

Mikroskopische Beschreibung der  
ultraschnellen Anregungs- und Relaxationsdynamik  
von Edelgasclustern in intensiven  
VUV-, XUV- und Röntgenlaserpulsen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium*  
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock



vorgelegt von  
Mathias Arbeiter  
aus Zwickau

April 2015



Gutachter: Prof. Dr. Thomas Fennel (Universität Rostock)  
Prof. Dr. Stephan Kümmel (Universität Bayreuth)

Datum der Einreichung: 01. April 2015  
Datum der Verteidigung: 22. Juni 2015



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Edelgascluster in intensiven kurzwelligen VUV Laserpulsen . . . . .	3
1.2	Sequentielle Photoemission im XUV-Regime - Multistep-Ionisation . . . . .	5
1.3	Ziel und Aufbau dieser Arbeit . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit Atomen und Clustern</b>	<b>9</b>
2.1	Atomare Ionisationsprozesse im Photonen- und Felddbild . . . . .	10
2.1.1	Charakteristische Parameter intensiver Laserfelder . . . . .	10
2.1.2	Atomare Ionisationsprozesse im Photonen- und Felddbild . . . . .	13
2.2	Semi-klassisches Drei-Stufen-Modell . . . . .	18
2.3	Starkfeld-Anregung von Clustern . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Semiklassische Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung</b>	<b>25</b>
3.1	Effektive Wechselwirkungspotentiale . . . . .	25
3.2	Ionisationsprozesse in XUV-angeregten Edelgasclustern . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Edelgasatome in kombinierten XUV und IR Laserfeldern</b>	<b>36</b>
4.1	Elektronenemission bei kombinierter XUV-IR-Anregung . . . . .	37
4.2	Experimentelle Resultate zur IR-XUV-Anregung . . . . .	39
4.3	„Simpleman’s model“ der Zweifarbenionisation . . . . .	40
4.4	TDSE-Resultate zur Zweifarben-Photoemission . . . . .	44
4.5	Vergleichende Betrachtung der exp. und theor. Resultate . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Edelgascluster in ultrakurzen, intensiven XUV-Laserpulsen</b>	<b>51</b>
5.1	Elektronenemission von Argon-Clustern in XUV-Laserpulsen . . . . .	51
5.1.1	Direkte und thermische Elektronenemission . . . . .	51
5.1.2	Energieabsorption im XUV-Regime: Ionisationsheizung . . . . .	58
5.1.3	Photoemission in HHG-Pulsen: Multicolor Multistep Ionization . . . . .	60
5.2	Signaturen der Clusterexpansion in Ionen- und Elektronenspektren . . . . .	63
5.2.1	Charakterisierung von Nanoplasmaeffekten . . . . .	63
5.2.2	Übergang von hydrodynamischer Expansion zu Coulombexplosion . . . . .	65
5.2.3	Signaturen des Nanoplasmas in Elektronen- und Ionenspektren . . . . .	67
5.3	Relokalisation in expandierenden Xe-Cluster bei Pump-Probe-Anregung . . . . .	72
5.3.1	Experimentelle und theoretische Vorarbeiten . . . . .	72
5.3.2	Dichte- und temperaturabhängige Drei-Körper-Rekombination . . . . .	74
5.3.3	Relokalisationsdynamik in XUV-XUV angeregten Xenon-Clustern . . . . .	76
5.3.4	Reionisation Rydberg-artiger Atome im Nanoplasma . . . . .	82
5.4	Zeitaufgelöste Spektroskopie des Clusterraumladungspotentials . . . . .	86
5.4.1	Nanoplasma-Oszilloskop im XUV-XUV Pump-Probe-Szenario . . . . .	86

---

5.4.2	Terahertz-Streaking der XUV-Photoemission . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>100</b>
7.1	Analytisches Modell für die Elektronenspektren bei Multistep-Ionisation . .	100
7.2	Zwei-Farben Photoionisation in starken Feldern . . . . .	101
7.3	Monte-Carlo-Modell zur <i>multicolor multistep ionization</i> . . . . .	105
7.4	Hydrodynamische Expansion versus Coulomb-Explosion . . . . .	107
7.5	Quantenmechanische Beschreibung eines 1-Elektronen-Systems . . . . .	109
7.5.1	Konvergenztest relevanter Simulationsparameter in QPROP . . . . .	113
7.6	Grundzustand verschiedener Edelgasatome . . . . .	116
	<b>Erklärung</b>	<b>119</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>121</b>
	<b>Literatur</b>	<b>123</b>

