissoziation des Moleküls.

Analytische Bestimmung von R_c

Die numerischen Rechnungen von T. Seideman *et al.* [39] zeigen, daß sich bei dem für die Ionisation kritischen Abstand R_c die Ionisierungsrate um mehr als drei Größenordnungen ändern kann. Ferner wird gezeigt, daß dieser kritische Abstand $R_c \approx 3/IP$ nahezu unabhängig vom Ionisationsprozeß ist. IP entspricht dem Ionisationspotential des Moleküls. Das heißt, hochgeladene Molekülionen werden nach der Vorstellung der Autoren bei dem gleichen internuklearen Abstand dissoziiert wie niedriger geladene. Für größere Abstände nimmt die Möglichkeit der Ionisierung über die innere Barriere wieder ab. Der Prozeß wird in der Literatur auch als *enhanced ionization* bezeichnet. Ist die Feldstärke derart groß, daß das Elektron ohne Tunnelprozeß den Molekülverband verlassen kann, ist dieser Ionisierungsvorgang mit den OTBI-Prozeß bei Atomen vergleichbar. Das Ionisierungspotential eines zweiatomigen Moleküls bei dem kritischen Abstand R_c kann man mit einem Doppelminimumpotential abschätzen.

$$IP(Mol.) = \frac{(-IP_1 - Q_2/R_c) + (-IP_2 - Q_1/R_c)}{2} \quad (2.22)$$

Hierbei sind IP_1 und IP_2 die Ionisierungspotentiale der beiden Atome, die mit dem Coulombpotential des jeweiligen Nachbarn Q/R_c heruntergesetzt werden. Auf der Grundlage des Modelles von S. Chelkowski und A. Bandrauk [40] kann der für die Ionisation eines Moleküls günstigste Abstand auch weitgehend analytisch bestimmt werden. Der rechnerische Ansatz ist in Abb 2.6 verdeutlicht. Eine Ionisation ist besonders einfach möglich, wenn bei einer gegebenen Laserfeldstärke das Elektron weder von der inneren, noch von der äußeren Barriere des Doppelminimumpotentials am Verlassen des Moleküls gehindert wird (Abb. bei $R = 300pm$). Für die folgenden Rechnungen hat der *smoothing - parameter* keine Bedeutung, es gilt $a = 0$. Das Potential des Moleküls wird in zwei Abschnitte unterteilt. Für den inneren Teil des Potentials gilt:

$$V_{innen} = \frac{-QR}{(R/2)^2 - x^2} + F_0x \quad -\frac{R}{2} < x < \frac{R}{2}$$

$$V_{links} = \frac{-2Qx}{(R/2)^2 - x^2} + F_0x \quad -\infty < x < -\frac{R}{2} \quad (2.23)$$

R entspricht dem internuklearen Abstand, Q ist die Ladung eines betrachteten Ions im Molekül, F_0 die Feldstärke des angelegten Laserfeldes. Die Ionisation bei einer vorgegebenen Feldstärke tritt bei dem internuklearen Abstand ein, bei dem die Maxima von V_{innen} und V_{links} den gleichen Wert haben. Durch eine Reihenentwicklung folgt: $R_c \propto \sqrt{Q/F_0}$. Den Proportionalitätsfaktor erhält man durch Iteration [41]. Es gilt:

$$R_c = 1.28825 \sqrt{\frac{Q}{F_0}} \quad (2.24)$$

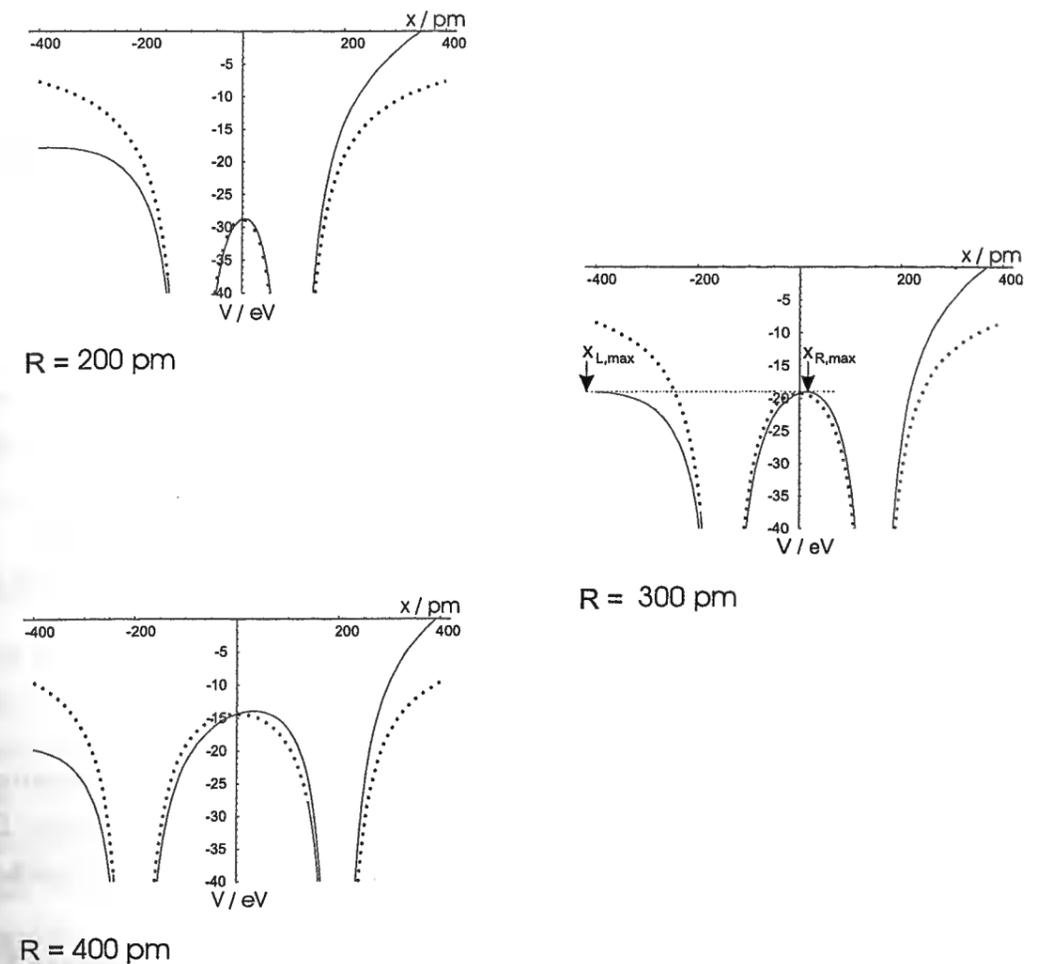


Abb. 2.6: Doppelminimumpotential von N_2 im starken elektrischen Feld eines Lasers ($F_L = 2.55 \text{ eV/\AA}$) bei verschiedenen internuklearen Abständen R . Wenn die äußere Barriere die gleiche ist wie die innere, d.h. $V(x_{R,max}) = V(x_{L,max})$, dann ist der bestmögliche Abstand R_c erreicht, die Ionisation ist dann besonders einfach.

Die kritische Barrierenhöhe ergibt sich zu:

$$V_c = -3.0719 \sqrt{QF_0} \quad (2.25)$$

Über den entsprechenden Ansatz für die Berechnung der Ionisierungsenergie des Moleküls ist durch Einsetzen der kritische Abstand zu berechnen. Setzt man das Ionisierungspotential für ein homonukleares zweiatomiges Molekül $IP(Mol.) = -IP(Atom) - Q/R$, dann erhält man $R_c = 2.96/IP \approx 3/IP$. Die kritische Feldstärke ist hier etwas geringer als beim Atom. Man kann versuchen, das Ionisierungspotential um einen Term zu erweitern, der die Energieniveaus des Moleküls aufgrund der Stark-Verschiebung

verändert [40]. Zwei aus dem Modell sich anbietende Ausdrücke sind in Tab. 2.4 angegeben:

Autor [Referenz]	$\mathcal{I}(Mol.)$	R_c	F_c
Seideman [39]	$-\mathcal{I}(Atom) - Q/R$	$2.96/\mathcal{I}(Atom)$	$2.31 \cdot 10^9 (\mathcal{I}_i^4)/(Z^2)$
Chelkowski [32]	$-\mathcal{I}(Atom) - Q/R + 1/2F_0R$	$3.79/\mathcal{I}(Atom)$	$8.60 \cdot 10^8 (\mathcal{I}_i^4)/(Z^2)$
	$-\mathcal{I}(Atom) - Q/R - 1/2F_0R$	$2.13/\mathcal{I}(Atom)$	$8.63 \cdot 10^9 (\mathcal{I}_i^4)/(Z^2)$
	$-\mathcal{I}(Atom)$		$4 \cdot 10^9 (\mathcal{I}_i^4)/(Z^2)$

Tabelle 2.4: Kritischer Abstand R_c und kritische Feldstärke F_c bei den verwendeten Ionisierungspotentialen für das homonukleare Molekül im Vergleich zum Atom. Z entspricht dem Ionisierungsgrad und \mathcal{I}_i dem Ionisationspotential.

Von weiterem Interesse sind dabei die Mechanismen, die für das Auseinanderlaufen der beiden Atomkerne im zweiatomigen Molekül verantwortlich sind.

Das Auseinanderlaufen der beiden Atomkerne

Im einfachsten Fall kann man davon ausgehen, daß ein mehrfach geladenes zweiatomiges Molekül nur durch die Coulombabstoßung der beiden Kerne auseinanderfliegt. Das ionisierte Molekül wird mit zwei positiv geladenen, sich abstoßenden Ionen beschrieben.

Aus der Energieerhaltung $E_{pot} + E_{kin} = E'_{pot} + E'_{kin}$ folgt die Differentialgleichung 2.26:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{q_1 q_2}{m \pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{x}\right) \quad (2.26)$$

Es läßt sich eine Funktion der Zeit $t(x, r_0, q_1, q_2, \dots)$ finden, die Lösung dieser Differentialgleichung ist. Sie beschreibt abhängig vom Ladungszustand der beiden Ionen im Molekül eine Zeit, die dieses zweiatomige Molekül braucht, damit die Kerne vom Gleichgewichtsabstand im nichtionisierten Zustand zu einem Abstand x im ionisierten Zustand gelangen. Dabei geht man davon aus, daß die Zeit, die ein Molekül für die Ionisierung braucht, vernachlässigbar ist. K. Boyer *et al.* [12] zeigten die durch Integration nach dr zu berechnende Lösung:

$$\tau = \frac{\lambda_c}{c\alpha^2} \left(\frac{\beta^3 M}{2m_e Z_1 Z_2}\right)^{1/2} \times \left(\frac{x(1 - 2\beta a_0/x)^{1/2}}{2\beta a_0} + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + (1 - 2\beta a_0/x)^{1/2}}{1 - (1 - 2\beta a_0/x)^{1/2}}\right)\right) \quad (2.27)$$

x ist der Separationsabstand, α die Feinstrukturkonstante, m_e die Elektronenmasse, λ_c entspricht der Comptonwellenlänge, a_0 dem Bohrradius, c der Lichtgeschwindigkeit

und M der reduzierten Masse bei einem Bindungsabstand von $2\beta a_0$. Z_1, Z_2 sind die Ladungszustände der Atome im Molekül. Das Auseinanderlaufen eines Moleküls wie N_2^{3+} in N^+ und N^{2+} aus dem Bindungsabstand bis zu einem Abstand von 1 nm dauert nach diesem Modell 14.6 fs. Höhere Ladungszustände führen zu einer noch schnelleren Dissoziation. Wenn es bei Molekülen, wie im Feldionisationsmodell beschrieben, einen günstigsten Ionisierungsabstand R_c gibt, kann dieser während des Laserpulses nur aufrecht erhalten werden, wenn es stabilisierende laserinduzierte Elektronenkonfigurationen gibt. Es muß sich ein Gleichgewicht zwischen elektromagnetischem Laserfeld und der Elektronendichte um die beiden Kerne einstellen, das ein Auseinanderlaufen der beiden Kerne verhindert. Die Bewegung der Kerne im Molekül kann durch weitere Modelle beschrieben werden.

Dissoziation am repulsiven Potential

Eine sehr vereinfachte Form des repulsiven Potentials eines hochgeladenen Moleküls läßt sich unter Einbeziehung der Elektronenwechselwirkung finden. Entsprechende Potentialkurven findet man bei I. Lavancier *et al.* [42] und C. Cornaggia *et al.* [43] für N_2 bzw. CO. Die Autoren erklären den Ionisierungsprozeß des Moleküls als schrittweisen Übergang von einer nichtbindenden Potentialkurve zur jeweils energetisch höhergelegenen Potentialkurve. Da alle Potentialkurven einen nichtbindenden Charakter haben, vergrößert sich der internukleare Abstand während des Ionisationsprozesses. Dieser auch dem Feldionisationsmodell entsprechende Gedanke wurde schon von L. I. Frasin-ski *et al.* entwickelt [44].

Dissoziativer Einfang

A. Talebpour *et al.* [45] und S. Chin [46] *et al.* konnten in ihren Experimenten zeigen, daß bei der nichtresonanten MPI von O_2 die Ionenausbeute von O_2^+ um eine Größenordnung kleiner ist als bei Xe^+ , obwohl das Ionisierungspotential vergleichbar ist. Um diese Anomalie zu verstehen, nimmt man an, der molekulare Sauerstoff werde zunächst einfach ionisiert. Im nächsten halben Laserzyklus wird das Elektron vom Kontinuum wieder zum Ausgangspunkt zurückreflektiert. Bei 10^{13} W/cm^2 entstehen ponderomotorische Energien in der Größenordnung von 1 eV. Den Wirkungsquerschnitt dieser Rekombination gibt D.R. Bates [47] mit 10^{-13} cm^2 an. Dieser im Vergleich zu Xe große Wirkungsquerschnitt ist die Folge einer Dreikörperwechselwirkung, bei der die Drehmomentenerhaltung einfacher zu bewerkstelligen ist. Durch den Rekombinationsprozeß

können sehr effizient zweifach angeregte repulsive elektronische Zustände besetzt werden. Dies führt dann zu einer Dissoziation von zwei angeregten Atomen, die ihren internuklearen Abstand vergrößern.

2.4 Die Problematik des Volumeneffektes

Die wohl einfachste Methode, die Wechselwirkung zwischen starkem Laserlicht und Materie in der Gasphase zu messen, ist die Flugzeitmassenspektrometrie. Ionen werden in der Gasphase im Fokus eines Lasers gebildet und mittels einer Abzugsspannung in eine feldfreie Driftstrecke transportiert. Nach einer von m/q abhängigen Flugzeit werden die Ionen an einem Multichannelplate (MCP)-Detektor nachgewiesen. Die benötigte Flugzeit läßt sich in die entsprechende Masse umrechnen. Um die in diesem Kapitel ausgeführten Theorien experimentell zu überprüfen, ergeben sich große Schwierigkeiten bei der Interpretation der Meßsignale, wenn man versucht, die Ionenausbeuten verschiedener Ionisierungsstufen miteinander zu vergleichen. Bei hohen Laserintensitäten entsteht eine Vergrößerung des Wechselwirkungsvolumens. Das heißt, im Sättigungsbereich, also in einem Bereich, in dem schon ein großer Teil der Neutralteilchen in Ionen überführt ist, ist die Zahl der detektierten Ionen nicht nur von der Laserintensität, sondern auch von der Größe des ausgeleuchteten Volumens abhängig, in dem ein Mehrphotonenprozeß stattfinden kann. Trägt man die Zahl der ionisierten Teilchen gegen die Laserintensität auf, so kann aufgrund des mit der Laserintensität sich vergrößernden Ionisationsbereiches kein Sättigungsplateau erreicht werden. Die Zahl der Ionen wächst wegen des Volumeneffektes auch in der Sättigung weiter an. Für die Fokussierung eines idealen Gaußprofils mittels einer sphärischen Linse konnten S. Speiser und J. Jortner [48] zeigen, daß man in einer doppelt logarithmischen Skala $\log N_i$ als Funktion von $\log I$ für den Sättigungsbereich eine Gerade mit der Steigung $m = 3/2$ erhält. Diese Kurve wird in dieser Arbeit Ionisierungskurve genannt. Für Zylinderlinsen ergibt sich eine Steigung $m = 2$. Weil die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens zusätzlich durch andere Faktoren, wie eine stark anisotrope Verteilung der zu ionisierenden Neutralteilchen nach einem Sputterprozeß beeinflusst wird, beobachtet man im Experiment meist eine Steigung $m < 3/2$. Eine ungewollte Begrenzung des Wechselwirkungsvolumens, wie z.B. die Einschränkung der örtlichen Akzeptanz des Massenspektrometers, kann eine weitere Fehlerquelle sein, die zur Messung einer Steigung $m < 3/2$ führt. Die Ionisierungskurve hätte dort, wenn es keine Einschränkungen gäbe, eine Steigung zwischen $m = 3/2$ und der Ordnung des Ionisationsprozesses. Der Verlauf der Ionisierungskurve

ist stark von der Intensitätsverteilung im Fokus abhängig. Da für die Ionenausbeute zwei nicht voneinander zu trennende Effekte von ähnlicher Größenordnung eine Rolle spielen, kann man keine Aussagen über den eigentlichen Ionisierungsprozeß machen. Auch die Interpretation der Ionenausbeuten aller weiteren Ionisationsstufen wird fraglich, da mit einfachen Methoden keine örtliche Auflösung des Ionisierungsprozesses möglich ist.

2.4.1 Der Sättigungsbereich

Wirkungsquerschnitte von Multiphotonenionisationsprozessen bzw. deren Sättigungsintensitäten, wie sie in Abschnitt 2.2 definiert werden, können auf verschiedene Weisen gemessen werden. Eine ausführliche Beschreibung der Meßmethoden findet man bei M.V. Ammosov *et al* [49]. Will man Aussagen über Ionenausbeuten im Sättigungsbereich machen, läßt sich für die Auswertung der Daten die Complete-Comparison-Methode bzw. die Intersection-Point-Methode anwenden.

Die Complete-Comparison-Methode

Bei der Complete-Comparison-Methode wird versucht, den Verlauf der gesamten Ionisierungskurve unter Berücksichtigung des Volumeneffektes zu berechnen und den Datensatz anzupassen. Diese von M. Cerveman *et al.* [50] für monochromatisches Laserlicht entwickelte Methode ist nur dann einfach zu handhaben, wenn das Beobachtungsvolumen der Ionen im Massenspektrometer nicht räumlich eingeschränkt und die Intensitätsverteilung des Laserlichtes gaußförmig ist. Falls letzteres nicht gegeben ist, muß man die Verteilung messen. Die dazu notwendigen experimentellen Methoden finden sich bei S. Kaesdorf *et al.* [51]. Die entsprechende numerische Rechnung der Ionisierungskurve ist sehr aufwendig. Geht man von einem perfekten örtlichen Gaußprofil und einem zeitlichen Lorentzprofil aus, gilt für die Vergrößerung des Wechselwirkungsvolumens [52]:

$$V = \pi z_R \omega_0^2 \left(\frac{4(c_1 - c_2)}{3} + \frac{2(c_1^3 - c_2^3)}{9} - \frac{4}{3} (\tan^{-1}(c_1) - \tan^{-1}(c_2)) \right) \quad (2.28)$$

Hierbei ist $2\omega_0$ der $1/e$ -Durchmesser des Fokus, z_R die Rayleighlänge des Fokus. Es gilt $c_j = \sqrt{(I_0 - I_j)/I_j}$, wobei I_0 der maximalen Laserintensität im Fokus entspricht. I_1 und I_2 sind die Randintensitäten der betrachteten sich ausdehnenden Schale. So kann man für I_1 die Erscheinungsintensität für einen bestimmten Ionisierungsgrad einsetzen.

I_2 entspricht dann dem nächsthöheren Ionisierungsgrad. Die in diesem Kapitel geschilderten Beschreibungsmethoden lassen sich mit Hilfe dieser Beziehung einfach für den Sättigungsbereich erweitern. Selbst wenn das Strahlprofil des Lasers exakt bekannt ist, ist es oftmals sehr schwer, es richtig in die Rechnung mit einzubeziehen. Eine genaue Beschreibung einer numerischen Simulation mit der Complete-Comparison-Methode findet man bei M. Hartmann [53].

Die Intersection-Point-Methode

Grundlage der Intersection-Point-Methode ist die Kenntnis der Ionenausbeute in einem Intensitätsbereich, in dem keine Sättigung auftritt und in dem die Steigung der Ionisierungskurve die Ordnung des Prozesses widerspiegelt, bis hin zu einem Intensitätsbereich, bei dem die Ionenausbeute nur noch von der Expansion des Wechselwirkungsvolumens abhängt.

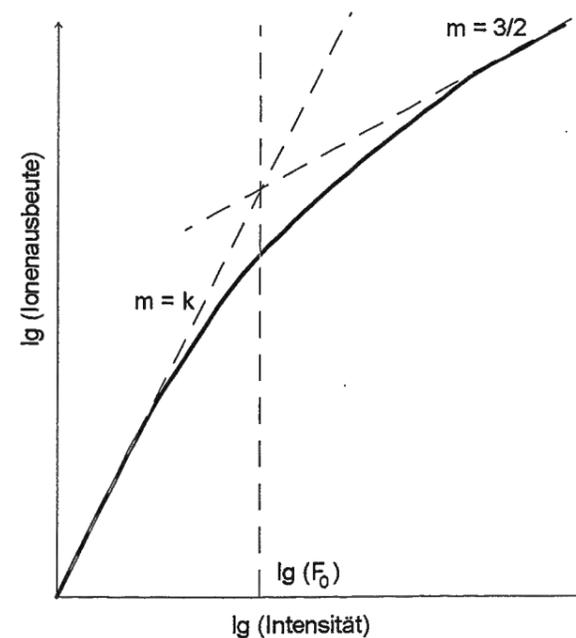


Abb. 2.7: Auswertung der logarithmierten Daten nach der Intersection-Point-Methode. Mit Hilfe des Schnittpunktes der angepaßten Gerade im Sättigungsbereich und der Geraden, die den Ionisationsprozeß weit entfernt von der Sättigung beschreibt, läßt sich die Sättigungsintensität bestimmen.

Bei diesem Verfahren wird im Sättigungsbereich eine Gerade mit der Steigung $m = 3/2$ angepaßt. Diese schneidet sich mit einer Geraden der Steigung $m = k$ (falls es sich um

einen völlig nichtresonanten Prozeß handelt, entspricht k der Ordnung des Prozesses), die die Ionenausbeute in einem Bereich beschreibt, der weit entfernt von der Sättigung liegt. Der Schnittpunkt kann dann in eine Sättigungsintensität umgerechnet werden. Die Voraussetzung für dieses Verfahren ist eine Ionisierungskurve, die weit genug in die Sättigung ragt, um die Gerade möglichst gut anpassen zu können. Das hat zur Folge, daß das Signal mit einer ausreichenden Dynamik aufgenommen werden muß, um Aussagen machen zu können. Eine genauere Beschreibung dieser Methode findet man in [49]. Dort wird auch auf die Abschätzung der Genauigkeit der Complete-Comparison- und der Intersection-Methode eingegangen.

2.4.2 Theorie: Messen ohne Volumeneffekt

Ein Messen ohne Volumeneffekt ist dann möglich, wenn dieser in einem Ionisationsexperiment keine Rolle spielt, oder wenn er nicht in die Rechnung miteinbezogen werden muß, was auf zwei Wegen erreicht werden kann: Man versucht, den Volumeneffekt erst gar nicht oder nur vernachlässigbar entstehen zu lassen, oder aber die Ionenausbeute in einem kleinen fest definierbaren Bereich zu betrachten, der vollständig vom Laserlicht ausgeleuchtet werden kann. Der Volumeneffekt wirkt sich in allen drei Raumrichtungen aus.

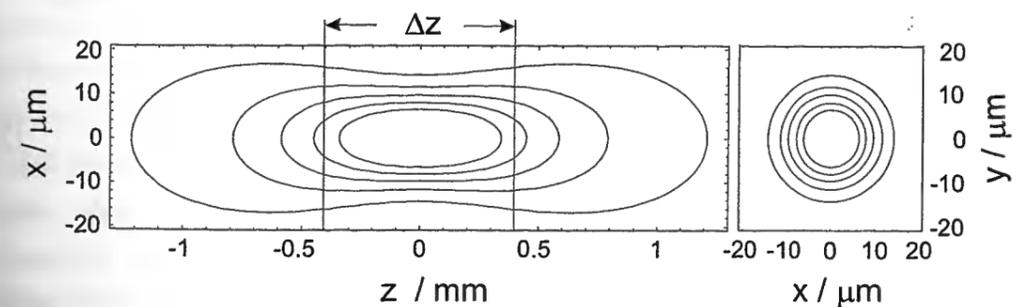


Abb. 2.8: Der linke Teil der Abbildung zeigt die Intensitätsverteilung im Fokus bei $y = 0$, $\omega_0 = 10 \mu\text{m}$ für einen Gauß'schen Strahl. Die geschlossenen eingezeichneten Kurven entsprechen jeweils einer Intensität. In diesem Modell wurden weder Beugungserscheinungen noch Linsenfehler berücksichtigt. In der Rechnung wurde von einer plankonvexen Linse mit einer Brennweite von 200 mm ausgegangen. Der rechte Teil zeigt einen x, y -Plot im Fokus ($z = 0$). Der Volumeneffekt ist für die Richtung der Fortpflanzung des Laserlichtes (z -Richtung) wesentlich stärker ausgeprägt als in den beiden anderen Raumrichtungen. Durch Einsetzen einer Schlitzblende mit der Breite Δz kann der Volumeneffekt deutlich eingeschränkt werden.

Abb. 2.8 zeigt eine Intensitätsverteilung im Fokus. Aufgetragen sind Linien gleicher Laserintensität. Der linke Teil zeigt einen Schnitt durch die Ebene; dort ist $y = 0$. Die niedrigeren Intensitäten nehmen in Ausbreitungsrichtung des Lasers einen wesentlich größeren Bereich als die hohen ein. Der Volumeneffekt ist wesentlich größer als in der rechten Darstellung. Dort ist ein Schnitt bei $z = 0$ durch den Fokus des Lasers abgebildet, der auf Grund der Symmetrie des Gaußprofils Kreise ergibt. Eine ähnliche Darstellung findet man bei P.Hansch *et al.* [54, 55].

In den nun folgenden Rechnungen wird eine Näherung verwendet, in der die Brennweite der Linse und der Strahldurchmesser vor der Fokussierung sowie der minimale Strahldurchmesser im Fokus $2\omega_0$ enthalten ist. Diese Beschreibung läßt sich einfach an experimentelle Gegebenheiten anpassen. Um die Auswirkung des Volumeneffekts im Fokus eines Lasers auf die Ionenausbeute zu untersuchen, wurde ein Computerprogramm entwickelt, mit dem die Ionenausbeute über einen beliebig großen Kasten, den man an einer beliebigen Stelle eines fokussierten Lasers plazieren kann, bestimmbar ist. Bei der Simulation wurde von einem Gaußprofil mit einem $1/e$ -Durchmesser von 8.5 mm ausgegangen. Dieses Profil wird mit einer Linse ($f = 200$ mm) fokussiert. Die radiale Abhängigkeit in z -Richtung wurde geometrisch genähert, der Strahldurchmesser im Fokus entspricht $20 \mu\text{m}$. Außerdem wurde von einem Zweiphotonenprozeß mit $n = 2$ ausgegangen. Für die produzierten Ionen im Betrachtungsvolumen folgt:

$$N_i = \iiint (1 - e^{-e \left(\frac{nx^2}{\omega(z)^2} - \frac{ny^2}{\omega(z)^2} \right) \frac{(I\sigma)^n}{\pi^n \omega(z)^{2n}}}) dx dy dz \quad (2.29)$$

Als Beschreibung für die radiale Abhängigkeit gilt näherungsweise für $\omega(z)$:

$$\omega(z) = \sqrt{\omega_0^2 \left(1 + \frac{D^2 z^2}{4f^2 \omega_0^2} \right)} \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen erhält man für $\omega_0 \ll D$: $\omega(z=0) = \omega_0$ und $\omega(z=f) \approx D/2$. N_i ist das berechnete Ionensignal; x, y, z sind die Koordinaten des Volumens, über das integriert wird. Der Fokus befindet sich bei $(0,0,0)$. I ist die Intensität des unfokussierten Strahls, n die Ordnung des Prozesses, ω_0 der $1/e$ -Radius im Fokus. D entspricht dem $1/e$ -Durchmesser des Strahls vor der Linse, f der Brennweite der Linse und σ dem Wirkungsquerschnitt dieses Prozesses. Die zeitliche Intensitätsabhängigkeit sowie Beugungseffekte wurden vernachlässigt. Der Wirkungsquerschnitt wurde für alle in einer Abbildung berechneten Kurven so gewählt, daß der Computer die Ionisierungskurven mit möglichst wenig Zeitaufwand berechnen konnte. Für gleiche Integrationsgrenzen in

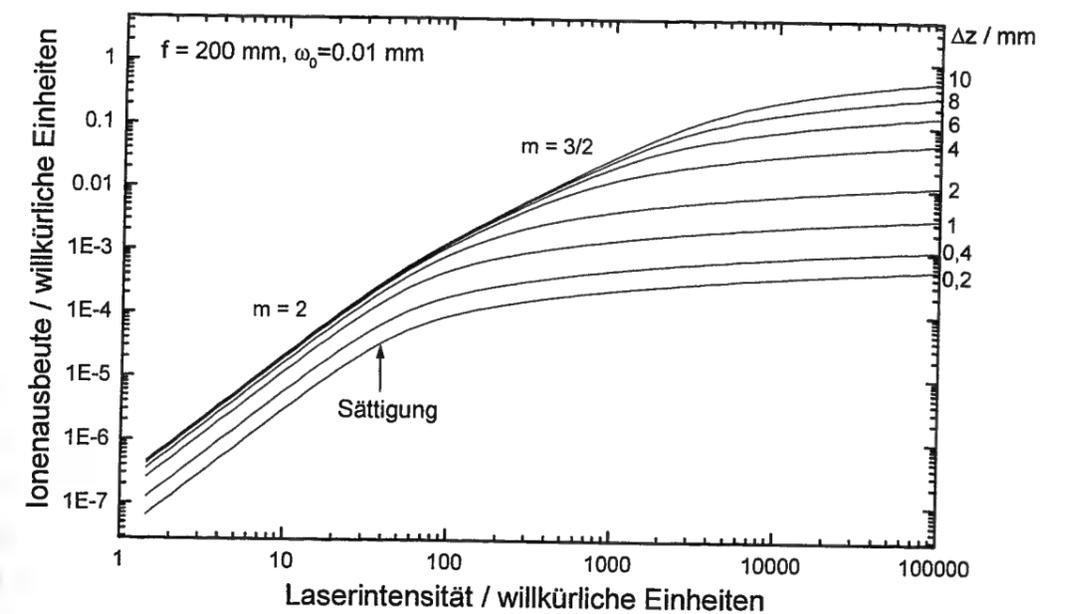


Abb. 2.9: Numerische Simulation des Volumeneffektes. Berechnet wurde die Ionenausbeute eines Zweiphotonenprozesses in Abhängigkeit von der Größe der Eintrittsblende in Strahlrichtung (z) und in Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Laserlichtes. Das Laserprofil ist rund, es hat vor der Linse einen $1/e$ -Durchmesser von 8.5 mm und in den Richtungen x und y eine gaußförmige Intensitätsverteilung. Die Brennweite der Linse beträgt 200 mm. Der geometrische Fokus befindet sich in der Mitte der Blende. Dieser wurde mit einem $1/e$ -Durchmesser von $20 \mu\text{m}$ angenommen. Ansonsten wird die Intensitätsverteilung geometrisch berechnet. Es sind weder zeitabhängige Effekte noch Linsenfehler berücksichtigt. Es wird deutlich, daß für große Δz -Werte die Kurve von der Steigung $m = 2$ in die Steigung $m = 3/2$ übergeht, wobei bei kleineren Blendengrößen dieser Effekt immer geringer wird. Dabei wird die Ionenausbeute in der tiefen Sättigung immer geringer. Der Sättigungspunkt läßt sich jedoch aufgrund der unterschiedlichen Steigungen einfacher bestimmen.

x und y wurde die Abhängigkeit zwischen Ionensignal und Laserintensität für verschiedene Breiten ΔZ symmetrisch um den Fokus in Strahlrichtung aufgetragen. Aus Abb. 2.9 geht hervor, daß für große Δz -Werte die Ionisierungskurve von der Steigung $m = 2$ in eine Steigung $m = 3/2$ übergeht. Alle Kurven mit einem $\Delta z > 4$ mm haben auf der linken Seite der Abbildung den gleichen Verlauf. Hier wirkt sich die Einschränkung des betrachteten Ionisierungsvolumens in Laserrichtung nicht auf die Produktion der Ionen aus. Aus der Rechnung folgt, daß im linken bzw. rechten Randbereich der Blende keine oder nur unbedeutend wenig Ionen produziert werden. Die Kurve geht dann erwartungsgemäß in die Steigung $m = 3/2$ über, bis sie erst bei noch höheren Laser-

intensitäten die Steigung $m \approx 0$ erreicht. Beim Übergang der beiden Steigungen wirkt sich die Einschränkung des Volumens in z -Richtung aus. Es existiert für jedes eingestellte Volumen eine Intensität, bei der fast alle Neutralteilchen in Ionen überführt werden. Je kleiner das Volumen ist, desto kleiner ist auch die Intensität, weshalb die Kurven mit kleinerem Δz zu geringeren Intensitäten hin abknicken. Wird das Ionisationsvolumen schon im nicht gesättigten Fall eingeschränkt ($\Delta z < 2$, siehe linke Seite in Abb. 2.9), dann ändert sich die Steigung der Kurve nicht mehr auf $m = 3/2$, sondern nimmt gleich nach der Sättigungsintensität eine sehr viel geringere Steigung an. Sie spiegelt den Volumeneffekt in x - und y -Richtung wider. Man erhält also auch mit einer sehr kleinen Blende in z -Richtung kein echtes Sättigungsplateau, sondern muß noch den wesentlich geringeren Volumeneffekt der beiden anderen Raumrichtungen beachten. Aber aufgrund der unterschiedlichen Steigungen ist es wesentlich einfacher, die Sättigungsintensität durch die Intersection-Point-Methode zu bestimmen. Jedoch kann durch die Einschränkung in z -Richtung auch das Meßsignal um Größenordnungen abnehmen.

Dieses Problem kann gelöst werden, indem etwas außerhalb des Fokus, für die in der Rechnung verwendeten Parameter (hier $\Delta = 11$ mm) ein für die Detektion genügend großes Volumen betrachtet wird. Selbst wenn man einen Kasten der Größe von $2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ betrachtet, spielt der Volumeneffekt in x - und y -Richtung keine Rolle mehr. Das gesamte Volumen wird vom Laser vollständig ausgeleuchtet und alle Neutralteilchen werden nahezu der gleichen Laserintensität ausgesetzt. Die entsprechende Ionisierungskurve für einen Zweiphotonenprozeß und einen Fünfphotonenprozeß ist in Abb. 2.10 abgebildet. Deutlich ist zu erkennen, daß die Kurven für geringe Intensitäten (siehe linke Seite der Abbildung) exakt die Steigung haben, die der Ordnung des Prozesses entspricht. Für höhere Intensitäten geht sie mit einem vernachlässigbar kleinen Volumeneffekt direkt in die Steigung von $m = 0$ über. Der Übergang der Kurve mit der höheren Prozeßordnung ($m = 5$) ist etwas steiler, als der mit der niedrigeren Ordnung ($m = 2$). Die Breite dieses Übergangsbereichs reduziert sich auf weniger als eine halbe Größenordnung in der Laserintensität. Dieser Übergang wird sogar näherungsweise durch die reduzierte Formel $(1 - \text{Exp}(-(I/I_s)^m))$ beschrieben. I_s entspricht der Sättigungsintensität. Das heißt, daß die übrig gebliebene Krümmung nicht durch einen Volumeneffekt entstanden ist, sondern die Physik des Ionisationsprozesses beschreibt. Falls man einen Ionisationsprozeß einmal gesättigt hat, ist bekannt, wieviele Neutralteilchen sich in dem eingeschränkten Kasten befunden haben, denn alle sind in Ionen überführt worden. Ist die Sättigung einmal erreicht, kann man quantitativ die Folgeprozesse dieser gebildeten Ionen untersuchen, weil nun die Zahl der Teilchen im

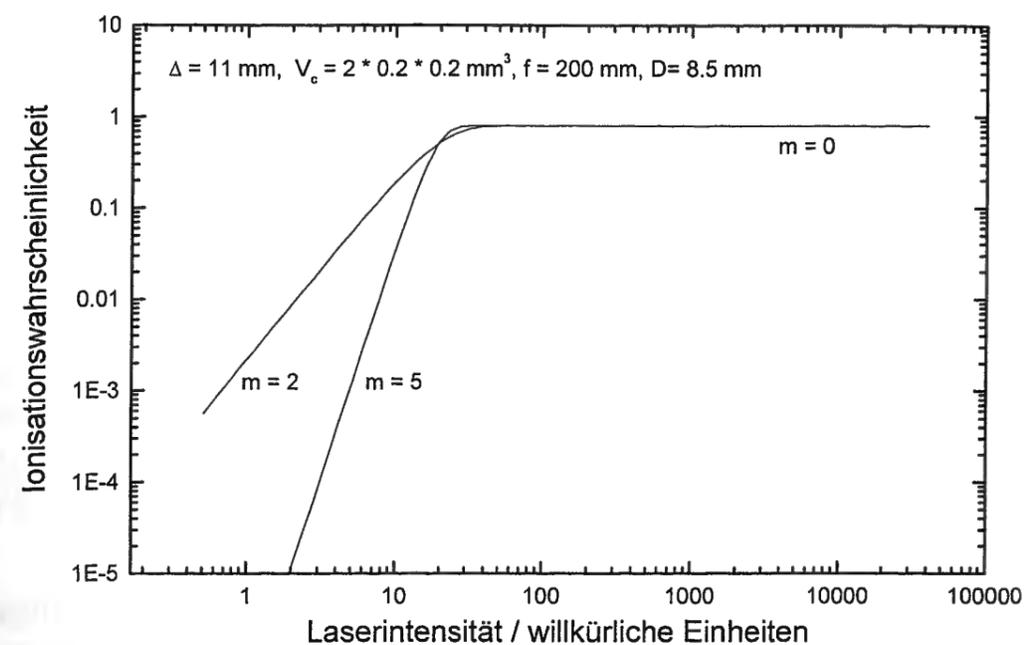


Abb. 2.10: Simulation von Ionisierungskurven eines Zweiphotonen- bzw Fünfphotonenprozesses. In einem Volumen von $2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ außerhalb des Laserfokusses (Abstand 11 mm) werden Ionen produziert. Die Kurven zeigen das Sättigungsverhalten. Das Plateau auf der rechten Seite ist deutlich zu erkennen. Dort werden nahezu alle Neutralteilchen in Ionen überführt. Zwischen dem linken und rechten Teil der Kurve gibt es noch einen Bereich von kleiner als einer halben Größenordnung, in dem die Kurven eine Steigung zwischen 0 und 2 einnehmen können. Durch dieses Verfahren wird es besonders einfach, die Intensität zu ermitteln, für die Sättigung erreicht wird.

Volumen bekannt ist. Bei einem Folgeprozeß, z.B. $M^+ \rightarrow M^{2+}$, muß zwangsläufig die Zahl der einfach geladenen Ionen zugunsten der mehrfach geladenen Ionen abnehmen. Die Summe aller Ladungszustände einer Spezies von ionisierten Atomen bleibt immer konstant. Da bei diesem Meßprinzip auch die Intensitätsverteilung des Laserlichtes in dem Volumen, das betrachtet wird, vernachlässigbar ist, ist es nun erstmalig möglich, einen Ionisationsprozeß quantitativ zu messen. Wenn vor dem Experiment die Zahl der zur Verfügung stehenden Neutralteilchen bekannt ist, läßt sich die Transmission des Reflektors bestimmen und alle nachfolgenden Messungen sind über eine solche Eichung quantifizierbar.

2.4.3 Experimente, die den Volumeneffekt minimieren

Durch eine besonders kleine Eingangsblende von typischerweise $500 \mu\text{m}$ kann der Akzeptanzbereich des Massenspektrometers in Richtung des Laserstrahls sowie in einer dazu senkrechten Richtung eingeschränkt werden. Ergebnisse dieser Experimente wurden von P. Hansch *et al* [54, 55] veröffentlicht. Die Autoren konnten zeigen, daß sich durch diese Einschränkung relativ mehr höhergeladene Xe-Ionen messen lassen als ohne Blende. Ferner konnten sie auf diese Weise Elektronenspektren leichter untersuchen. In beiden Fällen wurde die Intensität des Laserlichtes durch Verschiebung der Linse in Strahlrichtung des Lasers verändert. Dieses ISS-Verfahren (intensity selective scan) garantiert, daß die Strahleigenschaften des Lasers über einen weiten Intensitätsbereich nahezu konstant bleiben.

2.4.4 Experimente ohne Volumeneffekt und Anforderungen an das Flugzeitmassenspektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Massenspektrometer eingesetzt, das den Volumeneffekt vollständig eliminiert. Dazu müssen die Ionen aus einem in allen drei Raumrichtungen eingeschränkten Volumen gemessen werden. Die Dimensionen sind frei wählbar und können kleiner als die Durchmesser der von uns verwendeten Laserfokusse eingestellt werden. Das Volumen kann durch Variation des Lasers oder durch Verändern der Systemparameter des Flugzeitspektrometers beliebig im Laserstrahl positioniert werden. Durch die örtliche Verschiebung des festeingestellten Meßvolumens lassen sich Aussagen über die Verteilung der erzeugten Ionen im Fokus machen. Eine theoretische Beschreibung des Massenspektrometers und dessen technologische Realisation kann man Kap. 3 entnehmen.

Kapitel 3

Quantitative Laser - Massenspektrometrie

In diesem Kapitel wird das in dieser Arbeit eingesetzte Meßverfahren zur quantitativen Untersuchung der Wechselwirkung von starkem Laserlicht mit Materie in der Gasphase beschrieben. Neben einer kurzen Zusammenstellung der Entwicklung und Funktionsweise von Flugzeitspektrometern sind hierbei die Eigenschaften des verwendeten Reflektors von besonderem Interesse. In einem theoretischen Teil über die Dispersionsrelation wird die optimale Einstellung der Spannungen und Netzabstände hergeleitet. Die in diesem Teil der Arbeit geschilderten experimentellen Ergebnisse zeigen die Funktionsweise des verwendeten Flugzeitmassenspektrometers.

3.1 Funktionsweise und Geschichte der Flugzeitmassenspektrometer

Flugzeitmassenspektrometer (TOF = time of flight) gehören zur Gruppe der dynamischen Massenspektrometer. Durch die Entwicklung der Elektronik begünstigt, wurde der erste Vorschlag zum Bau eines TOF im Jahr 1946 von W. E. Stephens [56] veröffentlicht. Mit einer Elektron-Niederspannungsquelle werden durch Stoßionisation in Zeitabständen von Millisekunden Ionenpakete von einigen Mikrosekunden Pulsdauer produziert, die dann nach einer m/q abhängigen Flugzeit durch ein Driftrohr mit Hilfe eines von der Ionenquelle getriggerten Oszillographen nachgewiesen werden. Dabei separiert sich das ursprüngliche Ionenpaket zeitlich in Teilpakete der spezifischen Masse m/q . Als erstes beschrieben A. E. Cameron und D. F. Eggers [57] im Jahre 1948 die

technische Realisierung einer derartigen Apparatur, die *Velocitron* genannt wurde. Sie funktionierte nach dem oben genannten Prinzip und kam erstmals ohne magnetische Felder aus. Weitere Aktivitäten wurden 1949 von der Gruppe Keller [58] beschrieben. Der besondere Vorteil der Flugzeitmassenspektrometrie liegt in ihrer höheren Empfindlichkeit, da im Gegensatz zu einem auf magnetischen Feldern basierenden Verfahren alle vorhandenen Massen in einem Spektrum aufgenommen werden können. Die Auflösung dieser linearen Flugzeitmassenspektrometer war extrem niedrig. So erreichte das von M. Wolf und W. Stephens [59] gebaute, das immerhin schon eine Flugstrecke von 1 m aufwies, eine Linienbreite von zwei Masseneinheiten bei der Masse 40. Der erste Artikel über ein lineares Flugzeitmassenspektrometer (Bendix-TOF) mit einer brauchbaren Auflösung wurde von W. Wiley und J. McLaren veröffentlicht [60]. Das erste Reflekttron haben B. Mamyrin [61] *et al.* entwickelt. Über eine Gitteranordnung wurden die Ionen um 180 Grad reflektiert, wodurch die Auflösung weiter erhöht werden konnte. Im Gegensatz zu den früheren Flugzeitspektrometern setzte Honig [62] zum ersten Mal einen fokussierten Rubin-Laser ein, um Ionen von einer Ta- bzw. Ge-Oberfläche zu produzieren und sie dann nach einer Driftstrecke nachzuweisen. Der Einsatz von gepulsten Lasern als Ionenquelle erlaubt das Messen von Ionisierungsprozessen im Fokus eines Lasers. Allerdings ist mit einem konventionellen Reflekttron aufgrund des sogenannten Volumeneffektes kein quantitatives Messen der Ionenausbeuten wie in Kap. 2 beschrieben möglich. Wir setzen in unseren Messungen ein Reflekttron ein, das es uns erlaubt, nur einen Teilbereich des Ionisierungsvolumens zu betrachten. Damit können wir erstmals relative und absolute Ionenausbeuten im Sättigungsbereich angeben.

3.1.1 Mechanischer Aufbau des verwendeten Reflektrons

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an zwei Flugzeitmassenspektrometern durchgeführt [63, 10], die ein quantitatives Arbeiten im Sinne von Kap. 2 ermöglichen. Da sich die beiden Geräte in ihrer Funktionsweise kaum unterscheiden, wird zunächst auf das Reflekttron der Firma Kaesdorf genauer eingegangen. Die wesentlichen Elemente sind in Abb. 3.1 gezeigt. Der obere Teil von Abb. 3.1 zeigt den mechanischen Aufbau des Reflektrons, im unteren Teil ist eine Simulation der Flugzeitbahn von einfach geladenen Ionen der Masse 131, die dem viertschwersten Xe-Isotop entspricht, dargestellt. Dessen Flugzeitspektrum ist in Abb. 3.5 wiedergegeben. Aufgetragen ist die Flugzeit gegen die örtliche Position eines im Massenspektrometer befindlichen Teilchens, auf deren Berechnung in Abschnitt 3.1.2 kurz eingegangen wird.

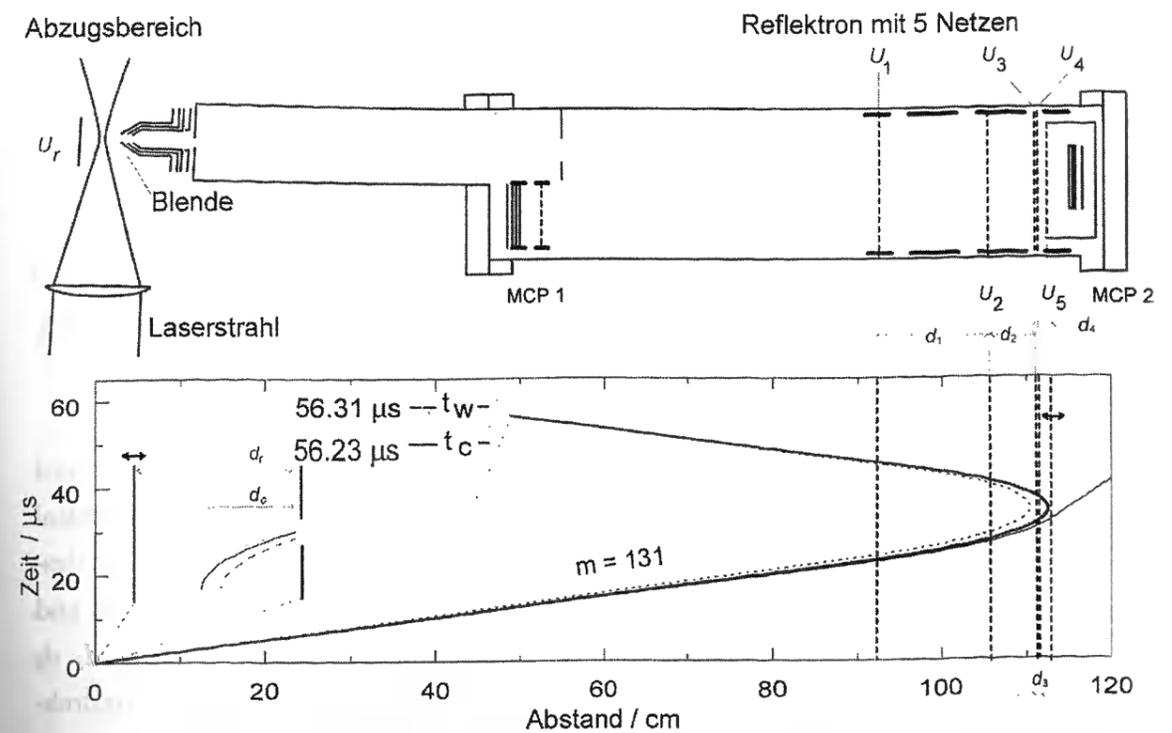


Abb. 3.1: *Energiefokussierendes Reflekttron der Firma Kaesdorf mit zusätzlichem longitudinalen räumlichen Auflösungsvermögen, das durch die Dispersionsrelation realisiert wird. Die räumliche Einschränkung in die anderen Raumrichtungen entsteht dadurch, daß eine Blende am Eingang der Ionenlinse positioniert wurde.*

Die Anlage besteht aus zwei Teilen, die durch eine kleine Eintrittsblende miteinander verbunden sind. Im rechten Teil ist das Reflekttron untergebracht. Während des Experimentes herrscht dort ein Hintergrunddruck im Bereich von 10^{-8} hPa. Im linken Teil, in dem der Hintergrunddruck vergleichbar niedrig ist, werden Neutralteilchen (Partialdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ hPa bis 10^{-6} hPa) mit einem Laser (z.B. KrF: 248.5 nm, 20 ns, $E_{max} = 200$ mJ; KrF 248.6 nm, 0.5 ps, $E_{max} = 14$ mJ oder Ti:Sa: 790 nm, 170 fs, $E_{max} = 150$ mJ) in einen ionischen Zustand überführt. An einer beweglichen Elektrode (Repeller) liegt eine konstante Abzugsspannung U_r (typischerweise 1.5 kV bis 3 kV) an. Das elektrische Abzugsfeld befindet sich in einer Größenordnung von 1 kV/mm. Die Ionen werden über eine vierstufige Linse in das Spektrometer transportiert und treffen dort auf den Fünf-Gitter-Ionenspiegel. Typische Spannungen und Netzabstände sind in Tabelle 3.1 angegeben.

d_r	d_0	d_1	d_1	d_2	d_3	d_4
3 mm	1.5 mm	1346 mm	136.4 mm	61.6 mm	1.0 mm	24.19 mm
U_r	U_0	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5
2000 V	1000 V	0 V	802.99 V	1056.28 V	1061.24 V	1162.2 V
		Netz 1	Netz 2	Netz 3	Netz 4	Netz 5

Tabelle 3.1: Vom Hersteller vorgegebene Abstände. Die hier aufgeführten Spannungen sind optimierte Werte aus einer analytischen Rechnung. Mit Hilfe dieser Werte ist es möglich, das Gerät optimal einzustellen.

Alle Spannungen sind über einen Spannungsteiler, der mit einem Netzteil (Stanford Research P350) gespeist wird, frei einstellbar. Zum Ablesen dient für jedes Potential ein eigenes viereinhalbstelliges digitales Voltmeter der Firma Conrad Elektronik, dessen Schaltung so angepaßt wurde, daß der Innenwiderstand größer als $100\text{ M}\Omega$ ist und somit die Funktionsweise des Spannungsteilers nicht beeinflusst. Die Abstände d_1, d_1, d_2 sowie d_3 sind vom Hersteller vorgegeben, der Abstand d_4 ist über eine Vakuumdrehdurchführung zwischen 1 mm und 33.8 mm einstellbar. d_1 entspricht der Driftstrecke im feldfreien Raum. Zusätzlich zu den einstellbaren Potentialen der Netze liegt noch eine Randfeldspannung an. Sie dient dazu, Feldinhomogenitäten an den Befestigungspunkten des Endnetzes auszugleichen. Im Experiment konnte keine besonders kritische Abhängigkeit der Flugzeitspektren von dieser Spannung festgestellt werden. Sie wurde für alle Experimente auf etwa 1.3 kV eingestellt. Die Numerierung der Netze (1 bis 5) entspricht der der an ihnen angelegten Spannungen (siehe Tab. 3.1). Der mit fünf Gittern aufgebaute statische Ionenspiegel wirkt wie ein Energiefilter. Ionen, deren kinetische Energie im Reflektor zu groß ist ($E_{kin} > E_5$) fliegen durch das hinterste Netz (Netz 5) und erreichen somit nicht mehr den Detektor MCP1 (dünne durchgezogene Linie beim Ort-Zeit-Diagramm Abb. 3.1). Ionen, die eine kinetische Energie von $E_4 < E_{kin} < U_5$ haben, werden im Raum zwischen Netz 4 und Netz 5 reflektiert. Ionen mit einer Energie von $E_{kin} < E_3$ haben ihren Umkehrpunkt zwischen Netz 2 und Netz 3. Zwischen den beiden 1 mm auseinanderliegenden Netzen 3 und 4 liegt bei den in Tab. 3.1 angegebenen Werten eine Potentialdifferenz in der Größenordnung von 5 V an. Je nach Einstellung des Potentials werden Ionen, die durch dieses Doppelnetz fliegen, beschleunigt oder abgebremst, wodurch sich ihre Flugzeit verändert. Die Ionen kommen, wenn man die in Tab.3.1 aufgeführten Spannungen und Abstände einstellt, je nachdem, ob sie im vorderen Bereich reflektiert werden, später (durchgezogene fette Linie) oder früher (gestrichelte Linie) am MCP 1 an. Um für alle Ionen eine

vergleichbare Nachweisempfindlichkeit am Detektor zu realisieren, werden sie auf eine Energie von ca 7.3 kV beschleunigt (siehe auch Abschnitt. 3.1.3). Über die Flugzeit der Ionen weiß man somit auch, aus welchem Bereich des Abzugsvolumens sie stammen. Im Massenspektrum erhält man für jede gemessene Masse zwei Peaks. Ein Peak (Flügelpeak) kommt aus dem niederenergetischen Bereich, also von Ionen, die nicht durch das Doppelnetz geflogen sind, und ein weiterer (Confined Peak) kommt von einem exakt durch das Potential U_5 und U_4 einstellbaren Bereich. Dadurch wird das betrachtete Ionisationsvolumen in Flugrichtung der Ionen eingeschränkt.

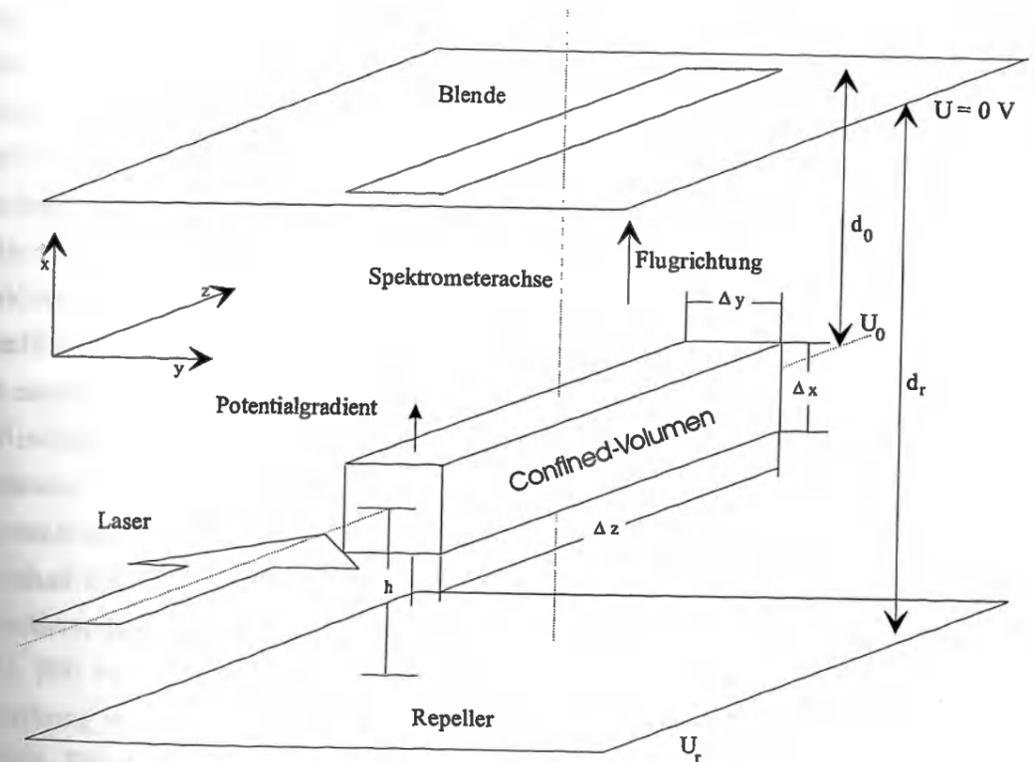


Abb. 3.2: Das Abzugsvolumen des verwendeten TOFs. Mit Hilfe einer Blende kann das betrachtete Volumen in y - und z -Richtung angepaßt werden. Die Einschränkung des Volumens in Flugrichtung der Ionen (Δx) wird über die Dispersionsrelation des Reflektors realisiert. Mit Hilfe dieser Technik können Ionen aus verschiedenen Volumina betrachtet werden. Typische Werte sind $\Delta x = 40\ \mu\text{m}$, $\Delta y = 20\ \mu\text{m}$ und $\Delta z = 400\ \mu\text{m}$.

Durch die Blendenöffnung am Eingang des Reflektors können darüber hinaus die beiden anderen Raumrichtungen eines somit einstellbaren Volumenbereiches vorgegeben werden. In Abb. 3.2 werden diese Δz und Δy genannt. Mit einem Karussell können verschiedene Blenden auf der Ionenlinse positioniert werden. In unserem Fall liegen die

Werte von Δz zwischen $400 \mu\text{m}$ und 1mm .

Je nach experimentellen Anforderungen kann man das Confined-Volumen frei dimensionieren. Will man Ionisierungsprozesse im Fokus eines Hochleistungslasers studieren, wird man das Volumen besonders klein halten. Die im Experiment verwendeten Werte sind $32 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Da wir mit Lasersystemen mit maximal 10 Schüssen pro Sekunde arbeiten, stellt der angegebene Wert im Hinblick auf die benötigte Meßzeit einen Kompromiß dar. Kleinere Confined-Volumen machen erst dann einen Sinn, wenn man Laser mit einer höheren Repetitionsrate einsetzt. Das Confinement läßt sich durch Variation der Abzugsspannung bzw. der Spannungen an den Gittern räumlich beliebig positionieren. Dadurch ist es möglich, örtliche Verteilungen der Ionen zu messen. Im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Gerät kann man bei der älteren Version [10] die Größe des Confined-Volumens ($1800 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$) nicht verstellen. Als Detektorsystem dient ein Chevron Multichannelplate (MCP Type 4740001) der Firma Galilei. Ein Vorverstärker der Firma Comlinear wurde nach Bedarf eingesetzt. Gemessen wurde mit einem DSA601 Digitaloszilloskop von Tektronix bzw. mit einer Zählerkarte 7886 von FAST. Es handelt sich dabei um einen Vielkanalanalysator. Nach einem Triggerpuls vom Laser prüft diese Karte zirka alle 500 ps, ob eine positive Flanke an ihrem Eingang anliegt, und speichert das Ergebnis ab. In dieser Auflösung kann der Digitalisierer 262144 Kanäle abtasten und dementsprechend setzen. Es macht bei vielen Anwendungen jedoch Sinn, die Zahl der Kanäle zu begrenzen, da die Karte dann schneller arbeitet. Durch Aufsummieren vieler Einzelpulsspektren entsteht dann ein Massenspektrum. Mit einem Delaygenerator DG535 von Stanford Research kann das Triggersignal nochmals nahezu beliebig verzögert werden. Eingelesen und verarbeitet wurden die Daten mit einem PC.

3.1.2 Die Berechnung der Zeit-Ort-Bahnen

Die Abb. 3.1 zeigt im unteren Teil die Zeit-Ort-Bahn des verwendeten Reflektron bei den in Tab. 3.1 aufgeführten Spannungseinstellungen. Eine derartige graphische Darstellung erlaubt es, sich über die Funktionsweise des Reflektrons mit nur sehr geringen mathematischem Aufwand im klaren zu werden. Dazu wird das Reflektron in die entsprechenden Teilabschnitte unterteilt, in denen ein homogenes elektrostatisches Feld anliegt. Mit der daraus resultierenden Beschleunigung wird die klassische Bewegungsgleichung mit den jeweiligen Anfangsbedingungen gelöst.

3.1.3 Der MCP-Detektor

Das Ausgangssignal des MCP-Detektors ist nicht für alle nachgewiesenen Ionensorten gleich. Wenn man einen Transientenrekorder als Meßgerät für die Zahl der nachgewiesenen Ionen verwendet, muß das Ergebnis individuell für jeden gemessenen Stoff ermittelt und angepaßt werden. Der Korrekturfaktor ist bei den verwendeten Detektionsspannungen sowohl von der Geschwindigkeit als auch von der Ionensorte abhängig. Der Korrekturfaktor setzt sich prinzipiell aus der Ansprechwahrscheinlichkeit und der Verstärkung des MCPs zusammen. Die Ansprechwahrscheinlichkeit kann man dem Handbuch des verwendeten MCP's (Typ Chevron) entnehmen. Sie beträgt bei den verwendeten kinetischen Energien der Ionen zwischen 25% und 50%.

Die Funktionsweise eines Sekundärelektronenvervielfachers läßt sich in zwei Arbeitsregime einteilen. Bei der Detektion entfernt ein positiv geladenes Ion (Projektil) auf der Innenseite des Detektors (Target) ein Elektron. Ist bei diesem IIEE - Prozeß (ion-induced secondary electron emission) die potentielle Energie des Projektils größer als die doppelte Austrittsarbeit eines Elektrons vom Target, so wird ein Augerelektron emittiert, man spricht dann vom Potentialbereich (H.D. Hagstrum *et al.* [64, 65, 66]). Für mehrfachgeladene Edelgasionen wurden von B. L. Schram *et al.* [67] Messungen für Cu-Be-Dynoden angefertigt, mit deren Hilfe man auf die Skalierungsfaktoren schließen kann. Wird durch den Stoß des Projektils hinreichend viel Energie auf das Target übertragen, kann ein Elektron auch direkt entfernt werden. Dieser bei hoher Geschwindigkeit des Projektils ablaufende Prozeß wird auch als kinetischer Prozeß bezeichnet. Eine theoretische Untersuchung der Signalausbeute in diesem Bereich von E. Parilis *et al.* [68] wurde von R. Maier *et al.* bestätigt [69]. Zusätzlich konnte noch die Wechselwirkung von Molekülen mit dem Detektor theoretisch und experimentell bestimmt werden. Die Autoren konnten zeigen, daß beide Arbeitsbereiche des Detektors gleichzeitig aktiv sein können. Dann wird es besonders schwer, genaue Angaben über die Ionenausbeute zu machen.

Der Detektor im Zählbetrieb

Die Empfindlichkeit des MCP - Detektors ist auch im Zählbetrieb indirekt durch die Detektionsschwelleffspannung von seiner Betriebsspannung sowie der Nachbeschleunigung der Ionen abhängig. Abb. 3.3 zeigt den Verlauf der Gesamtempfindlichkeit. Ab einer Nachbeschleunigungsspannung von etwa 7.3 kV ändert sich die Gesamtempfindlichkeit nicht mehr wesentlich.

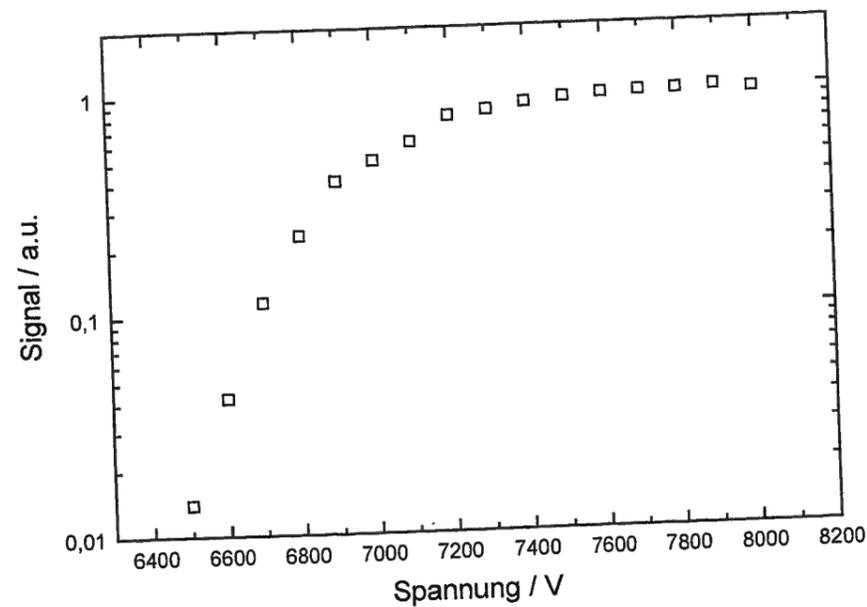


Abb. 3.3: Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Systems von der Spannungsversorgung des MCPs. Die Nachbeschleunigung und die Spannungsversorgung des MCPs ist mit einem Spannungsteiler erreicht worden.

Betreibt man das MCP an einem Zähler, ist es wünschenswert, daß Rauschsignale nicht zum Detektionssignal beitragen. Man versucht, durch günstiges Setzen der Diskriminatorspannung möglichst alle Ionen zu zählen. Bei höheren MCP - Spannungen wird das Einzelionensignal, das man aus dem Detektor erhält, immer größer. Gleichzeitig erhöht sich auch der Anteil an Störungen wie Überschwinger im Signal. Man wird also, um Fehlsignale zu vermeiden, mit einer Betriebsspannung arbeiten, die einem gerade noch die maximale Empfindlichkeit bietet. In unserem Fall ist dies 7.3kV.

3.1.4 Der optische Aufbau

Der optische Versuchsaufbau unterscheidet sich bei den verschiedenen durchgeführten Experimenten wenig. Auf Besonderheiten wird in den jeweiligen Kapiteln eingegangen. In Abb. 3.4 sind die wesentlichen Elemente dargestellt. Der Lichtstrahl eines gepulsten Lasers wird auf die gewünschte Intensität geregelt. Der verwendete Abschwächer besteht aus zwei beschichteten Strahlteilerplatten, deren Transmission vom Einfallswinkel des Strahls abhängt. Der bei der Eintrittsplatte entstandene Strahlversatz wird mit der zweiten Platte wieder aufgehoben, so daß der endgültige Strahlversatz minimiert wird. Durch gleichmäßiges Drehen der beiden Platten kann man eine Transmission von etwa

0.6 bis 10^{-4} einstellen. Vor dem Abschwächer wird das Reflektionslicht mit einer UHV-Vakuumdioden UVHC 20 der Firma ITL aufgenommen und deren Signal als Trigger über einen Delaygenerator an die PC-Meßkarte übertragen. Der Delaygenerator macht aus dem Puls der Photodiode ein invertiertes NIM-Signal. Zusätzlich besteht dadurch die Möglichkeit, den Startzeitpunkt für die Zählerkarte extern zu bestimmen, wenn man sich nicht für kleinere Massen interessiert.

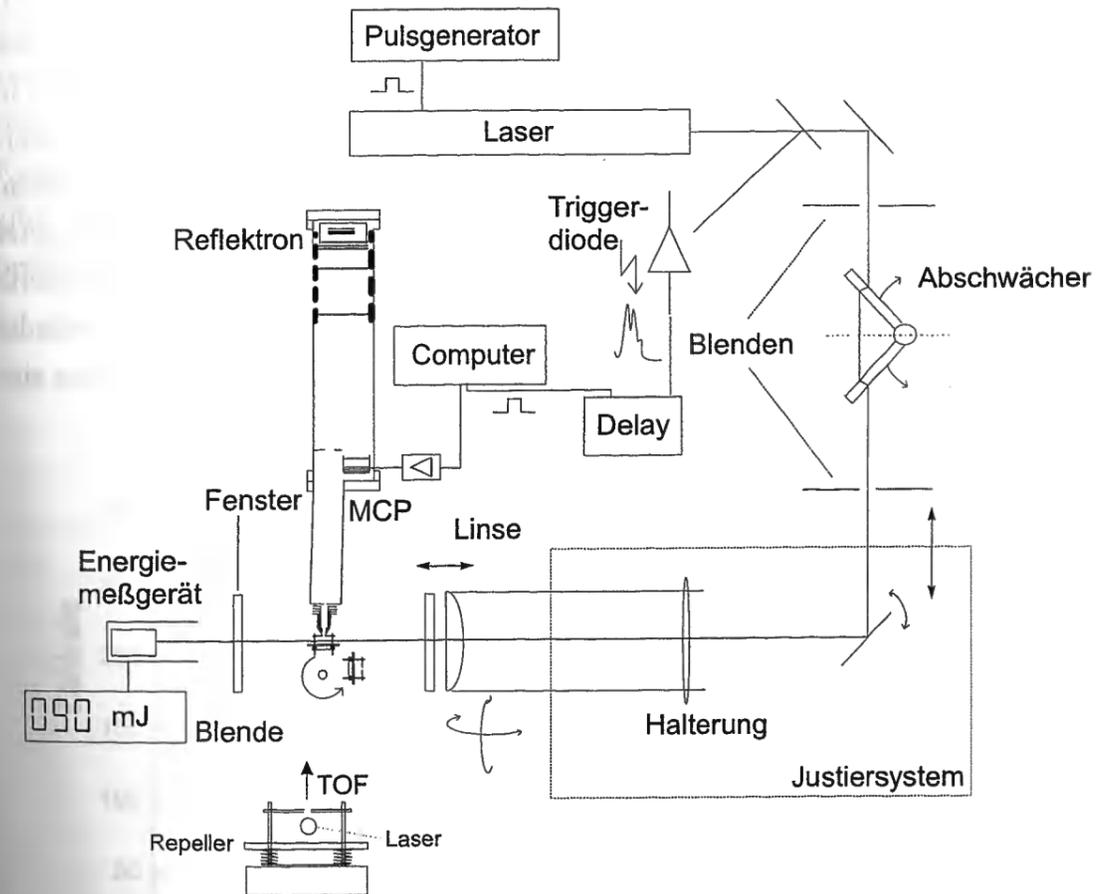


Abb. 3.4: Optischer Aufbau der Anlage.

Zwei Lochblenden sind so positioniert, daß sie die Richtung des eingestrahnten Laserlichts vom Abschwächer auf den ersten Spiegel des Justiersystems genau festlegen. Damit soll sichergestellt werden, daß der Laserstrahl um 90° reflektiert wird. Die Lochblenden und das Zentrum des Fensters haben die gleiche Höhe. Das Justiersystem besteht aus einer Platte, auf dem der Umlenkspiegel sowie eine Halterung für die Linse montiert ist. Die Linse selbst befindet sich am Ende eines Rohres, das in einer Halterung montiert ist. Dies gestattet ein Kippen der Linse in beiden Ebenen. Der Abstand

dieser Halterung zum Fenster des Reflektrons kann mit einer Mikrometerschraube um 12.5 mm variiert werden. Die seitliche Lage der Fokusebene wird bei korrekter Justage nicht durch das Verfahren der Linse verändert. Um den Fokus eines Lasers seitlich durch das Beobachtungsvolumen des Reflektrons zu verschieben, kann man das gesamte Justiersystem mit einer Mikrometerschraube parallel zum Eintrittsfenster des Reflektrons verschieben. Da bei dieser Translationsbewegung die Position der Linse zum Laserstrahl gleich bleibt, wird die Fokusstruktur nicht beeinträchtigt. Der Laserstrahl wird durch die von den beiden Fenstern begrenzte Probenkammer justiert. Anstelle des Repellers kann über eine Drehdurchführung eine kleine Justierblende ($D = 0.5 \text{ mm}$) in den Strahlengang hineingedreht werden. Bei der Justage des Lasers versucht man einerseits, den Fokus des Lasers durch die Lochblende im Inneren der Kammer zu justieren, andererseits muß die örtliche Position des Lasers am Eintritts- und Austrittsfenster die gleiche sein. Dies kann durch das an den Fenstern bzw. an der Linse reflektierte Laserlicht überprüft werden. Ein Energiemeßgerät (Scientech 38-2UV5-159) befindet sich hinter dem Austrittsfenster, so daß die durch die Linse bedingte Aufweitung eine optimale Ausleuchtung der aktiven Fläche gewährleistet.

3.1.5 Der Confined- und der Flügelpeak

In Abb. 3.5 ist ein typisches Flugzeitmassenspektrum von Xe auf der rechten Seite und H auf der linken Seite dargestellt. Als Photonenquelle diente ein KrF-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm, einer Pulsenergie von ca. 180 mJ und einer Pulsdauer von ca. 18 ns. Das Laserlicht wurde mit einer plankonvexen Quarzlinse ($f = 180 \text{ mm}$) auf einen Durchmesser von etwa $25 \mu\text{m}$ fokussiert [51]. Die Messung wurde 1 mm hinter dem Fokus ausgeführt, so daß sowohl ein Teil des Confined-Volumens als auch ein Teil des Flügelvolumens mit dem Laser ausgeleuchtet wurde. Das Flugzeitsspektrum wurde mit der höchst möglichen elektronischen Auflösung von etwa 0.5 ns pro Kanal aufgenommen. Man sieht deutlich, daß es für jede Masse zwei Flugzeitpeaks gibt. Der rechte, schmälere Peak ist der Flügelpeak und der linke (bei kürzeren Zeiten beobachtbare Peak) der Confined-Peak.

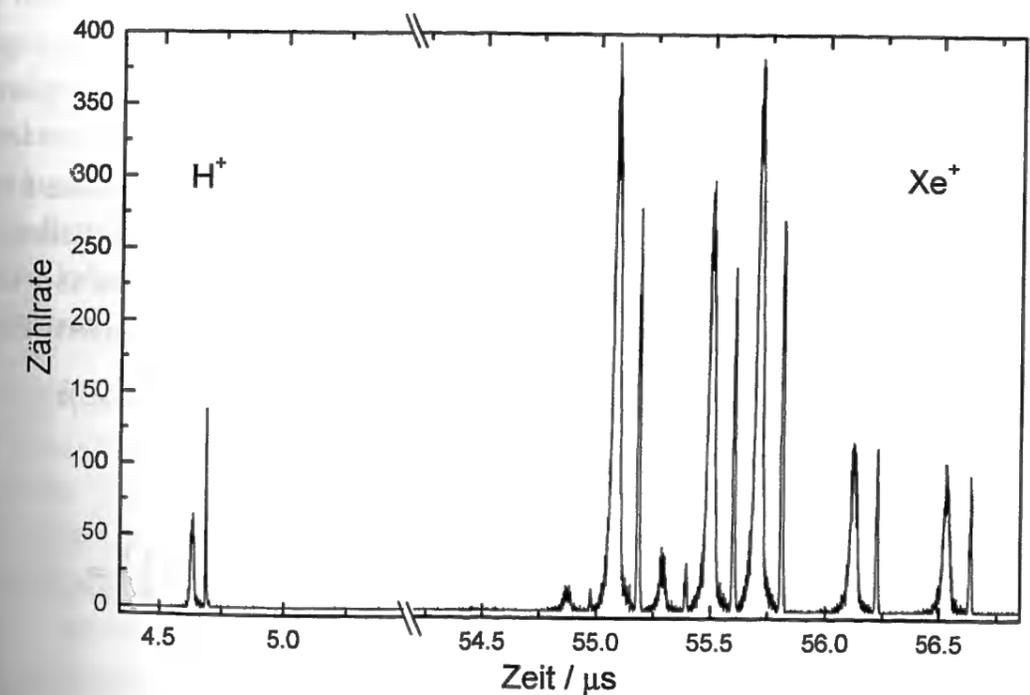


Abb. 3.5: Mit unserem Reflektrom gemessene Massenspektren, die mit etwas unterschiedlichen Spannungseinstellungen an den Netzen aufgenommen wurden. Die Xe-Isotope 128, 129, 130, 131, 132, 134 und 136 (rechte Seite) und H (linke Seite) können aufgelöst werden. Jede Masse hat im Flugzeitsspektrum zwei Peaks: Confined-Peak und Flügel-Peak. Bei beiden Spektren befindet sich der Confined-Peak links vom Flügel-Peak.

Die Peakbreiten lassen sich Tabelle 3.2 entnehmen:

	Confined H ⁺	Flügel H ⁺	Confined ¹³⁶ Xe ⁺	Flügel ¹³⁶ Xe ⁺
FWHM / ns	16	4.9	32	9
Position / μ s	4.632	4.683	56.530	56.636

Tabelle 3.2: FWHM und Position des Confined und Randpeaks von ¹³⁶Xe und ¹H.

3.2 Theoretische und experimentelle Aspekte des Reflektrons

In den folgenden Abschnitten wird auf die theoretische Beschreibung des Reflektrons eingegangen. Es werden Experimente vorgestellt, die die Rechnungen bestätigen und die Funktionsweise des von uns verwendeten Reflektrons belegen.

3.2.1 Mathematische Beschreibung des Reflektrons

Die Abbildung der Startenergie bzw. des Entstehungsortes eines Ions auf dessen Flugzeit nennt man Dispersionsrelation. Mit Hilfe dieser Relation kann die Funktionsweise eines TOFs vollständig dargestellt werden. Die Dispersionsrelation kann man über Umstellen der Bewegungsgleichung nach der Zeit [70] herleiten. Die verallgemeinerte Form lautet für ein TOF mit k Netzdurchgängen:

$$\begin{aligned}
 t(x_0, x_1, \dots, x_k, U_0, U_1, \dots, U_k) &= \\
 &= \sqrt{\frac{2m}{q}} \Re \left(\lim_{U \rightarrow U_n} \sum_{n=1}^k \frac{x_n}{U - U_{n-1}} \left(\sqrt{\frac{E_{n-1}}{q}} - \sqrt{\frac{E_{n-1}}{q} + (U_{n-1} - U)} \right) \right) = \\
 & \lim_{E_{kin} \rightarrow 0} \sqrt{\frac{2m}{q}} \lim_{U \rightarrow U_n} \sum_{n=1}^k \frac{x_n (\sqrt{U_0 - U_{n-1}} - \sqrt{U_0 - U})}{U - U_{n-1}} \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

In Gl. 3.1 entspricht x_n dem Abstand zwischen Netz $n-1$ und Netz n , U_n der Spannung am n -ten Netz, und E_n der kinetischen Energie, mit der sich das Ion durch das n -te Netz bewegt. Damit die allgemeine Beschreibung für alle Flugzeitmassenspektrometer Gl. 3.1 möglich ist, muß man sich ein nulltes Netz am Entstehungsort des Ions vorstellen. Das erste Netz entspricht der Eingangsblende des TOF's. Schreibt man für die kinetische

Energie des Ions am Entstehungsort $E_0 = E_{kin}$, dann folgt aus der Energieerhaltung $E_n = qU_0 - qU_n + E_{kin}$. Die kinetische Energie, mit der ein Ion sich durch die Eintrittsblende des TOF ($U_1 = 0$) bewegt, ist gegeben durch $E_1 = qU_0 + E_{kin} \approx qU_0$. Zunächst geht man davon aus, daß die thermische Energie der Ionen (mit $E_{kin} = 25 \text{ meV}$) keinen wesentlichen Einfluß auf die Flugzeiten hat, denn man kann sie gegenüber den verwendeten Abzugsenergien von typischerweise 1 keV vernachlässigen. Die Eintrittsenergie E_1 ist vorgegeben durch die Beschleunigungsspannung U_r am Repeller und entspricht $E_1 = qU_r(x_0/d_r)$. Hier entspricht d_r den Abstand zwischen Repeller und Eintrittsblende. E_n/q ist weder von der Ladung noch von der Masse der Ionen abhängig. Da die Formel auch für eine Driftstrecke (d.h. $U_{n-1} - U_n = 0$) ihre Gültigkeit behalten soll, muß der Grenzwert gebildet werden, um die Singularität zu vermeiden. Um die Reflektion eines Ions zwischen zwei Gittern richtig zu beschreiben, ist nur der Realteil der Dispersionsrelation von Bedeutung. Dies entspricht der Vorstellung, daß sich an dem Umkehrpunkt der Ionen ein 'virtuelles' Netz befindet, an dem Spannung U_0 angelegt ist. Dadurch wird die mathematische Beschreibung korrekt. Weil durch die verallgemeinerte Dispersionsfunktion alle Flugbereiche eines Ions formal auf die gleiche mathematische Form gebracht wurden, folgt einerseits, daß $t \sim \sqrt{m/q}$ unabhängig von der konkreten Konstruktion des Flugzeitmassenspektrometers ist. Andererseits zeigt diese Beziehung auch, daß die einzelnen Abschnitte mathematisch völlig gleichen Charakter haben. Durch Einsetzen erhält man die Dispersionsfunktion für das verwendete Reflektron:

$$\begin{aligned}
 \tilde{t}(U_0, \dots) &= \sqrt{8} \left(\frac{1}{4\sqrt{U_0}} (l_d + d_r \frac{2U_0}{U_r}) + \frac{d_1 \sqrt{U_0} - \sqrt{U_0 - U_2}}{U_2} \right. \\
 &+ \frac{d_2 (\sqrt{U_0 - U_2} - \sqrt{U_0 - U_3})}{U_3 - U_2} + \frac{d_3 (\sqrt{U_0 - U_3} - \sqrt{U_0 - U_4})}{U_4 - U_3} \\
 &+ \left. \frac{d_4 \sqrt{U_0 - U_4}}{U_5 - U_4} - \frac{d_5 \sqrt{U_0 - U_d}}{2U_d} \right) \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

l_d entspricht der Driftstrecke. d_1, d_2, d_3, d_4 und U_1, U_2, U_3, U_4, U_5 sind die in Abschnitt 3.1.1 in Abb. 3.1 eingezeichneten Abstände bzw. Spannungen. U_d ist die Spannung an der Beschleunigungsstrecke vor dem Detektor und d_5 deren Länge. Die Zeit $\tilde{t} = t \sqrt{q/2m} f(\alpha, \dots)$ ist die reduzierte Zeit, der Winkel α der halbe Reflektionswinkel der Ionen am Reflektron. Dieser ist durch die Geometrie der Apparatur vorgegeben und beträgt 2° . Eine genauere Betrachtung der Winkel in einem Reflektron findet man in [71]. Weil sich nur die Flugzeiten geringfügig ändern und der prinzipielle Verlauf der

Dispersionsrelation gleich bleibt, muß der Winkel nicht in die Berechnung eingebunden werden: $f(\alpha, \dots) = 1$. Man kann die Dispersionsrelation als eine Energieabbildung interpretieren: $U \rightarrow \tilde{t}$. Falls zusätzliche Energien bei der Produktion der Ionen keine entscheidende Rolle spielen, kann man sie mit $U_0 = U_r d_0 / d_r$ als Abbildung des Entstehungsortes s auf eine Flugzeit $s \rightarrow \tilde{t}$ verstehen.

3.2.2 Die optimierte Dispersionsrelation

Zwei typische Dispersionsrelationen für einfach geladene Ionen mit $m = 130$ und $m = 131$, die der geforderten Eigenschaft der selektiven Ortsauflösung genügen, sind in Abb. 3.6 dargestellt.

Die Abbildung der Dispersionsrelationen weist für jede dargestellte Masse zwei Plateaus auf. Ein Plateau befindet sich bei $E = E_w$, wobei E_w der Energie entspricht, auf die der Flügelpeak optimiert wird bzw. bei einem Abstand von $d_0 = 1.5$ mm (Entstehungsort - Eingang). Die Ankunftszeiten für die Flügelpeaks der beiden obengenannten Massen betragen $t(E_w) = 56.8 \mu s$ bzw. $t(E_w) = 57.0 \mu s$. Diese Flugzeit ist im Spektrum das Maximum des Flügelpeaks. Das zweite Plateau ist 79 ns nach unten verschoben. Diese Zeit bildet das jeweilige Maximum des Confined-Peaks. Die Einstellungen am Flugzeitspektrometer sind so gewählt, daß sich Flügelpeak und Confined-Peak gerade nicht überlappen. Man erhält auf diese Art die theoretisch bestmögliche Auflösung. Experimentell ist im allgemeinen eine ähnlich gute Auflösung möglich, wenn der Confined-Peak der Masse m genau zwischen dem Flügelpeak der Masse m und dem Confined-Peak der Masse $m + 1$ liegt. Im folgenden wird die mathematische Vorgehensweise geschildert, die eine Optimierung der Spannungen und der Abstände der Netze ermöglicht, um die gewünschte Dispersionsrelation zu erhalten. Das Problem der optimalen Dispersionsrelation wird in verschiedene Abschnitte unterteilt. Als erstes soll gezeigt werden, wie ein großes Ionisierungsvolumen auf einen Zeitpunkt abgebildet wird. Danach wird auf die Entstehung des Confined-Volumens und des Flügel-Volumens eingegangen.

Allgemeine Optimierung

Um eine Dispersionsrelation, wie sie in Abb. 3.6 dargestellt ist, zu erreichen, wird zunächst ein Flugzeitmassenspektrometer mit einer sehr guten Auflösung benötigt. Es gibt viele Faktoren, die dessen Auflösungsvermögen begrenzen. Zum einen spielt die Qualität der Ortsfokussierung eine entscheidende Rolle. Diese wird optimiert, indem man versucht einen möglichst großen Teil der in einem Abzugsfeld produzierten Ionen

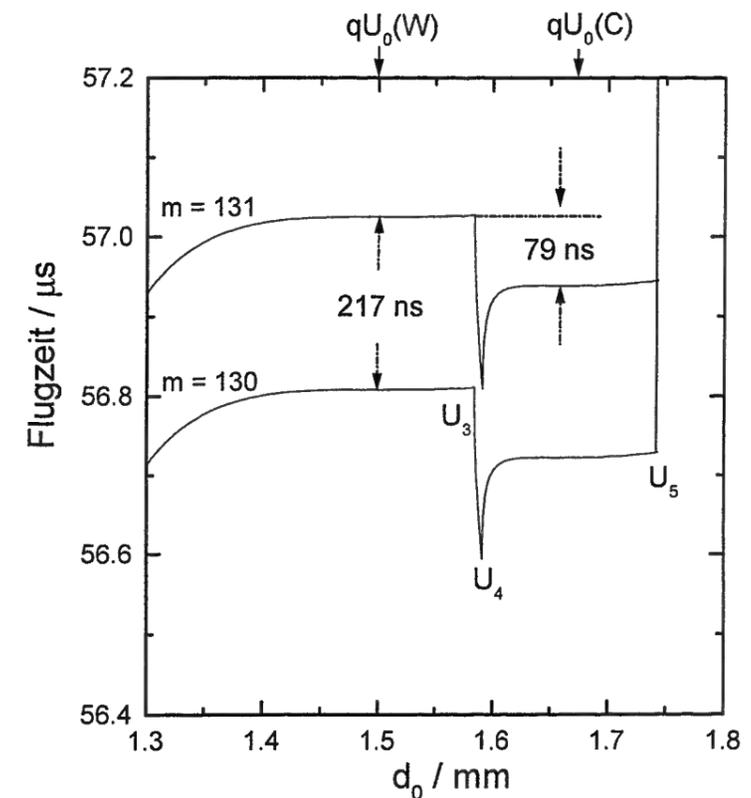


Abb. 3.6: Dispersionsrelation für die Massen $m = 130$ und $m = 131$. Die Spannungen und der Netzabstand d_4 sind für diese Funktionen optimal eingestellt (optimierte Bedingungen). Aufgetragen ist die Flugzeit der Ionen gegen den Abstand zwischen Eintrittsblende und Entstehungsort der Ionen d_0 . Ziel ist es, den zentralen Energiebereich, aus dem der Confined-Peak $qU_0(C)$ bzw. der Flügelpeak $qU_0(W)$ gebildet wird, möglichst flach zu halten und somit eine bestmögliche Ortsfokussierung zu ermöglichen. Die Struktur der Dispersionsrelation kann durch die Spannungen U_3 , U_4 , U_5 und den Abstand d_4 eingestellt werden. Die beiden Dispersionsrelationen überlappen sich zeitlich nicht. Man erhält bei dieser Einstellung die theoretisch beste Auflösung.

auf einen Zeitpunkt am Detektor zu fokussieren. Zum anderen können die im Abzugsvolumen produzierten Ionen verschiedene kinetische Energien haben, die möglichst auf einem Zeitpunkt abgebildet werden sollen. Da wir in allen unseren Experimenten hohe Abzugsfelder benutzen und Umkehrzeiten in den Abzugsvolumen vernachlässigbar sind, ist eine Fokussierung der potentiellen Energie auf einen Zeitpunkt besonders wichtig. Gleichzeitig sollen Zusatzenergien, wie z.B. Coulombenergien, das Spektrum in seiner Auflösung nicht verschlechtern. Das heißt, Zusatzenergien von 0 bis 100 eV, die zu

einer zusätzlichen kinetischen Energie führen und zur Eingangssachse des TOFs gerichtet sind, sollen nur zu einer Verschiebung der Dispersionsrelation in der Energieachse führen, sie aber nicht grundlegend verändern. Aufgrund der hohen verwendeten Repellerspannungen ist dies möglich. Zunächst soll ein einfaches Reflekttron betrachtet werden: Es besteht aus einem Abzugsvolumen, einer Driftstrecke $l_d = l_1 + l_2$ und drei Netzen N_1 , N_2 und N_3 mit den Abständen d_1 und d_2 (siehe Abb. 3.7).

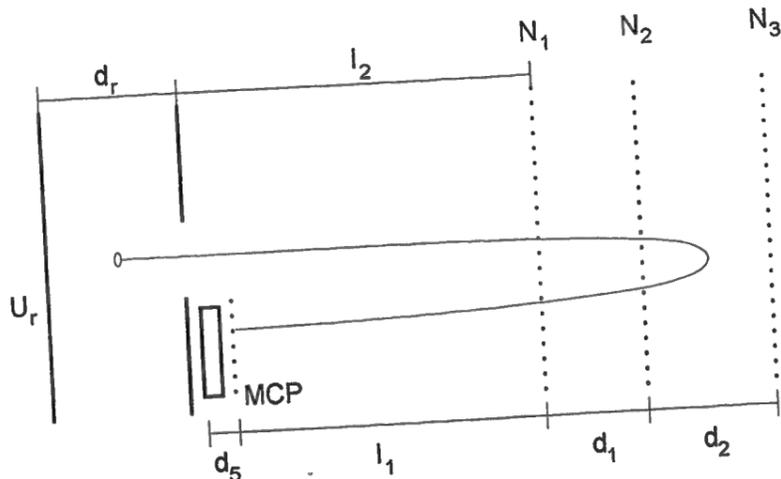


Abb. 3.7: Einfaches Reflekttron mit einer Driftstrecke und drei Netzen.

Die grundlegende Voraussetzung für eine Ortsfokussierung ist, daß Ionen, die aus dem Abzugsbereich mit dem Abstand $d_0 = d_r U_0 / U_r$ kommen, zwischen den Netzen 2 und 3 reflektiert werden. Dann gilt für die Zeit durch Einsetzen in die allgemeine Dispersionsrelation (siehe Gl. 3.1):

$$\tilde{t}(U_0, \dots) = \sqrt{8} \left(\frac{l_d + \frac{2U_0 d_r}{U_r}}{4\sqrt{U_0}} + \frac{d_1(\sqrt{U_0} - \sqrt{U_0 - U_2})}{U_2} + \frac{d_2\sqrt{U_0 - U_2}}{U_3 - U_2} - \frac{d_5\sqrt{U_0 - U_D}}{2U_D} \right) \quad (3.3)$$

$$U_0 = U_r d_0 / d_r$$

Hierbei entspricht U_D der Spannung am Detektor und U_r der Spannung am Repeller. d_5 ist der Abstand der Beschleunigungsstrecke im Detektor. Diese Dispersionsrelation ist der Teil, der die Ionen beschreibt, die nicht durch das Doppelnetz fliegen. Es handelt sich um die mathematische Beschreibung des Flügelpeaks (siehe Abb. 3.1.1). Um eine gute Ortsfokussierung zu erreichen, muß die Dispersionsrelation in der Nähe des Entstehungsortes d_0 eine möglichst kleine Steigung haben. Alle Orte in der Umgebung dieses Bezugspunktes werden somit auf ähnliche Flugzeiten abgebildet. Der

Flugzeitpeak wird damit schmal und die Auflösung gut. Eine Strategie ist die Forderung, daß die erste und zweite Ableitung der Dispersionsrelation nach d_0 bzw. nach dem Startpotential U_0 verschwinden. Somit muß für die Optimierung gelten:

$$\frac{dt(U_0, \dots)}{dU_0} \Big|_{U_0=U_0(w)} = 0$$

$$\frac{d^2t(U_0, \dots)}{dU_0^2} \Big|_{U_0=U_0(w)} = 0$$

Es handelt sich dann um eine Ortsfokussierung zweiter Ordnung. Diese Methode eignet sich besonders gut, wenn es darauf ankommt, in einer Umgebung (um $U_0(w)$) eine besonders gute Ortsfokussierung zu erhalten, wie es bei unseren Versuchsaufbauten notwendig ist. Da die geometrischen Längen vorgegeben sind, können nur noch die Spannungen an den beiden Netzen optimiert werden. Die beiden Ableitungen bilden mit den Spannungen ein Gleichungssystem mit den zwei Unbekannten U_2 und U_3 . Daraus erhält man die Parameter der optimierten Werte für die Spannungen. Um die Rechnung etwas zu vereinfachen, kann man die Zeit, die ein Ion im Abzugsvolumen und in der Beschleunigungsstrecke vor dem Detektor verbringt, vernachlässigen. Im folgenden soll die exakte Rechnung der Näherung gegenübergestellt und diskutiert werden. Die in Tabelle 3.3 aufgeführten Ergebnisse für die Spannungen U_2^{opt} sind mit Mathematica 3.0 (Wolfram Research) analytisch berechnet worden.

(1)	$U_2^{opt} = \frac{2U_0 U_D U_r ((2l_1 + l_d)(U_0 - U_D)^{3/2} + U_0^{3/2} x_d)}{2U_0^{5/2} U_r x_d - (U_0 - U_d)^{(3/2)} U_D (2dU_0 - 3l_d U_r)}$
(2)	$U_2^{opt} = \frac{2(2l_1 + l_d)U_0 U_r}{3l_d U_r - 2dU_0}$
(3)	$U_2^{opt} = \frac{2(2l_1 + l_d)}{3l_d}$

Tabelle 3.3: Analytischer Ausdruck für die Optimierung der Spannung U_2 (1): exakte Rechnung, (2): unter Vernachlässigung der Beschleunigung vor dem Detektor, (3): unter Vernachlässigung der Flugzeit in der Abzugszone und der Beschleunigung vor dem Detektor.

Für die Optimierung der Spannung U_3 werden die Ausdrücke etwas unhandlicher. Alle weiteren Rechnungen wurden mit der exakten Optimierung ausgeführt. Folgende Bezie-

hung gilt unter Vernachlässigung der Zeit im Abzugsvolumen und der Beschleunigung vor dem Detektor:

$$U_3^{op} = \frac{2}{3} \frac{U_0 \left(1 + \frac{2d_1}{l_d}\right) \left((l_d - 4d_1)^{3/2} + 6(d_1 + d_2)\sqrt{3l_d}\right)}{(l_d - 4d_1)^{3/2} + 6d_1\sqrt{3l_d}} \quad (3.4)$$

Eine Gegenüberstellung der Näherung (2) und (3) mit der exakten Rechnung (1) ist in Abb. 3.8 dargestellt. Aufgetragen ist die Flugzeit eines einfach geladenen Ions der Masse 131 gegen die potentielle Startenergie im Abzugsvolumen. Kurve (3) ist ohne Näherung gerechnet. Die durch die anderen Kurven (siehe Bildunterschrift) repräsentierten Ionen benötigen eine längere Flugzeit und haben bei der optimierten Energie qU_0 eine positive Steigung. Dadurch ist die Auflösung bei den eingestellten Werten der Kurven (2) und (3) schlechter, wie auch an den simulierten Peaks (rechte Seite der Abbildung) zu sehen ist.