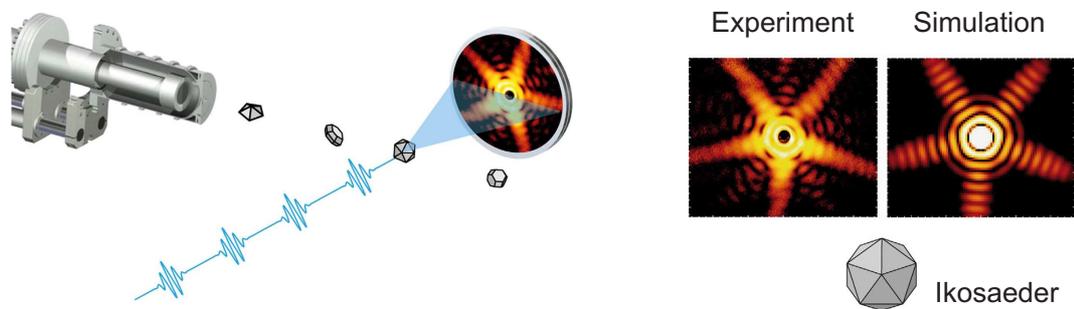
# Abbildungsverzeichnis

1.1	3D-Architektur freier Silbercluster . . . . .	1
1.2	Einzelschuss-Beugungsaufnahmen mit Röntgenlaserpulsen . . . . .	2
1.3	Edelgascluster unter VUV-Anregung: Ionen- und Elektronenspektren . . . . .	4
1.4	Elektronenspektren XUV-angeregter Ar <sub>80</sub> -Cluster . . . . .	5
1.5	Monte-Carlo-Simulation zur Multistep-Ionisation . . . . .	6
2.1	Schema des Photoabsorptionsprozesses . . . . .	14
2.2	Atomare Ionisationsprozess im Photonen- und Felddbild . . . . .	15
2.3	Keldysh-Parameter verschiedener Laserintensitäten und Wellenlängen . . . . .	17
2.4	Simulierte ATI-Spektren von Argon-Modellatomen . . . . .	18
2.5	Schematische Darstellung des 3-Stufen-Rekollisions-Modells . . . . .	19
2.6	Klass. Trajektorienrechnung: direkt emittierte und rückgestreute Elektronen . . . . .	21
2.7	Schematische Darstellung der inneren und äußeren Ionisation im Cluster . . . . .	23
3.1	Numerisches Wechselwirkungspotential vs. Coulombwechselwirkung . . . . .	27
3.2	Lennard-Jones-Potential verschiedener Edelgas-Dimere . . . . .	28
3.3	Photoionisationsquerschnitte von Argon (Referenzdaten) . . . . .	29
3.4	Ladungsabhängige Photoionisationsquerschnitte: Exp. vs. MD-Sim. . . . .	31
3.5	Giant Resonance: Photoionisationsquerschnitte von Xenonatomen . . . . .	32
3.6	Schema zur Modifizierung des atomaren Ionisationspotential im Cluster . . . . .	34
4.1	Schema des Zwei-Farben-ATI-Prozesses . . . . .	37
4.2	Seitenbandentwicklung bei XUV-IR-Anregung in Abh. der XUV-Pulsdauer . . . . .	38
4.3	Exp. Zwei-Farben-ATI-Spektren von Neon im Laserintensitätsscan . . . . .	39
4.4	Photo- vs. Tunnelionisationsraten in Abh. der Laserintensität . . . . .	41
4.5	Elektronenspektrum bei Zwei-Farben-Anregung im Simpleman-Modell . . . . .	42
4.6	Elektronenspektren rückgestreuter Elektronen untersch. Anfangsenergie . . . . .	43
4.7	3D-TDSE simulierte Elektronenspektren von Neon bei XUV-IR-Anregung . . . . .	45
4.8	Seitenbandentwicklung im Intensitätsscan (3D-TDSE) . . . . .	46
4.9	Zweifارben-ATI-Spektren: 1D-TDSE vs 3D-TDSE . . . . .	47
4.10	Zwei-Farben-Elektronenspektren: Exp. vs. 3D-TDSE vs. Simpleman-Modell . . . . .	48
4.11	XUV-IR-ATI-Elektronenspektren: 3D-TDSE vs. Simpleman-Modell . . . . .	49
5.1	Zeitaufgelöste Ionisationsdynamik von Ar <sub>147</sub> : MD vs. MC . . . . .	53
5.2	Elektronenspektren im MD-, MC-, und analyt. Modell . . . . .	54
5.3	Exp. Elektronenspektren XUV-angeregter Ar <sub>80</sub> -Cluster: Vgl. zur Sim. . . . .	56
5.4	Korrelationsanalyse zwischen kin. Energie und Geburtszeit . . . . .	57
5.5	Korrelationsanalyse zwischen kin. Energie und Geburtsenergie . . . . .	58
5.6	Intensitätsscan zur Ionisation und Energieabsorption . . . . .	59
5.7	Elektronenspektren bei HHG-Anregung: Multicolor-Multistep-Ionisation . . . . .	62

5.8	Schema: Hydrodyn. Exp. vs. Coulombexplosion . . . . .	64
5.9	Clusterdynamik bei VUV/XUV/soft-x-ray-Anregung . . . . .	66
5.10	Elektronen- und Ionenspektren bei VUV/XUV/soft-x-ray-Anregung . . . . .	68
5.11	Rekombinationseffekte in exp. Flugzeitspektren . . . . .	73
5.12	Mittl. Ladungszustand in Abhängigkeit des Pump-Probe-Abstandes . . . . .	73
5.13	Clusterdynamik bei XUV-XUV-Anregung in der n-T-Ebene . . . . .	75
5.14	Zeitaufgelöste Clusterdynamik bei XUV-XUV-Anregung . . . . .	77
5.15	Zeitliche Entwicklung der Elektronen-Einteilchenenergie . . . . .	78
5.16	Rekombinationseffekte in Core-Shell-Systemen . . . . .	80
5.17	Ionisation und Rekombination im Delay-Scan . . . . .	82
5.18	Exp. Detektion langsamer Elektronen im meV-Bereich . . . . .	83
5.19	Rekombinationseffekte in exp. Ionenspektren bei XUV-IR-Anregung . . . . .	84
5.20	REAR-Effekt in delay-abhängigen Elektronenspektren . . . . .	85
5.21	Schema des Nanoplasma-Oszilloskops . . . . .	87
5.22	Pump-Probe-Elektronenspektren: Abbildung des Clusterpotentials . . . . .	88
5.23	Schema des Terahertz-Streakings . . . . .	91
5.24	Thz-Streaking in den Pump-Probe-Elektronenspektren . . . . .	92
5.25	Korrelationsanalyse zwischen Geburtszeit und -energie . . . . .	94
7.1	SFA-Rechnung zur Seitenbandentwicklung bei XUV-IR-Anregung . . . . .	105
7.2	3D-Laserfokus- und Clustergrößenmittelung . . . . .	107
7.3	Jellium-Modell zur hydrodynamischen Expansion . . . . .	109
7.4	Boxzustände in 3D-TDSE-Elektronenspektren . . . . .	112
7.5	Konvergenztest für die Boxgröße in QPROP . . . . .	114
7.6	Konvergenztest für $L_{\max}$ in QPROP . . . . .	115
7.7	Genäherte Grundzustände verschiedener Edelgaseatome . . . . .	116

# 1 Einleitung

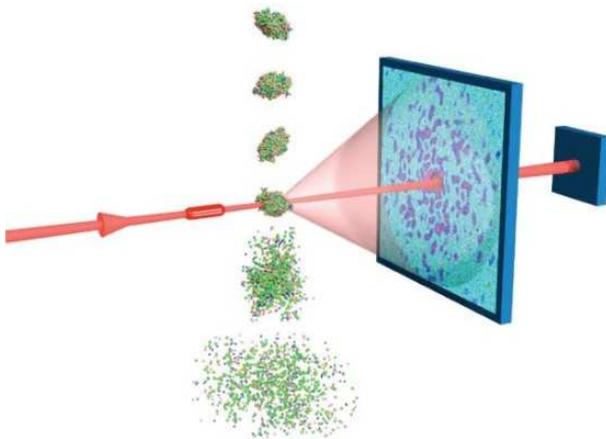
Die Aufklärung der mikroskopischen Struktur und Dynamik von Materie ist eine fachübergreifende Aufgabe der Naturwissenschaften, die sich insbesondere bei der Untersuchung von Einzelobjekten mit Dimensionen im Nanometerbereich als große Herausforderung entpuppt. Mit einer Kamera, die Standbilder oder gar Videos von individuellen Molekülen oder Nanopartikeln mit atomarer Auflösung aufnehmen könnte, ließe sich ein breites Spektrum von Anwendungen in der Biologie, Chemie, Medizin und Physik erschließen. Beispielsweise könnte man fundamentalen offenen Fragen nach dem Aufbau und der Funktionsweise von Viren und Biomolekülen, den charakteristischen Schritten chemischer Reaktionen oder der Struktur von Materie in extremen Zuständen nachgehen. Die Anforderungen an das „Blitzlicht“ einer solchen Kamera lassen sich vereinfacht zusammenfassen: ultrakurz, intensiv, kurzweilig. Ultrakurz, um die rasche Bewegung von Atomen oder gar Elektronen „einzufrieren“; intensiv, um eine für die Analyse hinreichende Intensität des detektierten Signals zu erreichen; kurzweilig, um die Auflösung, die in erster Näherung etwa auf die Wellenlänge des Lichtes begrenzt ist, bis in den (Sub-)Nanometerbereich zu treiben.