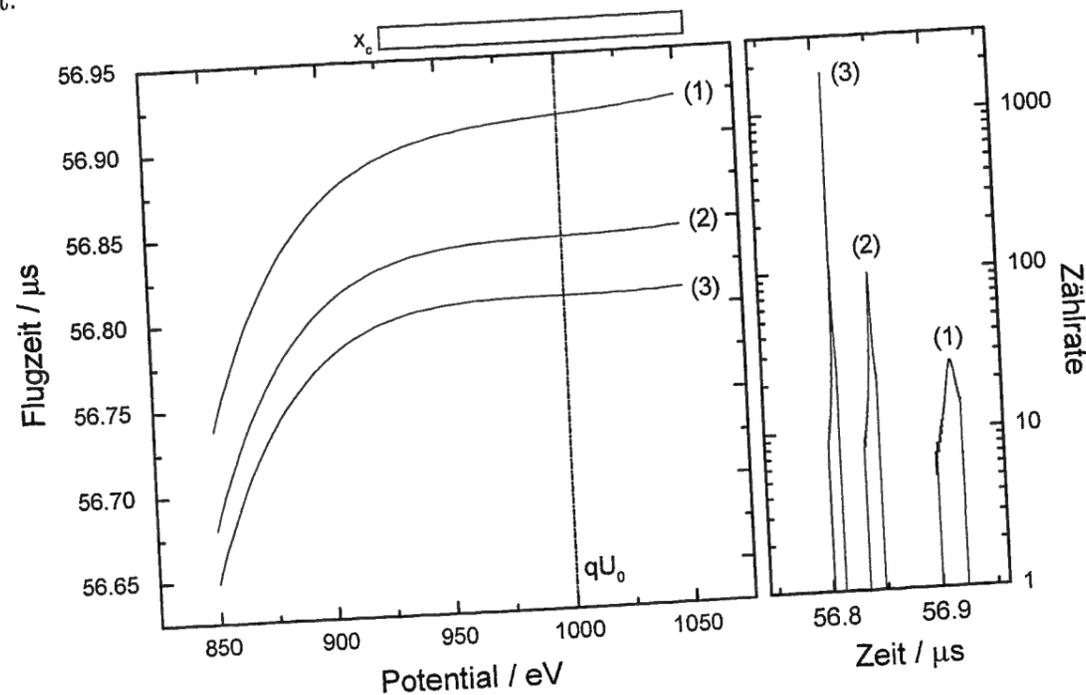


Abb. 3.8: Energiedispersion zweiter Ordnung mit optimierten Spannungen U_2 und U_3 . (1) Bei der Optimierung auf das Potential qU_0 ist weder das Abzugsvolumen noch die Beschleunigungsstrecke berücksichtigt. (2) Hier wurde das Abzugsvolumen berücksichtigt. (3) Exakte Rechnung. Auf der rechten Seite befindet sich die entsprechende numerische Simulation des zur Dispersionsrelation gehörenden Massenpeaks. x_c = homogener Ionisierungsbereich im Abzugsfeld.

Für die Simulation wurde davon ausgegangen, daß im Abzugsvolumen Ionen mit einer Energie qU_0 von 930 eV bis qU_3^{opt} erzeugt werden. Dies entspricht dem durch den Balken x_c in Abb. 3.8 angedeuteten Bereich. Man wird im Experiment bei allen drei eingestellten optimierten Spannungen einen Peak sehen und ihn manuell scharf stellen können. Die optimierten Spannungen und die simulierten Flugzeiten sind in Tab. 3.4 zusammengefaßt:

	(1)	(2)	(3)
U_2^{opt}/V	801.383	802.379	802.999
U_3^{opt}/V	1053.05	1055.17	1056.28
$t_w/\mu s$	56.81	56.84	56.92

Tabelle 3.4: Liste der Flugzeiten bei optimierten Spannungen für verschiedene Näherungen.

Für die Berechnung der Flugzeiten wurden die in Abb. 3.8 berechneten Peaks verwendet. Bei den berechneten optimierten Spannungen kann man sich aufgrund der minimalen Unterschiede vorstellen, daß die Einstellungen kritisch sind. Als Anhaltspunkt für die Flugzeit gilt:

$$t_w = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2m}{qU_0}} (l_d + 2d_1) \quad (3.5)$$

Dies entspricht der Näherung (3). Dabei wurde zusätzlich davon ausgegangen, daß $d_5 = 0$ und $d_0 = 0$ ist. Damit beträgt die Flugzeit $t_w = 56.23 \mu s$. Bei der Interpretation der Flugzeiten ist es notwendig, eine elektronische Verzögerung des Triggerimpulses mit einer Größe von einigen ns zu berücksichtigen, so daß das Spektrum zu kürzeren Flugzeiten verschoben erscheint (siehe Abb. 3.5).

Der stufenweise Aufbau des Reflektrons

Mit dem oben genannten Verfahren wurde der linke Teil der Dispersionsrelation optimiert (siehe Abb. 3.6). Ziel ist es nun, einen klar definierbaren Energiebereich mit $U_0 > U_3$ mit dem Schwerpunkt $U_0(c)$ auf eine andere Flugzeit abzubilden. Dazu dienen die Netze 4 und 5. Mit der Spannung am Netz 4 wird der Confined-Peak vom Flügelpeak separiert. Ionen, die das Potential U_4 durchlaufen, sollen als Confined-Peak nachgewiesen werden. Um eine möglichst klare Trennung zwischen den beiden Energiebereichen zu realisieren, muß das elektrische Feld zwischen U_3 und U_4 einen steilen Verlauf haben. Da Ionen, die zwischen den Netzen 3 und 4 reflektiert werden, weder dem Confined-Peak noch dem Flügelpeak zuzuordnen sind, sollte der Abstand so klein

wie möglich sein. Als guter Kompromiß hat sich ein Abstand von 1 mm bewährt. Damit ist einerseits eine ausreichende Trennung der beiden Peaks möglich, andererseits bewirkt die Netzstruktur noch keinen störenden inhomogenen Feldlinienverlauf. Um eine optimale Einstellung für den Confined-Peak zu erreichen, muß man fordern, daß die Dispersionsrelation an der Stelle $U_0(c)$ möglichst flach ist. Die Bedingung ist erfüllt, wenn die erste Ableitung nach U_0 der Gleichung 3.2 für $U_0 = U_0(c)$ verschwindet. Man bekommt auf diese Weise eine Beziehung zwischen der Spannung U_5 und dem variablen Abstand d_4 , wobei es sich dabei um eine Energiefokussierung erster Ordnung handelt. Man setzt die Spannungen aus der Optimierung des Flügelpeaks in die Gleichung $U_2 = U_2^{opt}$ und $U_3 = U_3^{opt}$ ein und erhält somit eine Beziehung zur Optimierung des Confined-Peaks.

$$d_4^{opt} = -\sqrt{U_0(c) - U_4}(U_5 - U_4) \left(\frac{d_1}{U_2^{opt}} \left(\frac{1}{\sqrt{U_0(c)}} - \frac{1}{\sqrt{U_0(c) - U_2^{opt}}} \right) + \frac{d_2}{U_3^{opt} - U_2^{opt}} \left(\frac{1}{\sqrt{U_0(c) - U_2^{opt}}} + \frac{1}{\sqrt{U_0(c) - U_3^{opt}}} \right) + \frac{d_3}{U_3^{opt} - U_4} \left(\frac{1}{\sqrt{U_0(c) - U_3^{opt}}} + \frac{1}{\sqrt{U_0(c) - U_4}} \right) - \frac{l_d + \frac{2d_r U_0(c)}{U_r}}{4U_0(c)^{3/2}} + \frac{d_r}{\sqrt{U_0(c)U_r}} - \frac{x_d}{2U_D \sqrt{U_0(c) - U_D}} \right) \quad (3.6)$$

Die am Endnetz einzustellende Spannung hängt von der longitudinalen Breite x_c des Confined-Volumens ab, die wiederum von der Feldstärke im Abzugsvolumen abhängt:

$$x_c = d_r(U_5 - U_4)/U_r \quad (3.7)$$

Einfluß des Optimierungsortes

Für eine vorgegebene Breite x_c kann somit die Spannung U_5 sowie der optimale Abstand d_4 zwischen den Netzen 4 und 5 berechnet werden. Dabei kann man das Potential, an dem die Ableitung der Dispersionsrelation nach der Eingangsenergie eine Nullstelle haben soll, frei wählen. Abb. 3.9 zeigt verschiedene Möglichkeiten, die Nullstelle im

Bereich x_c zu plazieren. Die Dispersionsrelation ist für ein relativ großes $x_c = 151 \mu\text{m}$ und ein kleineres $x_c = 58 \mu\text{m}$ an verschiedenen Punkten optimiert worden. Kurve (1) auf der linken Seite entspricht einer Optimierung in der Mitte von x_c , also $U_0(c) = (U_4 + U_5)/2$, Kurve (2) ist auf den rechten Rand optimiert ($U_0(c) = U_5$), und Kurve (3) auf einen Wert, der links von der Mitte von x_c liegt. Man erkennt, daß eine Optimierung auf die Mitte von x_c die beste ist. Bei kleinerem x_c ist eine Optimierung auf den rechten Rand von x_c günstiger. Selbst mit einer Optimierung $U_0(c) > U_5$ (siehe Kurve (4)) erhält man noch eine brauchbare Dispersionsrelation. Für ein $x_c < 70 \mu\text{m}$ ist eine Optimierung auf $U_c = U_5$ günstiger, sonst optimiert man eher auf die Mitte von x_c .

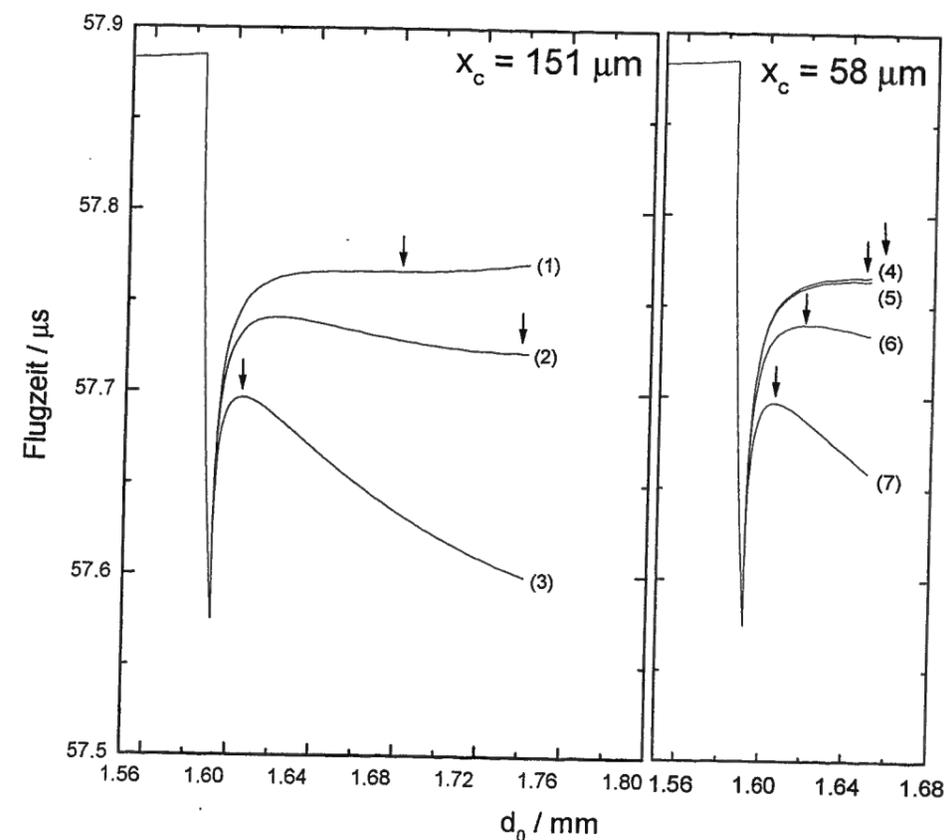


Abb. 3.9: Optimierung des Confined-Volumens. Es wurde für die Confined-Längen $x_c = 151 \mu\text{m}$ und $x_c = 58 \mu\text{m}$ an verschiedenen Punkten innerhalb des Bereiches x_c optimiert. Für $x_c = 151 \mu\text{m}$: (1) Optimierung auf die Mitte, (2) Optimierung am Ende, (3) Optimierung am Anfang. Für $x_c = 58 \mu\text{m}$: (4) Optimierung am Ende, (5) Optimierung außerhalb der Kurve, (6) Optimierung in der Mitte von x_c und (7) Optimierung am Anfang der Kurve.

Da der Abstand d_4 aus mechanischen Gründen mit der gewünschten Genauigkeit schwierig einzustellen ist, muß man die Feineinstellung mit der Spannung U_5 vorneh-

men. Dazu wurde der Zusammenhang zwischen der Position des Endnetzes und der einzustellenden Spannung bei optimierten Potentialen U_2^{opt} und U_3^{opt} experimentell ermittelt und mit der Berechnung verglichen.

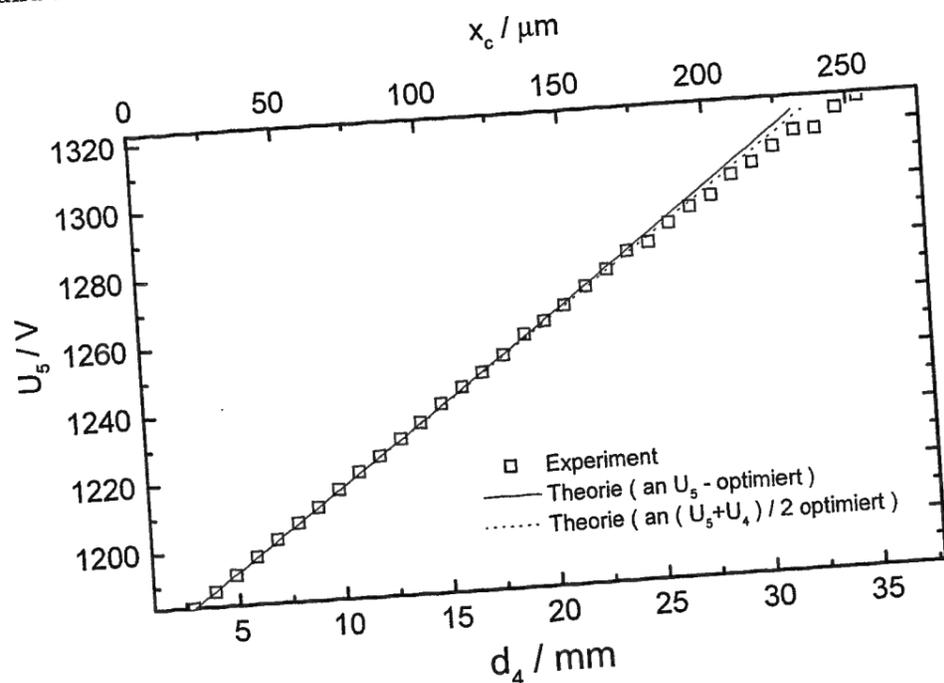


Abb. 3.10: Experimentelle und berechnete Abhängigkeit zwischen U_5 und d_4 . Für größerer Werte von x_c ist es sinnvoller, in die Mitte von x_c zu optimieren.

Abb. 3.10 zeigt die erzielten Ergebnisse. Xe-Ionen werden mit einem KrF-Laser im Abzugsvolumen erzeugt und mit dem Reflekttron nachgewiesen. Der Abstand d_4 wurde in mm-Abständen verändert. Danach wurde die Spannung U_5 so eingestellt, daß ein scharfer, gut aufgelöster Confined-Peak im Flugzeitspektrum zu sehen war, den die in Abb. 3.10 eingezeichneten Meßpunkte wiedergeben. Die beiden Linien entsprechen dem theoretischen Verlauf der Abstand-Spannungsfunktion für die Optimierung bei $U_0(c) = U_5$ bzw. bei $U_0(c) = (U_5 + U_4)/2$. Experimentelle und theoretische Daten stimmen hervorragend überein. Für große d_4 und somit große x_c erzielt man bessere Ergebnisse, wenn man die Optimierungsspannung $U_0(c)$ möglichst niedrig hält, während man bei kleineren Confined-Volumina eher $U_0(c) = U_5$ einstellen kann.

Einfluß der Spannung U_4

Die Spannungsdifferenz $U_4 - U_3$ bestimmt die zeitliche Abfolge zwischen Flügelpeak und Confined-Peak im Flugzeitspektrum. Je nach eingestelltem Spannungswert erscheint der Confined-Peak vor bzw. hinter dem Flügelpeak. Im folgenden wurde für verschiedene U_3 die Dispersionsrelation auf $U(c)_0 = U_5$ optimiert. Je größer die Spannungsdifferenz $U_3 - U_4$, desto größer ist der Über- bzw. Unterschinger (siehe Abb. 3.11).

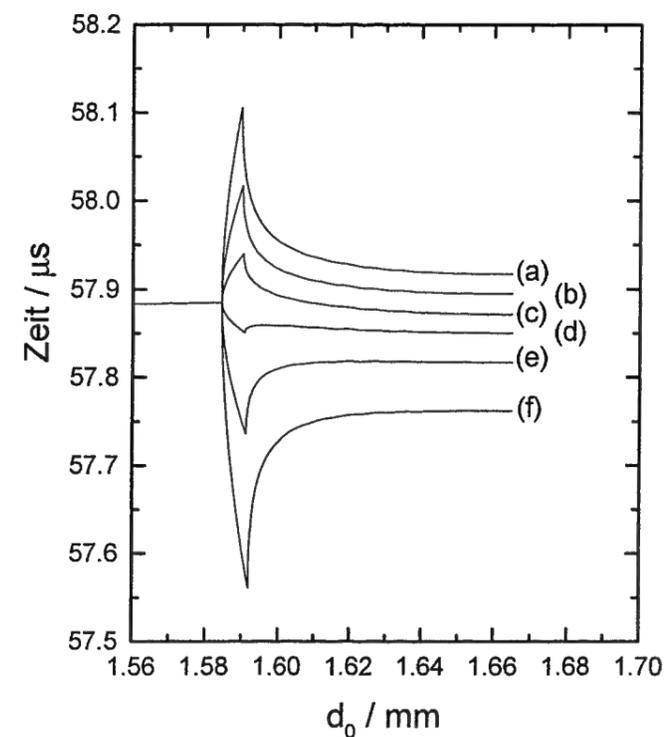


Abb. 3.11: Verschiedene Separierungsabstände für $x_c = 75 \mu\text{m}$ und $m = 136$. Bei den Kurven (a), (b), (c) sind die Separierungsspannungen derart eingestellt, daß der Confined-Peak vor dem Flügelpeak kommt. Die Dispersionsrelationen (d), (e), (f) haben einen Confined-Peak, der zeitlich nach dem Flügelpeak erscheint.

Neben der Abfolge von Confined- und Flügel-Peak kann auch die zeitliche Position des Confined-Peaks beliebig eingestellt werden. Es ist somit möglich, für jede Masse und jedes Isotopenverhältnis das geringste Überlappen zwischen Confined- und Flügel-Peak zu gewährleisten und somit eine optimale Auflösung zu erhalten. Analog zu der zeitlichen Position des Flügelpeaks kann man die Flugzeit für den Confined-Peak bestimmen.

Näherungsweise gilt :

$$t_c \approx t_w - \sqrt{\frac{8m}{q(U_5 - U_3^{opt})}} \left(\frac{(U_4 - U_3^{opt})d_2}{U_3^{opt} - U_2^{opt}} - d_3 \right) \quad (3.8)$$

3.2.3 Experimentelles Ausmessen des Confinement

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, inwieweit die berechneten Größen für das Confined-Volumen mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Zunächst wird die räumliche Einschränkung in Flugrichtung der Ionen analog zu [10] untersucht. Im Fokus eines KrF-Lasers (18 ns Pulsbreite, ca. 180 mJ Pulsenergie) werden in einem Bereich von ca. 25 μm Xe-Ionen in einem teilresonanten Dreiphotonenprozeß erzeugt.

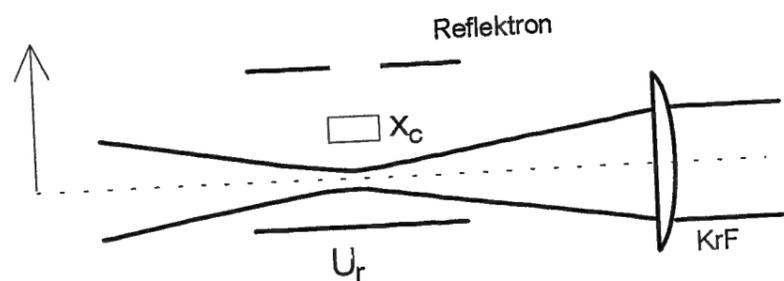


Abb. 3.12: Experimentelle Anordnung zum Ausmessen des Confined-Volumens

Der Fokus des Lasers wird in Abständen von 5 μm durch das fest eingestellte Confined-Volumen verschoben (siehe Skizze 3.12) und die entsprechenden Ionenausbeuten werden gemessen. Abb. 3.13 faßt das Ergebnis zusammen. Es sind Confined-Volumina mit drei verschiedenen longitudinalen Auflösungen x_c untersucht worden. Man sieht, daß für jede Einstellung von x_c Ionen aus einem klar definierbaren Bereich nachgewiesen werden. Die Breite des Anstiegs des Ionensignals ω_b auf der linken Seite bzw. des Abfalls des Ionensignals auf der rechten Seite von Abb. 3.13 entspricht der Breite des Fokalbereiches des Lasers, in dem Xe-Ionen produziert werden. Diese Breite ist unabhängig von der Einstellung x_c . Abb. 3.13 zeigt die experimentelle Bestätigung dieses Sachverhaltes. Es zeigt sich, daß der gemessene Wert von x_c stets kleiner ist als der theoretisch durch das Abzugsfeld und die Spannungen an U_4 bzw. U_5 abgeschätzte Bereich. Ursache ist der Unterschwinger in der Dispersionsrelation (siehe Abb. 3.6). Dadurch wird ein Teil der Ionen nicht in den Confined-Peak abgebildet, sondern über

einen breiten Bereich verschmiert. Man kann aufgrund dieses Effektes davon ausgehen, daß in den von uns verwendeten Bereichen x_c etwa um 10 μm kleiner als der jeweilige theoretische Wert ist.

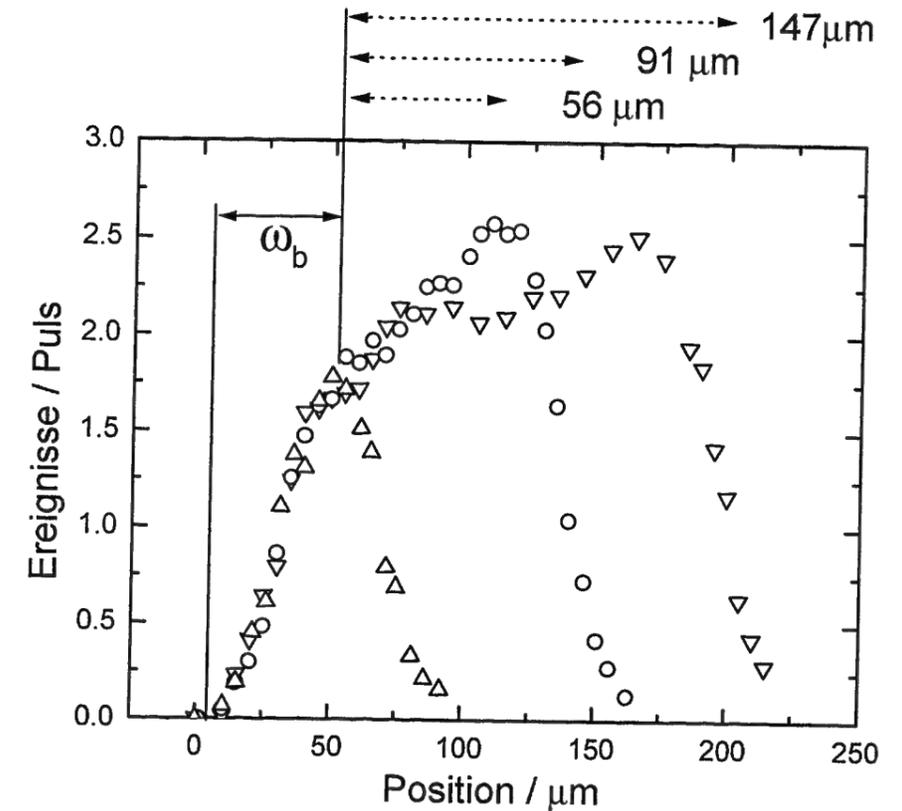


Abb. 3.13: Experimentelles Ausmessen des Confined-Volumens. Durch Variation der Position des Fokus eines KrF-Lasers wurde die Confined-Länge x_c vermessen. In allen drei Fällen ist diese Länge theoretisch und experimentell klar definiert. Der Signalabfall auf der linken und rechten Seite ist für jedes Confined-Volumen vergleichbar und nur von der Zahl der im Fokus des Lasers produzierten Ionen abhängig.

Verschieben der Dispersionsrelation durch Variation von U_5

Alternativ zu der oben beschriebenen Vorgehensweise, das Confined-Volumen mit dem Laser abzutasten, kann man auch die Abzugsspannung U_r variieren. Dabei verschiebt man die Position von U_0 . Allerdings ist zu berücksichtigen, daß ebenso die Größe von x_c beeinflusst wird. Abb. 3.14 zeigt den Einfluß der Abzugsspannung auf die Dispersionsrelation.

Für die Verschiebung des Confinement gilt:

$$\Delta d = d_r U_0 \left(\frac{1}{U_r - \Delta U_r} - \frac{1}{U_r} \right) \approx \frac{d_r U_0 \Delta U_r}{U_r^2} \quad (3.9)$$

Das Confinement wird wie folgt durch Variation von U_r mit ΔU_r um Δx_c verändert:

$$\Delta x_c = d_r (U_5 - U_4) \left(\frac{1}{U_r} - \frac{1}{U_r + \Delta U} \right) \quad (3.10)$$

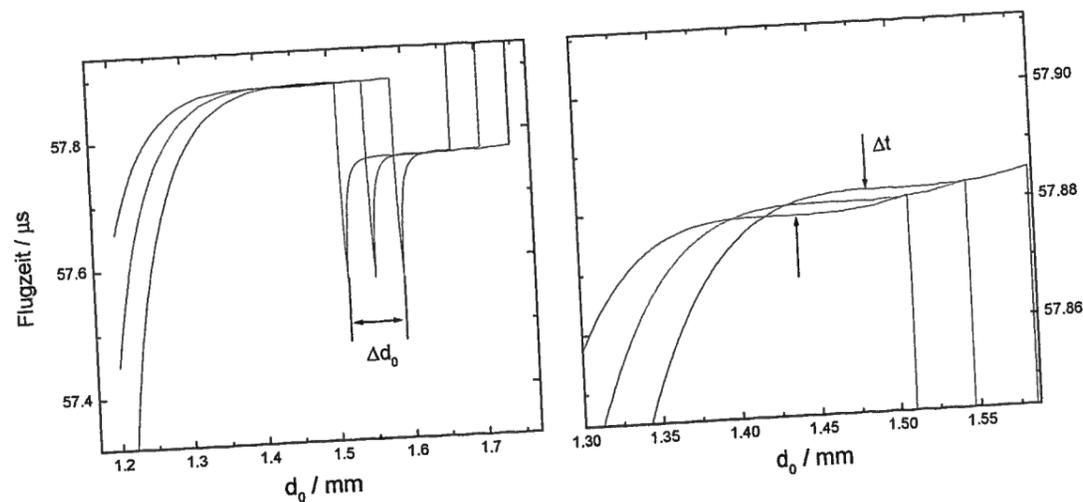


Abb. 3.14: Veränderung der Position des Confined-Volumens durch Variation der Abzugsspannung ($U_r = 2000V, 2050V, 2100V$). Neben der Position d_0 ändert sich auch die Ankunftszeit der Ionen im Confined-Peak sowie im Randpeak, im Bild durch Δd_0 bzw. Δt angegeben.

Neben der Position ändert sich auch die Ankunftszeit des Confined- und des Randpeaks. Im Experiment ist diese zeitliche von U_r abhängige Änderung Δt um wenige ns zwar meßbar, aber sie spielt in der Interpretation der Daten nur eine untergeordnete Rolle.

3.2.4 Die Peakform

Mit Hilfe eines Computerprogrammes in Borland Pascal wurde die Form des Flugzeitspektrums simuliert. Es wurde davon ausgegangen, daß 10000 Ionen ($q/m = 131$) in dem Abzugsbereich $d_0 = 1.4$ mm bis 1.8 mm homogen verteilt produziert werden. Mit der Dispersionsrelation wurde für jedes Ion die Flugzeit ausgerechnet. Man erhält somit eine Tabelle von Ankunftszeiten, die dann den verschiedenen Zeitkanälen der Meßkarte im PC zugeordnet werden können. Die Breite eines solchen Zeitfensters entspricht der Dauer eines Kanals der verwendeten Vielkanalzählerkarte. Abb. 3.15 zeigt

die optimierte Dispersionsrelation sowie das berechnete Spektrum des Flügel- sowie des Confined-Peaks. Die in die Berechnung der Peaks eingehende Kanalbreite ist 1 ns. Man sieht, daß sich die Form der Dispersionsrelation auf die Struktur des Flugzeitpeaks auswirkt. Ähnliche Rechnungen wurden von M. Wagner *et al.* [70] ausgeführt. Sie untersuchten für eine einfachere Anlage den Einfluß der Optimierung des Confined-Peaks auf die Peakstruktur.

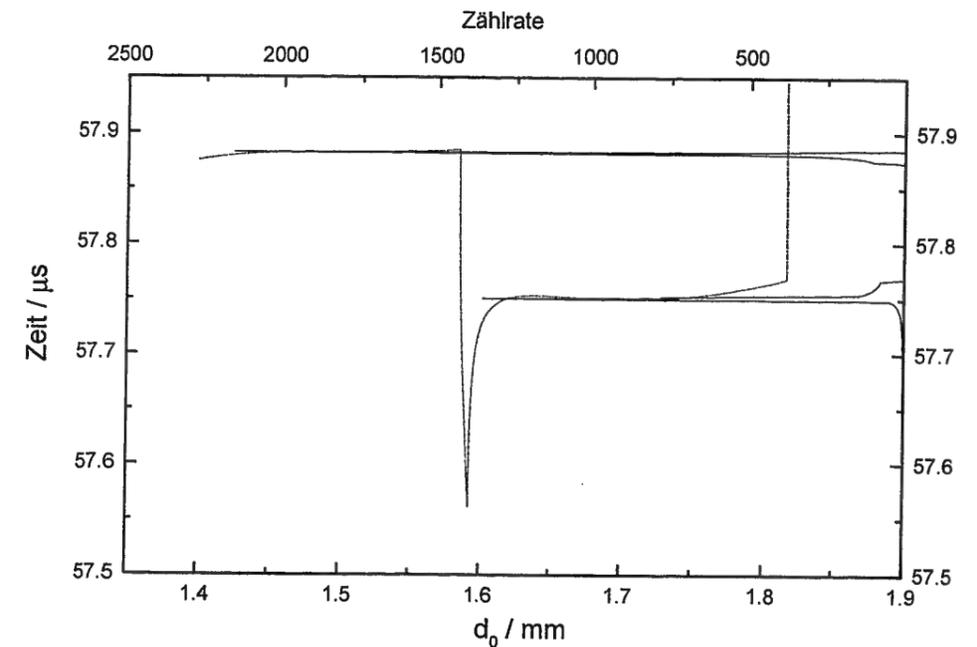


Abb. 3.15: Simulation der Peakform aus der Dispersionsrelation: Eine Computersimulation einer optimierten Dispersionsrelation mit den dazugehörigen Flugzeitspektrum (rechte Seite). Für die numerische Simulation wurde davon ausgegangen, daß 10000 Ionen ($q/m = 131$) in dem Abzugsbereich $d_0 = 1.4$ mm bis $d_0 = 1.8$ mm homogen verteilt produziert werden. Die Breite der Kanäle beträgt 1 ns.

Wie dort beschrieben, ist die theoretische Behandlung nur ein Anhaltspunkt für die Peakform. Wenn die Netze durch Vibrationen von Pumpen in Schwingungen versetzt werden, verbreitert sich die Peakform, weil die Dispersionsrelation abhängig von der zeitlichen Position des Netzes verändert wird.

3.3 Raumladungseffekte

Da bei dem verwendeten Reflektron die longitudinale Ortsauflösung mit der Abbildung einer Energie im Abzugsvolumen gekoppelt ist, können Zusatzenergien, wie sie

z.B. durch Raumladungen entstehen, zu einer Verschiebung des Detektionsvolumens führen. Um dies zu verhindern, müssen diese Energien bezüglich der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Potentialen, die den räumlichen Grenzen des Confined-Volumens im Abzugsraum entsprechen, klein sein.

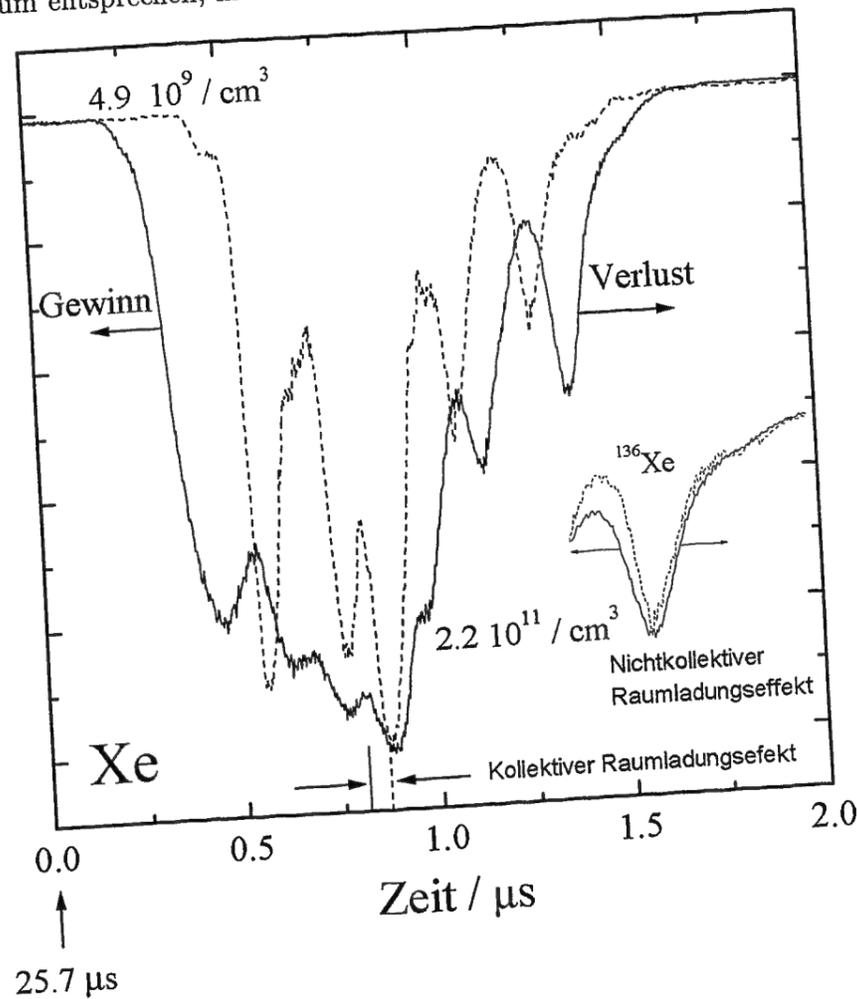


Abb. 3.16: Xe wird mit unterschiedlichem Partialdruck in das Abzugsvolumen eines TOFs hineingelassen und mit einem KrF-Laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$ und $t = 18 \text{ ns}$) ionisiert. Man sieht, daß der Raumladungseffekt erster Ordnung, also die Verbreiterung eines einzelnen Massenpeaks, relativ klein ist gegenüber der Verschiebung des gesamten Spektrums hin zu höheren Energien. Beide Spektren sind auf den jeweiligen Maximalwert normiert worden. Um die Verbreiterung des Spektrums durch den einfachen nichtkollektiven Raumladungseffekt zeigen zu können, wurde der ^{136}Xe -Peak zeitlich verschoben und mit dem nicht beeinflussten Signal verglichen.

Ein Raumladungseffekt entsteht immer dann, wenn sich schlagartig hohe Ladungsdich-

tenkonzentrationen geladener Teilchen in einem Abzugsvolumen bilden, die dann durch eine Coulombabstoßung miteinander wechselwirken. Dies kann z.B. bei einem schlechten Hintergrunddruck der Fall sein. Es ist wichtig zu wissen, wie sich der Einfluß von Restgasionen auf das eigentliche Meßsignal auswirkt. Durch eine große Abzugsspannung werden bei einem Flugzeitmassenspektrometer die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse nach einem Ionisationsprozeß, abhängig von der Abzugsspannung und Größe des Abzugsvolumens, in einer Größenordnung von wenigen hundert ps abgezogen. Für das Verhältnis zwischen den Auftreffzeiten der Ionen und der Elektronen auf die jeweiligen Begrenzungen des Abzugsvolumens gilt:

$$\frac{t_{\text{Ion}}}{t_{\text{Elektron}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{Ion}}x}{m_{\text{Elektron}}(d-x)}} \quad (3.11)$$

m entspricht der Masse des Ions bzw. Elektrons, d ist die Breite des Abzugsvolumens und x die Position des Laserfokus, gemessen von der Eintrittsblende des Abzugsvolumens. Übrig bleibt in erster Näherung eine zylinderförmige homogene Verteilung von positiv geladenen Ionen verschiedener Massen, die in dem Abzugsfeld, und bei entsprechender Einstellung der Abzugsspannung auch darüber hinaus, miteinander wechselwirken können. Man unterscheidet zwischen zwei unterschiedlichen Effekten. Beim einfachen Raumladungseffekt wechselwirken aufgrund der Coulombabstoßung nur Ionen gleicher Masse miteinander. Das elektrische Feld hat nach dem Abzug der Elektronen keinen Einfluß auf diese Wechselwirkung. Beim kollektiven Raumladungseffekt wechselwirken zwei teilweise oder vollständig durch das elektrische Feld in der Abzugszone separierte Ladungswolken unterschiedlicher Massen miteinander. Diese entstehen im Flugzeitmassenspektrometer, wenn sich Ladungspakete mit Ionen verschiedener Massen aufgrund der Flugzeit trennen. Es handelt sich hierbei im Gegensatz zum einfachen Raumladungseffekt um einen Kollektiveffekt, bei dem die gesamte Ladung einer sich trennenden Ionenwolke wichtig ist und nicht die Ladung eines einzelnen Teilchens. Durch diese Wechselwirkung gewinnen die leichten und verlieren die schweren Massen an Energie. Der Schwerpunkt des Gesamtspektrums wird zu höheren Energien verschoben.

3.3.1 Experimentelle Daten

Der Einfluß dieser beiden Typen der Raumladung auf das Xe-Spektrum wurde mit einem linearen Flugzeitspektrometer (siehe Abb. 3.16) demonstriert. Die Flugstrecke

beträgt etwa 120 cm, das Potential, auf dem sich die Ionen nach der Laserwechselwirkung befinden, 1.2 kV, die Abzugsstrecke $d_0 = 2.5$ mm. Die Ionen wurden mit einem Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm, $\tau_p = 18$ ns) mit einer Energie von ca. 80 mJ/Puls erzeugt. Abb. 3.16 zeigt das Meßergebnis für zwei verschiedene Druckwerte. Der Raumladungseffekt erster Ordnung zeigt nur eine kleine Verbreiterung der einzelnen Peaks. Dieser Effekt ist gering gegenüber der Gesamtveränderung des Spektrums. So ist das ^{128}Xe -Isotop um 108 ns nach links verschoben und gewinnt somit 9.74 eV Energie. Das schwere Isotop ^{136}Xe wird um 29 ns nach rechts verschoben und verliert 2.34 eV an Energie. Das Gesamtspektrum wird um 52 ns, das entspricht ca. 2.1 eV, zu höheren Energien verschoben.

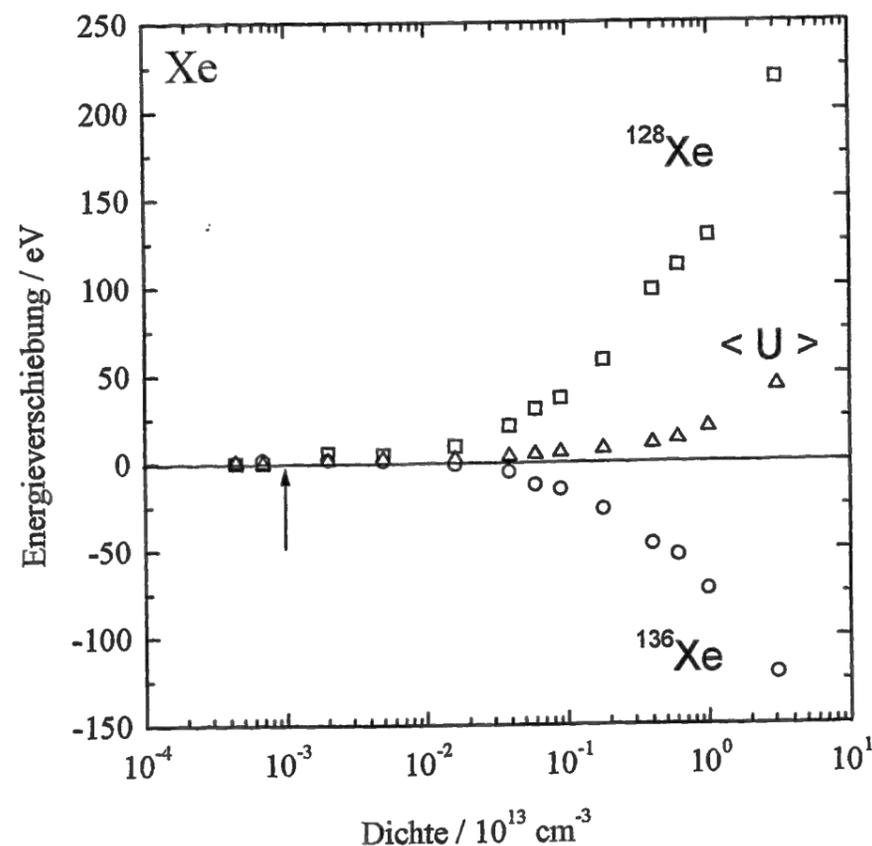


Abb. 3.17: Dichteabhängigkeit des kollektiven Raumladungseffektes. Aufgetragen ist die Verschiebung des ^{128}Xe - und des ^{136}Xe -Peaks gegenüber der Dichte. Während Verschiebungen der einzelnen Peaks große Werte annehmen, ist die Verschiebung des Gesamtspektrums moderat.

Es wurde im weiteren der Raumladungseffekt in Abhängigkeit der Xe-Dichte gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.17 abgebildet. Für Xe-Partialdruckbereiche $< 10^{-6}$ mbar

wird der einfache und kollektive Raumladungseffekt sehr klein und kann vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, daß alle Neutralteilchen in dem vom Laser ausgeleuchteten Raum in Ionen überführt werden, ist dies der maximale Druck, bei dem Messungen nach diesem Detektionsprinzip sinnvoll sind (siehe Markierung durch den Pfeil in Abb. 3.17). Wird nur ein Teil der Neutralteilchen im Fokus ionisiert, kann man auch in größeren Partialdruckbereichen unverfälschte Spektren aufnehmen.

3.3.2 Theoretisches Modell

Die analytische Berechnung von Raumladungseffekten wurde von H. Schröder [41] entwickelt. Grundlage des Modells sind zwei sich durchdringende zylinderförmige Ladungswolken, die durch ein äußeres elektrisches Feld auseinandergezogen werden. Dabei wurde näherungsweise die räumliche Expansion der einzelnen Ladungswolken vernachlässigt.

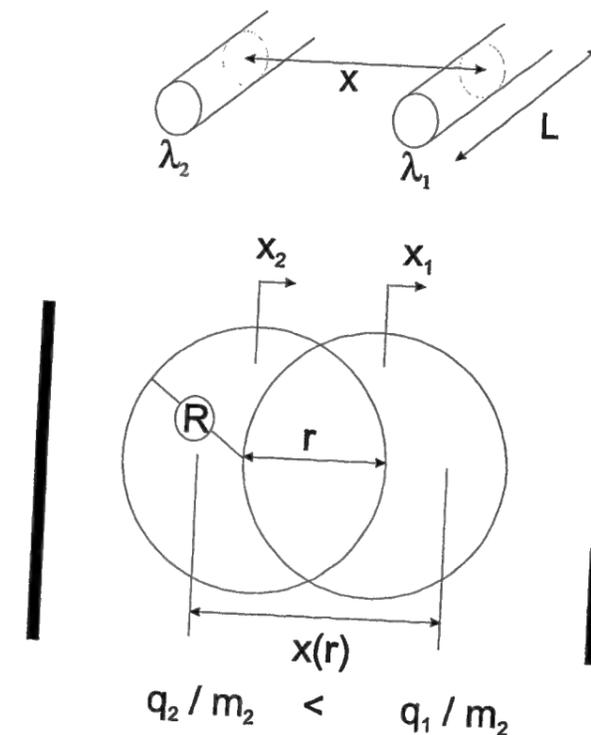


Abb. 3.18: Analytisches Modell zur Beschreibung von kollektiven Raumladungseffekten. Zunächst geht man von zwei sich im elektrischen Feld befindlichen abstoßenden Linienladungen λ_1 und λ_2 der Länge L aus. Durch das äußere Feld werden die beiden Ladungswolken mit unterschiedlichem q/m voneinander getrennt, wobei $x(r)$ dem Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte entspricht.

In den Modell wird nur die Wechselwirkung zwischen zwei sich abstoßenden Linienladungen betrachtet. Die Kraft auf diese Linienladungen mit der Linienladungsdichte λ_1 und λ_2 läßt sich schreiben als:

$$F = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2\pi\epsilon_0} \left(\sqrt{1 + \frac{L^2}{x^2}} - 1 \right) \quad (3.12)$$

x entspricht dem Abstand der beiden Linienladungen der Länge L . Ist r der Abstand der beiden Ionenwolken, dann gilt: $\lambda = a(r) \cdot \rho$, wobei ρ der Raumladungsdichte und $a(r)$ der sichelförmigen Fläche rechts und links in Abb. 3.18 entspricht. Diese Flächen entsprechen den seitlichen Profilen, in denen sich nach einer gewissen Flugzeit nur Teilchen mit q_1/m_1 bzw. q_2/m_2 aufhalten. Der Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte entspricht x und R dem Radius eines Zylinders. Für $r \leq 2R$ folgt: $x(r) = r/b(r)$ und für $a(r)$:

$$a(r) = \pi R^2 b(r) \quad b(r) = \frac{2}{\pi} \left(\arcsin\left(\frac{r}{2R}\right) + \frac{r}{2R} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{2R}\right)^2} \right) \quad (3.13)$$

Die Kraft zwischen den beiden Ladungspaketen läßt sich ausdrücken:

$$\begin{aligned} F_R &= \frac{\rho_1 \rho_2}{4\pi\epsilon_0} (\pi R^2)^2 \cdot \gamma \\ \gamma &= 2b^2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{Lb}{r}\right)^2} - 1 \right) \quad r < 2R \\ \gamma &= 2 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{L}{r}\right)^2} - 1 \right) \quad r > 2R \end{aligned} \quad (3.14)$$

Die Kraft kann für ein spezielles Aspektverhältnis genähert werden. Für $L/2R = 5.617$ gilt:

$$F_A = \frac{\rho_1 \rho_2 (\pi R^2)^2 L}{4\pi\epsilon_0 2R} \frac{32r/2R}{(4 + (r/2R)^2)^2} \quad (3.15)$$

Das Potential ergibt sich als das Integral über die Kraft.

$$U_A(r) = \frac{\rho_1 \rho_2 (\pi R^2)^2 L}{\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(r/2R)^2}{4 + (r/2R)^2} \quad (3.16)$$

Für dieses Aspektverhältnis kann ein Differentialgleichungssystem aufgestellt werden, dessen Lösung die zeitliche Evolution der beiden sich im Feld trennenden Ladungswolken bestimmt. d_0 entspricht der Länge des Abzugsvolumen. Beim Aufstellen der Differentialgleichung müssen Randbedingungen beachtet werden. Entscheidend ist, ob

sich die Ladungswolke mit der leichteren bzw. schweren Masse noch im Abzugsvolumen befindet oder dieses bereits verlassen hat. M_1 bzw. M_2 entspricht der Gesamtmasse der Ladungswolke und Q_1 bzw. Q_2 deren Gesamtladung. Sei α_1, α_2 der relative Anteil der Masse M_1 bzw. M_2 und n_1, n_2 deren Ionisationsgrad, so gilt: $M_1 = \alpha_1 m_1 \rho V$, $M_2 = \alpha_2 m_2 \rho V$, $Q_1 = \alpha_1 n_1 e_0 \rho V$, $Q_2 = \alpha_2 n_2 e_0 \rho V$ und für das Volumen: $V = \pi R^2 L$.