**Abbildung 1.1:** Einzelschuss-Beugungsaufnahmen von Silberclustern in ultrakurzen intensiven Röntgenlaserpulsen. Durch den Vergleich mit simulierten Streubildern kann die 3D-Architektur dieser freien Nanopartikel identifiziert werden, die trotz beträchtlicher Größe bis ca. 100 nm noch Strukturen verschiedenartiger platonischer Körper aufweisen, wie z.B. der hier gezeigte Silbercluster mit ikosaedrischer Struktur. Abb. aus [BHR<sup>+</sup>15].

Mit der Entwicklung des Freie-Elektronen-Lasers, wie dem FLASH in Hamburg [TAvB<sup>+</sup>09] oder dem LCLS in Stanford [EAA<sup>+</sup>10], ist die Realisierung dieses Traums in greifbare Nähe gerückt. Einzelschuss-Beugungsaufnahmen von mikroskopischen und nanoskopischen Objekten wurden bereits für einfache Systeme, wie Polystyrol-Kugeln [CHRB<sup>+</sup>07], nanostrukturierte Schablonen [CBB<sup>+</sup>06], Xenon-Nanopartikel [BER<sup>+</sup>12, RAG<sup>+</sup>12] und Silbercluster [BHR<sup>+</sup>15] realisiert. In Abb. 1.1 ist für den letzten Fall exemplarisch das Streubild eines individuellen Silberclusters in einem ultrakurzen intensiven Röntgenlaserpuls gezeigt. Aus dem Vergleich mit simulierten Streubildern lassen sich Informationen

über die dreidimensionale Gestalt und Ausrichtung des Nanopartikels gewinnen, so wie im hier gezeigten Beispiel, bei dem eine ikosaedrische Struktur identifiziert werden konnte. Sowohl für diese symmetrischen atomaren Cluster, aber auch insbesondere für komplexere Systeme wie Biomoleküle, ist ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkung von Materie mit intensiven Röntgenpulsen notwendig, um einerseits eindeutige Informationen über die Struktur und Dynamik des Objektes ableiten zu können, andererseits aber auch um kontraproduktive Einflüsse des Laserfeldes auf die Bildgebung zu vermeiden bzw. entsprechend zu berücksichtigen. So führen Ionisationsprozesse sofort zur Generierung freibeweglicher Elektronen, die das System partiell in ein Nanoplasma geladener Teilchen überführen. Da sich die Streufelder lokalisierter, freier und gebundener Elektronen unterscheiden, führt dies zu neuen Signaturen im Streubild. Gleichzeitig setzen Expansions- und Desintegrationsprozesse ein, die maßgeblich die Qualität der Strukturinformation und die adressierbare Zeitskala bestimmen [NWv<sup>+</sup>00], siehe Abb. 1.2.



**Abbildung 1.2:** Schematische Darstellung des bildgebenden Verfahrens mithilfe intensiver ultrakurzer Röntgenlaserpulse. Anhand Einzelschuss-Streubilder individueller Nanopartikel, wie hier exemplarisch an einem Biomolekül gezeigt, können Informationen über dessen Struktur und Ausrichtung gewonnen werden. Gleichzeitig führen Photoionisationsprozesse zur Plasmaentstehung und Expansion des Systems. Diese zerstörerischen Prozesse müssen für eine erfolgreiche Rekonstruktion des Objektes berücksichtigt werden. Abb. aus [GC07].

Neben diesen für die Anwendung relevanten Aspekten, ist die Natur intensiver Laser-Materie-Wechselwirkungen im kurzwelligen Regime auch von großem fundamentalem Interesse, da sich die Ionisations- und Heizungsmechanismen grundlegend von denen im optischen/IR(infrarot)-Regime unterscheiden. So dominiert für intensive Lichtfelder im langwelligen Regime die ponderomotive Kraftwirkung des Lasers auf die durch Feldionisation freigesetzten Elektronen und bewirkt über Inverse Bremsstrahlung einen starken Energieeintrag in das System, der durch kollektive Anregung, bei der das Laserfeld in Resonanz mit der Mie-Frequenz des Nanoplasmas oszilliert, noch vielfach verstärkt werden kann. Für kurzwellige Laserpulse ist das ponderomotive Potential  $U_P$  drastisch reduziert ( $U_P \propto \lambda^2$ ), so dass die Dynamik des Nanoplasmas maßgeblich durch die initialen atomaren Photoionisationsprozesse bestimmt ist.

Zur genauen Untersuchung der Licht-Materie-Wechselwirkung stellen Edelgascluster ideale Nanolabore dar, da prinzipiell alle Emissionskanäle, wie Ionen, Elektronen und Strahlung im Experiment messbar sind. Zudem können durch Variation der Clustergröße gezielt Oberflächen- und Volumeneffekte identifiziert und damit der Übergangsbereich zwischen

atomaren Systemen und Festkörpertargets untersucht werden. Aufgrund der endlichen Größe ermöglichen Cluster zudem die weitgehend mikroskopische theoretische Beschreibung der Laser-Materie-Wechselwirkung, die Hauptgegenstand dieser Arbeit ist.

In der vorliegenden Dissertation wird die Rolle der Photoionisationsprozesse auf die Entstehung und anschließende Dynamik des Clusternanoplasmas untersucht. Im besonderen Fokus dieser Arbeit stehen hierbei die mit der Nanoplasmaentstehung einsetzenden Vielteilchenprozesse, wie z.B. die thermisch getriebene Elektronenemission, die Heizung des Plasmas und die Kopplung der Elektronenbewegung an die Ionendynamik. Es wird sich zeigen, dass viele dieser Prozesse auf charakteristische Weise das entstehende Raumladungspotential des Clusters modifizieren. Die Möglichkeit, anhand von experimentell zugänglichen Observablen Kenntnis über dieses Clusterpotential zu erlangen, würde Rückschlüsse auf die zugrunde liegende Ionisations- und Expansionsdynamik des Clusters erlauben. In dieser Arbeit werden zwei neue Streaking-Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe aus transienten Elektronenspektren bei Pump-Pump-Anregung zeitaufgelöste Information über das Raumladungspotential gewonnen werden können. Eine eingehendere Darstellung der zentralen Fragen dieser Dissertation erfolgt in Kap.1.3.