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= Q_1 E_0 + F_A(x_1 - x_2) \quad x_1 \leq d_0 \\ M_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= +F_A(x_1 - x_2) \quad x_1 > 0 \\ M_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= Q_2 E_0 + F_A(x_1 - x_2) \quad x_2 \leq d_0 \\ M_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -F_A(x_1 - x_2) \quad x_2 > d_0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

Um die Gleichung zu lösen, geht man zu Schwerpunktkoordinaten über:

$$r = x_1 - x_2 \quad x_1 = s + \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot r \quad x_2 = s - \frac{M_1}{M_1 + M_2} r \quad (3.18)$$

Für die Lösung gibt es folgende Randbedingungen für das Verlassen eines Teilchen im Abzugsvolumen:

$$\begin{aligned} x_1 = d_0 &\rightarrow s_1(r_1) = d_0 - \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot r_1 \\ x_2 = d_0 &\rightarrow s_2(r_2) = d_0 - \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot r_2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Folgende Abkürzungen werden eingeführt:

$$a_0 = \frac{Q_1 + Q_2}{M_1 + M_2} E_0 \quad \bar{a}_0 = \frac{Q_2}{M_1 + M_2} E_0 \quad (3.20)$$

$$a_1 = \left(\frac{Q_1}{M_1} - \frac{Q_2}{M_2} \right) \quad \bar{a}_1 = -\frac{Q_2}{M_2} E_0 \quad (3.21)$$

$$a_c = \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} U_A(r) \quad (3.22)$$

Für die Geschwindigkeit des Schwerpunkts am Detektor folgt:

$$v_{s\infty} = \sqrt{2a_0 d_0 + 2\bar{a}_0 \frac{M_1}{M_1 + M_2} r_2 - 2(a_0 - \bar{a}_0) \frac{M_2}{M_1 + M_2} r_1} \quad (3.23)$$

Die Geschwindigkeit der beiden Ladungswolken zueinander verhält sich zu:

$$v_{r\infty} = \sqrt{2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} U_A(\infty) + 2\bar{a}_1 r_2 + 2(a_1 - \bar{a}_1) r_1} \quad (3.24)$$

$$r_1 = d_0 \left(1 - \frac{Q_2 M_1}{M_2 Q_1} \right) \quad r_2 = 2d_0 \left(\sqrt{\frac{M_2 Q_1}{Q_2 M_1}} - 1 \right) \quad (3.25)$$

So folgt für die gewonnene bzw. verlorene Energie der beiden Ladungswolken:

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \frac{1}{2} M_1 \left(v_{s\infty} + \frac{M_2}{M_1 + M_2} v_{r\infty} \right)^2 - E_0 Q_1 d_0 \\ \Delta E_2 &= \frac{1}{2} M_2 \left(v_{s\infty} - \frac{M_1}{M_1 + M_2} v_{r\infty} \right)^2 - E_0 Q_2 d_0 \end{aligned} \quad (3.26)$$

3.3.3 Diskussion und Folgerungen für das Experiment

Die Gleichung 3.26 zeigt den Gewinn bzw. Verlust von einzelnen Ionenpaketen in Abhängigkeit von der Masse bzw. von der Ladung. Es wird deutlich, daß ein kollektiver Raumladungseffekt auf benachbarte Massen einen wesentlichen stärkeren Einfluß hat. Um dies qualitativ experimentell zu überprüfen, wurde der Einfluß eines Raumladungseffektes von Br auf ein Xe-Spektrum untersucht. Abb. 3.19 zeigt das Ergebnis. Es wurde zunächst Xe mit einem Partialdruck von ca. 10^6 mbar als Testsubstanz in das Abzugsvolumen eines linearen TOFs eingelassen und mit einem KrF-Laser ionisiert. Zudem wurde ein Flugzeitspektrum mit zwei verschiedenen Partialdrücken von Br aufgenommen, die sich um einen Faktor 25 unterscheiden, siehe obere mittlere Bilder in Abb. 3.19. Während der Einfluß des Br-Spektrums durch den Raumladungseffekt gewaltig ist (linkes oberes Bild in Abb. 3.19), ist der Einfluß der durch Br im Abzugsvolumen zusätzlich produzierten Ladungen auf das Xe Spektrum vernachlässigbar. Der untere Teil des Bildes zeigt das Kontrollexperiment. Dort ist Br die Testsubstanz und der Partialdruck von Xe wurde um das 11-fache erhöht. Der Einfluß auf das Br-Spektrum ist wie erwartet sehr gering. Das Xe-Spektrum zeigt einen deutlichen kollektiven Raumladungseffekt (rechtes unteres Bild der Abb. 3.19) Der ^{136}Xe -Peak ist zu geringeren Energien verschoben, die breite des Peaks, dies entspricht dem einfachen Raumladungseffekt, bleibt jedoch unverändert.

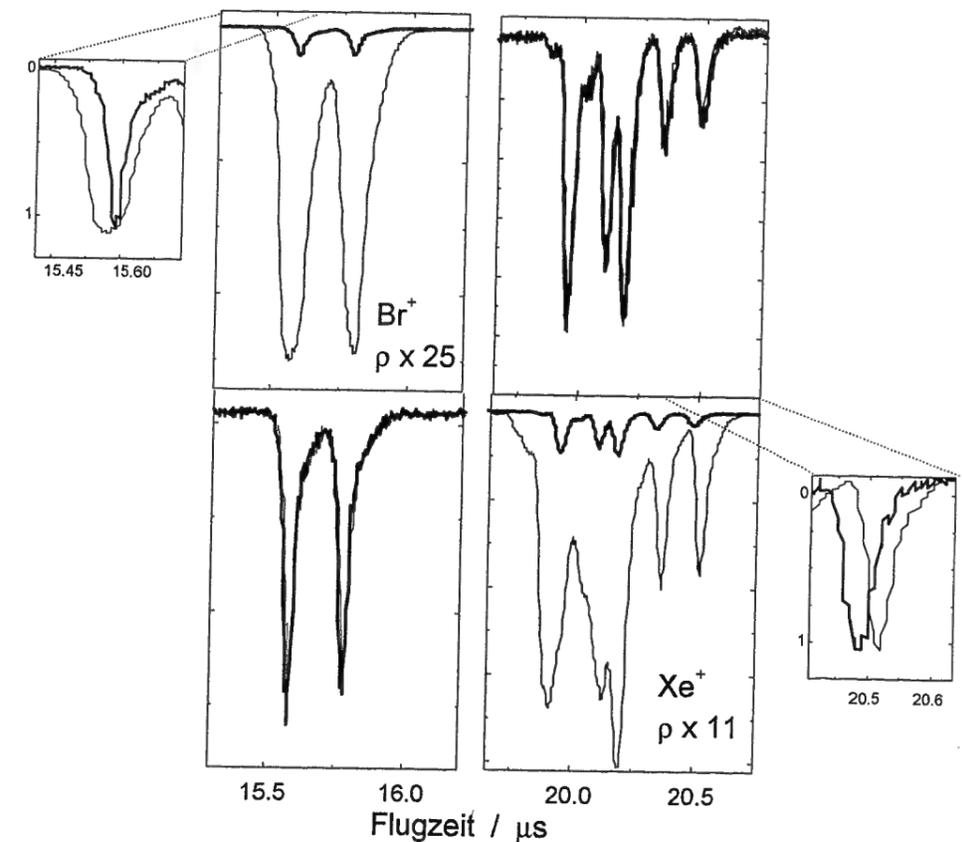


Abb. 3.19: Qualitative Abhängigkeit des Raumladungseffektes von der Masse. Das obere Bild zeigt die Veränderung des Xe-Spektrums, wenn man als Testsubstanz den Partialdruck von Br von etwa 10^6 mbar um das 25-fache erhöht. Da die Massendifferenz zwischen Xe und Br sehr groß ist, wird durch den einfachen sowie den kollektiven Raumladungseffekt das Xe-Spektrum nicht verändert. Durch Erhöhen des Xe - Partialdrucks von 10^6 mbar um das 11-fache wird zwar der kollektive Raumladungseffekt am Xe gut sichtbar, das Br-Spektrum bleibt unverändert. In der Abbildung entsprechen die dünnen Kurven immer dem Spektrum, bei dem der Partialdruck eines der beiden Stoffe erhöht worden ist.

Man kann also auf diese Weise zeigen, daß z.B. ein schlechter Hintergrunddruck $p \approx 10^{-5}$ hPa keinen Einfluß auf das Meßsignal hat, es sei denn die Ionenmassen der störenden Substanzen unterscheiden sich nur gering von den der zu untersuchenden Substanzen. Aus diesem Grund ist in den meisten Fällen ein schlechter Hintergrunddruck nicht störend.

3.4 Eichmessungen

Um quantitativ messen zu können, müssen die Teilchenverluste, die ein vom Laser erzeugtes Ionenpaket vom Eintritt in das TOF bis zur Detektion erleidet, bekannt sein. Man kann diese wie folgt abschätzen:

Transmission	Wert
Durchtritt durch 10 Netze	0.107
Detektorempfindlichkeit	0.3
Geometrische Verluste (Blenden)	0.7
Verluste am Zähler	0.8
Π	0.018

Tabelle 3.5: Abschätzung der Verluste für ein Ionenpaket von der Erzeugung bis zur Detektion.

Die Verluste an den 10 Netzen sind aus dem Verlust an einem Netz bestimmbar: $p_{10} = p^{10}$. Aus geometrischen Überlegungen erhält man für die Transmission eines Netzes 0.8. Die Detektorempfindlichkeit wird aus dem Verhältnis zwischen aktiver Fläche (Fläche der Poren, in die die Ionen hineinfliegen) und der Fläche zwischen den Poren gebildet. Ferner spielt das Alter des verwendeten MCPs eine wichtige Rolle. Eine Detektorempfindlichkeit von 0.3 erscheint in den Eichexperimenten als sinnvoller Wert. Ein weiterer Verlustfaktor ist die eingebaute Blende im Inneren des verwendeten Flugzeitmassenspektrometers, der durch Variation an der Spannung der Ionenlinse kompensiert werden kann. Um eine klare Feldverteilung zu erhalten, sind alle Eichmessungen mit ausgeschalteter (= geerdeter) Ionenlinse durchgeführt worden. Vergleicht man die Ionenausbeute mit optimierter Linsenspannung mit der mit ausgeschalteter Ionenlinse, kann für die Transmission ein Wert von ca. 0.7 abgeschätzt werden. Er ist mit einer relativ großen Unsicherheit (± 0.5) verbunden, weil die Wirkung der Ionenlinse stark von der örtlichen Verteilung der produzierten Ionen abhängt. Desweiteren spielen die Verluste durch den Zählprozeß eine Rolle. Durch die Pulshöhenverteilung bedingt, kann man je nach Einstellung des Diskriminators nicht alle antreffenden Ionen messen. Man kann aber mit einer Transmission von > 0.8 rechnen. Die Empfindlichkeit kann experimentell bestimmt werden, wenn alle Neutralteilchen in einem fest eingestellten Volumen ionisiert werden. Die Voraussetzung dafür ist, daß der Partialdruck der Substanz in der Kammer mit einem Druckmeßgerät möglichst unabhängig von der jeweiligen Substanz meßbar ist. Um Raumladungseffekte zu vermeiden, wird in einem Druckbereich der Größenordnung von maximal einigen 10^{-7} hPa

gemessen. Dafür existiert kein Meßgerät, das den Partialdruck absolut anzeigen kann. Wir verwenden ein Ionivac der Firma Balzers (IMG 300), das auf den Partialdruck von Stickstoff geeicht ist. Mit einer Umrechnungstabelle läßt sich der Partialdruck anderer Substanzen ermitteln. Als Meßsubstanz für die Empfindlichkeit der Anlage eignet sich eine Substanz, die sich mit dem eingesetzten Excimerlaser bei $\lambda = 248$ nm möglichst gut ionisieren läßt. Es wurden Xe bzw. SO_2 verwendet. In Abb. 3.20 sind die Energieschemata von Xe und SO_2 dargestellt. Im folgenden wird nun kurz auf die Besonderheiten der beiden Termschemata eingegangen.

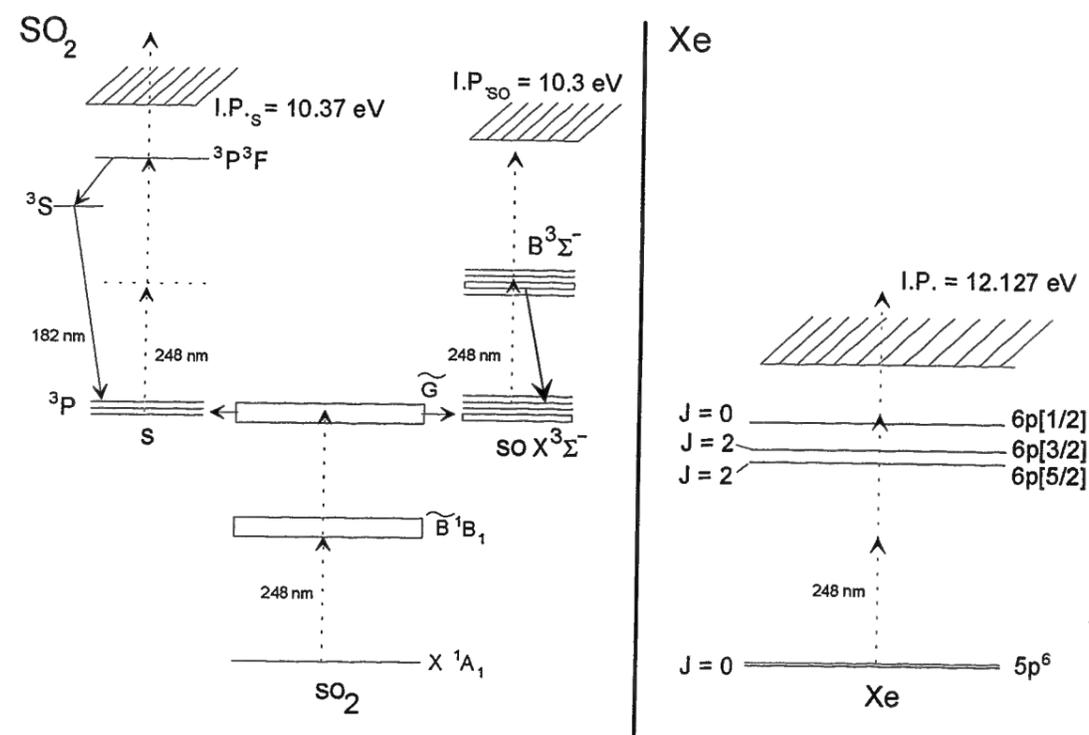
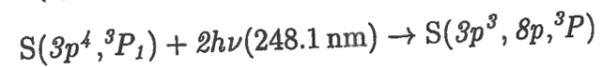
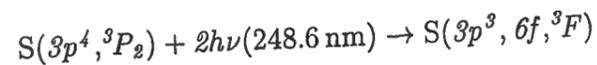


Abb. 3.20: Energieschemata von SO_2 und Xe. Die gestrichelten Energiepfeile entsprechen Photonen der Wellenlänge des verwendeten KrF-Lasers. Die drei höchsten elektronischen Zustände von SO_2 um 80000 cm^{-1} bilden den Beginn einer Rydberg-Serie. Von dort aus existieren zwei verschiedene Reaktionswege $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ ($D_0 = 543 \text{ kJ/mol}$) und $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{O}_2$ ($D_0 = 569 \text{ kJ/mol}$).

3.4.1 Das Termschema von SO_2

Die photophysikalischen und -chemischen Eigenschaften von SO_2 als dreiatomigem Molekül sind in der Vergangenheit in einer großen Zahl von experimentellen und theore-

tischen Studien untersucht worden. Eine Zusammenfassung aller bis 1980 veröffentlichten Arbeiten auf diesem Gebiet findet man in Übersichtsartikeln von H. Okabe, E. Lee und G. Loper [72, 73]. Mit Laserlicht der Wellenlänge 248 nm kann SO_2 mittels eines resonanten Zwei-Photonenprozesses vom Grundzustand \tilde{X}^1A_1 über den \tilde{B}^1B_1 Zwischenschritt in den \tilde{G} -Zustand angeregt werden. Der Wirkungsquerschnitt für den ersten Anregungsschritt beträgt $\sigma_{248\text{nm}} = 8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Der zweite Anregungsschritt wird von M.W. Wilson *et al.* [74] auf $\sigma_{248\text{nm}} = 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ abgeschätzt. Die Photonenflußdichten in unserem Experiment sind hinreichend groß, so daß wir davon ausgehen können, daß beide Anregungsschritte gesättigt sind. Von dort aus gibt es zwei Dissoziationskanäle. Der in Abb. 3.20 links eingezeichnete Kanal führt zu einer Dissoziation zu O_2 und S. Schwefel entsteht dann in den Grundzuständen $S(3p^4, ^3P_0)$, $S(3p^4, ^3P_1)$, $S(3p^4, ^3P_2)$. Dieser kann mit zwei Photonen nichtresonant in einen angeregten Zustand überführt werden.



Von diesen Zuständen aus kommt man mit einem weiteren Photon über die Ionisierungsschwelle von 10.37 eV. Ein anderer Weg geht über den Reaktionskanal $\text{SO}_2(\tilde{G}) \rightarrow \text{SO} + \text{O}$. SO entsteht im $X^3\Sigma^-$ Zustand. Von dort aus kommt man mit einem Photon in den $B^3\Sigma^-$ Zustand, der 5.3 eV unterhalb der Ionisierungsschwelle von SO liegt [75]. Das nächste Photon wird das Molekül wieder resonant anregen. E. V. Martin [76] konnte belegen, daß der $B^3\Sigma^-$ - Zustand mit $\nu = 2$ für $J > 38$ rotationsprädissoziiert. Um zu beweisen, daß SO dennoch kein Lieferant für S sein kann, untersuchte man das Molekül SOCl_2 [77]. Die Autoren konnten zeigen, daß der Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{Cl}_2$ mit $\sigma(\text{SOCl}_2)_{248 \text{ nm}} = 7 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ sehr groß ist [78]. T. Sato [79] führte REMPI - Messungen an diesem System durch und fand, daß SO nicht zur Produktion von S beiträgt. M. W. Wilson *et al.* [74] werteten das Fluoreszenzlicht aus, das beim Bestrahlen von SOCl_2 mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ entsteht. Die für atomaren Schwefel typische Fluoreszenzlinie vom ersten dipolerlaubten Zustand $(3p^34s)^3S_1^0$ zum Grundzustand $(3p^4)^3P_{0,1,2}$ von $\lambda = 182 \text{ nm}$ konnte nicht nachgewiesen werden. Desweiteren konnte er aus seinen Fluoreszenzmessungen ableiten, daß das bei der Photodissoziation von SO_2 entstandene SO im $B^3\Sigma^-$ -Zustand mit

Rotationsquantenzahlen $J < 25$ vorkommt. C.S. Effenhauser [80] konnte mit Hilfe der Photofragment-Translationsspektroskopie belegen, daß für die Fragmentierung primär nur die beiden im Energiediagramm eingezeichneten Wege verantwortlich sind.

3.4.2 Das Termschema von Xe

Xe hat im Grundzustand einen $5p^6$ -Zustand. Mit 248 nm-Photonen eines Excimerlaser würde man erwarten, daß man den $6p[1/2]_0$ Zustand, der ca. 500 cm^{-1} unterhalb der Zweiphotonen-Absorption liegt, besetzen könnte und somit einen resonanten Zwischenschritt zum Xe^+ hätte. Allerdings konnten bei den betrachteten Wellenlängen im Elektronenspektrum [81] keine Resonanzen festgestellt werden.

Config.	Design.	J	Energie [cm^{-1}]
$5p^5(^2P_{3/2}^0)6p$	$6p[5/2]$	2	78120.303
	$6p[3/2]$	2	79212.970
	$6p[1/2]$	0	80119.474

Tabelle 3.6: Energien für die angeregten Xe-Zustände.

Wenn man die Ionenausbeute gegen die eingestrahlte Laserleistung doppellogarithmisch aufträgt, erhält man bei Xe die Steigung 3. Alles deutet darauf hin, daß der $5p^6$ - Zustand bei der Ionisierung keine entscheidende Rolle spielt. Die Energien für die angeregten Xe- Zustände sind in Tabelle 3.6 zusammengefaßt. Wie jedoch gezeigt werden konnte [82], ist der Wirkungsquerschnitt für den Dreiphotonenprozeß bei 248 nm hinreichend groß, um bei Intensitäten im Bereich von 10^{12} W/cm^2 eine deutliche Sättigung zu erhalten.

3.4.3 Die Bestimmung der Empfindlichkeit

Ein Ionenpaket erleidet z.B. aufgrund der endlichen Transmission der Netze sowie der Detektorempfindlichkeit eine Reihe von Teilchenverlusten. Ziel ist es, experimentell die Empfindlichkeit der Anlage zu messen. Unter der Voraussetzung, daß alle Teilchen in einem eingeschränkten Volumen ionisiert sind, d.h. die Ionisierung gesättigt ist, gilt für die Empfindlichkeit η :

$$\eta = \frac{\text{Zahl der am Detektor nachgewiesenen Teilchen}}{\text{Zahl der vor dem Laserpuls im Volumen } V_c \text{ befindlichen Neutralteilchen}}$$

Zur Untersuchung der Empfindlichkeit wurden SO_2 mit einem Partialdruck von $9 \cdot 10^{-9}$ hPa und Xe mit einem von $9 \cdot 10^{-8}$ hPa in die Probenkammer eingelassen. Ein variables Leck sorgt für einen konstanten Partialdruck der beiden nacheinander eingelassenen Substanzen. Das verwendete Confinement war für beide Messungen $1 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ groß.

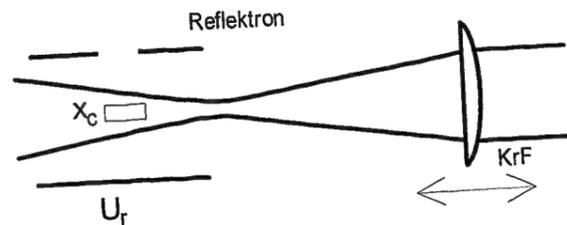


Abb. 3.21: Das Confinement wird durch den Laserfokus in axialer Richtung hindurchgeschoben. Dadurch erreicht man eine variable Abschwächung.

Die maximale Pulsenergie (KrF, 18 ns) betrug 150 mJ. Um im Confinement die Intensität variieren zu können, wurde durch Verschieben der Linse ($f = 180 \text{ mm}$) in Richtung des Laserstrahls der Fokus durch das Confinement geschoben. Die experimentelle Anordnung wird in Abb. 3.21 gezeigt. Durch sphärische Aberrationen und durch eine leichte Kippung der Linse bedingt, können in einem für das verwendete Confinement ausreichend großen Fokalbereich $> 30 \mu\text{m}$ Ionen produziert werden. Das Signal wurde mit einer Zählerkarte aufgenommen. Um die Ionenausbeuten der beiden Meßsubstanzen zu vergleichen, wurde das Xenon mit dem Dichteverhältnis 0.1 der Neutralteilchen von SO_2 zu Xe skaliert.

3.4.4 Interpretation der Meßergebnisse Bestimmung des Verzweungsverhältnisses der Dissoziation des $\tilde{G}(\text{SO}_2)$ - Zustandes

Die in Abb. 3.22 gezeigten Kurven für S^+ und SO^+ weisen deutliche Plateaus auf. Die Ionenproduktion ist bzgl. der Position der Linse in einem Bereich von 4 mm bei S^+ und ca. 5 mm bei SO^+ konstant und nicht von der Intensität des eingestrahlt Laserlichtes abhängig. Ein signifikanter Rückgang der SO^+ -Ionenausbeute im Fokus des Lasers ist nicht zu beobachten. Dies deutet darauf hin, daß die Ionisierungsprozesse, die zu den

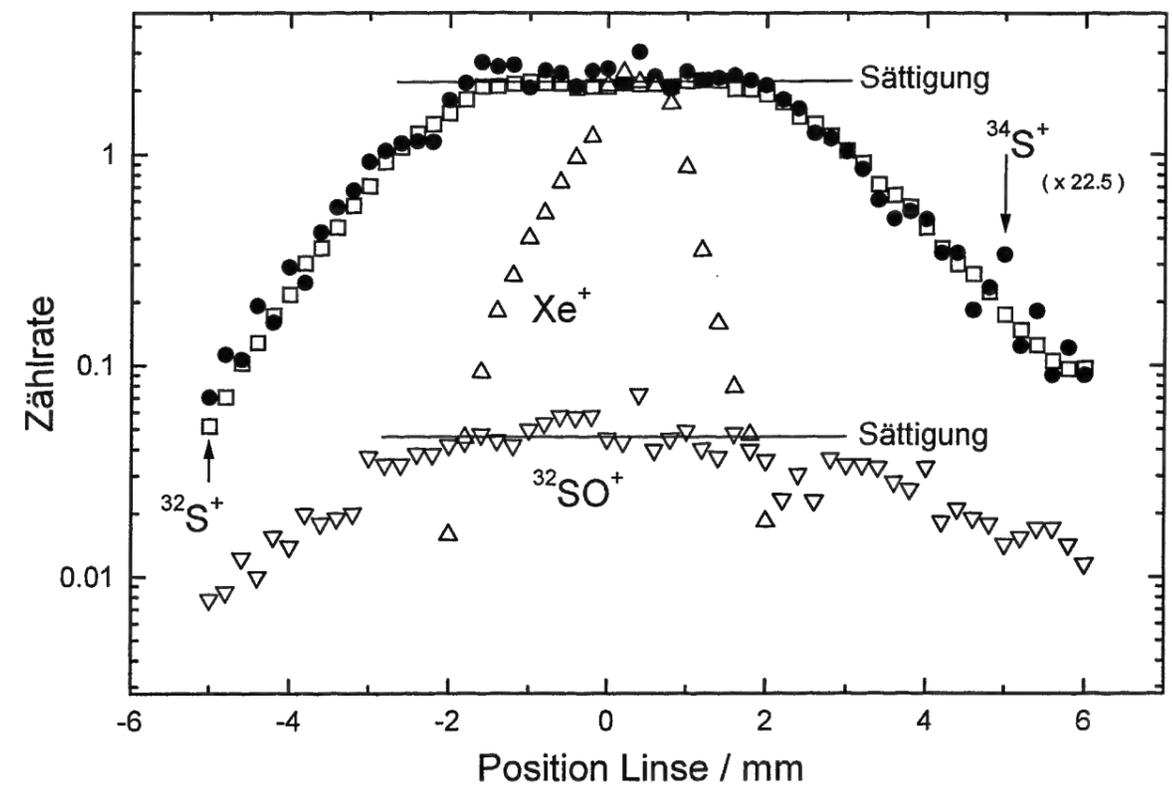


Abb. 3.22: Experimentelles Ergebnis der Eichmessung mit einem KrF-Laser. Das Confinement wird durch den Laserfokus in axialer Richtung hindurchgeschoben. Aufgetragen ist die Ionenausbeute der dissoziierten Bruchstücke von SO_2 gegen die Position der Linse. Die Position 0 entspricht der Linsenposition mit der höchsten Laserintensität im Confined-Volumen. Man kann deutlich sehen, daß die Ionenausbeuten der Dissoziationsprodukte von SO_2 im Fokalbereich ein Plateau annehmen. Dies ist ein deutlicher Hinweis für eine Sättigung. Mit diesem Experiment können somit auch die Verzweungsverhältnisse der beiden bekannten Reaktionskanäle $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}$ und $\text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{O}_2$ abgeschätzt werden.

S^+ -Ionen und SO^+ -Ionen führen, zwar den gleichen Ursprung haben können, sich aber gegenseitig nicht beeinflussen. Diese Messung bestätigt analog zu [74, 77], daß SO kein Lieferant für S ist. Da das mengenmäßig häufigste Schwefelisotop ^{32}S eine fast identische Masse wie $^{16}\text{O}_2$ hat, sind die beiden Spezies mit unserem Massenspektrometer nicht zu unterscheiden. Um den Sauerstoffanteil zu ermitteln, wurde das ^{34}S -Signal ausgewertet, das in Abb. 3.22 auf die Ionenausbeute von ^{32}S normiert. Da sich die Kurven der Schwefelisotope nicht merklich unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, daß nur eine unbedeutende Menge von O_2^+ -Ionen das S^+ -Signal überdeckt. Es wurde auch kein bedeutender Anstieg von O^+ -Ionen im Fokalbereich nachgewie-

sen. Weil davon ausgegangen werden kann, daß der größte Teil der Sauerstoffionen aus Dissoziationsprozessen des Restgases entsteht (z.B. aus H_2O), wurde darauf verzichtet, sie in Abb. 3.22 einzutragen. Ferner ist der Anstieg des SO^+ -Signals am rechten und linken Rand des Plateaus wesentlich flacher als der des S^+ -Signals. Wahrscheinlich werden im Schnitt weniger Photonen benötigt, um SO^+ als S^+ zu erzeugen. Betrachtet man das Energieschema von SO_2 , so kann man davon ausgehen, daß bei der Produktion von SO^+ mit Photonen der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm alle Schritte resonant sind, während bei der Ionisation von Schwefel ein nichtresonanter Schritt (erster Anregungsschritt) benötigt wird. Das Experiment steht somit qualitativ nicht im Widerspruch zu der theoretischen Vorstellung, daß die vom (\tilde{G}) - Niveau aus in Abb. 3.20 skizzierten Dissoziationswege die größten Ausbeuten haben. Es wurden im gesamten gemessenen Bereich von $3 \cdot 10^9 W/cm^2$ und $1.2 \cdot 10^{12} W/cm^2$ keine SO_2^+ -Ionen gefunden. Es ist davon auszugehen, daß Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 248$ nm und einer Pulsdauer $t > 18$ ns keine Muttermolekülonen erzeugt. Das heißt andererseits, daß die Prozesse, die zur Dissoziation führen ($SO_2 \rightarrow SO + O$ und $SO_2 \rightarrow S + O_2$) im Vergleich zum nächsten Ionisationsschritt ($\tilde{G}(SO_2) \rightarrow SO_2^+$) sehr schnell sein müssen. Es ist uns somit möglich, das absolute Verhältnis zwischen produzierten SO^+ -Ionen zu S^+ -Ionen anzugeben: 2.3% zu 97.7%. Der maximale Fehler beträgt ca 20% vom angegebenen Wert. Geht man davon aus, daß andere Zerfallskanäle keine entscheidende Rolle spielen, so entsprechen die Zahlen dem Verzweungsverhältnis der Photodissoziation aus den $\tilde{G}(SO_2)$ -Niveaus. Das Xe^+ -Signal in Abb. 3.22 zeigt ebenfalls ein deutliches Plateau. Die Ionenausbeute in diesem Bereich der Kurve ist vergleichbar mit der Summe des S^+ - und des SO^+ -Signals. Daraus läßt sich schließen, daß der Ionisierungsprozeß beider Substanzen (Xe und SO_2) gesättigt ist. Das heißt, alle Neutralteilchen (Xe und SO_2) in dem eingeschränkten Volumen werden in Ionen überführt. Somit ist es möglich, eine Empfindlichkeit für das Gerät anzugeben (siehe Tab. 3.7). Die angegebenen Werte beziehen sich auf ein Potential von -7.3 kV am Spannungsteiler, der die Beschleunigungsspannung vor dem Detektor und das MCP versorgt.

Gemessen an	Wert
SO_2	$(17 \pm 3.4) 10^{-3}$
Xe	$(19 \pm 3.9) 10^{-3}$
Theoretische Abschätzung	0.018

Tabelle 3.7: Empfindlichkeit des verwendeten RETOFs.

Kapitel 4

MPI - Messungen

Die quantitative Bestimmung von Sättigungsintensitäten bzw. Wirkungsquerschnitten von Metallen ist von zentralem Interesse für die Analytik. Ein Verfahren, die Bestandteile einer metallischen Oberfläche eines Festkörpers zu messen, ist diese mit dem Strahl einer Ar-Ionenkanone kontrolliert abzutragen und die durch diesen Prozeß entstandenen positiv geladenen Metallionen mit einem Massenspektrometer nachzuweisen. Diese als SIMS (secondary ion mass spectroscopy) etablierte Methode hat den großen Nachteil, daß der Materialabtrag der Probe mit der Ionisation gekoppelt ist. Die Kontrolle über den Ionisationsprozeß ist aufgrund der Abhängigkeit der Ionisationsrate von der chemischen Umgebung des Atoms oder Moleküls in der Probe (Matrixeffekt) sehr gering. Die dadurch entstehenden Schwankungen im Sekundärionensignal können verhindert werden, indem man anstelle der Ionen die zerstäubten Neutralteilchen mißt. Die Ausbeute des detektierten Signals läßt sich auf diese Weise meist um mehrere Größenordnungen steigern. Um die Neutralteilchen nachzuweisen, bietet sich die Nachionisation mit einem leistungsstarken Laser an. Mit diesem analytischen Verfahren ist es möglich, mit wenigen Laserpulsen eine Aussage über die Zusammensetzung der Oberfläche zu machen. Dazu ist es notwendig, die Ausbeuten quantitativ zu messen, um somit auch den Sputterprozeß zu untersuchen. Für diese SNMS (sputtered neutral mass spectroscopy) genannte Meßmethode ist es wichtig, Daten, wie Sättigungsintensitäten und Wirkungsquerschnitte, zu besitzen, um mit konventionellen Flugzeitmassenspektrometern quantitativ messen zu können. Noch einfacher ist ein selbsteichendes Verfahren, das unabhängig von den konkreten Wirkungsquerschnitten bzw. Sättigungsintensitäten der Neutralteilchen arbeitet. Voraussetzung für dieses in diesem Kapitel beschriebene Verfahren bleibt jedoch, daß genügend Laserintensität zur Verfügung steht, um alle zu messenden Neutralteilchen in einem definierten Volumen, das vollständig mit dem

Laser ausgeleuchtet wird, mindestens in den ersten Ionisierungsgrad zu überführen. Falls die Intensität des verwendeten Lasers ausreicht, ist die Wahl eines nichtresonanten Ionisationsprozesses sinnvoll, weil dieser keine Stoffart bevorzugt. Die gemessene Anzahl an Ionen liefert ein absolutes Maß für die Zahl der an der Oberfläche befindlichen Neutralatome bzw. -moleküle. Die Kenntnis aller stoffspezifischen Parameter ist dann nicht mehr nötig. Ziel des experimentellen Vorgehens ist, den Ionisationsprozeß von möglichst vielen Metallproben zu untersuchen, um die entsprechenden Rahmenbedingungen einer Sättigung anzugeben. Dazu wird die Zahl der im Confined-Volumen produzierten Ionen gegen die Laserintensität aufgetragen. Die Auswertung eines Ratenmodells zeigt, in welchem Umfang Resonanzen in den betrachteten Ionisationsprozessen eine Rolle spielen. In den folgenden Abschnitten wird zunächst der konkrete experimentelle Aufbau beschrieben und das eingesetzte Lasersystem vorgestellt.

4.1 Experimenteller Aufbau

Der optische sowie mechanische Aufbau des Experimentes entspricht dem in Kap. 3. Das verwendete TOF-Massenspektrometer ist dem dort beschriebenen Reflektron sehr ähnlich. Es besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, über eine Schleuse den Repeller des Massenspektrometers während des Betriebes der Vakuumanlage zu wechseln. Damit ist ein einfaches Austauschen der auf ihm montierten Metallproben möglich. Ferner ist eine Edelgassputterkanone im 45°-Winkel zum Repeller angebracht.

Dieser Aufbau macht es möglich, die Ionenausbeute in Abhängigkeit der Laserintensität zu vermessen, sowie Aussagen über den Ionisationsprozeß, die stoffartabhängigen Wirkungsquerschnitte, sowie die Ionenausbeuten zu treffen.

Das Confined-Volumen

Die Größe des Confined-Volumen wird durch die eingestellte Dispersionsrelation festgelegt, die wiederum in [83] beschrieben ist. Da der verwendete Ionenreflektor mit vier Netzen auskommt, ist nur eine einfache Energiefokussierung für den Flügelpeak möglich. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, das Endnetz örtlich zu bewegen, läßt sich bei einer bestimmten Repellerspannung nur ein festes Confined-Volumen einstellen. Es beträgt für alle mit diesem System ausgeführten Experimente $1800 \mu\text{m}$ (in der Achse des Lasers) $\times 230 \mu\text{m}$ (entlang der Spektrometerachse) $\times 220 \mu\text{m}$ ($V = 9.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$). Diese Dimensionen wurden nach dem in Kap. 3 beschriebenen Verfahren nachgemessen und bestätigt. Ferner existiert keine Nachbeschleunigung für die

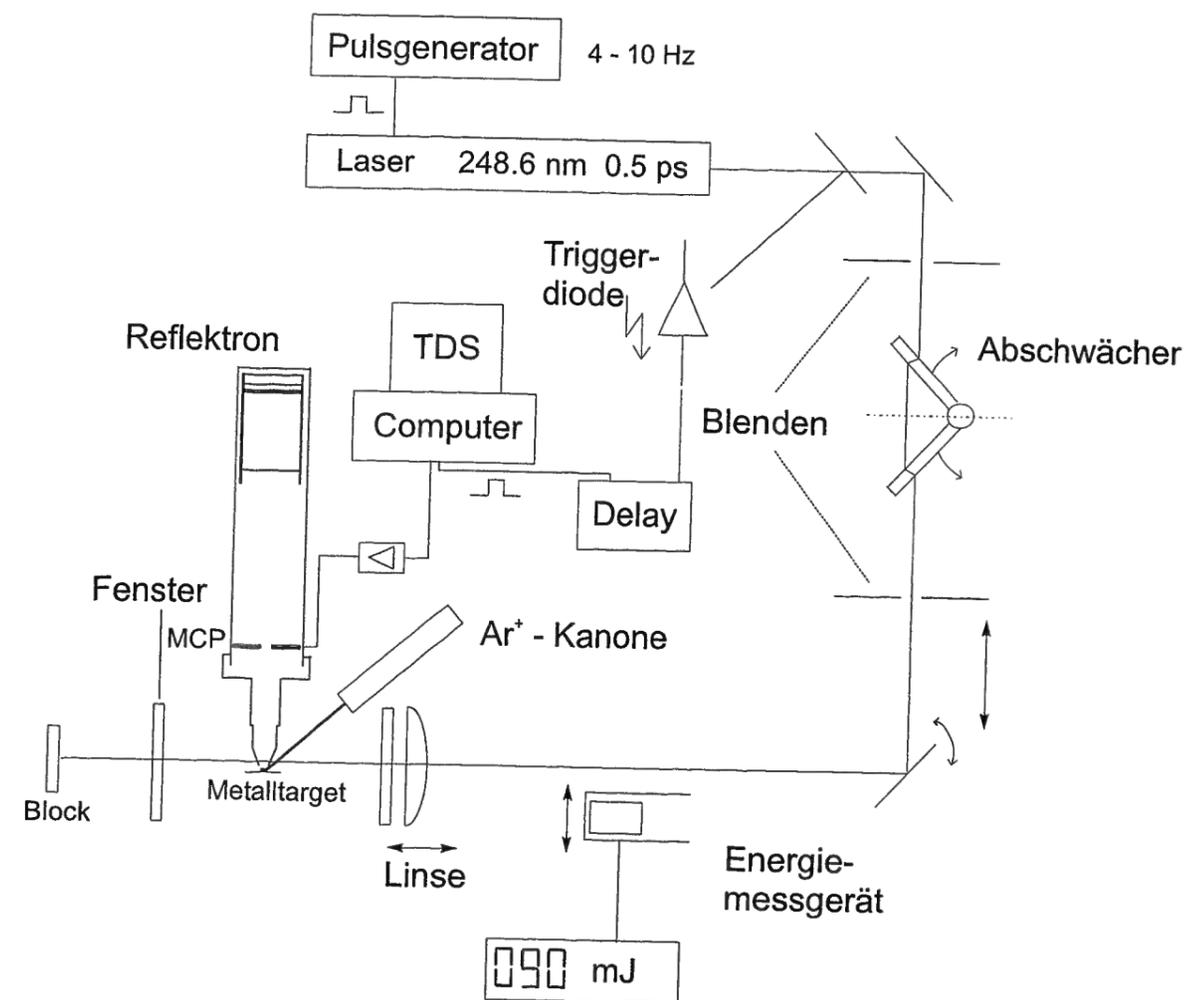


Abb. 4.1: Experimenteller Aufbau. Mit einer Edelgasionenkanone werden von einem einfach austauschbaren Target im Vakuum Metallatome abgesputtert, die mit einem KrF (0.5 ps)-Laser nachionisiert werden. Zur quantitativen Detektion der produzierten Metallionen wird ein ortsauflösendes Reflektron verwendet, dessen Confinement $1800 \mu\text{m} \times 230 \mu\text{m} \times 220 \mu\text{m}$ beträgt. Die quantitative Vermessung der Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Laserintensität ermöglicht es, Aussagen über den Ionisationsprozeß, die individuelle Sättigungsintensität sowie die Sputterausbeute zu machen.

Ionen vor dem MCP-Detektor. Um mit den beschriebenen Blendenabmessungen quantitativ ohne störenden Volumeneffekt zu messen, muß das Confined-Volumen vollständig ausgeleuchtet werden. Dazu wird nicht unmittelbar im Fokus gemessen, sondern die Linse in Strahlrichtung des Lasers derart positioniert, daß das Confinement in einem Abstand von 10 bis 15 mm zum kleinsten Zerstreukreis eingestellt ist. Da alle Messun-

gen grundsätzlich hinter dem Fokus ausgeführt wurden, konnten die durch Linsenfehler verursachten Aberrationseffekte weitgehend verhindert werden. Die Pulsenergie wurde mit einem pyroelektrischen Detektor unmittelbar vor der Linse gemessen und mit einem Speicheroszilloskop aufgenommen. Für jeden Meßpunkt wurden jeweils für 10 Pulse die jeweilige Maximalintensität ermittelt und die Energieschwankungen gegen den Puls aufgetragen. Die Schwankungen der Intensität waren kleiner als 15 %.

4.1.1 Das KrF 500 fs - Lasersystem

Bei dem verwendeten Lasersystem handelt es sich um einen Hybridlaser mit sieben Farbstoffen, der von einem Excimerlaser (EMG150, Lambda Physik) gepumpt wird [84, 85]. Das 308 nm - Licht des mit XeCl betriebenen Oszillators (Pulsdauer 15 ns) dient als Pumplicht für alle Laser- und Verstärkerstufen. Zunächst wird eine Kaskade von zwei Farbstofflasern (quenched dye laser und short cavity dye laser) sowie zwei nachgeschaltete Verstärkerstufen, zwischen denen sich ein sättigbarer Absorber (GSA - gated saturable absorber) befindet, betrieben. Das kohärente Ausgangslicht dieser Kombination hat eine Pulsdauer von $t = 8$ ps und eine Wellenlänge von $\lambda = 365$ nm. Eine genauere Beschreibung dieses Teils der Anlage findet man in [86]. Das Laserlicht mit einer Pulsenergie von etwa $4 \mu\text{J}$ wird benutzt, um einen DFDL (distributed feedback dye laser) zu pumpen. Der DFDL [87] besteht aus einer in Transmission arbeitenden Gitteranordnung. Die erste Ordnung des daraus erhaltenen Interferenzmusters wird mit Hilfe eines Mikroskopobjektives in den Farbstoff Coumarin 307 abgebildet. Dieses führt zu einem periodischen Verstärkungsprofil, das abhängig von seiner Breite und Intensität eine kontrollierte Laseraktivität einer Frequenz in eine durch die Braggbedingung vorgegebene Richtung erlaubt. Da das Verstärkungsprofil aufgrund eines 'self-Q-switching'-Effektes eine zeitlich begrenzte Laseraktivität erlaubt, kann man einen sehr kurzen Puls erzeugen, der über zwei weitere Farbstofflasersysteme nachverstärkt wird. Ein 0.2 mm dicker BBO-Kristall dient zur Frequenzverdopplung. Auf diese Art wird ein Puls ($\lambda = 248.6$ nm) mit einer Energie von etwa $2 - 3 \mu\text{J}$ erzeugt. Der zu einem späteren Zeitpunkt getriggerte Verstärker (KrF) des Excimerlasers dient zur endgültigen Nachverstärkung des Laserpulses.

Die maximal erreichbare Repetitionsrate bei einer Ausgangsenergie von 14 mJ/Puls beträgt 5 Hz bei einer Pulslänge (FWHM) von 0.5 ps . Die Puls-zu-Puls-Energieschwankungen sind geringer als 15 %. Die Wellenlänge beträgt 248.6 nm (Photonenenergie $\hbar\omega = 4.99 \text{ eV}$). Da die gemessene Bandbreite etwa 0.6 nm beträgt, kann man die Kohärenzdauer des Lasers mit etwa $\tau = \hbar/\Delta E = 50 \text{ fs}$ annehmen. Da die Band-

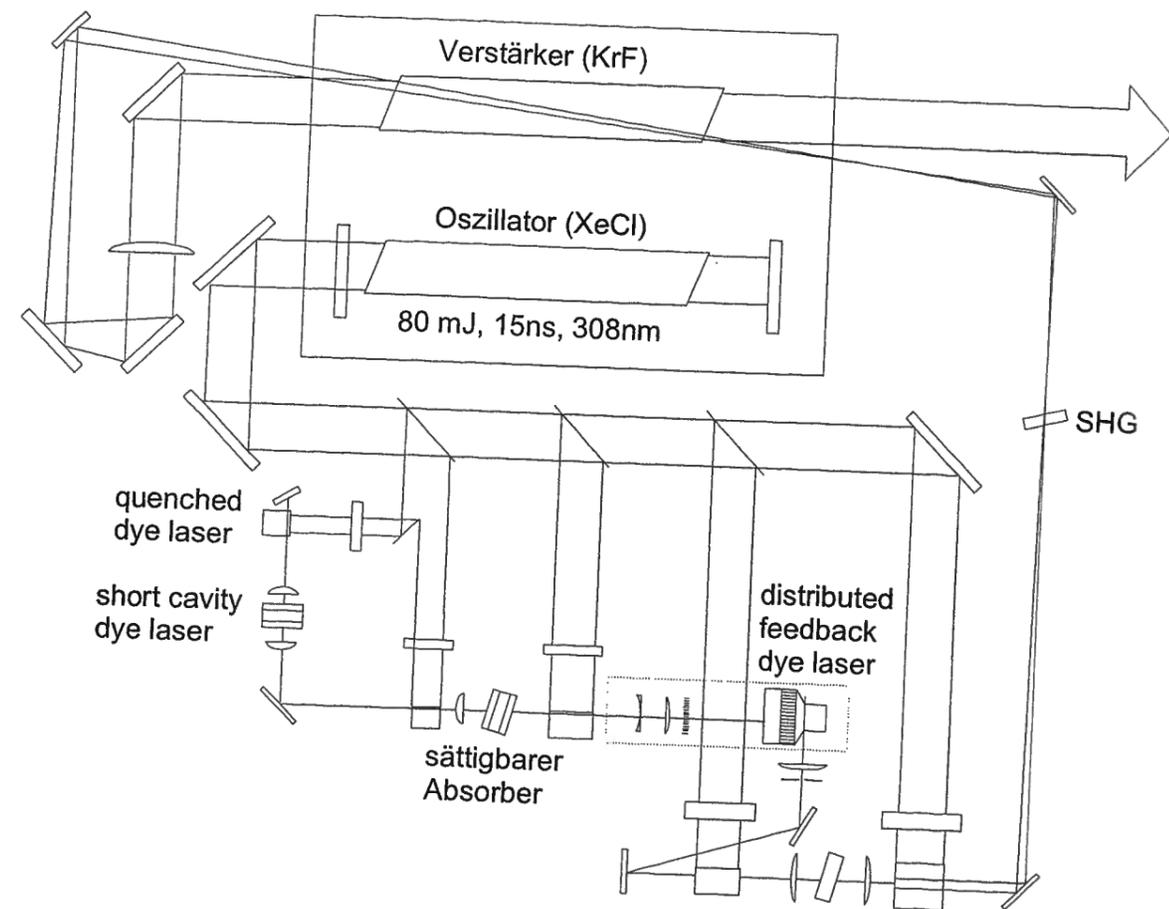


Abb. 4.2: Aufbau des KrF-Lasers mit einer Pulsdauer von 0.5 ps . Als Pumpquelle für alle Farbstoffe wird der Oszillator (XeCl) eines Excimerlasers (EMG150, Lambda Physik) eingesetzt. Die Farbstofflaser erzeugen einen 8 ps , $4 \mu\text{J}$ starken Pumplaser, der einen DFDL pumpt. Dieser wird über zwei weitere Stufen verstärkt und mittels eines BBO-Kristalls frequenzverdoppelt. Das auf diese Weise erhaltene Licht (248.6 nm , ca. 500 fs) wird noch einmal mit dem mit KrF betriebenen Verstärker des Excimerlasers nachverstärkt.

breite nicht fourierbegrenzt ist, das heißt die Pulsdauer mehr als zehn mal länger als die Kohärenzlänge ist, können kohärente Effekte beim Ionisationsprozess keine Rolle spielen. Um den linear polarisierten Laserstrahl zu fokussieren, wurde eine plankonvexe Linse mit einer Brennweite von $f = 150 \text{ mm}$ oder $f = 250 \text{ mm}$ verwendet. Einige Daten aus früheren Messungen [88] (Cu, Al, Ta, Fe) sind der Vollständigkeit halber in die Diskussion mit eingebracht. Die Autoren verwendeten eine plankonvexe Linse mit einer Brennweite von $f = 200 \text{ mm}$. Das Kontrastverhältnis zwischen Spontanemission (im ns -Bereich) und stimulierter Emission ist im Fokus besser als 10^{-6} .

4.1.2 Abschätzung der Intensitätsverteilung im Confined-Volumen

Um die Intensität des Laserlichtes bei den angegebenen Abständen zu berechnen, wurde von einer geometrischen Näherung ausgegangen. Für ein rechteckiges Laserprofil mit homogener Photonenflußdichte ergibt sich für die Intensitätsverteilung im betrachteten Volumen, falls die beiden Dimensionen x, y senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers sind:

$$I(x, y, z, t) = I_0 F(t) \left(\frac{f}{z} \right)^2$$

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, daß sich das betrachtete Volumen vollständig im Laserstrahl befindet. Nur dann ist in dieser Näherung die Intensität von x und y unabhängig. I_0 ist die Intensität des unfokussierten Profils, z die Ausbreitungsrichtung des Lasers und f die Brennweite der verwendeten Linse. Für die mittlere Intensität I_{av} und die relative Variationen I_{max}/I_{av} und I_{min}/I_{av} in dem betrachteten Volumen gilt:

$$I_{av} = I_0 \frac{f^2}{d^2 - b^2} \quad \frac{I_{max}}{I_{av}} = \frac{d+b}{d-b} \quad \frac{I_{min}}{I_{av}} = \frac{d-b}{d+b} \quad (4.1)$$

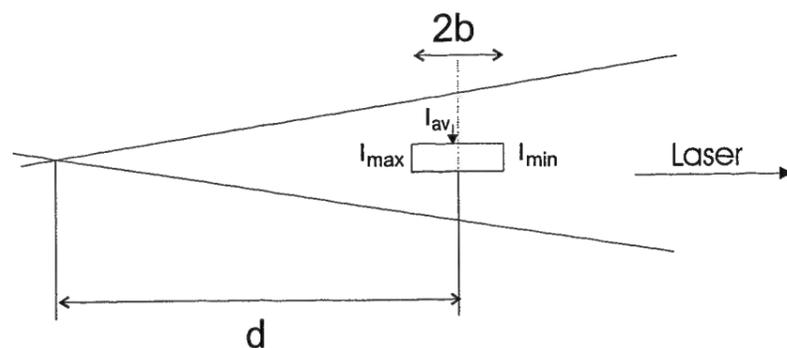


Abb. 4.3: Geometrie und Intensitäten des Laserstrahls im Confined-Volumen. Die eingezeichneten Größen entsprechen den im Text verwendeten Abkürzungen. Alle Messungen wurden hinter dem Fokus ausgeführt. Die mittlere Intensität liegt aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Fläche gegenüber der geometrischen Mitte des Volumens etwas zum Fokus hin verschoben.

Die örtlich bedingten relativen Variationen der Laserintensität I_{min}/I_{av} , I_{max}/I_{av} und I_{min}/I_{max} im Beobachtungsvolumen sind nur von der Breite b und dem Abstand d

abhängig. Für die verwendeten Abstände d zwischen Laserfokus und Beobachtungsvolumen von 10 bis 15 mm variiert die Laserintensität gegenüber der durchschnittlichen Intensität I_{av} zwischen 13 % und 20 % und liegt somit ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Intensitätsfluktuationen des Lasers selbst. Es bietet sich an, eine Linse mit einer möglichst großen Brennweite zu wählen. Allerdings darf die Zerstörschwelle des Eintrittsfensters aus CaF_2 in die Apparatur nicht überschritten werden. Auch durch den Sputterprozeß bedingte minimale Verunreinigungen des CaF_2 können bei starker Laserintensität zu starken Fluoreszenzeffekten führen. Die unfokussierte Laserintensität ergibt sich aus $I_0 = E_{exp}/(A_0 \times \Delta t)$. E_{exp} ist der gemessene Mittelwert der Pulsenergie, A_0 die Fläche des Laserprofils, die $10 \times 27 \text{ mm}^2$ beträgt. $\Delta t = \int F(t) d(t) = 532.2 \text{ fs}$ entspricht der zeitlichen Breite eines Rechteckimpulses, der die gleiche Energie hat wie ein Gaußpuls mit einer FWHM von 500 fs. Die maximal erreichbaren Laserintensitäten im Beobachtungsvolumen betragen $1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ bis $3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

4.1.3 Die Ionenkanone

Um die zu untersuchenden Atome bzw. Moleküle auf der Metalloberfläche in die Gasphase zu bringen, wurde eine Sputterkanone (IQE 12/38, Leybold) eingesetzt. Mit diesem differenziell gepumpten Teil der Anlage wurden Ar-Atome mittels Elektronenstoß in einfach positiv geladene Ar-Ionen überführt und mit einem Quadrupol massenselektiert. Die dadurch produzierten Ar^+ -Ionen können mit einer vorgeschalteten Ionenlinse fokussiert und mit einer Energie von bis zu 5 keV auf ein Target geschossen werden. Die Ionenkanone ist in einem Winkel von 45° zum Repeller aufgebaut. Da das Target gleichzeitig als Repeller des Massenspektrometers verwendet wird, und eine Abzugsspannung von 1.5 kV hat, werden die Argonionen abgebremst und treffen mit einem etwas kleineren Winkel auf dem zu untersuchenden Material auf. Der Bereich, in dem Argonionen mit dem Target wechselwirken können, ist so eingestellt, daß im Beobachtungsvolumen die Zahl der gesputterten Neutralteilchen optimiert ist. Er hat in unserem Fall eine Fläche von etwa 1 mm^2 . Der Primärionenstrom, der die Probe erreicht, liegt bei $1 \mu\text{A}$. Durch das Bombardieren der Oberfläche mit Ar-Ionen werden die dort befindlichen Atome bzw. Moleküle bei einigen Metallen zum Leuchten angeregt. Über zwei Plattenpaare hinter dem Quadrupol der Ionenkanone kann der Ar-Strahl damit gut sichtbar in jede gewünschte Position verschoben werden. Als besonders leuchtstark hat sich Dysprosium herausgestellt.

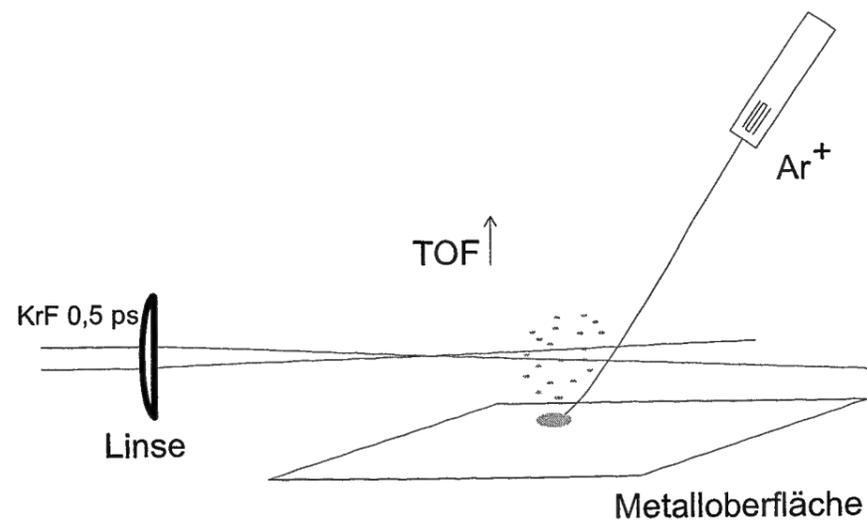


Abb. 4.4: Einsatz der Ar-Ionenkanone. Mit einer maximalen Energie von 5 keV können Argonionen mit einem Winkel von 45° auf das Metalltarget geschossen werden. Dadurch werden die Atome bzw. Moleküle in die Gasphase gebracht. Mit einem KrF-Laser ($t = 0.5$ ps) werden diese dann nachionisiert und dem TOF zugeführt. Weil die Ar-Ionen kurz vor dem Aufprall noch einmal abgebremst werden, treffen sie etwas flacher auf das austauschbare Target, an dem die Abzugsspannung des TOFs anliegt.

4.1.4 Präparation der Proben

Das zu untersuchende Material wurde direkt auf den Repeller montiert. Die Proben stammen von der Firma Goodfellow Ltd. und bestanden entweder aus kleinen Platten von $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ oder dünnen unter Ar im Glas abgepackten Folien. Da die Proben mit einer vom Hersteller garantierten hohen Reinheit (z.B. W: 99.95 %, Nb: 99.99 %, Bi: 99.999 %, Rh: 99.9 %) zur Verfügung standen, wurden sie nicht weiter behandelt. Es ließ sich aber nicht verhindern, daß einige an der Oberfläche mit Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen bedeckt waren. Einige aufwendige Verfahren, die Metalle von der Oxidschicht zu reinigen, sind von R. G. Musket *et al.* in [89] beschrieben. Es stellte sich unter anderem heraus, daß ein nachträgliches Reinigen der Metalle mit Lösungsmitteln wie Aceton die Sputterausbeute beeinflusste. Ferner enthält das Massenspektrum einer derartig behandelten Probe viele zusätzliche Peaks von Kohlenstoffverbindungen. Offensichtlich lassen sich die in das Metall diffundierten Lösungsmittelmoleküle nicht mehr in einem akzeptablen Zeitraum abpumpen. Da beim Aufnehmen der Massenspektren die Verunreinigungen ausgewertet werden können, ha-

ben wir uns entschlossen, die Proben ohne weitere Reinigung einzusetzen.

4.2 Beschreibung des MPI-Prozesses mit Hilfe eines Ratenmodells

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels der oben beschriebenen Methode 31 Metalle (Mg, Al, Sc, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Rh, Ag, Cd, In, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Re, Au, Bi, Th und U) untersucht. Die Sammlung aller Ergebnisse befindet sich in Abschnitt 4.4. Die Ionisierungspotentiale haben Werte zwischen 5.4 eV (Pr, $Z=59$) und 9.4 eV (Zn, $Z=30$). Für die Ionisierung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 248.6 \text{ nm}$ sind also vom Grundzustand aus immer zwei Photonen notwendig. Wenn man die Ionenausbeute doppeltlogarithmisch gegen die Photonenflußdichte aufträgt, erwartet man demnach eine Gerade, die für kleine Laserintensitäten eine Steigung von zwei hat. Da bei allen Messungen der Volumeneffekt keine Rolle spielt, wird für höhere Intensitäten der Verlauf der Kurve in ein Sättigungsplateau übergehen. Dann sollten alle Neutralteilchen im betrachteten Volumen in Ionen übergegangen sein. Im resonanten Fall sollte nach der im Kap. 2 beschriebenen Vorstellung Steigungen auftreten, die nahe der Sättigung kleiner als zwei sind. Um die Sättigungsintensitäten zu ermitteln, läßt sich eine rein phänomenologische Kurve an die gemessenen Datensätze anpassen:

$$N(I) = N_0 \left(1 - e^{-(I/I_{\text{sat}})^p}\right) \quad (4.2)$$

$N(I)$ ist die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Laserintensität, N_0 die Zahl der Neutralteilchen vor dem Laserpuls, I_{sat} entspricht der Intensität, bei der die Sättigung des Ionisationsprozesses charakterisiert wird, das heißt, daß $(1 - 1/e)$ aller Neutralteilchen in Ionen überführt worden sind. p entspricht der Steigung der Ionisierungskurve, bevor sie in ein Plateau mündet. Da für analytische Anwendungen ohnehin nur die Sättigungsintensität von Bedeutung ist, kann man mit Hilfe dieser Beschreibung die notwendigen experimentellen Bedingungen finden. Zu einem detaillierteren physikalischen Verständnis gelangt man, wenn man die gemessenen Daten mit einem Ratenmodell zu verstehen versucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Modell aufgestellt, das in der Lage ist, die laserintensitätsabhängige Population des ionischen Zustandes eines (1+1)REMPI-Prozesses wiederzugeben. Analoge Vorgehensweisen findet man z.B. bei Letokhov [90]. In Abb. 4.5 entsprechen $n_1 = n_1(t)$, $n_2 = n_2(t)$, $n_3 = n_3(t)$ der Zahl der im Zustand $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ befindlichen Atome und Φ ist der Photonenfluß mit der Einheit $1/(\text{Fläche} \times \text{Zeit})$. Das Ratenmodell geht von einer Zweiphotonenionisation

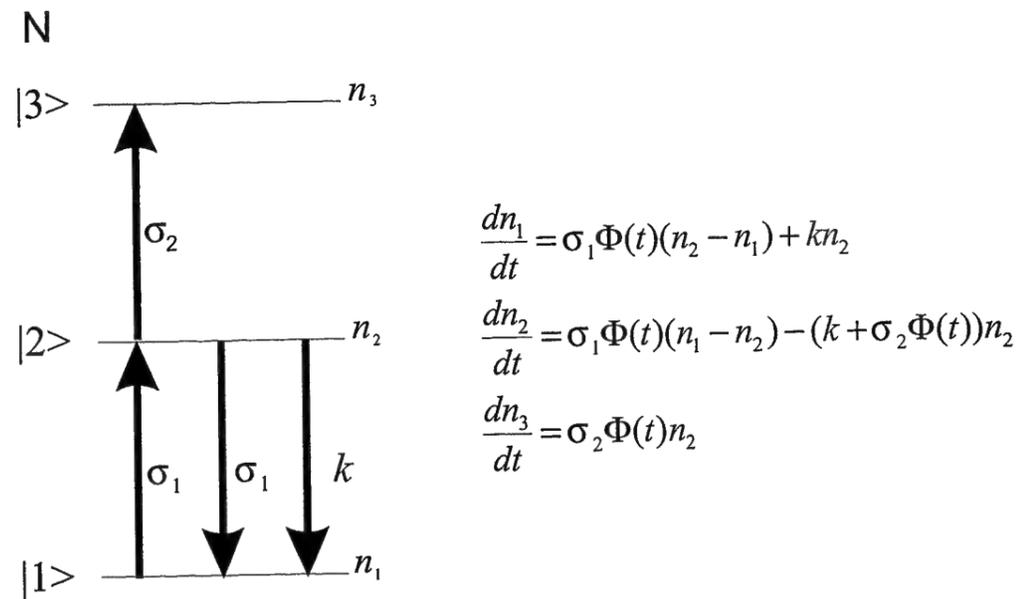


Abb. 4.5: Modell und Ratengleichung einer Zweiphotonenionisation. Vom Grundzustand aus können Atome in einen angeregten Zwischenzustand $|2\rangle$ mit einer Rate $\Phi(t)\sigma_1$ angeregt werden. Der intensitätsunabhängige Zerfall wird mit der Rate k beschrieben. Ferner ist ein stimulierter Prozeß in den Grundzustand möglich. Ein weiteres Photon führt vom Zwischenzustand zum ionischen Zustand $|3\rangle$. Die Differentialgleichung ergibt sich aus der links stehenden Graphik.

mit einem Zwischenzustand aus, dessen Lebensdauer durch den Parameter k , der einer Zerfallsrate entspricht, modelliert werden kann. Typische Werte für k sind 10^8 s^{-1} (erlaubter Übergang) und 10^{15} s^{-1} für virtuelle Zustände. σ_1 und σ_2 entsprechen den Wirkungsquerschnitten der Übergänge in den Zwischenzustand $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ und vom Zwischenzustand in das Kontinuum $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$. Im Rahmen des Modells kann der Zustand $|2\rangle$ über einen stimulierten Prozeß das Grundniveau $|1\rangle$ bevölkern. Da wir nur relative Populationen betrachten möchten, setzen wir $n_1 + n_2 + n_3 = 1$. Der Laserpuls wird als Rechteckpuls angenommen. Das heißt, es gilt: $\Phi(t) = \Phi$ mit $0 < t < \tau$, sonst ist $\Phi(t) = 0$. Zum Zeitpunkt $t=0$ befinden sich alle Atome im Grundzustand. Das heißt: $n_1(t=0) = 1$ und $n_{2,3}(t=0) = 0$. Die relative Population $P(\Phi)$ am Ende des Pulses ist gegeben durch $n_3(t=\tau)$ mit $\tau = \int F(t)dt = 532.2 \text{ fs}$. Die Pulsdauer des Rechteckpulses ist derart definiert, daß die Energie in einem Rechteckpuls die gleiche ist, wie die in einem Puls mit Gaußprofil mit einer FWHM von 500 fs. Die analytische

Lösung der Differentialgleichung lautet somit :

$$P(\Phi) = 1 + \frac{1}{2}(\sec(B) - 1)e^{-\frac{A}{2}(\cos(B)+1)} - \frac{1}{2}(\sec(B) + 1)e^{-\frac{A}{2}(\cos(B)-1)} \quad (4.3)$$

mit $A = (k + (2\sigma_1 + \sigma_2)\Phi)\tau$ und $B = \arcsin(2\sqrt{\sigma_1\sigma_2}\Phi\tau/A)$. Wenn die Photonenflußdichte sehr klein ist, kann man die Übergangswahrscheinlichkeit nähern mit:

$$P(\Phi) = \sigma_1\sigma_2\frac{\Phi^2}{k^2}(e^{-k\tau} + k\tau - 1) \quad (4.4)$$

Für resonante Übergänge folgt (mit $k\tau \rightarrow 0$):

$$P(\Phi) = \sigma_1\sigma_2(\Phi\tau)^2 = \left(\frac{1}{2}\sigma_1\sigma_2\tau^2\right)\Phi^2 \quad (4.5)$$

Für nichtresonante Übergänge folgt (mit $k\tau \gg 1$):

$$P(\Phi) = \sigma_1\sigma_2\Phi^2\frac{\tau}{k} = \left(\frac{\Phi}{\Phi_{\text{sat}}}\right)^2 \quad (4.6)$$

Den letzten beiden Grenzfällen ist zu entnehmen, daß es nach diesem Modell bei hinreichend kleinen Photonenflußdichten Prozesse gibt, die bei gleichem Fluß $\Phi\tau$ und unterschiedlichen Laserpulsdauern τ jeweils die gleiche relative Population des ionischen Zustandes zur Folge haben, und somit nur von der Energie pro Fläche des eingestrahlten Lichtes abhängig sind. Im Gegensatz zu diesen resonanten Prozessen ändert sich bei der nichtresonanten Näherung die Ionenausbeute mit der Pulsdauer des Lasers um τ^{-1} und ist somit von der Intensität des eingestrahlten Lichtes abhängig. Variiert man experimentell die Laserpulsdauer bei gleichem Photonenfluß $\Phi\tau$, werden die beiden Prozesse unterscheidbar.

Für den generalisierten Zweiphotonenquerschnitt $\sigma^{(2)}$ gilt:

$$P(\Phi)/\tau = (\sigma_1\Phi)\tau_1(\sigma_2\Phi) = \sigma^{(2)}\Phi^2 \quad (4.7)$$

Hierbei ist $\sigma_1\Phi$ die Übergangsrate vom Grundzustand zum Zwischenzustand, τ_1 die effektive Lebensdauer dieses Zwischenzustandes und $\sigma_2\Phi$ der Übergang vom Zwischenzustand zum ionischen Zustand. Für resonante Prozesse gilt näherungsweise $\tau_1 = \tau/2$. Dabei ist τ gleich die Pulsdauer des Lasers. Die für den Ionisierungsprozeß nutzbare Lebensdauer des Zwischenzustandes kann nicht länger sein als die Pulsdauer des Lasers. Für den nichtresonanten Fall ist die Lebensdauer durch die Zerfallszeit bestimmt

$\tau_1 = 1/\tau$. Geht man bei einem virtuellen Zustand von einer Zerfallrate $k \approx 10^{15} s^{-1}$ aus, so ist für die verwendeten Pulslängen ein resonanter Prozeß $k\tau/2 \approx 250$ mal effizienter als der entsprechende nichtresonante Prozeß. Da wir einerseits wegen unserer Meßmethode die Möglichkeit haben, Ionenausbeuten absolut, also ohne jeglichen Volumeneffekt zu messen, andererseits auch bei vielen Metallen ein Plateau bei hohen Laserintensitäten auftritt, ist es aufgrund des Verlaufs der Kurve in der Nähe der Sättigung möglich, Aussagen über die Resonanz des Ionisationsprozesses zu machen, ohne die Pulsdauer des Lasers zu variieren. Um dies genauer zu demonstrieren, wird die Ionenausbeute für $k\tau \gg 1$ entwickelt.

Es gilt:

$$P(\Phi) = 1 - \left(1 + \sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{\Phi^2}{k}\right)\right) e^{-k\tau \sigma_1 \sigma_2 \left(\frac{\Phi}{k}\right)^2} \simeq 1 - e^{-k\tau \sigma_1 \sigma_2 \frac{\Phi^2}{k^2}} \quad (4.8)$$

$$\text{d.h. } \Phi_{sat}^2 = \frac{k}{\sigma_1 \sigma_2 \tau}$$

Für den resonanten Fall $k\tau \rightarrow 0$ gilt für unterschiedliche Wirkungsquerschnitte σ_1, σ_2 :

$$P(\Phi) = 1 + \frac{e^{-\frac{1}{2}(s_1+s_2)\Phi\tau}(s_1-s_2)}{2s_2} - \frac{e^{-\frac{1}{2}(s_1-s_2)\Phi\tau}(s_1+s_2)}{2s_2} \quad (4.9)$$

für s_1, s_2 gilt:

$$s_1 = 2\sigma_1 + \sigma_2 \quad \text{und} \quad s_2 = \sqrt{4\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

Wenn die Parameter Φ und τ experimentell bekannt sind, können die Meßkurven für den resonanten sowie für den nichtresonanten Fall anpaßt werden, um die Werte für die Parameter σ_1, σ_2 und k zu finden. Eine graphische Zusammenfassung aller hergeleiteten Beziehungen ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Um den Einfluß von Resonanzen auf den Ionisationsprozeß zu demonstrieren, wurde für verschiedene Verhältnisse von σ_1 zu σ_2 , aber mit gleichem Produkt $\sigma_1 \sigma_2$ die Ionenausbeute doppeltlogarithmisch gegen die Photonenflußdichte aufgetragen. Da σ_1 und σ_2 bei der Beschreibung eines resonanten Prozesses grundsätzlich 'symmetrisch' vorkommen, also $P(\Phi, \sigma_1, \sigma_2) = P(\Phi, \frac{1}{2}\sigma_2, 2\sigma_1)$ gilt, lassen sich die beiden Wirkungsquerschnitte mathematisch nicht unterscheiden. Es gibt für jede Anpassung an eine gemessene Kurve immer zwei Anpassungspaare von Wirkungsquerschnitten.

$$\mathbf{L} = \{(\sigma_1, \sigma_2), (\frac{1}{2}\sigma_2, 2\sigma_1)\} \quad (4.10)$$

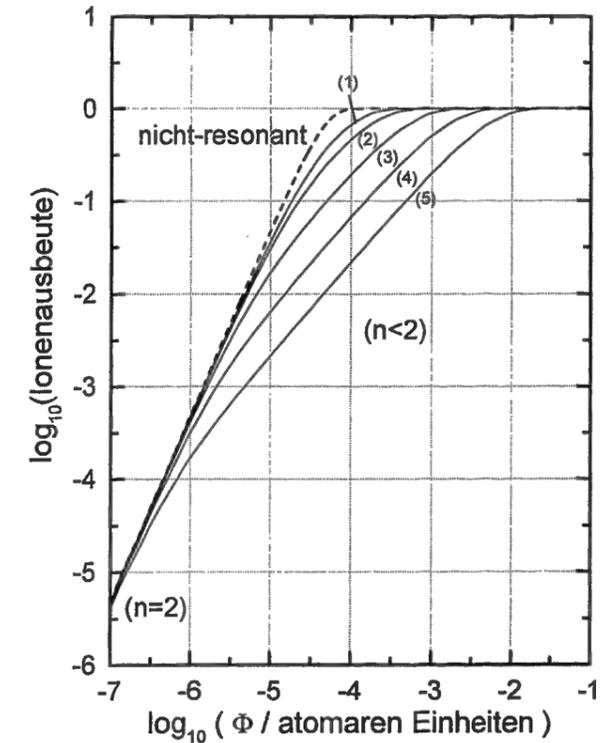


Abb. 4.6: Einfluß von Resonanzen beim Zweiphotonenprozeß. Aufgetragen ist auf einer doppeltlogarithmischen Skala die Ionenausbeute gegen die Photonenflußdichte Φ . Ist Φ klein, so ist unabhängig von vorhandenen Resonanzen die Steigung in dieser Darstellung immer zwei. Die gestrichelte Linie zeigt als Beispiel einen völlig nichtresonanten Prozeß mit einer Sättigungsintensität von $\Phi = 4.55 \times 10^{-5}$ atomaren Einheiten. Zum Vergleich sind fünf typische Kurven von resonanten Ionisationsprozessen abgebildet, die mit Gleichung 4.10 berechnet worden sind. σ_1 und σ_2 sind derart gewählt, daß sie bei sehr geringen Intensitäten das gleiche asymptotische Verhalten aufweisen (siehe Gleichung 4.9, 4.5 und 4.6). Es gilt: (1) $\sigma_1 = 0.5 \sigma_2$, (2) $\sigma_1 = 5 \sigma_2$, (3) $\sigma_1 = 50 \sigma_2$, (4) $\sigma_1 = 500 \sigma_2$ (5) $\sigma_1 = 5000 \sigma_2$. Je größer der Unterschied der beiden Wirkungsquerschnitte ist, desto kleiner sind die Photonenflußdichten, bei denen sich die Ionisierungskurve von der Steigung 2 auf eine Steigung < 2 ändert

Diese Zweideutigkeit der Ergebnisse mag einem zunächst sonderbar erscheinen. Man muß aber bedenken, daß die gemessene Ionenausbeute Resultat zweier unterschiedlicher, aber im Signal nicht unterscheidbarer Prozesse ist. Für die Zweiphotonenionisation bedeutet dies, daß man mit den Daten der intensitätsabhängigen Ionenausbeute nicht entscheiden kann, ob σ_1 dem Übergang $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, oder dem zweiten Übergang $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ zuzuordnen ist. Es wird also immer ein Lösungspaar geben.

Durch die Möglichkeit der stimulierten Emission vom Zustand $|2\rangle$ zum Grundzustand $|1\rangle$ ist die 'Physik' dieses ersten Übergangs zweier gebundener Niveaus eine prinzipiell andere, als die des Übergangs vom angeregten Niveau zum ungebundenen Zustand. Aus diesem Grund sind die Wirkungsquerschnitte nicht vollsymmetrisch d.h. $L = \{(\sigma_1, \sigma_2), (\sigma_2, \sigma_1)\}$. Eine derartige Lösung erhält man, wenn in dem Modell die stimulierten Emission vernachlässigt wird. Die spontane Emission bzw. alle intensitätsunabhängigen Raten k wirken sich nicht auf die Wirkungsquerschnitte aus. Der vollkommen nichtresonante Fall wird in Abb. 4.6 durch die gestrichelte Kurve dargestellt. Falls die beiden Wirkungsquerschnitte eines resonanten Zweiphotonenionisationsprozesses stark verschieden sind (siehe auch Kurve Nr. (5) in Abb. 4.6), kann man zunächst einen der beiden Übergänge sättigen. Für den weiteren Übergang in den ionischen Zustand ist dann nur noch ein Photon erforderlich und der Verlauf der Kurve zeigt eine Steigung, die nahe bei eins ist.

Berechnung des Wirkungsquerschnittes

Ist ein Zweiphotonenprozeß resonant, so ist es mit dem Ratenmodell möglich, ihm für jeden seiner Einzelschritte einen Wirkungsquerschnitt zuzuordnen. Um die gemessenen Daten mit theoretischen Werten zu vergleichen, wird der Wirkungsquerschnitt eines resonanten Übergangs zwischen zwei gebundenen Zuständen berechnet. In der Rechnung entspricht z der Achse parallel zur linearen Polarisationsrichtung des Lasers. Der quantenmechanische Zustand des Atoms wird mit $|J, M, \gamma\rangle$ beschrieben. J entspricht der Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und M ist dessen Projektion auf die z -Achse. Alle anderen Quantenzahlen sind in γ enthalten. Geht man davon aus, daß die FWHM-Bandbreite des Lasers $\Delta\omega_L$ mit etwa 160 cm^{-1} groß im Vergleich zu der typischen Breite eines dipolerlaubten Übergangs von 10^{-3} cm^{-1} ist, kann man den Wirkungsquerschnitt des Übergangs zweier gebundener Zustände unter Verwendung des Wigner $3j$ -Symbols schreiben als: [91, 92]:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma(|J, M, \gamma\rangle \rightarrow |J', M', \gamma'\rangle) \\ &= \varphi_L(\omega_0) \frac{4\pi^2 \alpha \omega_0}{e^2} \left| \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \right|^2 |\langle \gamma, J || D || \gamma', J' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

α entspricht der Feinstrukturkonstante, e ist die Ladung eines Elektrons, ω_0 die Zentralfrequenz des atomaren Übergangs und $\langle \gamma, J || D || \gamma', J' \rangle$ das reduzierte Matrixelement des Dipoloperators D . $\varphi_L(\omega)$ ist die normalisierte spektrale Intensität des Lasers, d.h. $\int d\varphi_L(\omega) = 1$. Die Werte von $\varphi_L(\omega)$ wurden mit einer Diodenmatrix aufgenommen.

Eine Beschreibung dieses Verfahrens findet man in [84, 85]. Die gemessene spektrale Intensitätsverteilung läßt sich aufgrund der begrenzten Dynamik der Messung nur in einem Bereich von 247.5 nm bis 249.6 nm aufnehmen. Da sich ein exponentieller Abfall bzw. Anstieg sehr gut an den Flügel ($\lambda < 248.2 \text{ nm}$) und ($\lambda > 249.1 \text{ nm}$) der Verteilung anpassen läßt, ist es möglich auch Werte außerhalb der gemessenen Intensitätsverteilung in die Rechnung einzubeziehen. Für $249.1 \text{ nm} < \lambda < 248.2 \text{ nm}$ wurde von einem parabelförmigen Funktionsverlauf ausgegangen. Diese Vereinfachung führt zu einem maximalen Fehler im berechneten Wirkungsquerschnitt σ_1 von einem Faktor zwei. Aufgrund des exponentiellen Abfalls in den Flügeln der Verteilung hängt σ_1 stark von der Frequenzverschiebung $\delta = \omega_0 - \omega_L$ ab. Aus Gleichung 4.11 folgen die allgemein bekannten Auswahlregeln für einen Dipolübergang mit linear polarisiertem Licht ($\Delta J = 0 \pm 1, \Delta M = 0, J + J' \geq 1$). Zusätzlich muß noch die Paritätsauswahlregel beachtet werden. Ferner zeigt Gleichung 4.11 für $M = M'$, daß nicht alle magnetischen Unterniveaus des Grundzustandes mit der gleichen Rate entvölkert werden können. Auf diese Art verschwindet die Rate des Übergangs $|J, M = 0, \gamma\rangle \rightarrow |J = J', M' = 0, \gamma'\rangle$ aufgrund des $3j$ -Symbols. Um übersichtliche Ausdrücke aus dem Ratenmodell zu erhalten, wurde nicht auf die einzelnen magnetischen Unterniveaus des Grundzustandes und des angeregten Zustandes eingegangen. Das reduzierte Matrixelement der Gleichung 4.11 kann mit Hilfe der tabellierten Oszillatorstärken $(gf) = (2J_1 + 1)f_{12}$ für den Übergang $|J, \gamma\rangle \rightarrow |J', \gamma'\rangle$ berechnet werden. Es gilt unter Vernachlässigung des $3j$ -Symbols:

$$|\langle \gamma, J || D || \gamma', J' \rangle|^2 = \frac{3\hbar^2 (gf)}{2m\omega_0} \quad (4.12)$$

Für die Berechnung der Wirkungsquerschnitte wurden die Oszillatorstärken aus der im Internet [93] vorhandenen Datenbasis verwendet. Setzt man Gleichung 4.12 in Gleichung 4.11 ein, so folgt:

$$\sigma_1 \approx 1800 \frac{\varphi_L(\omega_0)}{\varphi_L(\omega_L)} (gf) \text{ mit } [\sigma] = 10^{-17} \text{ cm}^2 \quad (4.13)$$

Im Fall einer exakten Resonanz ($\omega_0 = \omega_L$) kann mit unseren experimentellen Bedingungen der Wirkungsquerschnitt bei einer Oszillatorenstärke von $(gf) \approx 1$ in der Größenordnung 10^{-14} cm^2 liegen. Für realistischere Werte von $(gf) \approx 10^{-3}$ findet man für σ_1 Werte um die 10^{-17} cm^2 . Wie in [94] berichtet, können durch Sputterprozesse wenige Prozent der Neutralteilchen in einem angeregten Zustand von der Oberfläche abgelöst werden. Wenn aufgrund gleicher Parität kein dipolerlaubter Übergang zum Grundzustand existiert, stehen für den Postionisationsprozeß neben den Atomen im

Grundzustand neue Spezies zur Verfügung. In vielen Metallen ist der Grundzustand ein Teil eines Multipletts, und die ersten angeregten Zustände liegen typischerweise unterhalb der ersten paar 1000 cm^{-1} . Wenn hinreichend viele Atome in diesen metastabilen Zuständen vorhanden sind, kann es aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte zu der Ausbildung eines Knies in der Kurve kommen, die die intensitätsabhängige Ionisierungsausbeute beschreibt.

Der Übergang ins Kontinuum

Eine weitere Aufgabe ist die Abschätzung der Wirkungsquerschnitte der Übergänge vom gebundenen Zustand in das Kontinuum. Wiederum muß unterschieden werden ob der Prozeß resonant oder nicht resonant ist. Für nichtresonante Prozesse wird ein Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$ bis $\sigma = 10^{-19} \text{ cm}^2$ (V.S.Letokhov [90], W.Demtröder [95], K.Ledingham [96]) erwartet. Der Übergang in den nichtgebundenen Zustand kann auch über autoionisierende Zustände führen und den Wirkungsquerschnitt um ein oder zwei Größenordnungen erhöhen. Es ist also durchaus möglich, daß für den Ionisationsprozeß im Ratenmodell zwei große Wirkungsquerschnitte gefunden werden können (siehe auch Beschreibung in Abschnitt 4.5).

4.3 Diskussion der MPI-Messungen von gesputterten Metallen

Im Rahmen dieser Diskussion soll auf die Ergebnisse der MPI - Messungen eingegangen werden, die in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Die jeweiligen Eigenarten der untersuchten Substanzgruppen werden beschrieben.

Der ideale Fall eines nichtresonanten Prozesses: Das Ionisierungsverhalten von Kadmium bei 248.6 nm

Das Cd-Signal (siehe Abb. 4.7, linker Teil) entspricht vollständig den theoretischen Erwartungen eines nichtresonanten Ionisationsprozesses. Neben dem typischen Verlauf dieser Ionisierungskurve ist die Ionenausbeute in Sättigung im Vergleich zu anderen untersuchten Materialien sehr groß. Eine Tabelle der Ionenausbeuten befindet sich in Abschnitt 4.4.6. Cd ist eines der wenigen Metalle, bei dem keine weiteren Ionisierungsstufen bei den von uns verwendeten Laserintensitäten von maximal $2.6 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ gebildet werden können. Die Ionenausbeute ist im linken und rechten Teil der Abb. 4.7 in der Einheit nVs aufgetragen. Sie ergibt sich durch direkte Integration eines Massenpeaks im Flugzeitspektrum und kann mit Hilfe des Ionensignals in die Zahl der detektierten Teilchen umgerechnet werden. Die in mehreren Laserpulsen digital gezählten Ereignisse einer bestimmten Ionensorte wird auf das gleichzeitig analog gemessene und gemittelte Signal hochgerechnet. Es entsteht hinter dem Vorverstärker des Detektors ein Signal, das abhängig vom Alter des MCPs und vom relativen Winkel des einfallenden Ions zwischen (0.1 nVs/Ion) und (0.3 nVs/Ion) beträgt.

Der mittlere Teil der Abb. 4.7 zeigt das Flugzeitspektrum des $^{114}_{48}\text{Cd}$ -Isotops für zwei verschiedene Intensitäten. Die Intensitäten, die auf dem linken Bild mit einem dicken und einem dünnen Pfeil angedeutet sind, reichen aus, um das Cd im Confinedvolumen vollständig zu sättigen. Der Confined-Peak (linker Peak, mittleres Bild der Abb. 4.7) des Flugzeitspektrums ändert sich bei den betrachteten Intensitäten nicht, d.h. alle im Meßvolumen befindlichen Kadmiumatome sind in Ionen übergegangen. Der rechte Peak, der dem Flügelpeak entspricht, ändert sich noch deutlich. Die Größe dieses Peaks ist vom Volumeneffekt abhängig. Dies zeigt auch der rechte Teil der Graphik. Hier ist das Ionensignal des Flügelpeaks gegen die Laserintensität aufgetragen. Die Kurve ändert beim Erreichen der Sättigung zwar ihre Steigung, bildet aber wie erwartet kein Plateau aus, sondern hat eine Steigung etwas kleiner als $m = 3/2$. Man kann sowohl mit den rechten Graphen der Abb. 4.7 als auch mit den linken Teil der Ab-

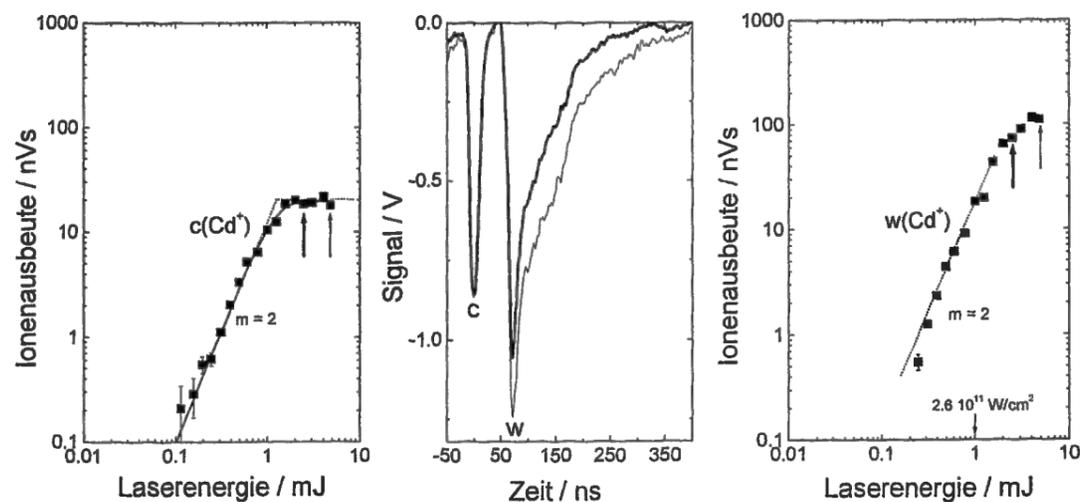


Abb. 4.7: Ideales Sättigungsverhalten von mit einer Ar^+ -Ionenkanone ($E_{\text{max}} = 5\text{keV}$, $I \approx 1\mu\text{A}$) gesputtertem Kadmium. Links ist auf einer doppeltlogarithmischen Skala die Ionenausbeute des Confined-Peaks gegen die Laserenergie aufgetragen. Die Kurve geht in ein Sättigungsplateau über. Die theoretische Kurve kann sehr gut an die gemessenen Daten angepaßt werden. Die beiden gestrichelten Geraden zeigen das Plateau und die Steigung bei geringen Intensitäten, die der theoretischen Vorhersage exakt entsprechen. Die mittlere Abbildung zeigt für zwei verschiedene Laserintensitäten (entspricht der Position des dünnen und des dicken Pfeiles im Bild links) das Flugzeitspektrum des ^{114}Cd -Isotops. Während der linke Peak (Confined-Peak = (c)) für beide betrachteten Intensitäten praktisch der gleiche ist, ändert sich der Flügelpeak (w) auf Grund des Volumeneffektes. Rechts ist die Ionisierungskurve des Flügelpeaks aufgetragen. Wegen des Volumeneffektes ist kein Sättigungsplateau sichtbar.

bildung die Sättigungsintensität von Kadmium abschätzen und kommt auf einen ähnlichen Wert. Es ist bequemer den Confined-Peak auszuwerten. Dort kann man neben der Intersection-Point- auch die Complete-comparison-Methode für die Auswertung heranziehen (siehe Kap. 2). Die durchgezogene Kurve entspricht dem theoretischen Signalverlauf eines Zweiphotonenprozesses.

$$N(\Phi) = N_0 \left(1 - e^{(-\Phi/\Phi_{\text{sat}})^2}\right) \quad (4.14)$$

Als Anpassungsparameter gehen nur die Sputterausbeute und die Sättigungsintensität ein. Die zu den Meßpunkten hinzugefügten Fehlerbalken errechnen sich aus der Zählstatistik der Teilchen. Weil der Volumeneffekt für die Signalausbeuten keine Rolle spielt, braucht man ihn in die Anpassungskurve nicht einzubeziehen. Man kann mit Hilfe

des beschriebenen Ratenmodells zeigen, daß Kadmium in einem völlig nichtresonanten Prozeß ionisiert wird. Dies soll am Beispiel Cd in Abb. 4.8 gezeigt werden.

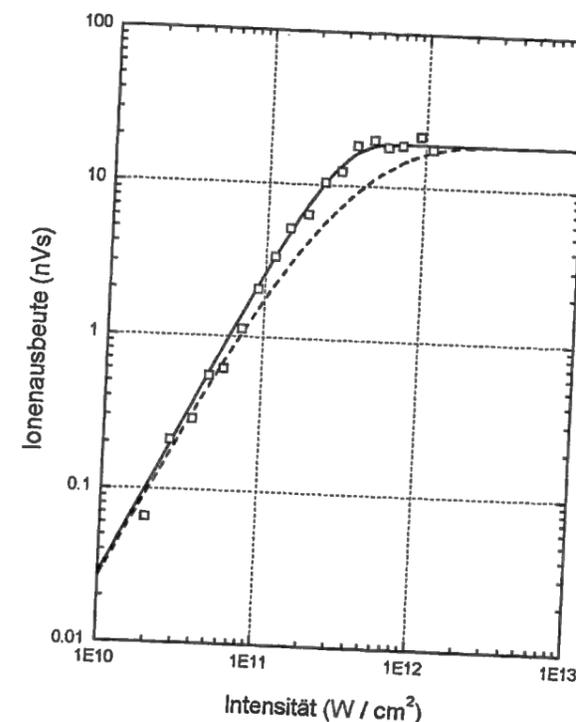


Abb. 4.8: Vergleich einer nichtresonanten Anpassung der Kadmiummeßpunkte mit einer resonanten Kurvenform, die asymptotisch bei niedrigen Photonenflußdichten in die nichtresonante Kurve übergeht. Außerdem wurde gefordert, daß beide Kurven bei hohen Photonenflußdichten die gleiche Ionenausbeute liefern. Mit dieser Anpassung ist es erstmalig möglich, über die Auswertung der Ionenausbeute in der Nähe der Sättigung ohne Variation der Laserpulszeit zwischen einem resonanten und einem nichtresonanten Prozeß zu unterscheiden.

Die durchgezogene Linie ist die beste Anpassung durch die Meßpunkte. Das Verhalten der Kurve in Nähe der Sättigung beschreibt die Messung sehr gut. Die zweite Kurve (gestrichelt) ist die resonante Näherung mit der stärksten Krümmung, die bei niedrigen Laserintensitäten mit der nichtresonanten Kurve übereinstimmt. Sie zeigt ein deutlich anderes Sättigungsverhalten. Es wird somit deutlich, daß der MPI-Prozeß beim Kadmium nichtresonant ist.

Abschätzung der Genauigkeit

Abb. 4.9 demonstriert die Genauigkeit und Stabilität der Messung. Die MPI-Messungen an gesputtertem Tantal wurden mit zwei verschiedenen Linsen durchgeführt und in eine

gemeinsame Graphik eingetragen. Bei den betrachteten Laserleistungen wurden neben dem einfach geladenen Ta^+ auch mehrfachgeladene Tantalionen (Ta^{2+} , Ta^{3+}) gemessen. Diese wurden in das Gesamtsignal miteinbezogen. Die Detektorempfindlichkeit der höhergeladenen Ionen ist größer. Es wurde davon ausgegangen, daß die zweifachgeladenen Ionen genau doppeltsogut nachgewiesen werden, wie die einfachgeladenen, das heißt man hat die Ionenausbeute durch zwei geteilt. Es ergibt sich für beide Experimente das Plateau, das in Abb. 4.9 dargestellt ist.

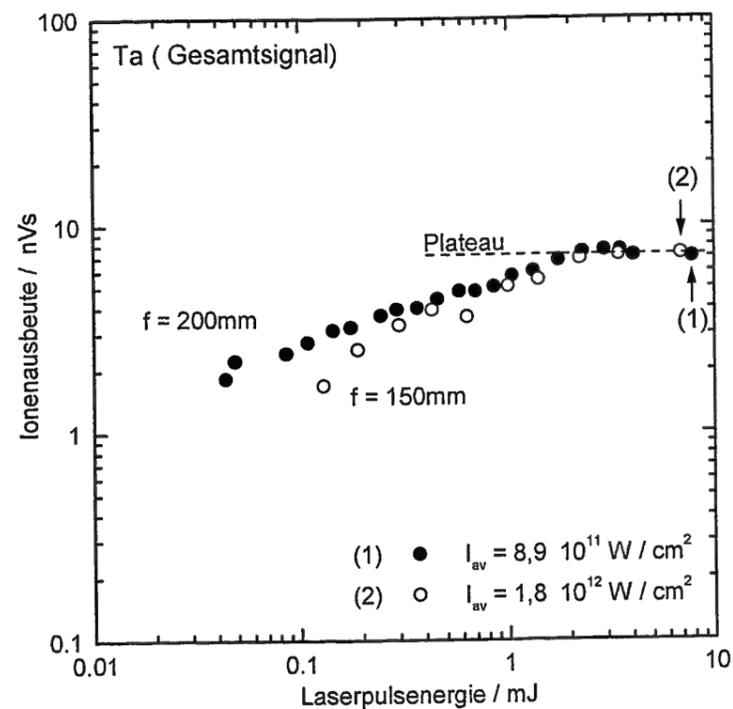


Abb. 4.9: *Prinzipielle Reproduzierbarkeit der Anlage. Mit zwei verschiedenen plankonvexen Linsen ($f = 200$ mm, $f = 150$ mm) wurde der MPI-Prozeß von Ta gemessen. Das Sättigungsplateau stellt sich für beide Brennweiten auf etwa die gleiche Ionenausbeute ein. Der Abstand zum Fokus ist 11 mm. Das Confined-Volumen beträgt bei beiden Messungen $240 \mu\text{m} \times 220 \mu\text{m} \times 1800 \mu\text{m}$. Die Ionenausbeuten der verschiedenen Ionisierungsstufen sind mit der Detektorempfindlichkeit korrigiert und zusammenaddiert worden.*

Wie man Abb. 4.9 entnehmen kann, führt das Experiment mit einer größeren Brennweite ($f = 200$ mm) bei gleichem Abstand zum Fokus ($d = 11$ mm) und bei geringeren Laserpulseleistungen als Folge von höheren durchschnittlichen Intensitäten und günstigeren Intensitätsverteilungen zu einer Sättigung. Das Plateau der beiden Signale ist nahezu identisch, die Abweichung beträgt maximal 15 %. Der Signalverlauf im Sätti-

gungsplateau ist unabhängig vom verwendeten Fokussiersystem und vom konkreten Wirkungsquerschnitt des Ionisierungsprozesses. Hat man hinreichend viel Laserintensität, um einen Prozeß zu sättigen, kann man sowohl quantitative Aussagen über den Ionisierungsprozeß machen, als auch die Zahl der gesputterten Neutralteilchen relativ zueinander abschätzen.