Die Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung erfolgt mithilfe semiklassischer Molekular-Dynamik, bei der quantenmechanische Effekte, wie Photo- und Elektronenstoßionisation, über effektive Ratengleichungen berücksichtigt werden und die klassische Wechselwirkung freibeweglicher Ladungsträger über effektive Paarpotentiale beschrieben wird. Während die Anregungsdynamik im infraroten Regime bereits seit Jahrzehnten experimentell und theoretisch intensiv erforscht wurde [VK02, SSR06, FMBT<sup>+</sup>10], ist die durch Röntgenstrahlung induzierte Clusterdynamik weit weniger gut bekannt. So lieferten die ersten Clusterexperimente bei Anregung mit intensiven VUV<sup>1</sup>- und XUV<sup>2</sup>-Laserpulsen überraschende Ergebnisse, wie z.B. deutlich höhere Ionenladungszustände im Vergleich zu atomaren Systemen. Des Weiteren zeigten sich charakteristische Signaturen thermischer und direkter Elektronenemission, deren Einfluss stark von der Wellenlänge des Laserpulses abhängen [WBdC<sup>+</sup>02, LRW<sup>+</sup>05, LdCG<sup>+</sup>04, BTH<sup>+</sup>08]. Diese ersten wegweisenden Experimente stellen den Ausgangspunkt und die Motivation für die vorliegende Doktorarbeit dar und sind im nachstehenden Kapitel ausführlich beschrieben.

## 1.1 Edelgascluster in intensiven kurzwelligen VUV Laserpulsen

Im Jahr 2001 konnten erstmals intensive kurzwellige Laserfelder im VUV-Regime am Freie-Elektronen-Laser (FEL) in Hamburg erzeugt werden. Erste experimentelle Untersuchungen wurden von Wabnitz et al. an kleinen ( $N \approx 80$ ) bis mittelgroßen ( $N \approx 30000$ ) Xenon-Clustern durchgeführt, bei denen die Photonenenergie von  $\hbar\omega = 12.7$  eV ( $\lambda = 98$  nm) knapp oberhalb des Ionisationspotentials von atomarem Xenon  $IP^{\text{Xe}} = 12.1$  eV lag und somit Ionisationsprozesse durch Ein-Photonenabsorption ermöglichten [WBdC<sup>+</sup>02].

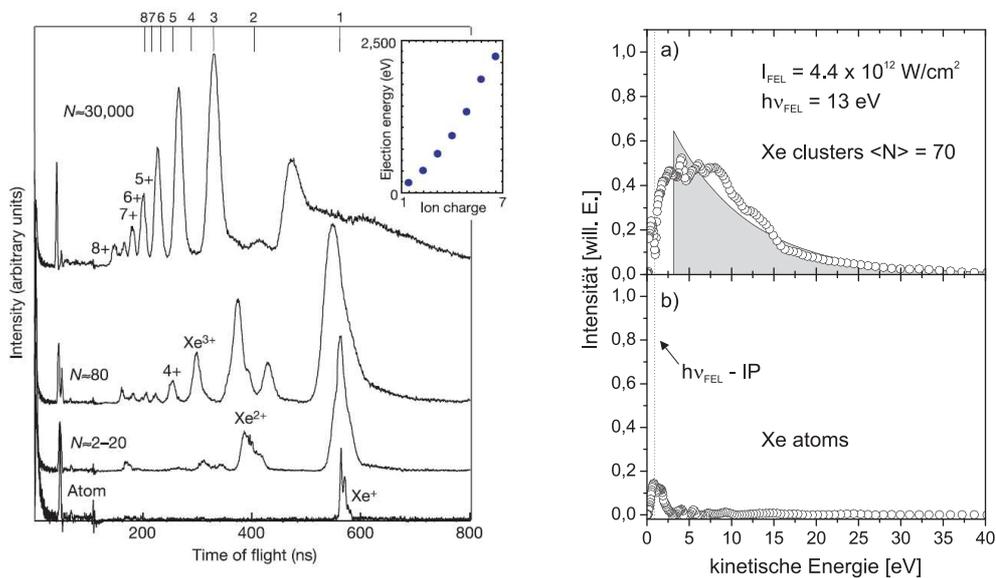
Hierbei wurden unerwartet hohe Ladungszustände bis  $\text{Xe}^{8+}$  gemessen (siehe Abb. 1.3 links), die am isolierten Atom die simultane Absorption mehrerer Photonen erfordern wür-

<sup>1</sup> *Vacuum ultra violet*:  $\hbar\omega \approx 6 - 20$  eV

<sup>2</sup> *Extreme ultra violet*:  $\hbar\omega \approx 20 - 125$  eV

de. Da dieser Prozess bei den hier verwendeten Laserintensitäten von  $I \approx 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  zu vernachlässigen ist, wurden bei Anregung von Xenon-Atomen auch nur einfach geladene Ionen detektiert, siehe Abb.1.3 links. Die deutlich effizientere Energieaufnahme im Cluster gegenüber atomaren Systemen offenbart den großen Einfluss von Vielteilcheneffekten im Cluster. Ein analoges Verhalten wurde später auch bei Argon-Clustern beobachtet [LdCG<sup>+</sup>04].

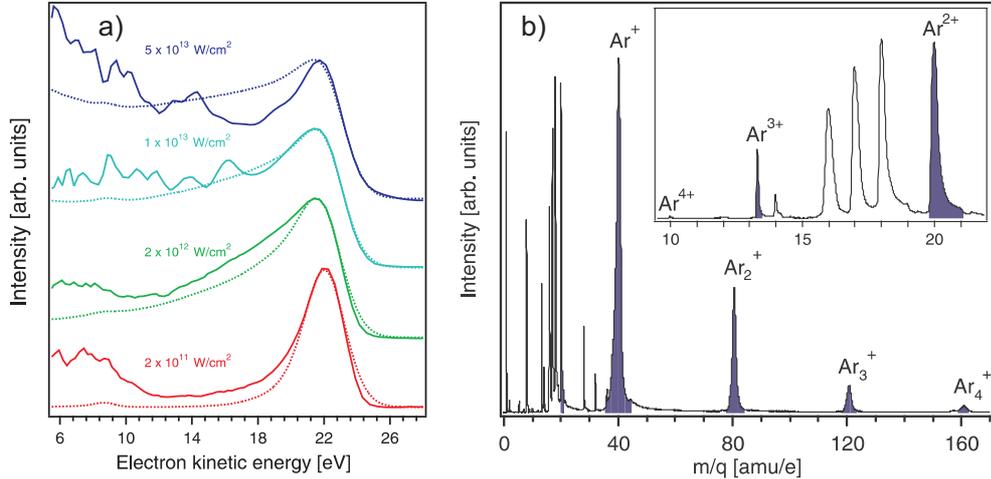
Ausgeprägte Vielteilcheneffekte zeigten sich auch bei der Elektronenemission von Xenon-Clustern unter VUV-Anregung [LRW<sup>+</sup>05]. Während die atomaren Elektronenspektren lediglich einen Einphotonenabsorptionspeak aufweisen, zeigen die Elektronenspektren von Xenonclustern eine exponentielle Verteilung der Energien, siehe Abb.1.3 rechts (a). Diese Signatur ist auf die thermische Emission heißer Elektronen zurückzuführen und impliziert die Entstehung eines dichten Nanoplasmas. Frühe theoretische Arbeiten zeigten bereits, dass aufgrund der lokalen Felder benachbarter Atome im Cluster die atomaren Ionisationspotentiale herabgesetzt werden und zur Generierung vieler freibeweglicher Elektronen führen, die anschließend sehr effizient durch Inverse Bremsstrahlung aufgeheizt werden [SR04]. Theoretische Studien zeigen, dass inverse Bremsstrahlung auch bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 60 \text{ nm}$  noch wesentlich zum Gesamtenergieeintrag beiträgt [GSR07b]. Kollektive Effekte wie plasmonische Resonanzabsorption oder durch Feldverstärkung (-abschwächung) modifizierte Stoßheizung spielen im VUV-Bereich allerdings im Gegensatz zum IR-Regime eine untergeordnete Rolle [Bau04].



**Abbildung 1.3:** Links: Ionenflugzeitspektren von Xenonclustern bei Anregung mit einem VUV-Laserpuls ( $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,  $\hbar\omega = 12.7 \text{ eV}$ ). Für große Cluster ( $N \approx 30000$ ) konnten Ionen bis  $\text{Xe}^{8+}$  detektiert werden. Abb. aus [WBdC<sup>+</sup>02]. Rechts: Experimentelle Photoelektronenspektren von  $\text{Xe}_{70}$  (a) und Xenonatomen (b) bei VUV-Anregung ( $\lambda = 95 \text{ nm} \rightarrow \hbar\omega \approx 13 \text{ eV}$ ,  $I = 4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ). Abb. aus [LRW<sup>+</sup>05].

## 1.2 Sequentielle Photoemission im XUV-Regime - Multistep-Ionisation

Bei XUV-Anregung von Edelgasclustern mit kürzeren Wellenlängen von  $\lambda = 32$  nm ( $\hbar\omega = 38$  eV) [BTH<sup>+</sup>08] zeigen die Elektronenspektren völlig andere charakteristische Signaturen im Vergleich zum VUV-Bereich, siehe Abb. 1.4a. Statt eines exponentiell fallenden Signals ist in den Spektren für alle Laserintensitäten ein ausgeprägter Photopeak bei  $E \approx \hbar\omega - IP^{\text{Ar}} = 22.2$  eV zu erkennen. Mit steigender Laserintensität verbreitert sich der Peak an der niederenergetischen Flanke und bildet bei  $I = 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> einen plateauartigen Bereich über den gesamten Energiebereich bis zum Photopeak. Erst für die höchste Laserintensität zeigt sich im niederenergetischen Bereich ein exponentieller Charakter des Spektrums ähnlich den Elektronenspektren im VUV-Bereich. Des Weiteren werden ebenso deutlich höhere ionische Ladungszustände im Vergleich zu Argonatomen gemessen, siehe Abb. 1.4b.



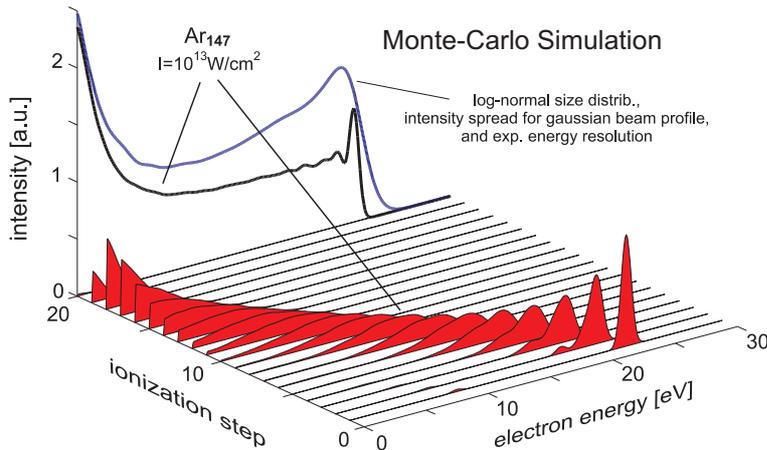
**Abbildung 1.4:** (a) Experimentelle Photoelektronenspektren von Ar<sub>80</sub> bei Anregung mit einem XUV-Puls ( $\hbar\omega = 38$  eV) für vier unterschiedliche Laserintensitäten [BTH<sup>+</sup>08]. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Monte-Carlo-Simulation, die die sequentielle Photoemission in einem sich entwickelnden Clusterpotential beschreibt, jedoch Nanoplasmaeffekte, wie thermische Elektronenemission vernachlässigt. (b) Im Ionenspektrum zeigt sich, dass einzelne isolierte Argon-Atome maximal zweifach ionisiert werden können, während im Cluster Ionen bis Ar<sup>4+</sup> detektiert wurden. Abb. aus [BTH<sup>+</sup>08]

Zur Beschreibung der Elektronenemission aus XUV-angeregten Edelgasclustern wurde der Mechanismus der sequentiellen Photoionisation vorgeschlagen [BTH<sup>+</sup>08]. Dieser als *multistep ionization* bezeichnete Prozess basiert auf der schrittweisen Ionisation durch direkte Photoemission. Ausgangspunkt bildet ein Gerüst aus neutralen Ionen mit festen ikosaedrisch angeordneten Positionen, die stochastisch in einer Monte-Carlo-Simulation photoionisiert werden. Bei diesem Prozess wird der Ladungszustand des Ions entsprechend erhöht und dem Elektronenspektrum ein Elektron mit der Einteilchenenergie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - IP - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (1.1)$$

hinzugefügt. Hierbei ist  $\vec{r}_j$  die Position des ionisierten Atoms und  $\vec{r}_i, q_i$  die Positionen bzw. die Ladungszustände der umgebenden Ionen im Cluster. Folglich wird beim ersten Photoionisationsprozess im noch neutralen Cluster ein Elektron emittiert, dessen kinetische Energie der Überschussenergie ( $\hbar\omega - IP$ ) bei der atomaren Photoabsorption entspricht. Später emittierte Elektronen wechselwirken zusätzlich mit den bereits in vorangegangenen Photoabsorptionsprozessen ionisierten Ionen und erreichen geringere Energien. Die zu jedem Ionisationsschritt korrespondierenden Beiträge summieren sich schließlich zu plateau-förmigen Spektren auf, wie die entsprechende Monte-Carlo-Simulation aus [BTH<sup>+</sup>08] zeigt, siehe Abb. 1.5.