4.4 Zusammenstellung aller MPI - Kurven

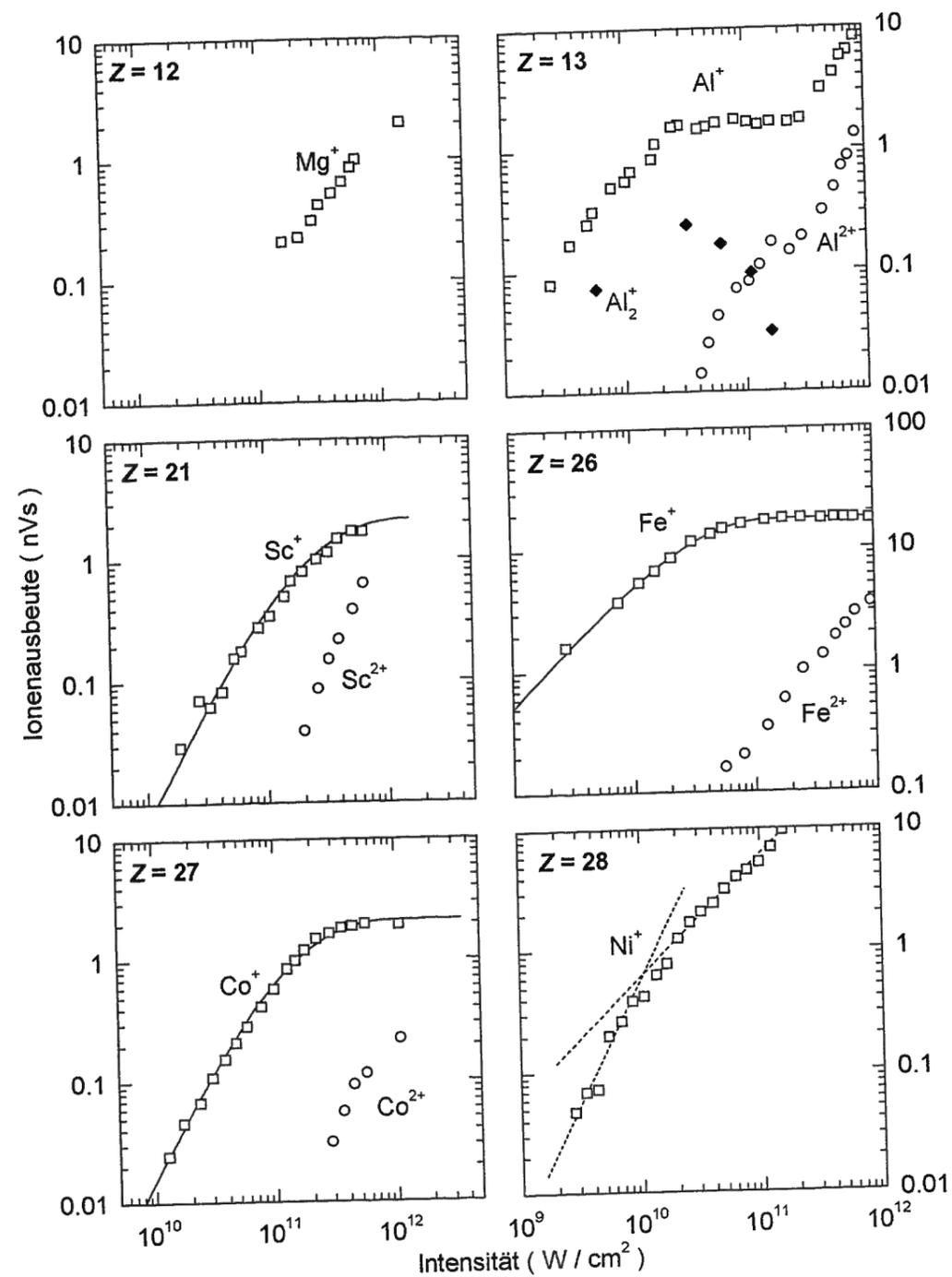


Abb. 4.10: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität der Metalle Mg, Al, Sc, Fe, Co und Ni bei $\lambda = 248.6$ nm mit $\tau = 500$ fs und einer Laserbandbreite von 1 nm.

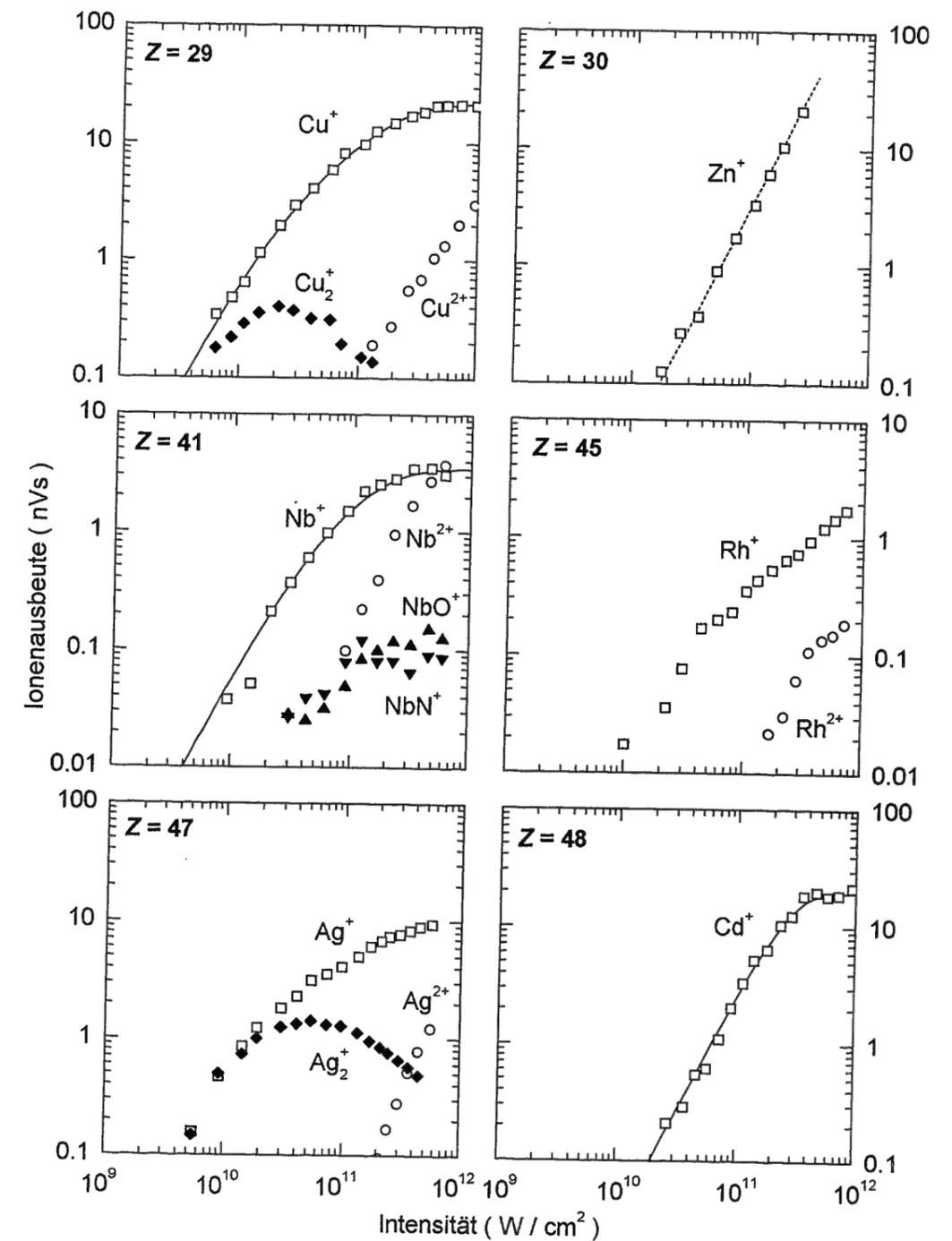


Abb. 4.11: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität der Metalle Cu, Zn, Nb, Rh, Ag und Cd bei $\lambda = 248.6$ nm mit $\tau = 500$ fs und einer Laserbandbreite von 1 nm.

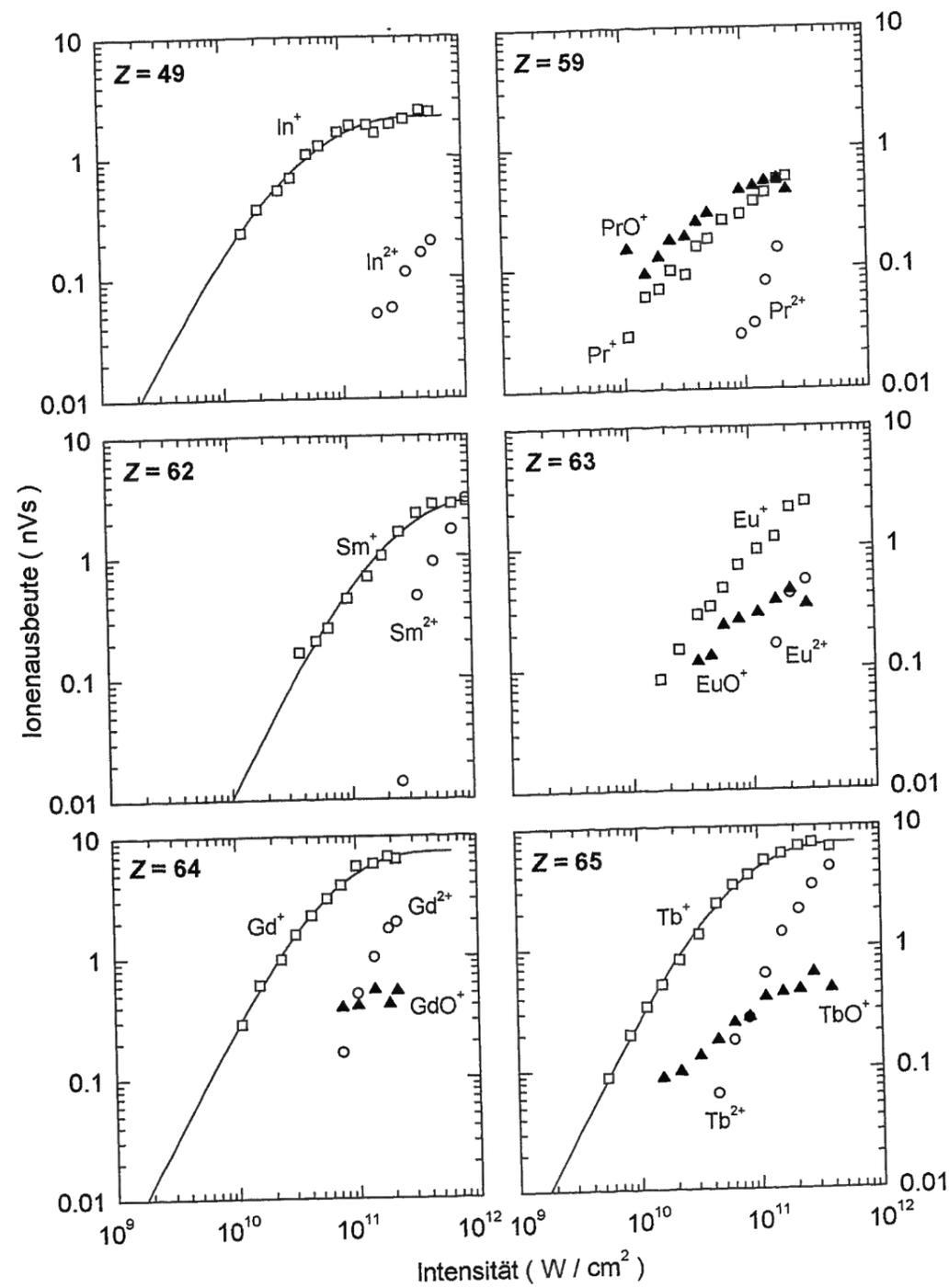


Abb. 4.12: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität der Metalle In, Pr, Sn, Eu, Gd und Tb bei $\lambda = 248.6 \text{ nm}$ mit $\tau = 500 \text{ fs}$ und einer Laserbandbreite von 1 nm.

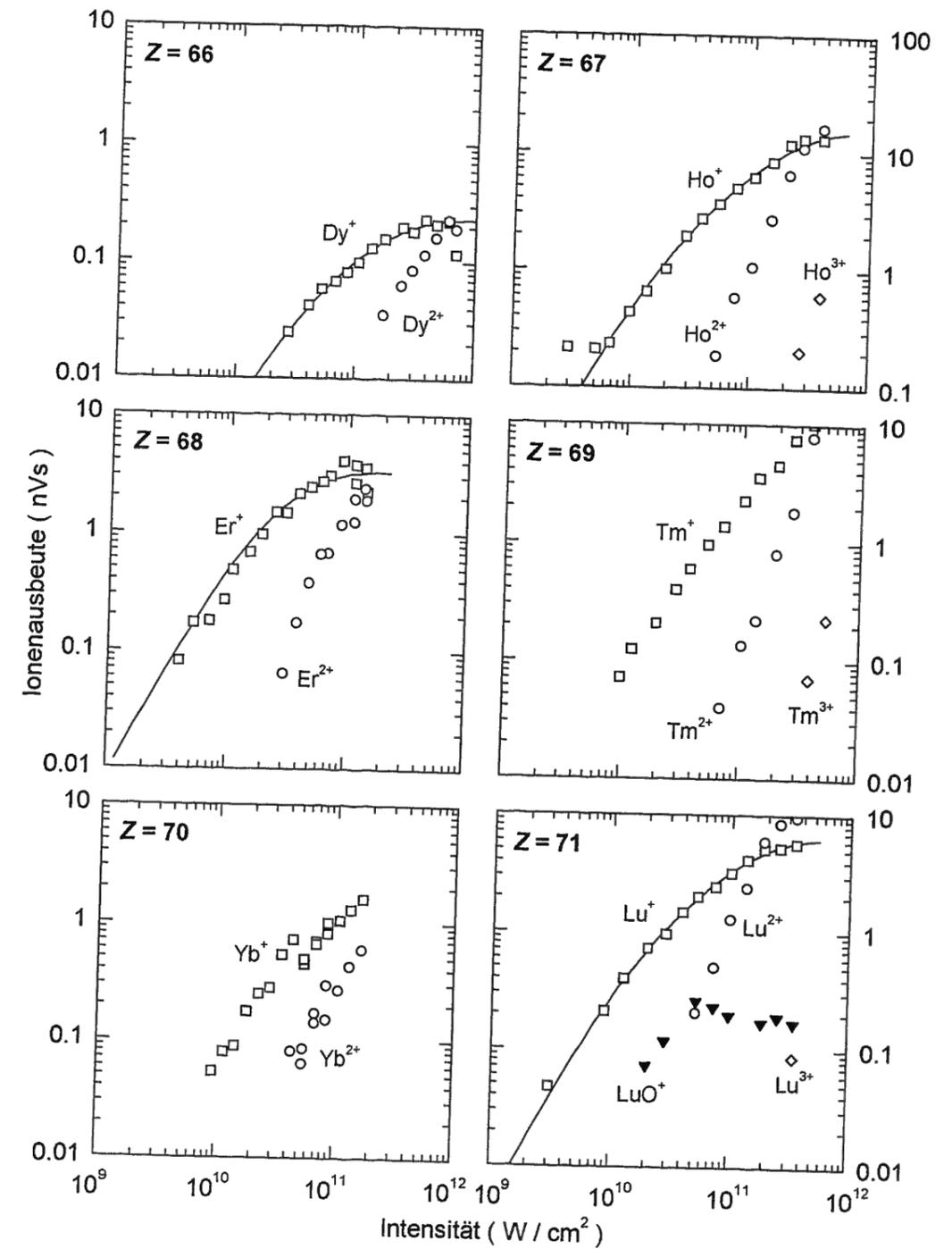


Abb. 4.13: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität der Metalle Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu bei $\lambda = 248.6 \text{ nm}$ mit $\tau = 500 \text{ fs}$ und einer Laserbandbreite von 1 nm.

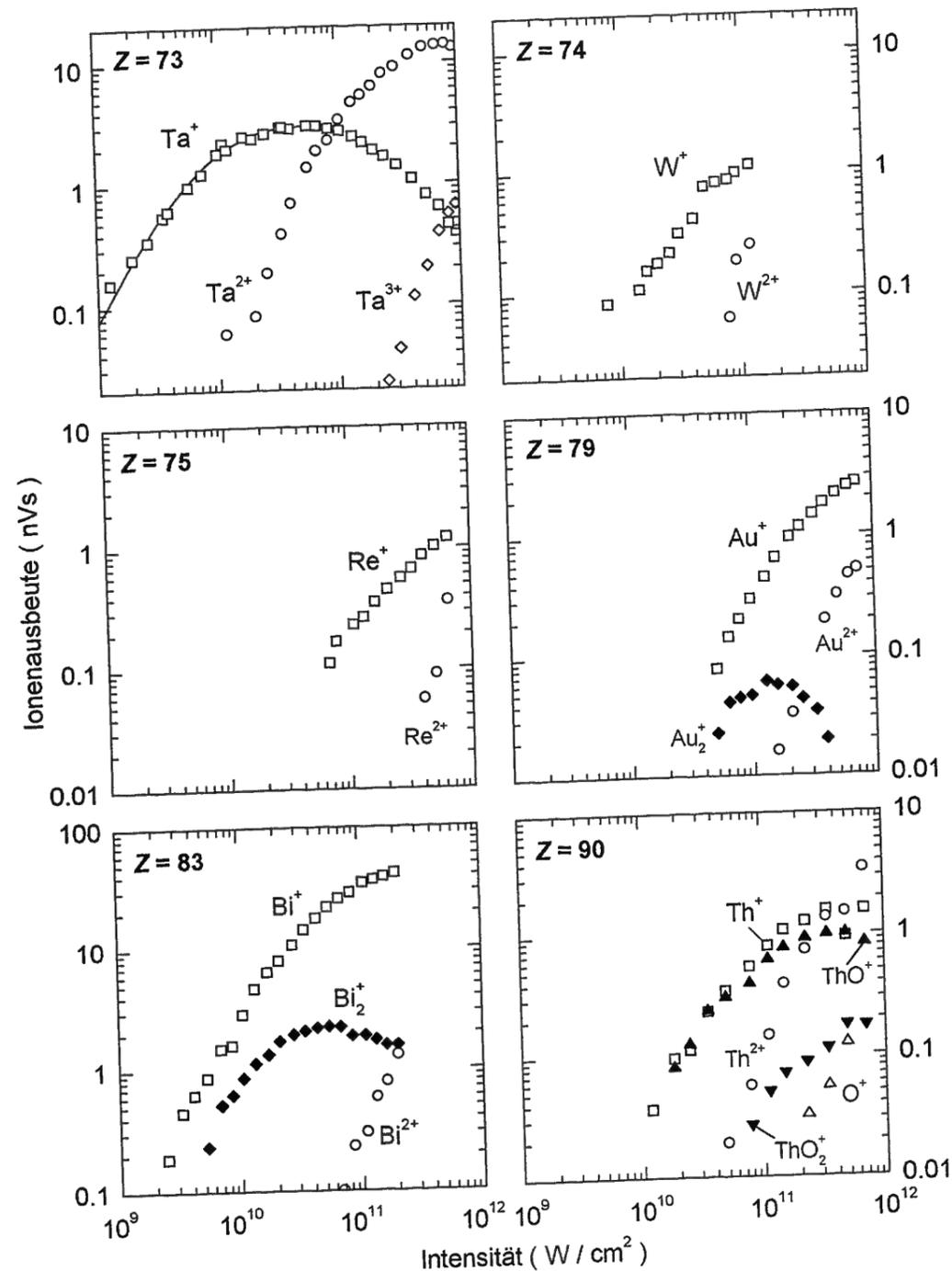


Abb. 4.14: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität der Metalle Ta, W, Re, Au, Bi und Th bei $\lambda = 248.6$ nm mit $\tau = 500$ fs und einer Laserbandbreite von 1 nm.

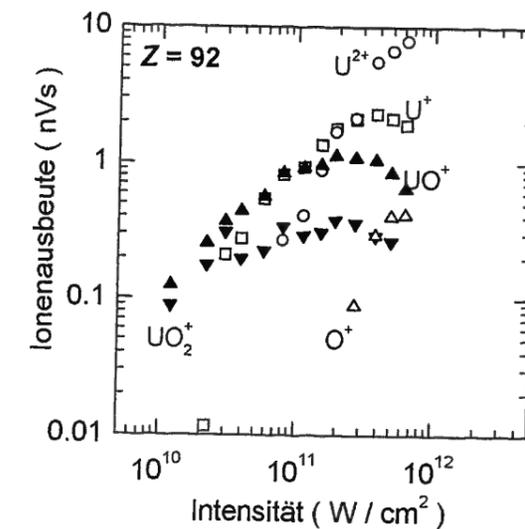


Abb. 4.15: Aufgetragen ist die Ionenausbeute gegen die Intensität von U bei $\lambda = 248.6$ nm mit $\tau = 500$ fs und einer Laserbandbreite von 1 nm.

4.4.1 Metalle in Sättigung

Die wesentliche Voraussetzung für das geschilderte Meßverfahren ist die Sättigung, das heißt, daß alle Neutralteilchen im Meßvolumen komplett in den ionisierten Zustand überführt werden. Es konnten insgesamt 13 Metalle gefunden werden, bei denen sich ein Sättigungsverhalten feststellen läßt. Bei allen diesen Messungen wurde nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Ratenmodell an die Datenpunkte des ersten Ionisationsschrittes eine theoretische Kurve angepaßt. Auf diese Weise konnten die Sättigungsintensitäten und Wirkungsquerschnitte bestimmt werden, die man der Tabelle 4.1 entnehmen kann. Die hier angegebenen Wirkungsquerschnitte ergeben sich aus der einfachen Auswertung der Ionisierungskurve. Es ist denkbar, daß ein Metall durch den Sputterprozeß in mehreren angeregten Zuständen als Ausgangspunkt für den Zweiphotonenionisationsschritt zur Verfügung steht. Dann entspricht der angegebene Wirkungsquerschnitt immer dem zum ersten Plateau führenden Prozeß. In der Tabelle sind auch Metalle aufgeführt, bei denen die Bildung von gesputterten Metallverbindungen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Um sie zu unterscheiden wurden sie mit einem * gekennzeichnet. Eine genauere Untersuchung ergibt sich durch den Vergleich der theoretisch gefundenen Werte in Abschnitt 4.5. Es existieren wie in Abschnitt 4.2 beschrieben immer zwei Anpassungen, die über Gl. 4.10 miteinander verbunden sind.

	A($\sigma_1; \sigma_2$)	B($\sigma_1; \sigma_2$)		A($\sigma_1; \sigma_2$)	B($\sigma_1; \sigma_2$)
	[10^{-17} cm^2]	[10^{-17} cm^2]		[10^{-17} cm^2]	[10^{-17} cm^2]
Sc	(0.52 ; 3.1) (± 0.25 ; ± 1.5)	(1.5 ; 1.0) (± 0.74 ; ± 0.5)	Fe	(463 ; 4.9) (± 243 ; ± 1.6)	(2.5 ; 927) (± 0.82 ; ± 487)
Co	(1.5 ; 2.9) (± 0.5 ; ± 0.98)	(1.5 ; 2.9) (± 0.5 ; ± 1)	Cu*	(1.0 ; 19) (± 0.34 ; ± 7.1)	(9.7 ; 2.0) (± 3.6 ; ± 0.7)
Nb	(2.0 ; 4.3) (± 1.1 ; ± 9.9) (-2)	(2.1 ; 4.1) (± 4.9 ; ± 2.2) (-1)	Cd	$\sigma^{(2)} = 2.5 \pm 0.8 \times 10^{-47} \text{ cm}^4 \text{ s}$	
In	(2.1 ; 26) (± 0.91 ; ± 23)	(13 ; 4.2) (± 11 ; ± 1.8)	Sm	(0.84 ; 1.7) (± 0.63 ; ± 5.6) (-0.75 ; -0.75)	(0.84 ; 1.7) (± 2.8 ; ± 1.2) (-0.4 ; -1.5)
Gd*	(3.2 ; 6.7) (± 1.5 ; ± 14) (-2.5)	(3.3 ; 6.4) (± 7.1 ; ± 2.2) (-1.2)	Tb*	(5.2 ; 4.1) (± 2.4 ; ± 1.7)	(2.0 ; 10) (± 0.8 ; ± 4.9)
Dy	(1.0 ; 14) (± 0.39 ; ± 8.0)	(6.8 ; 2.1) (± 4.0 ; ± 0.78)	Ho	(0.89 ; 26) (± 0.32 ; ± 12)	(13 ; 1.8) (± 6 ; ± 0.65)
Er	(8.0 ; 17) (± 2.9 ; ± 5.5)	(8.0 ; 16) (± 2.7 ; ± 5.9)	Lu	(1.2 ; 28) (± 0.43 ; ± 11)	(14 ; 2.5) (± 5.7 ; ± 0.85)
Ta	(30 ; 60) (± 80 ; ± 160) (-15 ; -30)	(30 ; 60) (± 80 ; ± 160) (-15 ; -30)			

Tabelle 4.1: Erste (A) bzw. zweite (B) Lösung der Wirkungsquerschnitte und Zerfallskonstanten der gesättigten Metalle, die durch Anpassen der theoretischen Kurve an die Meßdaten berechnet worden ist. Da die Ionisierung von Cd ein nichtresonanter Prozeß ist, verschwindet die Zerfallskonstante nicht. Dort haben die Werte von σ_1, σ_2 keine Bedeutung. Deshalb wird der generalisierte Wirkungsquerschnitt $\sigma^{(2)}$ angegeben. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus denen der Anpassungsfunktion und der Unsicherheit der Laserintensität. Alle mit einem Stern (*) gekennzeichneten Metalle kommen auch in Molekülonen vor, deren Ausbeute aber vernachlässigt werden kann.

Diskussion einiger Besonderheiten

Die Metalle Fe und Co zeigen ein typisch resonantes Sättigungsverhalten, siehe Abb. 4.10. Den dargestellten Meßergebnissen läßt sich entnehmen, daß der zweite Ionisati-

onsprozeß beginnt, nachdem der erste schon gesättigt ist. Das heißt, daß die zweifach geladenen Ionen Fe^{2+} und Co^{2+} aus einem MPI-Prozeß aus den entsprechend einfach geladenen Ionen entstanden sind. Es handelt sich um einen resonanten sequentiellen Prozeß. Zusätzlich soll in dieser Gruppe auf das Sättigungsverhalten von Ta (siehe Abb. 4.14) eingegangen werden. Die eingezeichnete durchgezogene Linie entspricht den jeweiligen aus dem Ratenmodell gewonnenen Anpassungen.

Eisen

Eisen hat von allen bis jetzt untersuchten Metallen die geringste Sättigungsintensität. Dies führt zu einem schon bei kleiner Laserleistung beginnenden sehr ausgedehnten Plateau in der Ionisierungskurve. Im Sättigungsbereich ist das Ionensignal nicht mehr von den Intensitätsschwankungen des Lasers abhängig und wird auch nicht vom Fe^{2+} -Signal beeinflusst, das bei 10^{12} W/cm^2 weniger als 5 % beträgt. In diesem Fall ist es besonders einfach, genaue Ionenausbeuten anzugeben und das Verfahren für analytische Anwendungen einzusetzen.

Tantal

Am Beispiel Tantal kann gezeigt werden, daß die Bildung der zweiten Ionisierungsstufe bei höheren Laserintensitäten einen großen Einfluß auf das Gesamtionensignal haben kann. Neben der Zunahme des Ta^{2+} -Signals in Abb. 4.14 kann man auch gleichzeitig eine Abnahme des Ta^+ -Signals messen. Die Summe der beiden Signale muß, wenn alle Neutralteilchen in Ionen überführt werden, ab einer bestimmten Sättigungsintensität gleich sein. Da die Detektoreffizienz für höher geladene Ionen günstiger ist, muß das Ta^{2+} -Signal angepaßt werden. Typischerweise wird am Detektor ein etwa doppelt so großes Signal erwartet als bei Ta^+ (siehe Referenzen im Kap. 3.1.3). Wenn man alle Neutralteilchen im Confined-Volumen in Ionen überführt hat, dann folgt für die Gesamtausbeute:

$$c \times Y(\text{Ta}^{2+}) + Y(\text{Ta}^+) = \text{konstant} \quad (4.15)$$

Wobei $Y(\text{Ta}^{q+})$ die Ausbeute für die Ladungsstufe q ist und c die relative Detektoreffizienz ist. Jedoch kann man sich nie sicher sein, ob man vollständig in Sättigung ist, oder ob das Ionensignal bei höheren Intensitäten noch weiter zunimmt, denn die absolute Sputterausbeute ist unbekannt. Bezieht man in die Rechnung theoretische oder experimentelle Sputterausbeuten ein oder macht theoretische Annahmen für die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors, dann kann man Werte für c finden, die die Gl.

4.15 erfüllen. Hat man eine konkrete Vorstellung von dem Ionisationsprozeß, dann kann man berechnete Wirkungsquerschnitte in die Betrachtung mit einbeziehen (Siehe auch Abschnitt 4.4.6). Mit diesem Verfahren ist es somit möglich, Korrekturkoeffizienten für das MCP zu ermitteln, die auch für andere analytische Verfahren von großer Bedeutung sein können.

Kobalt

Das Verhalten von Kobalt ist analog dem von Eisen. Auch hier ist zu sehen, daß der erste Ionisationsschritt in Sättigung übergegangen ist, bevor der zweite beginnt. Bei Co ist jedoch die Sättigungsintensität wesentlich größer.

4.4.2 Metalle ohne Sättigung

Es hat sich herausgestellt, daß sich einige Metalle nicht in Sättigung bringen lassen. Dies soll an den Beispielen Zink, Magnesium und Nickel demonstriert werden (siehe Abb. 4.10 und Abb. 4.11). Nur bei Nickel lassen sich Ionen der zweiten Ionisierungsstufe bei der höchsten zur Verfügung stehenden Laserintensität nachweisen. Zink gehört zu den wenigen verwendeten Proben, die überhaupt keine Leuchterscheinung unter Ar-Ionenbeschuß zeigen. Nur durch Aus- und Einschalten der Sputterkanone konnte gezeigt werden, daß die nachionisierten Zinkatome wirklich durch einen Sputterprozeß von der Oberfläche entfernt worden sind. Sowohl Kadmium als auch Zink haben wie das Erdalkalimetall Magnesium zwei Elektronen in der äußeren Schale. Ausgehend vom Grundzustand sind die einzigen Einphotonenübergänge bei Zink $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^1P_1^o$ bei 213.86 nm und $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4p \ ^3P_1^o$ bei 307.59 nm.

Bei Kadmium können vom Grundzustand die Übergänge $5s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 5p \ ^1P_1^o$ bei 228.8 nm und $5s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 5p^3 \ ^3P_1^o$ bei 326.11 nm angeregt werden. Alle angeregten Niveaus von Cd und Zn sind spektroskopisch weit von der Anregungswellenlänge von 248.6 nm entfernt.

Bei Magnesium sind die strahlenden Übergänge zum Grundzustand, die in einem Flammenspektrum sichtbar sind, ebenfalls nicht resonant mit 248.6 nm. Bemerkenswert ist jedoch, daß bei Mg die Ionisierungskurve eine Steigung deutlich kleiner als zwei für einen eigentlich nichtresonanten Prozeß aufweist. Zudem ist die Sättigungsintensität nach der Skalierungstheorie für Mg ($I_{sat} = 8.0 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) deutlich kleiner als die für Cd ($I_{sat} = 1.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Dort mißt man jedoch ein deutliches Sättigungsplateau. Die Messungen zeigen analog zur Skalierungstheorie, daß die Sättigungsintensität

von Zn größer ist als die von Cd. Die Ionisation von Mg läßt sich mit unserem Modell nicht erklären. Im Gegensatz zu Cd, Zn und Mg ist die Zahl der vom Grundzustand durch Einphotonenprozesse erreichbaren Zustände bei Nickel sehr groß. Die Ionisierungskurve zeigt einen deutlichen Knick. Links davon hat die Kurve die Steigung fast zwei, rechts davon hat sie die Steigung eins.

4.4.3 Metalle mit geringer Signalausbeute

Es gibt einige Metalle, wie z.B. Platin und Blei, die bei dem eingestellten Winkel der Ionenkanone aufgrund des kleinen Meßsignals nicht untersucht werden können. Dies kann einerseits daran liegen, daß die Ionenausbeute des MPI-Prozesses klein ist, andererseits daran, daß keine Targetatome mit der Ionenkanone gesputtert werden können. Metalle, deren Ionenausbeuten nicht mindestens über eine Größenordnung in der Intensität meßbar waren, wurden nicht weiter untersucht.

4.4.4 Metalle, bei denen der zweite Ionisationsschritt beginnt, bevor der erste gesättigt ist

Einige Metalle zeigen eine Reihe von Anomalien im Ionisationsverlauf. So kann z.B. bei Rh, In und Al (Siehe Abb. 4.11 und 4.10) der zweite Ionisationsschritt gemessen werden, bevor der erste gesättigt worden ist. Alle Messungen wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit mehrfach wiederholt.

Aluminium

Im Fall von einfach geladenen Aluminiumionen bildet sich ein Zwischenplateau im Ionisationsprozeß. Das Al^+ -Signal schwankt im Bereich von etwa 3×10^{10} bis $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ nur unwesentlich. Man kann sich prinzipiell die Bildung von metastabilen Zuständen im Sputterprozeß vorstellen. Demnach würden zwei verschiedene Sorten von Aluminium mit dem KrF-Laserlicht wechselwirken. Während die eine Spezies von Al-Atomen bei einer Intensität schon gesättigt ist, kann man die andere im Confined-Volumen erst bei höheren Intensitäten komplett in den ersten Ionisationszustand überführen. Die Differenz der beiden Sättigungsintensitäten ist größer als die Breite des inneren Plateaus. Für Aluminium trifft diese Erklärung für das Plateau allerdings nicht zu, dem vom Grundzustand $3p \ ^2P_J$ mit $J = \frac{1}{2}$ bzw. vom ersten angeregten Zustand $J = \frac{3}{2}$ (Anregungsenergie = 112.04 cm^{-1}) existiert kein resonanter Zwischenzustand. Der nächste angeregte Zustand hat die gleiche Parität wie der Grundzustand $4p \ ^2P_J (J =$

$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$) und ist energetisch mehr als 4 eV von diesem entfernt. Sollte von dort aus eine Ionisation erfolgen, dann wäre dies ein Einphotonenprozeß. Da die Steigung vor dem Plateau deutlich größer als eins ist, muß davon ausgegangen werden, daß Al^+ -Ionen aus der Dissoziation eines Moleküls gebildet werden. Für Intensitäten oberhalb von $3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ist die Steigung der Al^+ -Kurve nahe zwei. Vermutlich ist dort der nichtresonante Zweiphotonenprozeß von atomarem Al dominant. Die Skalierungstheorie geht bei Aluminium von einer Sättigungsintensität von $7.8 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ aus, was nicht im Widerspruch zum Experiment steht. G. Betz und K. Wien [94] weisen darauf hin, daß der Anteil an gesputterten angeregten Atomen meist 1 % ist, die Zahl der emittierten Cluster jedoch bis zu 20 % des Gesamtsignals ausmachen kann. Aluminium hat zwar eine sehr dünne Oxidschicht, aber Rogers *et al.* [97] konnten dennoch mittels Augerelektronenspektroskopie zeigen, daß eine vollständige Reinigung der Oberfläche von Aluminiumoxid bei Beschuß mit einer Argonionenkanone (5 keV , $78 \mu\text{A/cm}^2$) erst nach einer Zeit von etwa 10 h erreicht wird. Dieser Zeitraum ist größer als die Dauer unserer Experimente für ein Metall. Daß durch den Sputterprozeß z.B. Aluminiumoxidionen in Form von AlO^+ und AlO_2^+ freigesetzt werden, konnten M.G. Dowsett *et al.* [98] mit Hilfe des SIMS-Spektrums demonstrieren. Es ist somit auch die Bildung von neutralem AlO bzw AlO_2 denkbar. Die Dissoziationsenergie von Aluminiumoxid beträgt $D_0^0(\text{AlO}) = 5.27 \text{ eV}$ und die Ionisationsenergie I.P. = 9.53 eV [99, 100].

Rhodium

Rhodium nimmt unter allen gemessenen Metallen eine Sonderstellung ein. Die Steigungen der ersten und der zweiten Ionisierungsstufe sind nahezu gleich. Die Bildung von Rh^{2+} steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der von Rh^+ und ist somit nicht als Folge eines sequentiellen Prozesses zu deuten. Die Ionensignale können auch aus einer Dissoziation von Oxid-Molekülen entstanden sein.

Indium

Beim Indium bricht das In^+ -Signal bei einer Intensität von $2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ zusammen. Gleichzeitig wird auch das zweifach geladene Indiumatom gebildet. Die Summe der Ionenausbeute von In^+ und In^{2+} führt nicht zu einer Plateaubildung. Dieser Einbruch des Ionensignals wurde mehrfach reproduziert. Es muß sich dabei um eine Stabilisierung handeln.

4.4.5 Untersuchung von Metallverbindungen

In den Experimenten wurden neben Metallatomen bei Al, Cu, Nb, Ag, Pr, Eu, Gd, Tb, Lu, Au, Bi, Th und U auch Metallverbindungen gesputtert. In einigen Fällen, wie bei Al, Cu, Ag, Au und Bi, konnten nur einfach ionisierte Metalldimere detektiert werden. Wenn man von Niob als Ausnahme absieht, bilden nur die Gruppe der Lanthaniden sowie der Aktiniden an ihrer Oberfläche Oxide, deren Ionen sich in den meisten Proben nachweisen lassen (Gemessen wurden: PrO^+ , EuO^+ , GdO^+ , TbO^+ , LuO^+ , ThO^+ , ThO_2^+ , UO^+ , UO_2^+). Bei Th und U konnte ein O^+ -Signal nachgewiesen werden und bei der uns höchst möglichen Intensität kann man mit der Zählerkarte auch ThO^{2+} -Ionen nachweisen. Eine Sonderstellung nimmt Niob ein. Dort konnte neben dem Oxidion auch das Nitrid (NbN^+) - Ion nachgewiesen werden. Die bis jetzt gemessenen Daten deuten darauf hin, das Oxide und Dimere nie gleichzeitig bei den beschriebenen experimentellen Bedingungen im Ionenspektrum auftreten.

4.4.6 Experimentelle Bestimmung der relativen Sputterausbeuten

Die Anpassung der theoretischen Kurven der gesättigten Ionisationsprozesse wurde zugleich genutzt, um Aussagen über die Effizienz des Sputterprozesses zu machen. Die für derartige Untersuchungen wichtige Größe ist Sputterausbeute (*sputtering yield*). Diese ist allgemein in der Literatur [101] definiert als:

$$Y = \frac{\text{Zahl der gesputterten Teilchen}}{\text{Zahl der Teilchen, die auf das Target geschossen werden}}$$

Da man in den beschriebenen Experimenten nur einen Teil der Sputterausbeute im Confinement quantitativ betrachten kann, ist diese Meßgröße uns nicht direkt zugänglich. Wenn man von gleichen Sputterbedingungen für alle untersuchten Metalle ausgeht, ist es möglich, relative Sputterausbeuten Y/Y_{Fe} bezüglich Eisen anzugeben. Für die Berechnung von Ausbeuten ist es wichtig zu wissen, inwieweit sich die Geschwindigkeitsverteilung der gesputterten Neutralteilchen auf das detektierte Ionensignal auswirkt. Falls Atome während des Laserpulses von einem Randbereich in das Meßvolumen gelangen, können diese noch ionisiert werden. In diesem Fall arbeitet der Detektor als Flußdetektor [51]. Bei den von uns gewählten Energien der zum Sputterprozeß verwendeten Ar-Ionen handelt es sich um eine Thompson-Geschwindigkeitsverteilung der herausgelösten Targetatome [102]. Die mittlere Geschwindigkeit der gesputterten Neutralteilchen kann man mit etwa $5 \times 10^5 \text{ cms}^{-1}$ abschätzen. Für den Ionisationsprozeß

ist ein Laser mit einer Pulsdauer von $I = 500$ fs eingesetzt worden. Der Randbereich, in dem die Neutralteilchen in das Confinedvolumen gelangen können, wird mit $d = v_0 \cdot \tau = 0,0025 \mu\text{m}$ abgeschätzt. Die Abschätzung zeigt, daß die unbeabsichtigte Vergrößerung des Confined-Volumens gegenüber der Breite des Detektionsvolumen von $230 \mu\text{m}$ vernachlässigt werden kann. Die gefundenen Sputterausbeuten wurden relativ zur Sputterausbeute des Eisens berechnet und mit Literaturwerten verglichen [101]. Ar^+ traf stets unter dem gleichen Winkel auf dem Target auf. Die maximale Ausbeute wird bei den verwendeten Energien bei einem Winkel von 70° bis 80° erreicht [101]. Eine derartige Einstellung ist jedoch aus geometrischen Gründen im Experiment nicht möglich.

Metall	Y/Y(Fe)	Literatur [101]	Metal	Y/Y(Fe)	Literatur [101]
Sc	0,12	-	Fe	1	1
Co	0,11	1,5	Cu	1,2	1,5
Nb	0,19	1	Cd	1,1	-
In	0,12	1,5	Sm	0,16	-
Gd	0,39	-	Tb	0,38	-
Dy	0,013	-	Ho	0,89	-
Er	0,18	-	Lu	0,36	-
Ta	0,19	0,5			

Tabelle 4.2: Gemessene Sputterausbeuten verschiedener Metalle im Vergleich zu den Literaturwerten. Die Energie der Ar^+ -Ionen beträgt beim Aufprall ca. 3.5 keV , wobei die Repellerspannung $1,5 \text{ keV}$ beträgt.

Zwischen Experiment und Literaturwert fällt ein großer Unterschied auf. Zum einen sind die Sputterausbeuten in der Literatur mit einem enormen Fehler von bis zu 200% behaftet, und zum anderen ist auch nicht sicher, ob der Ionisationsprozeß für alle Neutralteilchen im Confined-Volumen auch wirklich gesättigt ist. Die hier erhaltenen Ergebnisse fließen qualitativ in die Diskussion der MPI-Prozesse im nächsten Abschnitt ein.

4.5 Diskussion der Ergebnisse im Rahmen eines Ratenmodells

Für die Metalle Sc, Fe, Co, Ta wurde ein theoretischer Wert für den Wirkungsquerschnitt des resonanten Zweiphotonenüberganges zweier gebundener Zustände berechnet und mit dem gemessenen verglichen. Die ausgewählten Metalle zeigen ein typisches (1+1)-REMPI-Verhalten bei 248.6 nm und bilden beim Sputterprozeß keine zweiatomigen Moleküle, die das Ionensignal verändern können. Eine ähnliche Situation findet man auch bei einigen Lanthaniden wie Sm, Dy, Ho und Er. Da das Ionisationspotential dieser Metalle derart niedrig ist, liegen die Rydbergniveaus sehr nahe bei der eingestrahlten Wellenlänge, so daß nicht mehr nur ein möglicher resonanter Zwischenschritt eine Rolle spielt.

Da beim Sputterprozeß Metalle in einem angeregten Zustand abgesputtert werden können, kennt man die konkrete Verteilung der Atome in den Grundzustandsmultipletts nicht, welches bei Sc a^2D_J mit $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ ist. Fe a^5D_J hat dagegen fünf Grundzustände mit $J = 4, 3, 2, 1, 0$. Das Grundniveau von Co ist a^4F_J mit $J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$. Tantal a^4F_J existiert im Grundzustand mit $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$. Hierbei entspricht der erste J -Wert demjenigen mit der niedrigsten Energie (Fe und Co haben invertierte Multipletts). Zunächst wurden die erlaubten Übergänge in der Nähe der Laserfrequenz ($\pm 300 \text{ cm}^{-1}$) gefunden und die entsprechenden Wirkungsquerschnitte nach Gleichung 4.13 berechnet.

Bei Eisen erhält man sowohl mit dem Grundniveau als auch mit dem ersten angeregten Zustand einen Wirkungsquerschnitt von ca. $300 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Alle anderen drei Zustände des Multipletts führen zu einem Wirkungsquerschnitt von mehr als $100 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Das heißt, daß Eisen unabhängig vom konkreten Grundzustand immer einen großen Wirkungsquerschnitt hat für Photonen der Wellenlänge $\lambda = 248.6 \text{ nm}$. Dies wird durch das Experiment eindrucksvoll bestätigt. (Siehe Tab. 4.1) Eine andere Situation findet man bei Kobalt. Dort findet man für den Grundzustand nur einen Wirkungsquerschnitt in der Größenordnung von 10^{-24} cm^2 , was zunächst nicht mit dem Experiment in Einklang zu bringen ist. Geht man allerdings vom $a^4F_{3/2}$ -Zustand aus, der nur 1809.33 cm^{-1} vom Grundzustand entfernt ist, dann ist der Wirkungsquerschnitt für die erste Anregung $2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ für $M = \pm \frac{1}{2}$ und $1.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ für $M = \pm \frac{3}{2}$. Für alle anderen Zustände des Multipletts sind die Wirkungsquerschnitte für den 248.6 nm -Übergang ca. 15 mal kleiner. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß man im Experiment nur angeregte Co-Atome im $a^4F_{(3/2)}$ -Zustand ionisiert hat,

und Co-Atome in anderen Zuständen nicht zum Ionensignal beitragen. Zum anderen ist die Sputterausbeute etwa zehn mal kleiner als in der Literatur angegeben. Dies bestätigt die Vermutung.

Bei Scandium ist der Wirkungsquerschnitt vom Grundzustand aus $2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ ($M = \pm \frac{3}{2}$), für die ersten angeregten Zustände erhält man $8.4 \times 10^{18} \text{ cm}^2$ ($M = \pm \frac{1}{2}$). Aufgrund der kleinen Differenzen im Wirkungsquerschnitt könnte die Ionisierungskurve von Sc ein schmales Plateau aufweisen. Da dies aber nicht der Fall ist, folgt, daß Sc hauptsächlich in einem Zustand für den Ionierungsprozeß zur Verfügung steht, oder daß für die höchste Intensität der Messung noch keine vollständige Sättigung erreicht ist. Der experimentell gefundene Wert von $8.6 \pm 8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ für den Wirkungsquerschnitt stimmt mit der Annahme, daß nur angeregte Atome zu der gemessenen Ionenausbeute beitragen, gut überein.

Schließlich wurde noch Tantal genauer betrachtet. Dort hat der Übergang ausgehend von der ($M = \pm \frac{3}{2}$)-Komponente des $a^4 F_{3/2}$ -Grundzustandes einen Wirkungsquerschnitt von $65 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Für die $M = (\pm \frac{1}{2})$ -Komponente ist dieser etwa neunmal kleiner, und die ($M = \pm \frac{7}{2}$)-Komponente des $a^4 F_{7/2}$ -Zustandes hat einen Wirkungsquerschnitt von $32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Für alle anderen Zustände des Grundzustandsmultipletts ist der Wirkungsquerschnitt etwa 20 mal kleiner. Der experimentell gefundene Wert von $30 \begin{smallmatrix} +80 \\ -15 \end{smallmatrix} \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ bzw. $60 \begin{smallmatrix} +160 \\ -30 \end{smallmatrix} \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ paßt also hervorragend zu den berechneten Werten. Addiert man die mit der theoretischen Detektorempfindlichkeit korrigierte Ionenausbeute von Ta^{2+} zu der von Ta^+ hinzu, findet man zwei Plateaus. Der theoretischen Kurve wurde hingegen nur das erste Plateau angepaßt. Da die maximale Ionenausbeute von Ta^+ nicht mit dem Literaturwert übereinstimmt, ist es sehr wahrscheinlich, daß es unterschiedliche Prozesse gibt, die vom Grundzustand zum Ta^+ führen. Alle vier diskutierten Beispiele zeigen eine gute Übereinstimmung mit den im Experiment gefundenen Wirkungsquerschnitten. Die Wirkungsquerschnitte für den ersten Anregungsprozeß von Fe sind derart groß, daß man, wenn man die Ionenausbeute gegen die Laserintensität doppellogarithmisch aufträgt, eine Steigung von eins erwartet. Für die Elemente Sc und Co finden wir bei geringen Laserintensitäten Steigungen, die größer als eins sind. Die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnitte passen perfekt zu den theoretisch hergeleiteten (siehe Tab. 4.5).