Die in diesem Modell simulierten Spektren sind zusätzlich in Abb. 1.4a als gepunktete Linien mit dem Experiment verglichen. Für geringe bis mittlere Intensitäten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, während bei der höchsten Laserintensität deutliche Abweichungen im niederenergetischen Bereich ersichtlich sind. Der zusätzlich auftretende exponentiell abfallende Beitrag bei geringen Energien deutet bereits auf das Einsetzen thermischer Elektronenemission hin, die im Monte-Carlo-Modell jedoch nicht erfasst werden kann. Letzteres vernachlässigt sämtliche Nanoplasmaeffekte, da nur direkte Ionisationsprozesse berücksichtigt werden, bei denen das freigesetzte Elektron den Cluster verlassen kann, d.h.  $E_{\text{kin}} > 0$  gemäß Gl. (1.1).



**Abbildung 1.5:** Simulierte Elektronenemissionsspektren von  $\text{Ar}_{147}$  bei  $I = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  XUV-Anregung im Monte-Carlo-Modell der Multistep-Ionisation. Die roten Spektren stellen die Beiträge für jeden Ionisationsschritt dar, die mit höherem Ionisationsgrad des Clusters zu niedrigeren Energien verschoben sind. Die über Laserintensität und Clustergröße gemittelten Gesamtspektren sind als durchgezogene Linien dargestellt. Abb. aus [BTH<sup>+</sup>08].

### 1.3 Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Beobachtungen belegen den Einfluss von Heizungs- und Raumladungseffekten durch Wechselwirkungsprozesse innerhalb des angeregten Clusters. Die Beschreibung dieser gekoppelten elektronischen und ionischen Vielteilchendynamik von Edelgasclustern in intensiven ultrakurzen XUV-Laserpulsen ist das

zentrale Ziel dieser Arbeit. Aufbauend auf dem in [BTH<sup>+</sup>08] beschriebenen Monte-Carlo-Modell zur Beschreibung der Multistep-Ionisation XUV-angeregter Cluster wird die korrelierte Vielteilchendynamik im entstehenden Cluster-Nanoplasma mithilfe einer semiklassischen Molekular-Dynamik-Simulation beschrieben. Anhand systematischer Analysen der im Modell zugänglichen mikroskopischen Informationen wird versucht, die zur Clusteranregung und -relaxation wesentlichen Prozesse zu identifizieren und quantifizieren.

In Kapitel 2 werden zunächst grundlegende physikalische Konzepte und Mechanismen zur Licht-Materie-Wechselwirkung vorgestellt. Da atomare Ionisationsprozesse die Anregung und anschließende Dynamik des Clusters initiieren, wird auf diese Prozesse und deren Beschreibung im Wellen- bzw. Photonenbild eingegangen. Anhand einfacher Systeme wird gezeigt, dass im Starkfeld-Regime eine semiklassische Beschreibung der Ionisationsdynamik bereits sinnvoll anwendbar ist. Weiterführend werden Konzepte und Modelle vorgestellt, die sich für die Beschreibung von Clustern in infraroten intensiven Laserfelder bewährt haben. Hierbei liegt der Fokus auf die mögliche Anwendbarkeit und Übertragung dieser konzeptionellen Ideen auf das kurzweilige XUV-Regime.

Eine detaillierte Beschreibung der semiklassischen Molekular-Dynamik-Simulation (MD) wird in Kapitel 3 gegeben, wobei der Fokus auf der unterschiedlichen Behandlung der gebundenen und freibeweglichen Elektronen im System liegt. Während die Photoanregungsprozesse der gebundenen Elektronen im Photonenbild über Ratengleichungen berücksichtigt sind, werden die so generierten „freien“ Elektronen im Feldbild klassisch über angepasste Wechselwirkungspotentiale beschrieben.

Die Anwendbarkeit einer solchen Hybrid-Methode wird zunächst in Kap. 4 detailliert am Beispiel der atomaren Zwei-Farben-Ionisation (XUV-IR) untersucht. Hier wird die Photoionisation und die anschließende Propagation des Elektrons im IR-Feld mit verschiedenen numerischen Methoden (TDSE<sup>1</sup>, Trajektorienmodell) betrachtet, um zu klären, welche beitragenden Prozesse eine quantenmechanische bzw. klassische Beschreibung erfordern. Die so gewonnenen Erkenntnisse erlauben Rückschlüsse auf die Grenzen und Möglichkeiten einer semiklassischen Beschreibung der Clusterdynamik, wobei das IR-Feld zur „langsamen“ Dynamik der freibeweglichen Ladungsträger im Cluster korrespondiert.

In Kapitel 5.1 werden, aufbauend auf den Experimenten im VUV- und XUV-Regime (Kap. 1.1 und 1.2), der Einfluss von Raumladungs- und Thermalisierungseffekten auf die Elektronenemission untersucht. Darüberhinaus wird für das XUV-Regime der charakteristische Prozess der Ionisationsheizung diskutiert, der die Heizungsdynamik des Clusters wesentlich bestimmt.

Die Kopplung der Elektronenbewegung an die Ionendynamik steht im Fokus von Kapitel 5.2. Hier wird untersucht, auf welche Weise die freibeweglichen Elektronen im Nanoplasma die Ionenbewegung beeinflussen. Während Nanoplasmaeffekte bei der Ionisation des Clusters zu einer zunehmend thermischen Elektronenemission führen, ist solch ein Übergang parallel bei der Expansion des Clusters zu beobachten (hydrodynamisch vs. Coulombexplosion). Charakteristische Signaturen dieser Expansionsprozesse zeigen sich auch in den Ionenspektren.

Zur Bestimmung der Ionenladungszustände müssen Elektron-Ion-Rekombinationsprozesse berücksichtigt werden, die auf langen Zeitskalen in der Expansionsphase des Clusters re-

---

<sup>1</sup>Time dependent Schrödinger equation

levant sind. In Kapitel 5.3 wird eine Analysemethode vorgestellt, mit der solche Relokalisationsprozesse quasifreier Elektronen quantifiziert werden können. Damit kann ein effektiver Ladungszustand definiert werden, mit dessen Hilfe eine Vergleichbarkeit zu experimentellen Ladungsspektren erzielt werden kann.

Im letzten Ergebnisteil, Kap. 5.4, werden zwei konzeptionell unterschiedliche Pump-Probe-Szenarien diskutiert, die eine zeitaufgelöste Analyse der Clusterdynamik ermöglichen könnten. Hierbei können aus den prinzipiell messbaren Pump-Probe-Elektronenspektren direkt Informationen über die Herausbildung und Dynamik des Raumladungspotentials extrahiert werden.

## 2 Grundlegende Aspekte der Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit Atomen und Clustern

Unter der Annahme, dass relativistische und quantenelektrodynamische Effekte vernachlässigbar sind, ist die Anregungs-, Ionisations-, und Relaxationsdynamik eines Vielteilchensystems infolge der Einwirkung eines intensiven Laserpulses formal durch die Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi([\vec{r}_1, s_1] \dots [\vec{r}_N, s_N], \vec{R}_1 \dots \vec{R}_A) = H \Psi([\vec{r}_1, s_1] \dots [\vec{r}_N, s_N], \vec{R}_1 \dots \vec{R}_A) \quad (2.1)$$

vollständig festgelegt, wobei die Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi([\vec{r}_1, s_1] \dots [\vec{r}_N, s_N], \vec{R}_1 \dots \vec{R}_A)$  von den Ortsvektoren  $\vec{r}_i$  und Spins  $s_i$  aller  $N$  Elektronen und den Ortsvektoren  $\vec{R}_k$  abhängen. Der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_K} \sum_{k=1}^A \nabla_{\vec{R}_k}^2 \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k<l}^A \frac{Z_k Z_l}{|\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^A \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \right] \\ & + \sum_{i=1}^N e \vec{r}_i \cdot \vec{E}(t) - \sum_{k=1}^A e Z_k \vec{R}_k \cdot \vec{E}(t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

ist dabei über die kinetischen Energien der Teilchen (oberste Zeile), die Coulombwechselwirkung der Elektronen und Atomkerne mit- und untereinander (mittlere Zeile) und das elektrische Feld  $\vec{E}(t)$  des Laserfeldes in Dipolapproximation (unterste Zeile) bestimmt. Hierbei ist  $Z_k$  der Ladungszustand aller  $A$  Atomkerne,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $m_k$  die Kernmasse,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $e$  die Elementarladung.

Im dreidimensionalen Fall ist diese „brute-force“ Beschreibung allerdings selbst mit der heutzutage verfügbaren Rechenleistung nur für Systeme wie Wasserstoffmoleküle und Helium möglich. Selbst unter der Annahme, dass eine Lösung für komplexere Vielteilchensysteme (z.B. schwere Atome oder atomare Cluster) gelänge, wäre der Gewinn an physikalischem Verständnis allein bei Kenntnis der hochdimensionalen, korrelierten Wellenfunktion ohne geeignete „Projektionen“ auf Modellsysteme niedriger Dimensionalität gering. Insofern ist die Behandlung dynamischer Prozesse in komplexen Vielteilchensystemen mit stark vereinfachten Methoden, wie der in dieser Arbeit verwendeten semi-klassischen Molekulardynamik, unumgänglich. Aus der Notwendigkeit zur drastischen Approximation der physikalischen Prozesse ergibt sich die zentrale Frage, unter welchen Bedingungen

und inwieweit zentrale quantenmechanische Effekte in einer semiklassischen Beschreibung, beispielsweise durch Ratengleichungen im Fall der Ionisation, abgebildet werden müssen und können. Von besonderem Interesse ist dabei, ob die lichtinduzierten bzw. durch Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung getriebenen Elementarprozesse in der Ionisations- und Relaxationsdynamik im Sinne einer vertretbaren Näherung im Photonen- oder im Feldbild beschreibbar sind. Zur Hinführung auf diese für die vorliegende Arbeit grundlegende Problemstellung und zur qualitativen Diskussion charakteristischer Anregungsprozesse werden im Folgenden einige grundlegende Aspekte der Wechselwirkung von Atomen und Clustern mit starken Feldern beschrieben.

## 2.1 Atomare Ionisationsprozesse im Photonen- und Feldbild

Die Anwendbarkeit des Photonen- bzw. Wellenbilds bei der Beschreibung atomarer Ionisationsprozesse hängt im Wesentlichen von den Eigenschaften des Feldes selbst ab. Aus diesem Grund werden im Folgenden zunächst allgemeingültige charakteristische Parameter intensiver Laserpulse diskutiert, bevor im Anschluss unterschiedliche Ionisationsmechanismen im Wellen- und Photonenbild vorgestellt werden. Die in der semiklassischen MD-Simulation implementierten Clusterionisationsprozesse basieren maßgeblich auf diesen atomaren Responseprozessen, die die anschließende Nanoplasmaentwicklung und -dynamik initiieren.

### 2.1.1 Charakteristische Parameter intensiver Laserfelder

Im Allgemeinen ist jeder Laserpuls eindeutig über das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  am Ort  $\vec{r}$  und zur Zeit  $t$  bestimmt. Abhängig von der speziellen Problemstellung wird in dieser Arbeit stattdessen häufig das mit dem elektrischen Feld verknüpfte Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  zur Beschreibung herangezogen, welches bei Abwesenheit elektrischer Ladungen in Coulomb-Eichung durch die Wellengleichung

$$\nabla^2 \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad \text{mit} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad (2.3)$$

beschrieben werden kann. Hier bezeichnet  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit, die sich aus der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$  und der dielektrischen Leitfähigkeit im Vakuum  $\epsilon_0$  ergibt. Die Lösungen dieser Differentialgleichung sind linear polarisierte ebene Wellen der Form

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} A_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \varphi(\omega))} \vec{e}_p + c.c. = A_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi(\omega)) \vec{e}_p, \quad (2.4)$$

wobei  $A_0$  die Amplitude,  $\vec{e}_p$  der Einheitsvektor in Polarisationsrichtung,  $\vec{k}$  der Wellenvektor,  $\omega$  die Winkelfrequenz und  $\varphi(\omega)$  eine zusätzliche Phase darstellt. Sind keine zusätzlichen elektrostatischen Felder vorhanden, folgt wegen  $\vec{E} = -\dot{\vec{A}}$  und  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$  für das elektrische und magnetische Feld

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2i} E_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \varphi(\omega))} \vec{e}_p + c.c. = E_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi(\omega)) \vec{e}_p \quad (2.5)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2i} \frac{E_0}{\omega} (\vec{k} \times \vec{e}_p) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \varphi(\omega))} \vec{e}_p + c.c. \quad (2.6)$$

$$= \frac{E_0}{\omega} (\vec{k} \times \vec{e}_p) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi(\omega)) \quad (2.7)$$

mit der elektrischen Feldamplitude

$$E_0 = -\omega A_0. \quad (2.8)$$

Ist die Ortsabhängigkeit des Laserpulses innerhalb des betrachteten Bereichs  $r_0$  vernachlässigbar, gilt

$$|\vec{k}| r_0 = \frac{2\pi r_0}{\lambda} \ll 1, \quad (2.9)$$

wobei  $r_0$  die Größe des betrachteten Objekts im Laserfeld repräsentieren könnte. Der  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ -Term kann dann in der Multipolentwicklung

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} + \frac{1}{2!} (i\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (2.10)$$

bereits nach dem ersten Term abgebrochen werden, so dass das Laserfeld keine räumliche Abhängigkeit mehr besitzt [ $\vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{E}(t)$ ]. Diese Dipolnäherung ist in der Nano- und Starkfeldphysik in der Regel gerechtfertigt und wurde im Rahmen dieser Arbeit für alle Systeme angenommen.