	Experiment		Theorie	
	σ_1 [10^{-17} cm^2]	σ_2 [10^{-17} cm^2]	σ^{max} [10^{-17} cm^2]	Übergang
Sc Z=21	1.6 ± 0.8	1.0 ± 0.5	1	$3d4s^2 a^2 D_{5/2}$ (168.34 cm^{-1}) \rightarrow $3d4s(3D)5p^2 D_{3/2}^o$ (40351.30 cm^{-1}) für ($M = \pm \frac{5}{2}$)
Fe Z=26	463 ± 243	4.9 ± 1.6	$4 \cdot 10^2$	$3d^6 4s^2 a^5 D_3$ (415.932 cm^{-1}) \rightarrow $3d(5D)4s4p(1P^o) x^5 F_4^o$ ($40594.429 \text{ cm}^{-1}$) für ($M = 0$)
Co Z=27	1.5 ± 0.5	2.9 ± 0.98	3	$3d^7 4s^2 a^4 F_{3/2}$ (1809.33 cm^{-1}) \rightarrow $3d^7 4s(a^5 P)4p z^4 P_{1/2}^o$ (41969.90 cm^{-1}) für ($M = \pm \frac{1}{2}$)
Ta Z=73	$30 \begin{smallmatrix} +80 \\ -15 \end{smallmatrix}$	$60 \begin{smallmatrix} +180 \\ -30 \end{smallmatrix}$	$7 \cdot 10^1$	$5d^8 6s^2 a^4 F_{3/2}$ (Grundzustand) \rightarrow $? J = \frac{3}{2}$ (40230.01 cm^{-1}) für ($M = \pm \frac{3}{2}$)

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Wirkungsquerschnitten.

4.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit eingesetzte Methode, gesputterte Metallatome in starken Laserfeldern unter volumeneffektfreien Bedingungen zu untersuchen, ermöglicht es, auf einfache Weise zwischen resonantem und nichtresonantem Ionisationsverhalten zu unterscheiden. Allerdings reichten die zur Verfügung stehenden Laserintensitäten nur bei wenigen Metallen für eine vollständige Ionisation im Confined-Volumen aus. Bei allen Metallen, deren Ionisierungskurve ein Plateau zeigt, kann auf eine maximale Ionenausbeute geschlossen werden. Ob diese Ausbeute einer vollständigen Sättigung entspricht, kann zwar nicht eindeutig experimentell geklärt werden, jedoch ist in Kombination mit den aus Literaturdaten berechneten Wirkungsquerschnitten ein detaillierteres Verständnis des Ionisationsprozesses möglich. Da relativ sicher ist, daß Eisen vollständig gesättigt wird, kann als weiteres Kriterium die relativ zu Eisen berechnete Sputterausbeute herangezogen werden. Bezieht man alle zur Verfügung stehenden Informationen ein, ist erstmals eine genaue Untersuchung des Ionisationsprozesses im Sättigungsbereich möglich. Um dieses Verfahren sinnvoll technologisch auszunutzen zu können, müssen

höhere Intensitäten eingesetzt werden. Entstehen bei einem Ionisationsprozeß höhere Ionisierungsstufen, bevor das einfach geladene Ion gesättigt ist, ist es schwierig, eine Intensität anzugeben, bei der alle Neutralteilchen in irgendeine Ionisierungsstufe überführt worden sind. Solange dies nicht möglich ist, kann man die Ionenausbeute dieser Substanz nicht allein durch das Experiment quantifizieren. Es fällt bei den gemessenen Daten auf, daß die zweite Ionisierungsstufe oft bei der Intensität beginnt, bei welcher die Ionisierungskurve der einfach geladenen Ionen ein Knick hat. Dies ist ein Zeichen dafür, daß unmittelbar nach dem Sputterprozeß verschiedene Niveaus im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand besetzt sind. Dies ist in der Literatur beschrieben [94] und wird von den Rechnungen bestätigt. Mit diesem Verfahren ist eine detaillierte Untersuchung dieser Verteilungen möglich, falls höhere Laserintensitäten zur Verfügung stünden. Man kann sich auch weitere Experimente vorstellen, bei denen man die Ionisationsrate von zirkular polarisiertem Licht mit der von linear polarisiertem Licht vergleicht. Ein Erweitern des vorhandenen Ratenmodells mit zusätzlichen Ionisationsprozessen erscheint sinnvoll, obwohl mit zunehmender Zahl der Parameter der Lösungsraum L größer und dadurch die Interpretation der Daten immer schwieriger wird. Ein Vergleich mit einfacheren Systemen, wie MPI-Prozesse mit Atomen von thermisch abgedampftem Metall, stellt eine wichtige Vergleichsmessung dar. Außerdem können durch eine Verkleinerung des Confined-Volumens Messungen mit größeren Intensitäten durchgeführt werden. Dazu wird die Spannung am Repeller vergrößert. Da in der jetzigen Anordnung die maximal anlegbare Spannung am Repeller durch die kinetische Energie der Sputterprojekte limitiert ist, ist es notwendig den Repeller im gepulsten Modus zu betreiben.

Ferner können auch Linsen mit größeren Brennweiten verwendet werden. Da die Zerstörungsschwelle des Eintrittsfensters eine wichtige Rolle spielt, müßte der Weg zwischen Eintrittsfenster und Fokus des Lasers vergrößert werden. Auf diese Weise kann auch die Verschmutzung des Fensters durch gesputtertes Material weitgehend verhindert werden.

Kapitel 5

Moleküle im starken Laserfeld

Wie schon in Kap. 2 erwähnt, beschäftigen sich einige Gruppen mit der Wechselwirkung von Molekülen [103] in starken Laserfeldern. Die Flugzeitmassenspektroskopie ist eine geeignete Meßmethode, um Ionenausbeuten von Feldionisationsexperimenten ($\gamma < 1$) anzugeben. Ein großes Problem besteht darin, daß es aufgrund der Ausweitung des Wechselwirkungsvolumens nicht möglich ist, quantitative Aussagen über den Ionisationsprozeß zu machen. Mit konventionellen TOFs können nur integrale Ionenausbeuten bestimmt werden. Selbst die genaue Intensitätsverteilung im kleinsten Zerstreuungskreis eines fokussierten Hochleistungslasers anzugeben, ist ein bis heute noch nicht befriedigend gelöstes Problem. Das in Kap. 3 beschriebene Reflektron bietet jedoch die Möglichkeit, die Ionenausbeute eines definierten Raumvolumens zu untersuchen. Durch Variieren der Repellerspannung kann dieses Confined-Volumen örtlich durch den Fokalbereich eines Lasers geschoben werden. Mit einem besonders klein eingestellten Volumen, das bei den hier vorgestellten Experimenten $32 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ betrug, können Aussagen über die örtliche Ionisation, die örtliche Dichte einer bestimmten Ionisierungsstufe sowie Coulombexplosionsenergien, die bei einer Dissoziation einer beliebigen Testsubstanz entstehen können, bestimmt werden. N_2 wurde untersucht, weil diese Substanz ein Kandidat für einen OFI-Laser (optical field ionization) [104] ist, und daher ein Interesse besteht, die genaue Verteilung der Ionisierungsstufen und deren kinetische Zusatzenergien im Fokus zu kennen. Ferner existieren von G. Pretzler und E. Fill [105] mit dem gleichen Laser einige Untersuchungen von emittiertem Röntgenlicht von hochgeladenen Stickstoffionen. G. Gibson *et al.* [106] konnten Fluoreszenzlicht von 55.8 nm nachweisen, das beim molekularen Übergang von N_2^{2+} nach einer Multiphotonenionisation bei 248 nm entsteht. Es stellt sich allgemein die Frage, ob nach der Wechselwirkung mit starken Laserlichtfeldern Stickstoffmoleküle oder Stick-

stoffmolekülonen im Fokus übrigbleiben, wenn derartig hochenergetische Photonen nachgewiesen werden können.

5.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau (siehe auch Abb. 5.2) ähnelt bis auf das Fokussiersystem dem im Kap. 3 beschriebenen Aufbau. Die entsprechenden Besonderheiten werden im folgenden Kapitel beschrieben. Zunächst wird auf das Lasersystem sowie die optischen Elemente eingegangen und dann werden die Besonderheiten des Reflektrons beschrieben sowie ein typisches Massenspektrum bei einer Intensität von 10^{16} W/cm² gezeigt.

5.1.1 Das Ti:Sa 170 fs 200 mJ Lasersystem

Für die nachfolgend beschriebenen Experimente wurde der ATLAS-Laser (=Advanced Titanium Sapphire Laser System) unseres Hauses eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung des Prinzips dieses Lasersystems findet man bei K. Yamakawa *et al.* [107]. Es handelt sich um ein Ti:Sa-Lasersystem mit einer maximalen Repetitionsrate von 10 Hz. Die Mittenwellenlänge läßt sich in einem Bereich von 740 nm bis 800 nm variieren. Alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden bei $\lambda = 790$ nm ($\hbar\omega = 1.57$ eV) ausgeführt, die Pulsdauer betrug während der Experimente 170 fs und wurde kontinuierlich mit einem Autokorrelator gemessen. Die maximal erreichbare Energie beträgt 200 mJ, das Kontrastverhältnis 5 ps vor dem Hauptpuls beträgt $< 1 : 10^5$, der Intensitätskontrast eines eventuell vorhandenen Vorpulses beträgt $< 1 : 10^5$. Der Strahl ist dreifach beugungsbegrenzt und hat mit den angegebenen Werten eine Pulsspitzenleistung größer als 1.2 TW. Der Laser wurde zu dem Zeitpunkt der von uns ausgeführten Experimente von der Laserplasmagruppe für hohe Leistungen optimiert, ohne dabei gesteigerten Wert auf eine spezielle Transversalmode zu legen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß enorme technische Anstrengungen der Plasmagruppe dazu führten, daß der Laser heute ein flaches nahezu homogenes Profil besitzt. Um aber einen Eindruck der experimentellen Gegebenheiten zu vermitteln, zeigt Abb. 5.1 das verwendete Laserprofil. Dieses wurde mit Hilfe eines CoHu-Kamerasystems aufgenommen und mit dem Laser-Beam-Diagnostics-Programm LBA 300PC ausgewertet. Deutlich sind die Inhomogenitäten zu erkennen, die maximale Intensität befindet sich auf der rechten Seite des Profils. Aus Gründen der Laserschutzsicherheit und um Verschmutzung von Umlenkspiegeln zu verhindern, wird der Ti:Sa-Laser in einem Va-

kuumrohrsystem von der letzten Verstärkerstufe zu dem jeweiligen Experiment geführt.

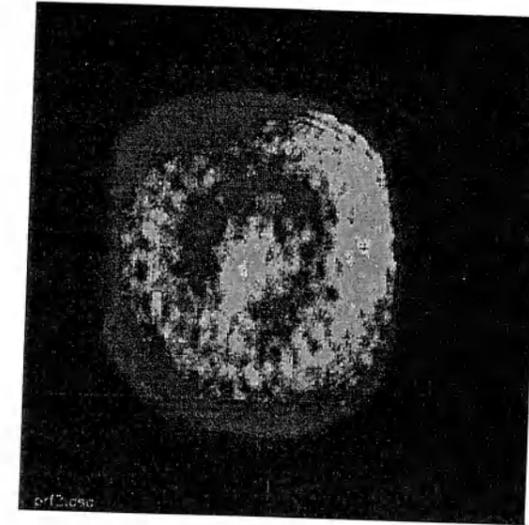


Abb. 5.1: Profil des verwendeten Lasersystems. Aufgenommen wurde es mit einem CoHu-Kamerasystem. Die Auswertung erfolgte mit dem Laser-Beam-Diagnostics-Programm LBA 300PC. Deutlich ist die inhomogene Intensitätsverteilung zu erkennen.

Außerdem ist die Selbstfokussierung des Lasers in Luft und insbesondere in Glas nicht zu vernachlässigen und läßt sich über den nichtlinearen Brechungsindex zweiter Ordnung in Luft und BK7-Glas abschätzen. Der Wert für B sollte drei nicht überschreiten [108]. Es gilt:

$$B = \frac{2\pi}{\lambda n_0} \int_0^L n_2 I(z) dz \quad (5.1)$$

Für Luft findet man einen nichtlinearen Brechungsindex zweiter Ordnung von $n_2 = 1,5 \cdot 10^{-16}$ esu [109]. Geht man von einer maximalen Strahlintensität von 8×10^{10} W/cm² aus folgt mit einem $B/\text{cm} = 2,9 \times 10^{-3}$ rad/cm, daß der maximale noch zu tolerierende Weg in Luft etwa 10 m beträgt. Der nichtlineare Brechungsindex des Ein- und Austrittfensters in das Rohrsystem von BK7 beträgt $1,46 \times 10^{-13}$ esu [110]. Will man ein ähnliches Fokussiersystem aufbauen, wie in Kap. 3 beschrieben, muß der Laser durch ein Fenster aus dem Rohrsystem hinausgeführt werden und durch ein weiteres in die Probenkammer des Reflektrons gelangen. Da man das Rohrvolumen evakuiert und damit der Luftdruck auf die Glasscheibe wirkt, muß der verwendete Abschluß auf beiden Seiten des Rohrsystems aus BK7-Glas eine Dicke von mindestens 5 mm aufweisen (siehe auch Empfehlung [111], Durchmesser des Eingangsfensters 80 mm). Selbst wenn Quarzglas als Material für die Fenster verwendet wird ($n_2 = 0,99 \times$

10^{-13} esu), ist es ungünstig, das Fokussiersystem analog Kap. 3 in Luft aufzubauen. Wenn jedoch die Linse im Vakuum der Probenkammer untergebracht ist, kommt man mit einem Fenster weniger aus. Im Rohrsystem herrscht während des Experimentes ein Druck in der Größenordnung von wenigen hPa. Die Probenkammer des Reflektrons und das Rohrsystem wurden mit einer Glasscheibe (BK7, $\lambda/2$ -Politur) getrennt.

5.1.2 Die Fokussierung

Da zwischen dem Ausgang des Rohrsystems und dem Eingang des Reflektrons kein Luftweg sein sollte, wurde die Linse in einer gesonderten Vakuumkammer aufgebaut, die über einen Flansch (Leybold LF-100) an das Rohrsystem des ATLAS-Lasersystems angeschlossen wurde. Zudem wurde eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle sowie ein weiteres Druckmeßsystem (Leybold Ionivac IM210) eingebaut. Zwischen der verwendeten Linse ($f = 300$ mm) und dem Fokus im Abzugsvolumen des TOFs sollte sich, um keine Probleme mit Zerstörschwellen zu bekommen, kein optisch dichtes Material wie Fenster befinden. Aus diesem Grund ist die Linse im gleichen Vakuum ($< 10^{-7}$ hPa) wie der Abzugsbereich des Reflektrons selbst. Als Linsenmaterial wurde BK7 verwendet. Um möglichst wenig optisch dichtes Material im Strahlengang zu haben, wurde die ebene Seite der plankonvexen Linse bis zur Krümmung abgeschliffen und auf $\lambda/2$ poliert. Um die Linse in eine Halterung legen zu können, wurde ein Teflonring angefertigt, der ihrer Krümmung entspricht. Auf diese Weise wurde im Gegensatz zu einer Standardlinse ca. 3 mm Glasmaterial eingespart. Über eine mit drei PC-gesteuerten Schrittmotoren betriebene 3D-Schiebedurchführung konnte die Linse in alle drei Raumrichtungen bewegt werden, so daß der Fokus bequem im Abzugsvolumen positioniert werden konnte. Eine Blattfeder wurde an die Linsenhalterung angebracht, um die beim Bewegen entstehenden Schwingungen abzdämpfen. Die beiden Kippachsen der Linse konnten jeweils mit einem Picomotor (New Focus) eingestellt werden. Um Streulicht im Raum zu verhindern, wurde am Ausgang der Apparatur ein großer Block angebracht.

5.1.3 Die $\lambda/2$ - Platte

Zwischen dem Rohrsystem und der Apparatur wurde eine $\lambda/2$ -Platte der Firma Light Conversion eingebaut. Sie befindet sich auf einem Träger, der wiederum mit Hilfe eines Kugellagers frei beweglich in der Innenseite des Rohrs befestigt ist. Auf dem Träger sind am Rand Magnete mit abwechselnder Polarität untergebracht, so daß mit einem analogen Magnetensystem auf der Außenseite (Atmosphäre) des Rohres die Position

des Trägers im Vakuum zur Polarisation des Lasers frei eingestellt werden kann (siehe Abb. 5.2). Auf diese Weise ist es möglich, jede beliebige lineare Polarisation einzustellen.

5.2 Das Reflektron

Für die in diesem Teil der Arbeit angefertigten Messungen wurde eine Eingangsblende einer Größe $20 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ (entlang der Laserachse) verwendet. Das Signal vom MCP wurde mit der in Kap. 3 beschriebenen FAST-Zählerkarte detektiert und mit einem speziell für diese Anwendung entwickelten Programm weiterverarbeitet (siehe auch Abb. 5.2).

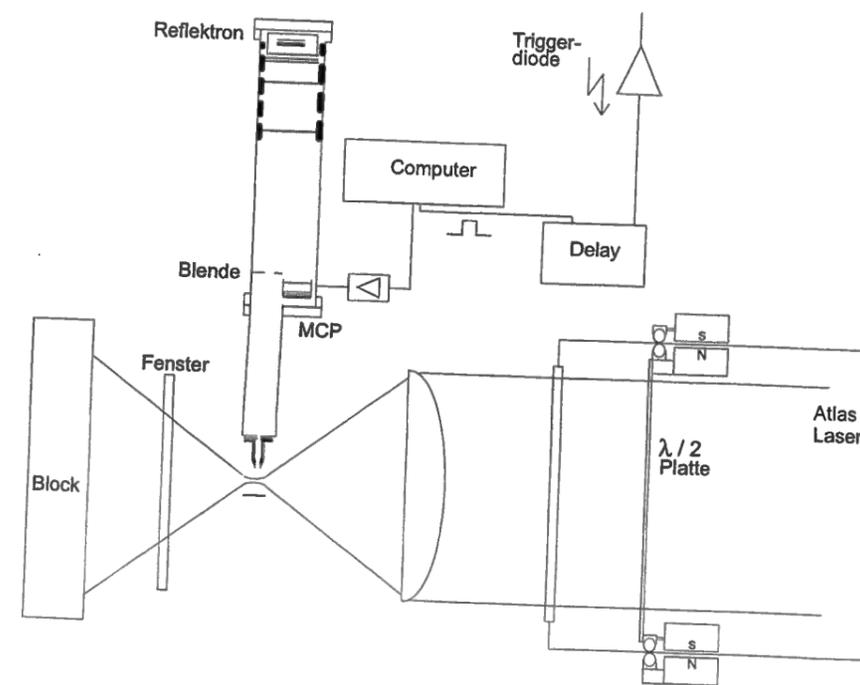


Abb. 5.2: Experimenteller Aufbau zur Vermessung der Ionenausbeute einer Substanz im Fokus des ATLAS-Femtosekundenlasersystems. Das Ionensignal wurde mit einer Zählerkarte von FAST detektiert und mit einem PC weiterverarbeitet.

Die zu messende Substanz wird über ein variables Leck in das Vakuum geleitet. Ein N_2 - Partialdruck von 10^{-6} hPa wurde stabil aufrecht erhalten. Der Hintergrunddruck betrug $< 10^{-7}$ hPa. In weiteren Probekammern sind Testsubstanzen wie Benzol und Xenon untergebracht. Xenon wurde in das Abzugsvolumen hineingelassen, um die Maximalintensität des Lasers im Fokus zu messen. Ist eine Intensität $> 9.2 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$

erreicht, kann nach der Vorstellung der BSI-Theorie ein Xe^{8+} -Signal gemessen werden ($U_{\text{ion}} = 110 \text{ eV}$).

5.2.1 Abschätzung der maximalen Transversalenergien und des Akzeptanzwinkels des Reflektrons

Durch eine kinetische Energie senkrecht zur TOF-Achse (Transversalenergie), die bei der Dissoziation von hochgeladenen Molekülen entstehen kann, kann die Transmission des verwendeten Reflektrons verändert werden.

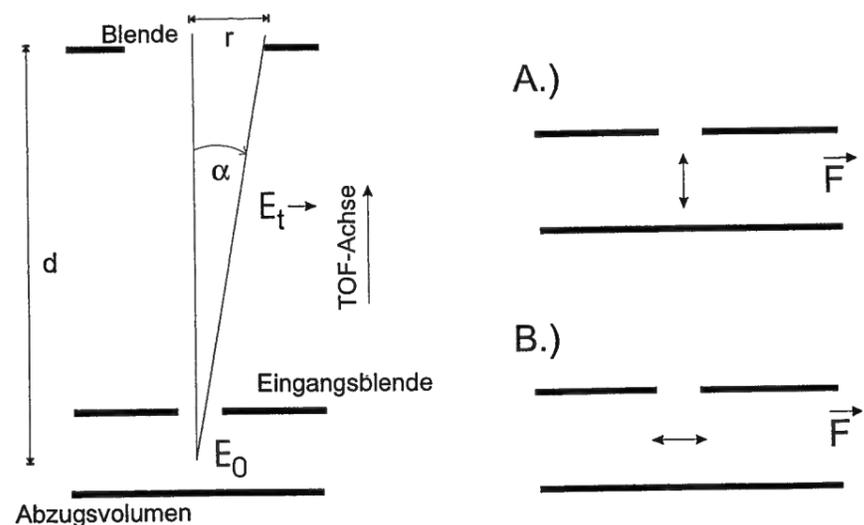


Abb. 5.3: Durch Transversalenergien kann die Detektion von Ionen im Confined-Volumen durch eine Blende im TOF eingeschränkt werden. Nur Ionen mit einem maximalen Winkel α und der zugehörigen Energie E_t können gerade noch nachgewiesen werden. Unter der Annahme, daß sich das untersuchte Molekül im elektrischen Feld des Lasers ausrichtet, führt nur eine Coulombexplosionsenergie senkrecht zur TOF-Achse zu einer Transversalenergie (Bild B.). Dagegen führt eine Zusatzenergie in bzw. entgegen Flugrichtung (Bild A.) zu einer Verschiebung des Confined-Volumens.

Geht man davon aus, daß die Coulombexplosion in Richtung des elektrischen Feldes des Lasers verläuft, kann je nach Polarisation des Laserfeldes die zusätzliche Energie zu einer Beschleunigung der Fragmente in Richtung der TOF-Achse (Abb. 5.3 A.) oder senkrecht dazu (Abb. 5.3 B.) erfolgen. Im Fall B. führt die Coulombexplosion dazu, daß Ionen durch die im Reflektron befindliche Blende ($r = 8 \text{ mm}$, $d \approx 500 \text{ mm}$) abgefangen werden. Diese Blende wird dazu eingesetzt, um Störsignale von Ionen zu verhindern,

die nicht vom Abzugsvolumen stammen. Die maximale Transversalenergie, die ein Ion haben darf, um noch detektiert werden zu können, ergibt sich aus dem geometrischen Verhältnis. Die maximale Transversalenergie beträgt:

$$E_t = \left(\frac{r}{d}\right)^2 \cdot E_0 \quad (5.2)$$

Vernachlässigt man die Strecke im Abzugsvolumen, dann folgt für den Detektionswinkel $\alpha = \arctan(x/d)$. Für ein Potential E_0 von 1500 eV ist die für die Detektion maximal zulässige Transversalenergie 2 eV. Ionen mit einer größeren Transversalenergie werden nicht nachgewiesen. Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode kann ein begrenztes Raumsegment detektiert werden. Richtet sich ein zweiatomiges Molekül durch seine Polarisierbarkeit im elektrischen Feld des Lasers in Richtung der Eingangsachse des TOFs aus, kann quantitativ gemessen werden, denn alle Ionen des Dissoziationsprozesses werden detektiert. Ist dies nicht der Fall, gehen Ionen verloren. Eine Methode, die Ausrichtung eines Moleküls im Laserfeld zu messen, ist, zwei senkrecht zueinander polarisierte Pulse zeitversetzt ($\Delta t = 800 \text{ fs}$) auf das selbe Wechselwirkungsvolumen einzustrahlen. Derartige Experimente von D. Normand *et al.* [112] zeigen, daß sich CO schon bei Laserintensitäten von 10^{15} W/cm^2 ausrichtet. Es ließ sich damit auch die Frage (siehe auch D. Strickland *et al.* [103]) klären, ob es sich bei der Wechselwirkung mit dem Laserlicht um eine Ausrichtung handelt, oder ob nur Moleküle ionisiert werden, deren Molekülachsen zufällig in der Polarisationsrichtung orientiert sind. Eine theoretische Betrachtung dieses Problems findet man bei B. Friedrich und D. Herschbach [113]. In den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen kann die Ausrichtung der Stickstoffmoleküle nicht bewiesen werden, jedoch konnte C. Conaggia zeigen, daß sich die Fragmente der Coulombexplosion von N_2 bei einer Laserleistung von $10^{15} \times \text{W/cm}^2$ ($\lambda = 615 \text{ nm}$) strikt entlang des elektrischen Feldes ausrichten. Um den Grad der Ausrichtung der Moleküle abzuschätzen, wurden Experimente mit zwei verschiedenen Polarisationssebenen durchgeführt. (Siehe Abschnitt 5.4).

5.2.2 Das Ionensignal

Ein typisches Ionensignal ist in Abb. 5.4 abgebildet. Die Intensität bei diesem Spektrum entspricht etwa 10^{16} W/cm^2 . Der Partialdruck des Stickstoffs bei der Aufnahme betrug 10^{-6} hPa . Aufgetragen ist die Zählrate gegen q/m in atomaren Einheiten. Es wurden jeweils die produzierten Ionen von 1500 Laserpulse zusammengezählt und darauf geachtet, daß die Wahrscheinlichkeit, daß auf einem Kanal der Zählerkarte zwei

Ionen gleichzeitig ankommen, vernachlässigbar klein ist. Gemessen wurde dies anhand der Isotopenverteilung von Xenon, die richtig wiedergegeben werden muß.

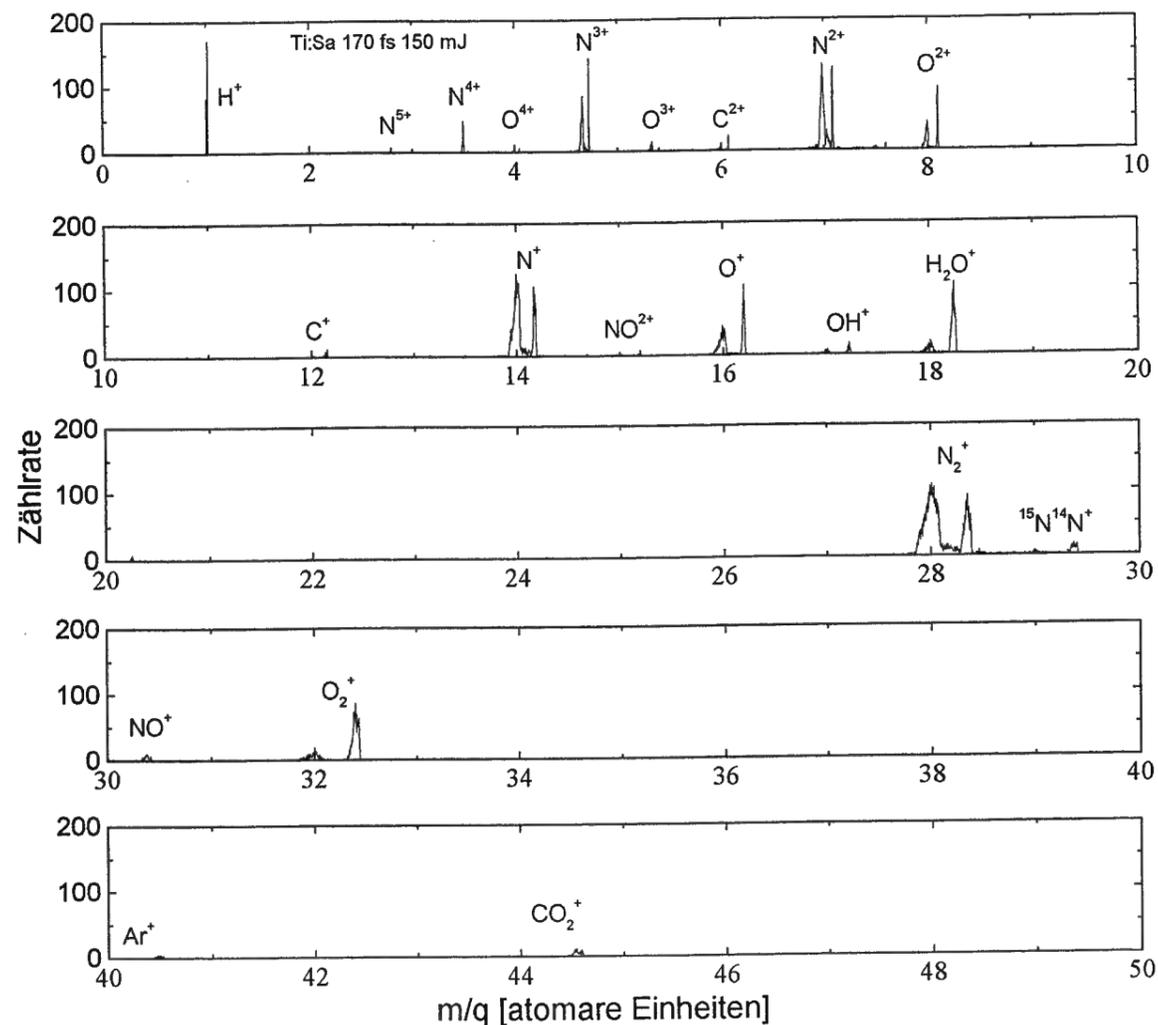


Abb. 5.4: Typisches Flugzeitspektrum von 1500 Ti:Sa-Pulsen bei einer Intensität von ca 10^{16} W/cm^2 .

Treffen zwei Ionen gleichzeitig in einen Kanal, dann wird nur ein Teilchen gezählt. D.h. Xe-Isotope, wie z.B. ^{129}Xe und ^{132}Xe , die eine große relative Häufigkeit haben, werden dann im Gegensatz zu den anderen Xe-Isotopen schlechter detektiert und entsprechen einem geringeren prozentualen Anteil vom Gesamt-Xe-Signal. Es stellte sich heraus, daß das (Ereignisse pro Kanal)/Schuß-Verhältnis bei einer sinnvollen Messung kleiner als 0.1 sein muß.

Es ist bemerkenswert, daß sich im gleichen Confined Volumen, in dem sich fünffach

geladener Stickstoff nachweisen läßt, noch Molekülonen befinden, die offenbar nicht dissoziiert werden. Die nachfolgend beschriebenen Messungen werden diesen Sachverhalt noch detailliert zeigen.

5.3 Darstellung und Diskussion der Experimente

Experimentelles Ziel ist es, die Ionenausbeute im Fokalbereich des Ti:Sa-Hochleistungslasers örtlich zu detektieren. Dazu wurde die in Kap. 3 beschriebene Methode verwendet, das Confined-Volumen durch den Fokus senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lasers zu verfahren (siehe Abb. 5.5). Durch schrittweise Erhöhung der Repellerspannung wird das Confined-Volumen (schmales Rechteck in der Abbildung, Breite = x_c) vom Repeller zum TOF-Eingang verschoben. An jeder Stelle wird ein Flugzeitspektrum aufgenommen und die Zahl der detektierten Ionen Y gegen den Ort aufgetragen. Für die Verschiebung des Confined-Volumen gilt: $\Delta d = d_r U_0 \Delta U_r / U_r^2$, wobei d der Abstand vom Repeller zum Confined-Volumen ist. Die Breite Δx ändert sich geringfügig um $\Delta x = d_r (U_5 - U_4) (1/U_r - 1/(U_r + \Delta U))$ (siehe auch Kap. 3). Zusätzlich zum Confined-Peak wurde der Flügelpeak ausgewertet, um das verwendete Messverfahren zu überprüfen.

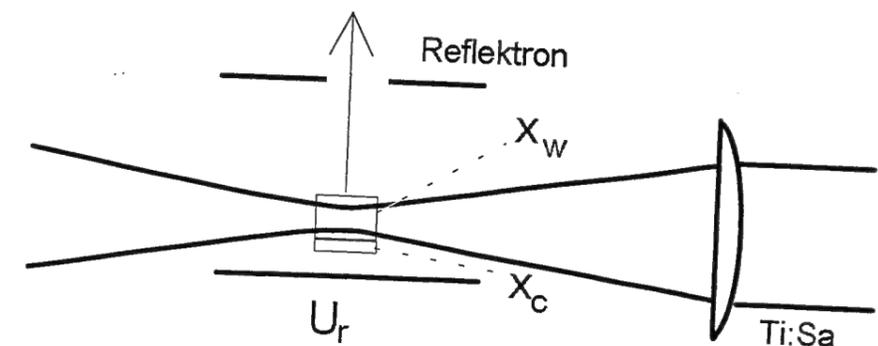


Abb. 5.5: Prinzipelle Meßmethode. Das Confined-Volumen wird durch Erhöhen der Repellerspannung U_r von unten nach oben durchgeföhren. An jeder Position wird das Ionensignal des zu untersuchenden Ions aufgenommen und gegen den Ort aufgetragen. Eine Möglichkeit, die Messung zu überprüfen, besteht darin, das Signal des Flügelpeaks auszuwerten und dieses mit dem aufsummierten Signal des Confinedpeaks zu vergleichen.

Abb. 5.5 verdeutlicht das sich selbst überprüfende Verfahren. Es wurde darauf geachtet, daß der Bereich des Abzugsvolumens, der auf den Flügelpeak abgebildet wird, breiter als der Laserfokus ist. Dies ist durch das obere Rechteck (entspricht dem Flügelvolu-

men) angedeutet, dessen Breite in Richtung der TOF-Achse als x_w bezeichnet wird. Durch Erhöhen der Repellerspannung wird auch die Position und Größe dieses Detektionsvolumens verschoben. Man mißt auf diese Weise die integrale Ausbeute der Ionen bis hin zur Grenzlinie zwischen Confined-Volumen und Flügel-Volumen. Für die Zahl der detektierten Ionen im Flügel-Volumen Y_W gilt :

$$Y_W = \gamma \int_0^x Y_c(x') dx' \quad (5.3)$$

$Y_c(x)$ entspricht der Ionenausbeute im Confined-Volumen an der Stelle x .

Eine Möglichkeit, die Messung zu überprüfen, bietet sich durch Vergleich der integralen Ionenausbeute des Flügelvolumens mit der Summe der Ionenausbeuten des Confined-Volumens. Da Ionen, die im Confined-Peak nachgewiesen werden, im hinteren Teil des Flugzeitmassenspektrometers reflektiert werden, also das Doppelnetz zweimal durchlaufen, ist die Ionenausbeute aufgrund der Absorption geringer. Deshalb muß in Gl. 5.3 noch ein Faktor γ mit einberechnet werden, wobei gilt: $\gamma = (p)^{-4}$; p entspricht der Transmission durch ein Netz. Für $p = 0.8$ folgt: $\gamma = 2.44$.

Da im Experiment die Schrittweiten, mit denen das Confinement verschoben worden ist, kleiner als das Confined-Volumen selbst sind, muß die Ionenausbeute mit diesem Verhältnis noch angepaßt werden. Im folgenden wird nun das Verfahren anhand des einfach geladenen Wasserions demonstriert (siehe Abb. 5.6). Wasser ist ein Teil des Restgases, das neben Stickstoff bis zu einer Maximalintensität von 10^{16} W/cm^2 untersucht wurde. Die Kreise entsprechen dem gemessenen Ionensignal in Abhängigkeit von der Position des Confined-Volumens. Im Zentrum des kleinsten Zerstreukreises (siehe Pfeil mit maximaler Ionenausbeute) nimmt das Ionensignal deutlich ab. Da keine mehrfachgeladenen Wassermoleküle detektiert werden können und die Zahl der OH^- nicht in der Weise zunimmt, wie H_2O^+ im Fokus abnimmt, ist von dem Kanal $\text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{O}^+$ auszugehen. Bemerkenswert ist, daß noch einige Molekülionen trotz der dort herrschende Feldstärke nicht dissoziiert oder höher ionisiert werden. Da das Laserprofil selber nicht symmetrisch ist, sind der rechte und linke Flügel des Signals in Abb. 5.6 ebenfalls nicht symmetrisch zueinander. H_2O^+ -Ionen werden in einer Breite von $150 \mu\text{m}$ erzeugt. Geht man davon aus, daß Wasser schon bei sehr geringen Feldstärken ionisiert wird, ist dies in etwa der Durchmesser des Lasers an dieser Stelle. Der Durchmesser des kleinsten Zerstreukreises für die verwendete Linse mit $n = 1.56$ beträgt $D = (1.156/16)d^3/f^2 = 173 \mu\text{m}$ ($f = 300 \text{ mm}$ entspricht der Brennweite und $d = 50 \text{ mm}$ dem $1/e$ -Durchmesser des Lasersprofils). Die Differenz kann einerseits durch Aberrationsfehler der Linse erklärt werden, andererseits geht der schwer zu messende Strahldurchmesser mit der dritten Potenz in die Beziehung ein. Zudem muß man

noch in Betracht ziehen, daß der Ionisationsprozeß von H_2O ein 9-Photonenprozeß ist. Trotzdem ist das Ergebnis mit der einfachen theoretischen Vorstellung in Übereinstimmung.

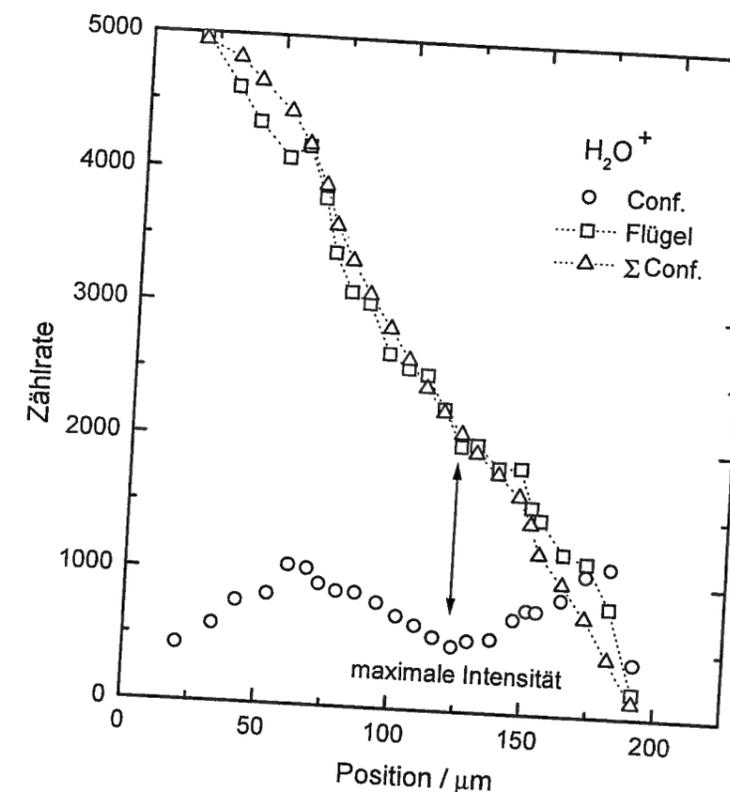


Abb. 5.6: Ionenausbeute von H_2O^+ im Fokus eines Ti:Sa Lasers, die durch Verschieben des Confined-Volumens in Schritten von ca. $7 \mu\text{m}$ entstand (Kreise). In der Mitte des Fokus herrschen Intensitäten von ca. 10^{16} W/cm^2 . Die durch Striche verbundenen Dreiecke entsprechen dem Integral des Confined-Peaks an der entsprechenden Stelle, Quadrate dem dazugehörigen Randpeak. Summiert man die Werte der Confinedpeaks pro μm , teilt diese durch die Transmission von 4 Netzen (siehe Text), erhält man wieder den Randpeak. Zu beobachten ist, daß das Ionensignal von H_2O^+ im Fokus zwar abnimmt, aber dennoch Molekülionen existieren, die bei dieser Feldstärke nicht dissoziieren.

In Abb. 5.6 ist zu dem Confined-Peak noch, wie oben geschildert, der Flügelpeak ausgewertet worden (Quadrate). Bei Beginn der Messung befindet sich das Confined-Volumen auf der linken Seite der Abbildung in der Nähe des Repellers, was der in Abb. 5.5 dargestellten Situation entspricht. Alle produzierten Ionen werden im Flügelpeak abgebildet. Da durch Erhöhen der Repellerspannung das Confined-Volumen vom Repeller zum TOF-Eingang verschoben wird, nimmt die Zahl der im Flügelpeak detektierten

Ionen ab (rechte Seite der Graphik). Da in der Mitte der Kurve, wo die Laserintensität maximal ist, das Ionensignal des Confinedpeaks abnimmt, hat der Flügelpeak dementsprechend einen Knick (in Abb 5.6 mit einem Pfeil angedeutet). Vergleicht man das Verhalten des Randpeaks mit der korrigierten Summe der Confinedpeaks (Dreiecke in Abb. 5.6) so findet sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Da im Zentrum des Fokus die Intensität am größten ist und am rechten sowie am linken Flügel abnimmt, können mit einem Spektrum der orts aufgelösten Ionenausbeute auch Aussagen über die Intensitätsabhängigkeit eines Ionisierungsprozesses gemacht werden.

5.3.1 Die experimentellen Daten von N_2

Molekularer Stickstoff wurde nach dem beschriebenen Verfahren bei einem Partialdruck von etwa 10^{-6} hPa untersucht. Die linke Seite der Abb. 5.7 zeigt das Meßergebnis.

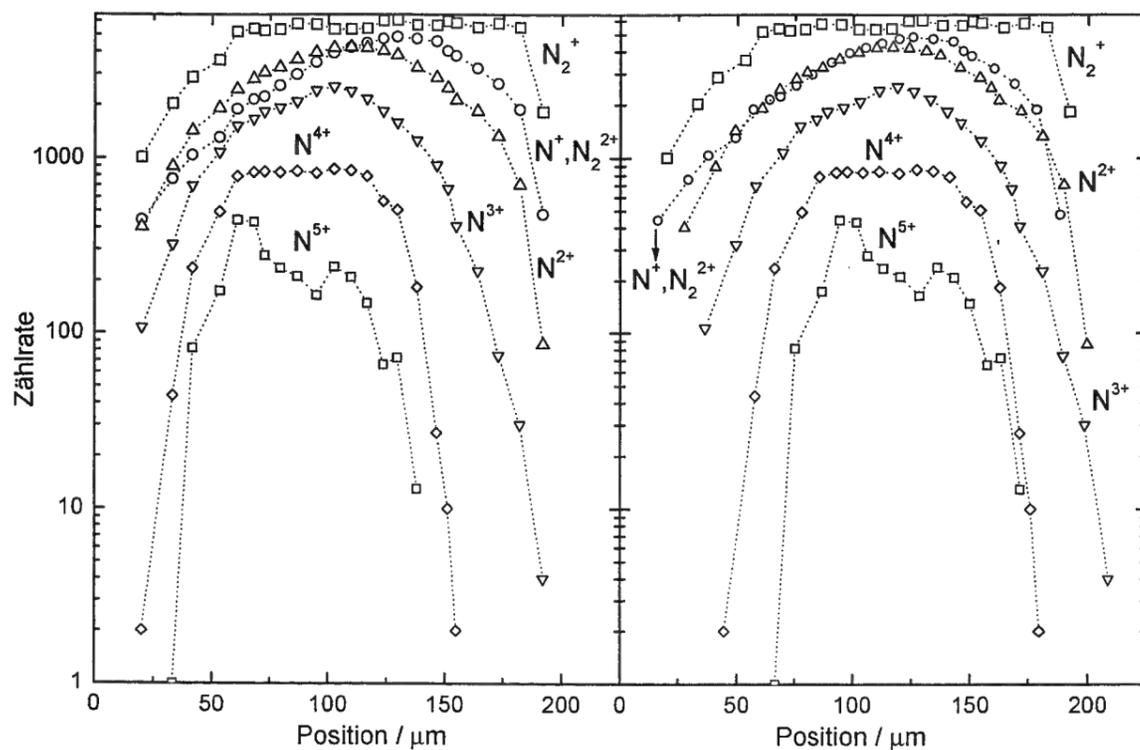


Abb. 5.7: Ortsaufgelöste Spektren von molekularem Stickstoff. Aufgetragen ist die Zahl der produzierten Stickstoffionen gegen die Position im Fokus. Das linke Bild entspricht der Originalaufnahme. Bei der Dissoziation von Stickstoff führen Coulombenergien zu einer Verschiebung im Spektrum. Im rechten Bild sind diese Verschiebungen korrigiert.

Aufgetragen ist die Ionenausbeute der verschiedenen Ladungszustände des Stickstoffs

gegen den Ort im Fokus des Ti:Sa-Laserstrahls. Zunächst zeigt das Spektrum, daß wesentlich mehr Stickstoffmolekülonen N_2^+ nachgewiesen werden als andere Ladungszustände. Offensichtlich werden die meisten Moleküle im Fokus des Lasers nicht dissoziiert. Das N_2^+ nimmt im Gegensatz zu Wasser bei sehr hohen Intensitäten von etwa 10^{16} W/cm² (dies entspricht der Mitte des linken Teils der Abb 5.7) auch nicht ab, sondern stabilisiert sich um eine Zählrate von 5500 Counts. Das natürliche Isotopenverhältnis von Stickstoff $^{15}\text{N} : ^{14}\text{N}$ mit 0.37 : 99.63 [114] läßt aufgrund der geringen Zahl der detektierten Ereignisse keinen direkten Aufschluß über das Verhältnis von N^+ zu N_2^{2+} zu. Auf ein spezielles Verfahren, das eine getrennte Auswertung dieser beiden Ionensorten ermöglicht, wird später eingegangen. Höhere Ionisierungsstufen des Moleküls wie N_2^{3+} konnten nicht nachgewiesen werden. Die detektierten Dissoziationsprodukte N^+ , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} sowie N^{5+} treten voneinander unabhängig auf, d.h. die Ionenausbeute eines Stickstoffions der Ladung q ist unabhängig von dem der Ladung $(q - 1)$. Die Stickstoffionen können also nicht aus einer stufenweisen Ionisierung von atomarem Stickstoff entstanden sein. Erst muß das entsprechende hochgeladene Molekülion gebildet werden, das dann dissoziiert.



mit $q_1 + q_2 = q$.

Dies führt zu der Annahme, daß im Fokus auf einer Zeitskala von 0.1 ps selbst sehr hochgeladene Molekülionen wie z.B. N_2^{6+} stabil bleiben. Maßgeblich für diese Stabilität muß das Laserfeld sein, denn die Coulombabstoßung der beiden Kerne führt zu einer Dissoziation auf einer Zeitskala von etwa 10 fs (siehe auch Kap. 2). Es ist bei den im Fokus herrschenden elektrischen Feldstärken nicht davon auszugehen, daß molekulare Bindungen noch einen Einfluß haben. Nach der Dissoziation von hochgeladenen Molekülen wird Energie, die durch die Coulombabstoßung entsteht, in kinetische Energie der Fragmente überführt. Da das Reflektoren die Gesamtenergie eines Ions auf eine Flugzeit abbildet, führt die Coulombexplosion dazu, daß einzelne Ionensorten örtlich verschoben abgebildet werden. Die Verschiebung ist im rechten Teil der Abb. 5.7 korrigiert. Dabei wurde davon ausgegangen, daß der Schwerpunkt der einzelnen Kurven in der Mitte des Fokus liegt. Nach der Korrektur ist deutlich, daß es bis auf N_2^+ mit N^+ / N_2^{2+} keine Überschneidungen der einzelnen Ionisierungskurven gibt. Während alle Stickstoffionenkurven ein relativ spitzes Maximum aufweisen, ist das von N^{4+} außergewöhnlich flach. Für einen relativ großen Intensitätsbereich entsteht immer die gleiche Menge an N^{4+} . Dies führt zu der Vermutung, daß der Bildung von N^{4+} ein anderer Entstehungsmechanismus zu Grunde liegt als den restlichen Ionensorten.

5.3.2 Die Breite der örtlichen Ionenausbeuten

Mit dieser Meßmethode lassen sich Bereiche angeben (FWHM), in denen eine bestimmte Ionensorte entsteht (Ionisationsbreite). Tab. 5.1 faßt die Meßergebnisse für Stickstoff zusammen.

Ion	N_2^+	N^+ / N_2^{2+}	N^{2+}	N^{3+}	N^{4+}	N^{5+}
FWHM $\Delta x_c / \mu m$	148	103	99	85	79	55

Tabelle 5.1: Örtlich aufgelöste FWHM-Ionisationsbreiten eines mit einer $f = 300\text{mm}$ Linse fokussierten Ti:Sa-Lasers mit einer zentralen Intensität von ca. 10^{16} W/cm^2 . Innerhalb dieser Breiten Δx_c entstehen die entsprechenden Ionisationsprodukte des Stickstoffs. Die Breite für N_2^+ ist erwartungsgemäß am größten, weil die Erscheinungsintensität für die einfache Ionisation sehr klein ist.

5.3.3 Die experimentellen Daten der Restgase

Neben Stickstoff wurden auch die Restgase ausgewertet. Im Gegensatz zu Stickstoff läßt sich der Partialdruck der einzelnen untersuchten Substanzen nicht eindeutig bestimmen. Es handelt sich dabei um eine Mischung von O_2 , H_2O , CO_2 , NO und einigen Ölrückständen aus der Pumpe, die sich im Spektrum allerdings nicht nachweisen ließen. Abb. 5.8 (linker Teil) zeigt die örtliche Produktion der Ionen, die durch Ionisation und Dissoziation des Restgases entstanden sind. Dabei sind die einzelnen Ionisations-, bzw. Dissoziationswege nicht nachvollziehbar. Im Gegensatz zur Stickstoffmessung ist das O^+ / O_2^{2+} -Ion im Fokus dominant. Auch hier wurden keine höheren Ionisationsgrade von molekularem Sauerstoff gefunden. Die Trennung zwischen O^+ und O_2^{2+} ist analog zum Stickstoff auf einfachen Wegen nicht möglich. Während alle Ionensignale im Restgasspektrum eine gewisse Symmetrie zum Zentrum aufweisen, nimmt das O_2^+ -Signal eine Sonderstellung ein. Auf der linken Seite, die dem Repeller zugewandt ist, ist die Ionenproduktion von O_2^+ geringer als auf der rechten Seite. Anscheinend hat das elektrische Feld der Abzugsspannung einen Einfluß auf die Zahl der detektierten Ionen. Zudem nimmt an dieser Position des Fokus keines der anderen Sauerstoffionen an Menge zu. Da man O_2^+ gleichzeitig mit den anderen Ionen gemessen und ausgewertet hat, liegt die Vermutung nahe, daß es sich um eine Neutralisierung der Sauerstoffmolekülonen handelt.

5.4. IONENAUSBEUTEN IM ZENTRUM DES FOKUS

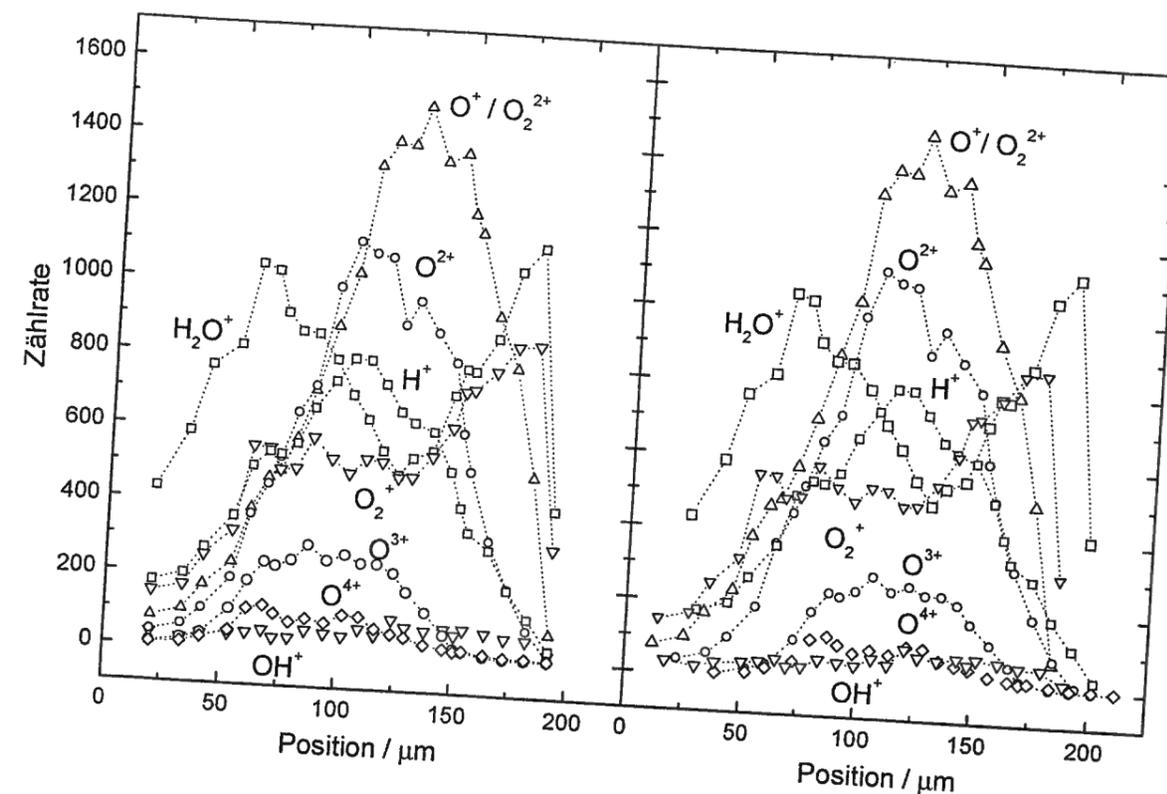


Abb. 5.8: Ortaufgelöstes Spektrum der Restgase. Aufgetragen ist die Zahl der produzierten Restgasionen gegen die Position im Fokus. Das linke Bild entspricht der Originalaufnahme. Da bei der Dissoziation von Restgasen analog der Dissoziation von Stickstoff auch noch Coulombenergien zu einer Verschiebung des Spektrums führen, muß dieses korrigiert werden. Das rechte Bild zeigt das korrigierte Spektrum

5.4 Ionenausbeuten im Zentrum des Fokus

Um die Ionenausbeute im Zentrum des Laserfokus zu bestimmen, werden die örtlich aufgelösten Spektren an der Stelle der höchsten Laserintensität ausgewertet. Dazu ist es notwendig, zwischen dem einfach geladenen Stickstoff N^+ und dem zweifach geladenen Stickstoffmolekülion N_2^{2+} zu unterscheiden, indem man die Ionenausbeuten von zwei verschiedenen Laserpolarisationen miteinander vergleicht.

Experimente mit unterschiedlicher Polarisation

Abb. 5.9 zeigt die örtliche Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Polarisation des Lasers. Die großen Symbole entsprechen der örtlichen Ionenausbeute bei einer Polarisation in Richtung der TOF-Achse. Messungen senkrecht zur TOF-Achse sind mit den

kleinen Symbolen dargestellt.

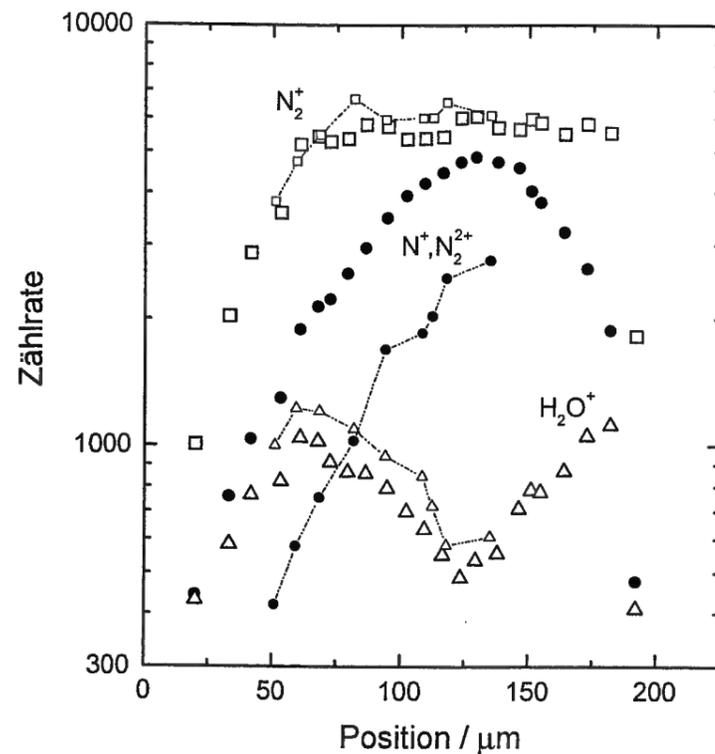


Abb. 5.9: Experiment mit zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen. Die großen Symbole stammen von Messungen, bei denen die Polarisationsrichtung des Lasers parallel zur TOF-Eingangssachse gerichtet war, die kleinen von Messungen, bei denen das elektrische Feld senkrecht zur TOF-Achse gerichtet war. Die Ausbeuten der Molekülionen H_2O^+ und N_2^+ zeigen nur sehr geringe Unterschiede zwischen den beiden Polarisationsrichtungen. Es gibt keine Coulombexplosionsenergie, die zu einer Abnahme der Ionenausbeute führen kann. Die Ionenausbeuten, die von N^+ und N_2^{2+} stammen, lassen sich mit dieser Methode trennen, denn das N_2^{2+} -Signal ist im Gegensatz zum N^+ -Signal nicht polarisationsabhängig.

Während die örtlichen Ausbeuten der Molekülionen H_2O^+ und N_2^+ nahezu polarisationsunabhängig sind, verhält sich das Ionensignal von N^+/N_2^{2+} anders. Das Molekülion N_2^{2+} wird in beiden Polarisationsrichtungen gleichermaßen nachgewiesen. Das einfach geladene atomare Stickstoffion enthält jedoch durch die Coulombexplosion noch eine zusätzliche Energie. Ist die Polarisation des Lasers senkrecht zur TOF-Achse gerichtet, führt diese Coulombenergie zu einer Energie senkrecht zur TOF-Achse. Das N^+ -Ion läßt sich somit nicht mehr nachweisen. Die Differenz der Ionenausbeute dieser beiden Polarisationsrichtungen entspricht der Ausbeute von N^+ . Dieses Verfahren läßt sich

mit den Ionenausbeuten hochgeladener Stickstoffionen N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} überprüfen. In der Polarisationsrichtung senkrecht zur TOF-Achse können nur noch unbedeutende Ionenausbeuten (etwa 10 %) nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund dafür kann eine nichtvollständige Polarisation des Laserslichtes sein.

5.4.1 Die korrigierten Ionenausbeuten

Die Methode, mit unterschiedlichen Polarisierungen zu messen, ermöglicht es, detaillierte Aussagen über die Ionenproduktion zu machen. Abb. 5.10 zeigt diese örtliche Ionenproduktion im Zentrum des verwendeten Ti:Sa-Lasers. Es handelt sich um eine Verteilung von verschiedenen Ionisierungsstufen. Die Molekülionen (linker Teil der Abb. 5.10) haben prozentual den größten Anteil an detektierten Ionen im Fokus (> 50 %). Aufgetragen ist der relative Anteil eines Stickstoffions zur Gesamtzahl aller detektierten Stickstoffionen, bzw. der relative Anteil eines sauerstoffhaltigen Ions zur Gesamtzahl aller sauerstoffhaltigen detektierten Ionen. Während der Anteil des O_2^{2+} größer als der von O_2^+ ist, verhält sich Stickstoff anders. Hier können mehr N_2^+ - und weniger N_2^{2+} -Ionen nachgewiesen werden. Die wasserstoffhaltigen Sauerstoffverbindungen sind in Abb. 5.10 oben rechts dargestellt. Die H_2O^+ -Ionenausbeute beträgt > 10 %. D.h. selbst dreiatomige Molekülionen können im Fokus des verwendeten Ti:Sa-Lasers nachgewiesen werden. Es stellt sich heraus, daß die Verteilung der mehrfach geladenen Sauerstoffatomionen ähnlich wie die der Stickstoffatomionen ist. Beide Verteilungen haben ihr Maximum bei der zweiten Ionisierungsstufe. Nur die Verteilung zwischen der zweiten und der dritten Ionisierungsstufe ist bei Stickstoff etwas anders als bei Sauerstoff. Ein möglicher Grund kann sein, daß als Lieferant für den Sauerstoff zwei verschiedene Moleküle O_2 und H_2O zur Verfügung stehen. Geht man davon aus, daß H_2O keine Quelle für höher als zweifach geladene Dissoziationsprodukte des Sauerstoffes ist, müssen mehr niedrige Ionisierungsstufen wie O^+ , und O^{2+} entstehen. Eine Nachionisierung dieser Fragmente findet nicht statt, denn in den orts aufgelösten Spektren ist keine Abhängigkeit der einzelnen Ionisierungsstufen des Sauerstoffs zu erkennen. Mit den Experimenten ist gezeigt worden, daß die Ionisation im Fokus des Ti:Sa-Lasers zu Verteilungen von Ionisierungsstufen führt. Dies kann nicht die Folge eines sequentiellen Ionisierungsprozesses sein.

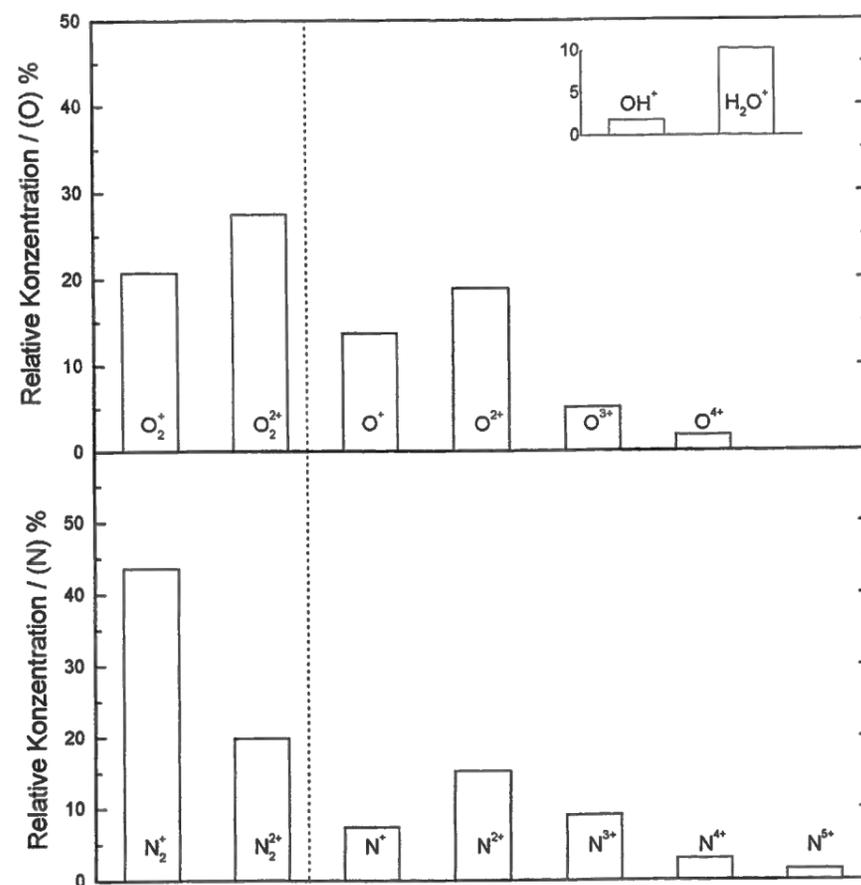


Abb. 5.10: Ionenausbeuten im Fokus eines Ti:Sa-Hochleistungslasers ($I_{max} = 10^{16} \text{ W/cm}^2$). Es handelt sich um eine Verteilung von verschiedenen Ionisierungsstufen. Bemerkenswert ist, daß die ein- und zweifach geladenen diatomigen Molekülionen etwa die Hälfte des gesamten Ionensignals ausmachen. Es stellt sich heraus, daß die Verteilung der mehrfach geladenen Sauerstoffionen ähnlich der der Stickstoffionen ist. Da für die Sauerstoffionen zwei verschiedene Moleküle O_2 und H_2O als Lieferanten zur Verfügung stehen, ist die Verteilung zwischen zweiter und dritter Ionisierungsstufe etwas anders als bei Stickstoff. Geht man davon aus, daß H_2O keine Quelle für höher als zweifach geladene Dissoziationsprodukte des Sauerstoffes ist, müssen mehr niedrige Ionisierungsstufen wie O^+ , O^{2+} entstehen.

5.5 Experimentelle Bestimmung der Coulombenergien

Werden Ionen im Abzugsvolumen durch eine zusätzliche Energie in Richtung der TOF-Achse beschleunigt, dann ist ihre kinetische Energie an der Eingangsblende des TOFs

die Summe aus der potentiellen Energie, gegeben durch den Entstehungsort und die Spannung am Repeller, und der Coulombexplosionsenergie. Da Fragmente des dissoziierten Moleküls durch die Zusatzenergie in Richtung des Repellers beschleunigt werden, brauchen sie etwas länger bis zur Eingangsblende des TOF's, haben dann aber die gleiche kinetische Energie. Wenn das Entstehungspotential der Fragmentationen groß gegenüber der Coulombexplosionsenergie ist, ist diese Umkehr-Zeit vernachlässigbar und führt zu keiner Veränderung der Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers. Die prinzipielle Abbildung von Energie auf eine Flugzeit bleibt somit erhalten. Fährt man durch Variation der Repellerspannung das Confinement rechtwinklig zur Strahlrichtung, mittig durch den kleinsten Zerstreukreis des Lasers hindurch, kann man zunächst nur die Ionenausbeute gegen die variierte Spannung auftragen. Einige Molekülionen wie H_2O^+ und N_2^+ haben keine Zusatzenergien, weil sie durch einfache Ionisation entstanden sind. In diesem Fall ist ein direktes Umrechnen der Repellerspannung auf den relativen Entstehungsort möglich. Alle anderen Ionensorten erfahren aufgrund der Coulombexplosion eine Verschiebung. Aber wegen der ähnlichen Struktur der einzelnen örtlichen Ionenausbeuten ist näherungsweise davon auszugehen, daß die Schwerpunkte örtlich zusammenfallen. Durch die örtliche Verschiebung bzw. die Energiedifferenz läßt sich experimentell auf die Coulombexplosionsenergie schließen. Bei H_2O^+ -Ionen läßt sich alternativ auch das Minimum der örtlichen Ionenausbeute als Intensitätsmaximum des Lasers bestimmen (siehe auch Abb. 5.11).

Mit den getroffenen Annahmen führt dieses Verfahren nur zu einer Abschätzung der Coulombenergien. Auch lassen sich mit diesem Verfahren keine Dissoziationskanäle bestimmen wie es z.B. durch die Methode des 'covariance mapping' [115] möglich ist. Da ein Ion aus unterschiedlichen Dissoziationskanälen kommt, mißt man eine über die Dissoziationskanäle gemittelte Coulombenergie. Jedoch konnte C. Cornaggia *et al.* [42] zeigen, daß N_2 bei 610 nm hauptsächlich symmetrisch fragmentiert: $N_2 \rightarrow N^{q+} + N^{q+}$. Jedoch erreichen wir mit unserem Lasersystem weitaus höhere Intensitäten als die Autoren.

5.6 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Die gemessenen Coulombenergien werden mit den experimentellen Werten anderer Gruppen und den theoretischen Vorhersagen verglichen.

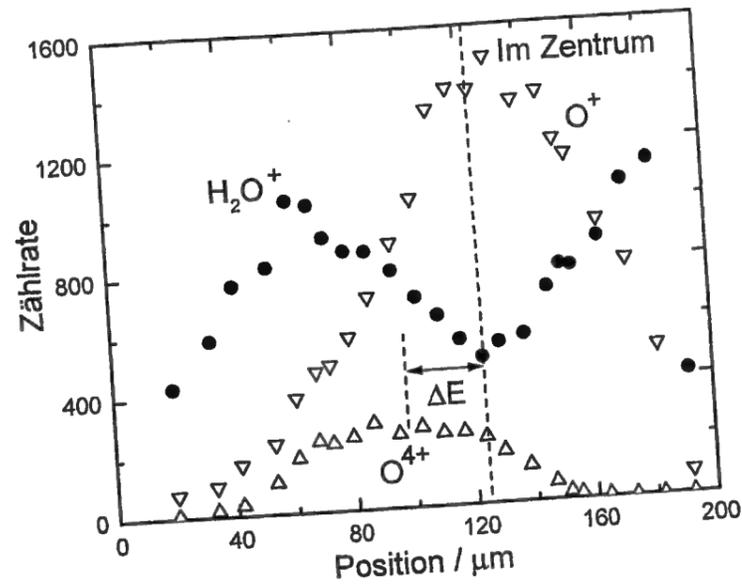


Abb. 5.11: Prinzipielle Methode, nach der in dieser Arbeit die Coulombexplosionsenergien gemessen werden. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei der Produktion von H₂O⁺ keine zusätzlichen Coulombenergien frei werden. Der Abstand der Schwerpunkte der verschiedenen Ionisationsstufen, hier zu O⁴⁺, ist ein Maß für die freigewordene Energie. Das O⁺/O₂²⁺-Signal zeigt ebenfalls sehr wenig Coulombenergie. Die Messungen ergeben trotz der starken Asymmetrie des Laserprofils vernünftige Werte.

Theoretische Werte

Wesentlich für die bei einer Coulombexplosion eines hochgeladenen Molekülions freiwerdende Energie ist der zu diesem Zeitpunkt eingenommene internukleare Abstand. Je kleiner dieser, desto größer ist die Coulombexplosionsenergie. Für die Energie gilt im einfachen Modell:

$$E_{\text{Coul}}[\text{eV}] = \frac{14.4Q_1Q_2}{R[\text{Å}]} \quad (5.4)$$

Q₁ und Q₂ entspricht der Ionisierungsstufe des jeweiligen Fragmentes. Im Fall von N₂ findet man Tab. 5.2 eine Liste von gerechneten internuklearen Abständen R zur Zeit der Explosion für drei theoretische Modelle.

Diese Werte werden mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit in Abb. 5.12 verglichen. Zum Vergleich wurden noch die Ergebnisse von Ivanov *et al.* [38] in der Graphik verarbeitet, die aus einer Arbeit von C. Cornaggia *et al.* [116] und J.H. Posthumus *et al.* [117] für Dissoziationskanäle bis N₂ → N³⁺ + N³⁺ berechnet wurden. Da bei unseren Experimenten wesentlich höhere Laserintensitäten zur Verfügung stan-

Autor	R _c	R(N ₂) [pm]
Seideman / Corkum	2.96/IP	293
Chelkowski / Bandrauk	3.79/IP	376
neg. Stark-Verschiebung (Siehe Kap.2)	213/IP	2.11

Tabelle 5.2: Theoretische Werte des kritischen internuklearen Abstands von N₂ nach unterschiedlichen Modellen.

den, sind Dissoziationskanäle möglich, die zu einer Produktion von N⁵⁺ führen. Die Rechnungen von S.Chelkowski *et al.* [115] zeigen, daß bei sehr hohen Laserintensitäten > 10¹⁵ W/cm² der kritische internukleare Abstand auch kleiner als der durch das analytische Modell (Rechnung siehe Kap. 2) sein kann.

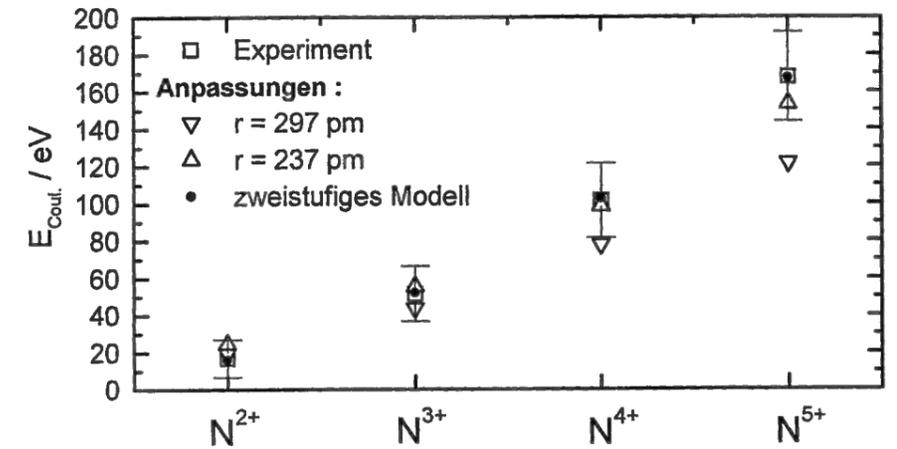


Abb. 5.12: Zusammenstellung der gemessenen Coulombenergien, die bei der Dissoziation von geladenen Stickstoffmolekülionen entstehen. Diese werden mit dem theoretischen Werten von M. Ivanov *et al.* [38] R_c = 297 pm und den experimentellen Wert von [118, 117] verglichen. Der aus den Experimenten gemittelte kritische internukleare Abstand R_c = 237 pm wurde [38] entnommen. Für größere Ladungszustände werden etwas größere Coulombexplosionsenergien gemessen als die Vergleichswerte. Jedoch stimmen die gemessenen Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den Literaturdaten überein. Eine weitere Anpassung der Daten mit einer Funktion, die von einem Modell von S. Chelkowski und A. Bandrauk [40] motiviert wurde, ist mittels der kleinen schwarz ausgefüllten Kreise dargestellt.

Die Messung zeigt tatsächlich auch etwas größere Energien als die durch die einfachen analytischen Modelle vorhergesagt.

Das zweistufige Modell

Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, die Coulombexplosion mit zwei Schritten zu erklären. Denn zunächst muß Energie aufgebracht werden, um den kritischen Abstand zu erreichen. Ein derartiges zweistufiges Modell findet man auch bei S. Chelkowski und A. Bandrauk [40]. Geht man davon aus, daß diese Energie, die der Bindungsenergie des Moleküls entspricht, der Coulombenergie fehlt, dann müssen sich die Daten mit folgender Beziehung anpassen lassen. Hierbei ist Q_1 und Q_2 die Ladung des entsprechenden Fragments.

$$E_{\text{Coul}}[\text{eV}] = E_0[\text{eV}] + \frac{1440 Z^2}{R_c[\text{pm}]} \quad (5.5)$$

Dies entspricht der Anpassung durch die ausgefüllten schwarzen Kreise in Abb. 5.12. Sie passen am besten zu den gemessenen Energien, dargestellt durch offene Quadrate. Es ergibt sich nach diesem Modell eine E_0 von -12.7 eV und ein kritischer internuklearer Abstand R_c von 200 pm

Coulombenergien der Restgase

Die Abb. 5.13 zeigt die gemessenen Coulombenergien der Restgasionen.

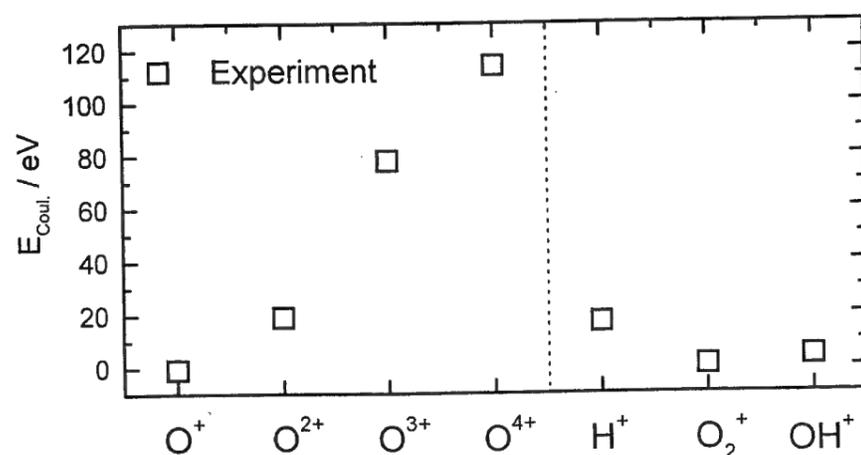


Abb. 5.13: Zusammenstellung der gemessenen Coulombenergien, die bei der Dissoziation von geladenen Sauerstoffverbindungen entstehen. Im Gegensatz zu Stickstoff ist eine Auswertung der Daten nicht so einfach möglich, denn neben O_2 ist auch H_2O eine Quelle für die geladenen Sauerstoffverbindungen.

Im Gegensatz zu Stickstoff ist eine einfache Interpretation der Coulombenergien in diesem Fall nicht möglich, denn die Fragmente haben neben H_2O auch O_2 als Ursprung.

Jedoch entsprechen die Coulombenergien im Rahmen der Genauigkeit durchaus in der Größenordnung Messungen anderer Gruppen.

5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, Ionenausbeuten im Fokus eines Hochleistungslasers mit einigen Einschränkungen quantitativ zu messen. Dabei konnte die Existenz von einfach geladenen Stickstoffmolekülionen im Fokus nachgewiesen werden. Es wurden erste polarisationsabhängige Messungen gemacht. Diese deuten auf eine Ausrichtung des Moleküls im starken statischen Feld hin. Da die Ionenausbeuten der verschiedensten Ionisierungsstufen nicht voneinander abhängig sind, ist es plausibel, daß es sich bei den Ionisationsprozessen um einen nicht sequentiellen Prozeß handelt. Für zukünftige Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet wäre eine dreidimensionale Massenspektrometrie attraktiv, bei der alle entstehenden Fragmente zeit- und winkelaufgelöst detektiert werden können.

Anhang A

Resonante Übergänge der gemessenen Metalle

Beispiele von dipolerlaubten Einphotonenübergängen bei $\lambda = 248$ nm. Die rechte Spalte gibt die Frequenzverschiebung $\delta_0 = E_{\text{oberer Zustand}} - E_{\text{unterer Zustand}} - \hbar\omega$ an. Es sind nur Übergänge mit einer maximalen Frequenzverschiebung von 700 cm^{-1} aufgeführt. Alle Metalle, bei denen sich im Experiment Verbindungen im Sputterprozeß nachweisen ließen (wie Al, Cu, Ag, Pr, Eu, Gd, Tb, Lu, Au, Bi, Th und U), sind nicht in dieser Tabelle enthalten.

Element	E_g	Angeregter Zustand	$\delta_0(\text{cm}^{-1})$
Sc (Z=21)	$3d4s^2(J = \frac{3}{2})$	$3d4s5p(J = \frac{5}{2})$	-97.13
Fe (Z=26)	$3d^64s^2(J = 4)$	$3d^54s^24p(J = 3)$	-18.14
Co (Z=27)	$3d^74s^2(J = \frac{9}{2})$	$3d^7(^4F)4s4p(1P^*)(J = \frac{7}{2})$	-576.10
Ni (Z=28)	$3d^8(^3F)4s^2(J = 4)$	$3d^8(^3P)4s5p(J = 3)$	135.99
Rh (Z=45)	$4d^85s(J = \frac{9}{2})$	$4d^85p(J = \frac{7}{2})$	59.57
Dy (Z=66)	$4f^{10}6s^2(J = 8)$	$?(J = 7)$	-20.52
Ho (Z=67)	$4f^{11}6s^2(J = 8)$	$?(J = \frac{13}{2})$	-670.77
Er (Z=68)	$4f^{12}6s^2(J = 6)$	$?(J = 5)$	-87.785
Tm (Z=68)	$4f^{13}(^2F^*)6s^2(J = \frac{7}{2})$	$?(J = \frac{9}{2})$	-123.54
Yb (Z=70)	$4f^{14}6s^2(J = 0)$	$4f^{14}6s7p(J = 1)$	338.71
Ta (Z=73)	$5d^36s^2(J = \frac{3}{2})$	$5d^4(^5D)6p(J = \frac{1}{2})$	-97.13

Tabelle A.1: Beispiele von resonanten dipolerlaubten Einphotonenübergängen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Ward und G. New, Phys. Rev. **18**, 185 (1969).
- [2] M. Grozewa, D. Mechkov, V. Mitev, L.I.Pavlov und K. Stamenov, Opt. Comm. **23**, 77 (1977).
- [3] J.Bakor, P. Bucksbaum und R. Freeman, Opt. Lett. **8**, 217 (1993).
- [4] P. Kruit und F. Read, J. Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 313 (1983).
- [5] J. Hall, E. Robinson und L. Branscomb, Phys. Rev. Lett **14**, 1013 (1965).
- [6] G.Voronov und N.Delone, Sov. Phys.-JETP **1**, 66 (1965).
- [7] P. Agostini, G. Barjot, J. Bonnal, G. Mainfray und C. Manus, Quantum. Electron. QE-4/9, 667 (1968).
- [8] V. Suran und I. Zapesochnyi, Sov. Tech. Phys. Lett. **1**, 420 (1975).
- [9] H. Schröder, M.Wagner, S.Kaesdorf und K. Kompa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **97** (12), 1688 (1993).
- [10] M. Wagner und H. Schröder, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. **128**, 31 (1993).
- [11] B.Witzel, H. Schröder, S. Kaesdorf und K.-L. Kompa, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc. im Druck
- [12] K. Boyer, T. Luk, J. Solem und C. Rhodes, Phys. Rev. A **39** (3), 1186 (1989).
- [13] H. Oechsner und W. Gerhard, Surf. Sci. **44**, 480 (1974).
- [14] H. Gnaser, J. Fleischhauer und W. Hofer, Appl. Phys. **A37**, 211 (1985).
- [15] C. Becker und K. Gillen, Anal. Chem. **56**, 1671 (1984).
- [16] K. Burnett, V. Reed und P. Knight, J. Phys. B **26**, 561 (1993).

- [17] E. Mevel, P. Breger, R. Trainham, G. Petite, P. Agostini, A. Migus und A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 406 (1993).
- [18] L. Keldysh, *J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* **47**, 1307 (1964).
- [19] R. Fowler und L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.* **119**, 173 (1928).
- [20] S. Augst, D. Strickland, D. Meyerhofer, S. Chin und J. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* **63** (20), 2212 (1989).
- [21] S. Augst, D. Meyerhofer, D. Strickland und S. Chin, *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (4), 858 (1991).
- [22] M. Protopapas, C. Keitel und P. Knight, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 389 (1997).
- [23] R. C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Florida, 1970), 51. Ausgabe
- [24] L. Landau und E. M. Lifschitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, New York, 2. Auflage, 1965), S. 276.
- [25] A. Perelomov, V. Popov und M. Terent'ev, *Sov. Phys.-JETP* **23** (5), 924 (1966).
- [26] M. Ammosov, N. Delone und V. Krainov, *Sov. Phys.-JETP* **64**, 1191 (1986).
- [27] R. Mavrodineanu und H. Boiteux, *Flame Spectroscopy* (Harry C. Allen, 1965).
- [28] P. Lambropoulos, *Adv. At. Mol. Phys.* **12**, 87 (1976).
- [29] Y. Gontier und M. Trahin, *Phys. Rev. A* **4**, 1896 (1971).
- [30] P. Lambropoulos und X. Tang, *J. Opt. Soc. Am. B* **4** (5), 821 (1987).
- [31] P. Lambropoulos, *Comm. At. Mol. Phys.* **20** (4), 199 (1987).
- [32] W. M. Karule, Atomic Processes, Report of the Latvian Academy of Science **1** (paper No. YΔK 539.188), 4 (1975).
- [33] G. Mainfray und C. Manus, *Multiphoton Ionisation of Atoms* (S. Chin und P. Lambropoulos, Academic Press Toronto, 1994).
- [34] M. Brewczyk und L. Frasiniski, *J. Phys. B* **24**, L307 (1991).
- [35] J. Sheldon, *Phys. Rev.* **99** (4), 1291 (1955).

- [36] M. Brewczyk und M. Gajda, *J. Phys. B* **21**, L383 (1988).
- [37] M. Fedorov und A. Movsesian, *J. Phys. B* **21**, L155 (1988).
- [38] M. Ivanov, T. Seideman, P. Corkum, F. Ilkov und P. Dietrich, *Phys. Rev. A* **54** (2), 1541 (1996).
- [39] T. Seideman, M. Ivanov und P. Corkum, *Phys. Rev. Lett* **75** (15), 2819 (1995).
- [40] S. Chelkowski und A. Bandrauk, *J. Phys. B* **28**, L723 (1995).
- [41] Private Mitteilung von Herrn Dr. Schröder.
- [42] C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec und H. Liu, *Phys. Rev. A* **42** (9), 5464 (1990).
- [43] J. Lavancier, D. Normand, C. Cornaggia, J. Morellec und H. Lui, *Phys. Rev. A* **43** (3), 1461 (1991).
- [44] L. Frasiniski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I. Ross und W. Toner, *Phys. Rev. Lett.* **58** (23), 2424 (1987).
- [45] A. Talebpour, C.-Y. Chien und S. Chin, *J. Phys. B* **29**, L677 (1996).
- [46] *Proceedings of the 7th International Conference on Multiphoton Processes, Garmisch-Partenkirchen*, Hrsg. P. Lambropoulos und H. Walter (Institute of Physics Publishing, Techno House, Redcliffe Way, Bristol BSI 6NX UK, 1996).
- [47] D. R. Bates, *Adv. At. Mol. Phys.* **6**, 1 (1994).
- [48] S. Speiser und J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **44** (3), 399 (1976).
- [49] M. Ammosov, N. Delone, M. Ivanov, I. Bondar und A. Masalov, *Adv. At. Mol. and Opt. Phys.* **29**, 33 (1991).
- [50] M. Cerveman und N. Isenor, *Opt. Comm.* **13**, 175 (1975).
- [51] S. Kaesdorf, M. Hartmann, H. Schröder und K. Kompa, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **116**, 219 (1992).
- [52] E. Krishnakumar, S. Kumar, S. A. Rangwala und S. K. Mitra, *J. Phys. B* **29**, L657 (1996).

- [53] M. Hartmann, Diplomarbeit, MPQ Bericht 171, 1992.
- [54] P. Hansch, M. Walker und L. van Woerkom, Phys. Rev. A **54** (4), 1 (1996).
- [55] P. Hansch und L. van Woerkom, Optical Letters **21** (16), 1286 (1996).
- [56] W. Stephens, Phys. Rev. **69**, 691 (1946)
- [57] A. Cameron und D. Eggers, Rev. Sci. Instrum. **19**, 605 (1948).
- [58] T. Keller, Helv. Phys. Acta **22**, 382 (1949).
- [59] M. Wolf und W. Stephens, Rev. Sci. Instrum. **24**, 616 (1953).
- [60] W. Wiley und I. McLaren, Rev. Sci. Instrum. **26** (12), 1150 (1955).
- [61] B. Mamyrin, V. Karataev, D. Shmikk und V. Zagulin, Sov. Phys.-JETP **37** (1), 45 (1973).
- [62] R. E. Honig, Ann. Phys. Lpz. **3** (1), 8 (1963).
- [63] S. Kaesdorf, *Bedienungsanleitung: Zweistufiges Reflektron mit longitudinaler räumlicher auflösung* (Stefan Kaesdorf, 1994).
- [64] H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96** (2), 325 (1954).
- [65] H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **104** (3), 672 (1956).
- [66] H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **96** (2), 336 (1954).
- [67] *Amplification Factors of a Particle ...*, Hrsg.: B. Perovic und D. Tomic (B. Schram, A. Boerboom, W. Kleine und J. Kistenmaker, Proceedings of the Seventh International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 1966).
- [68] E. Parilis und L. Kishinevskii, Sov. Phys.-Solid State **3**, 885 (1960).
- [69] R. Meier und P. Eberhardt, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **123**, 19 (1992).
- [70] D. Ioanoviciu, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **131**, 43 (1993).
- [71] B. Mamyrin, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **131** (Time of Flight Mass Spectrometry and its Applications), 1 (1994).
- [72] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley, 1978).

- [73] E. Lee und G. Loper, *Radiationless Transitions* (Hrsg S.H. Lin, Academic Press New York, 1980).
- [74] M. Wilson, M. Rothschild, D. Müller und C. Rhodes, J. Chem. Phys. **77** (4), 1837 (1982).
- [75] K. P. Huber und G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [76] E. Martin, Phys. Rev. **41**, 167 (1932).
- [77] R. Donovan, D. Husain und P. Jackson, Trans. Faraday Soc. **65**, 2930 (1969).
- [78] A. Uthmann, P. Demlein, T. Allston, M. Withiam, M. J. McClements und G. Takacs, J. Phys. C **82**, 2252 (1978).
- [79] M. Kawasaki, K. Kasatani, H. Sato, H. Shinohara und N. Nishi, Chem. Phys. **88**, 135 (1984).
- [80] C. S. Effenhauser, *Untersuchung Chemischer Elementarprozesse mit Hilfe der Photofragment-Translationsspektroskopie*, Dissertation, Philosophische Fakultät II der Universität Zürich, 1990.
- [81] D. Charalambidis, P. Lambropoulos, H. Schröder, O. Faucher, H. Xu, M. Wagner und C. Fotakis, Phys. Rev. A **50**, R2822 (1994).
- [82] S. Kaesdorf, H. Schröder und K.L-Kompa, Vacuum **41** (7-9), 1669 (1990).
- [83] M. Wagner und H. Schröder, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **128**, 31 (1993).
- [84] S. Szatmári und F. Schäfer, Appl. Phys. B **46**, 305 (1988).
- [85] S. Szatmári und F. Schäfer, Optics Communications **68** (3), 196 (1988).
- [86] S. Szatmári, Optical and Quantum Electronics **21**, 55 (1989).
- [87] H. Kogelnik und C. Shank, Appl. Phys. Lett. **18** (4), 152 (1971).
- [88] H. Schröder, M. Wagner und S. Kaesdorf, Excimer Lasers 153 (1994).
- [89] R. Musket, W. McLean, C. Colmenares, D. Makowiecki und W. Siekhaus, App. of Surf. Sci. **10**, 143 (1982).

- [90] V. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy* (Academic Press, London, 1987).
- [91] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970).
- [92] Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1977), Vol. 2.
- [93] P. Schmith, C. Heise, J. Esmond und R. Kurucz, Atomic Spectral Line Database - CD-Rom 23 of R.L. Kurucz, und dort enthaltene Referenzen. Internet Adresse URL <http://cfa-www.harvard.edu/amp/data/kur23/sekur>
- [94] G. Betz und K. Wien, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **140**, 1 (1994).
- [95] W. Demtröder, *Techniques of Laser Spectroscopy: Their Advantages and Limitations*, in *Applied Laser Spectroscopy* (M. Inguscio, Plenum, New York, 1990).
- [96] K. Ledingham, *Multiphoton Ionization and Laser Mass Spectrometry*, in *An Introduction to Laser Spectroscopy* (D. Andrews und A. Demidov, Plenum, New York, 1995).
- [97] J. W. Rogers, R. L. Hance und J. M. White, Surf. Sci. **100**, 338 (1980).
- [98] M. G. Dowsett, R. M. King und E. H. C. Parker, Surf. Sci. **71**, 541 (1978).
- [99] Huber und Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, 1979).
- [100] D. Hildenbrand, Chem. Phys. Letters **20** (1), 127 (1973).
- [101] R. Behrisch, P. Sigmund, M. T. Robinson, H. H. Andersen, H. L. Bay und H. E. Roosendall, *Topics in Applied Physics Sputtering by Particle Bombardment I* (R. Behrisch, 1981).
- [102] H. Oechsner und W. Gerhard, Surf. Sci **4**, 480 (1974).
- [103] D. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich und P. Corkum, Phys. Rev. Lett **68** (18), 2755 (1992).
- [104] E. Fill, S. Borgström, J. Larson, T. Starczewski, C.-G. Wahlström und S. Svanbarg, Phys. Rev. E **51** (6), 6016 (1995).
- [105] G. Pretzler und E. E. Fill, Opt. Lett. **22** (10), 733 (1997).
- [106] G. Gibson, T. Luk, A. McPherson, K. Boyer und C. Rhodes, Phys. Rev. A **40** (5), 2378 (1989).
- [107] K. Yamakawa, P. H. Chiu, A. Magana und J. D. Kmetec, IEEE J. Quantum Electronics **30** (11), 2698 (1994).
- [108] A. E. Siegman, *Lasers* (Mill Valley, CA: University Science Books, 1986).
- [109] R. Hellwarth, D. Pennington und M. Henesian, Phys. Rev. A **41** (5), 2766 (1990).
- [110] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering* (Walter Koechner, 1992).
- [111] *Druckbelastung runder, nicht vorgespannter Glasplatten*, GIT Arbeitsblätter Nr.5, 1961.
- [112] D. Normand, L. Lompré und C. Cornaggia, J. Phys. B **L497** (1992).
- [113] B. Friedrich und D. Herschbach, Phys. Rev. Lett **74** (23), 4623 (1995).
- [114] R. C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Florida, 1970), 52. Ausgabe
- [115] J. Posthumus, A. Giles, M. Thompson und K. Codling, J. Phys. B **29**, 5811 (1996).
- [116] C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec und P. Agostini, Phys. Rev. A **44** (7), 4499 (1991).
- [117] J. Posthumus, L. Frasinski, A. Giles und K. Codling, J. Phys. B **28**, L349 (1995).
- [118] M. Schmidt, D. Normand und C. Cornaggia, Phys. Rev. A **50** (6), 5037 (1994).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn **Prof. Dr. Dr. h.c. K.-L. Kompa** für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit, sowie für zahlreiche Möglichkeiten, die erzielten Ergebnisse auf Tagungen und Konferenzen zu vertreten.

Herrn **Dr. H. Schröder** für zahlreiche Anregungen, Hilfestellungen und Erklärungen im gesamten Verlauf der Arbeit.

Herrn **Prof. Dr. D. Charalambidis** für die freundschaftliche Aufnahme im FO.R.T.H.-Institut in Griechenland, sowie für seine Hilfsbereitschaft.

Herrn **Dr. K. Uiterwaal** für die äußerst fruchtbare Zusammenarbeit in Iraklion und Garching, sowie die Vielzahl von wertvollen Diskussionen.

Herrn **Dr. R. Velotta** für die gelungene Zusammenarbeit am Anfang meiner Doktorandenzeit. Mit ihm wurden einige Messungen zur Quantifizierung von Raumladungseffekten durchgeführt.

Herrn **Dr. E. Fill** und Herrn **Dr. W. Fuß** für ihre ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn **Prof. Dr. K. Witte** für die Bereitstellung des ATLAS - Lasersystems.

Meinen Kollegen Herrn **Dipl.-Phys. C. Gebhardt**, Frau **Dipl.-Chem. A. Müller**, Herrn **Dipl.-Phys. T. Schikarski**, Herrn **Dipl.-Phys. H.-J. Schmidtke**, Herrn **Dipl.-Phys. C. Sändig**, Herrn **Dr. S. Lochbrunner**, Herrn **Dr. G. Schmitt**, Herrn **Dr. M. Wagner**, Herrn **Dipl.-Phys. P. Maragakis**, Herrn **Dr. S. Kaesdorf**, Herrn **Dr. G. Pretzler** und Frau **R. Leipolz** für viele wertvolle Tips und Hilfen.

Herrn **A. Eglezis** für die technische Unterstützung des KrF-Lasersystems in Griechenland. Er war für eine 'Gute Sache' auch mal an einem Samstag oder Sonntag anwesend, was ich ihm hoch anrechne.

Herrn **W. Frisch**, Herrn **W. Ritt**, Herrn **Fölsner** Herrn **Dipl.-Ing. A. Raufer** sowie allen Mitarbeitern der Werkstatt für die Hilfe bei technischen sowie elektronischen Problemen.

Herrn **A. Wiedemann**, meinem ehemaligen Physiklehrer der Kollegstufe. Er soll an dieser Stelle nicht vergessen werden. Auch wenn seine Leistungen schon Jahre zurückliegen, haben seine pädagogischen Fähigkeiten meinen Berufsweg nachhaltig geprägt.

Meinen **Eltern** für die großzügige Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit.

Lebenslauf

26. Mai 1965	Geboren in Starnberg
Eltern	Karl-August Witzel Marianne Witzel geb. Wüsthoff
Sept. 1971 — Juli 1974	Grundschule in München
Sept. 1975 — Juli 1976	Hauptschule in München
Sept. 1977 — Juli 1983	Realschule in München
Sept. 1983 — Juli 1987	Gisela-Gymnasium München
Juni 1987	Abitur
Dez. 1987 bis Juli 1989	Zivildienst bei der Diakonie in München
Okt. 1990 bis Mai. 1995	Studium der Physik an der LMU in München
Dez. 1993 bis Dez. 1994	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Quantenoptik bei Prof. Dr. T. W. Hänsch (Interpretation der UV-Spektren von ArH und ArD)
Seit Juli 1994	Dissertationsarbeit am MPI für Quantenoptik bei Prof. Dr. Dr. h.c. K.-L. Kompa