### Kurze intensive Laserpulse

In Dipolapproximation kann das elektrische Feld eines linear polarisierten gaußförmigen Pulses mithilfe weniger Parameter näherungsweise durch

$$\vec{E}(t) = E_0 f(t) \cos(\omega t + \varphi_{\text{CEP}}) \vec{e}_p \quad \text{mit} \quad f(t) = \exp\left\{\frac{-2 \ln 2 (t - t_0)^2}{\tau_{\text{fwhm}}^2}\right\} \quad (2.11)$$

beschrieben werden, wobei  $f(t)$  die Einhüllende darstellt,  $t_0$  der Zeitpunkt maximaler Feldstärke ist und  $\tau_{\text{fwhm}}$  die Halbwertsbreite (fwhm - full width (at) half maximum) der Intensität angibt. Die zusätzliche Phase  $\varphi_{\text{CEP}}$  (*Carrier envelope phase*) beschreibt den zeitlichen Versatz zwischen dem oszillierenden Feld und der Einhüllenden<sup>3</sup>. Bei kurzen Wellenlängen und langen Pulsen spielt  $\varphi_{\text{CEP}}$  nur eine untergeordnete Rolle, da sich während einer Laserperiode die Einhüllende nur minimal ändert.

Die Intensität, d.h. die zyklusgemittelte Leistungsdichte des Pulses ergibt sich zu

<sup>3</sup>In diesem Fall wurde für die spektrale Phase  $\varphi(\omega)$  aus Gl. (2.5) lediglich ein konstanter Phasenshift  $\varphi_{\text{CEP}}$  angenommen. Durch Taylorentwicklung von  $\varphi(\omega)$  können weitere mögliche Pulseffekte, wie z.B. das Auftreten gechirpter Pulse beschrieben werden, die hier jedoch vernachlässigt worden sind. Eine Übersicht findet sich in [AWC10]. Für Wenigzyklenpulse kann durch Variation der CE-Phase die Elektronenemission entlang der Polarisationsrichtung in positiver und negativer Richtung gesteuert werden (Stereo-ATI [PGW<sup>+</sup>01b])

$$I(t) = I_0 f^2(t) \quad \text{mit} \quad I_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2. \quad (2.12)$$

Für die Halbwertsbreite des elektrischen Feldes folgt somit  $\tau_{\text{fwhm}}^E = \sqrt{2} \tau_{\text{fwhm}}^I$ . In dieser Arbeit beziehen sich die Angaben zur Halbwertsbreite  $\tau$  des Laserpulses immer auf die Intensitätseinhüllende.

### Ponderomotives Potential

Bei den in dieser Arbeit betrachteten starken Laserintensitäten stehen Ionisationsprozesse im Vordergrund, bei denen freibewegliche Elektronen generiert werden. Hier stellt sich die Frage, inwieweit die Dynamik dieser Elektronen weiter vom Laserfeld beeinflusst wird. Um diesen Einfluss abzuschätzen, wird im Folgenden die klassische Bewegung eines freien Elektrons unter dem Einfluss der Lorentzkraft für ein oszillierendes elektrisches Feld betrachtet. Aus dieser Bewegung kann eine charakteristische Kenngröße für das Laserfeld, das ponderomotive Potential  $U_P$ , abgeleitet werden, welches den Einfluss klassischer Propagationseffekte auf geladene Teilchen beschreibt.

Die Bewegung eines Elektrons der Masse  $m_e$  und Ladung  $e$  im linear polarisierten Laserfeld ist in Dipolapproximation durch  $\vec{F}(t) = -e \vec{E}(t)$  bestimmt und führt zu einer Quiverbewegung (engl. „quiver“ in Anlehnung an die Zitterbewegung des Teilchens). Integration der Bewegungsgleichung mit den Anfangswerten  $\vec{v}(t=0) = 0$  und  $\vec{r}(t=0) = 0$  liefert die Quivergeschwindigkeit  $\vec{v}$  und die Quiverauslenkung  $\vec{r}$

$$\vec{v}(t) = \frac{e}{m_e \omega} E_0 \sin(\omega t) \vec{e}_p \quad \text{und} \quad \vec{r}(t) = - \underbrace{\frac{e}{m_e \omega^2} E_0}_{x_{\text{quiv}}} \cos(\omega t) \vec{e}_p \quad (2.13)$$

wobei  $\vec{e}_p$  der Einheitsvektor in Polarisationsrichtung und  $x_{\text{quiv}}$  die Quiveramplitude darstellt. Die (Laser)-zyklusgemittelte kinetische Energie des Elektrons ergibt sich zu

$$\left\langle \frac{m}{2} |\vec{v}|^2(t) \right\rangle = \frac{1}{4} \frac{e^2 E_0^2}{m_e \omega^2} = U_P \quad (2.14)$$

und wird als Quiver-Energie oder ponderomotives Potential  $U_P$  bezeichnet. Sie beschreibt die durchschnittliche kinetische Energie eines Elektrons in einem oszillierenden elektrischen Feld. Für ultrakurze Laserpulse folgt  $U_P$  der Einhüllenden  $f(t)$ . Im Allgemeinen und in dieser Arbeit wird das erreichte Maximum von  $U_P(t)$  als ponderomotives Potential des Laserpulses bezeichnet,  $U_P = \max(U_P(t))$ .

Das ponderomotive Potential stellt eine wichtige Kenngröße in der Starkfeldphysik dar, bei der das Laserfeld nicht mehr als kleine Störung perturbativ behandelt werden kann, sondern eine Beschreibung im Feldbild erfordert. Diese Tatsache spiegelt sich auch bei der Ionisation von Atomen wider, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird. Hier werden atomare Ionisationsprozesse diskutiert, die im Grenzfall eine Beschreibung im Photonen- bzw. im Feldbild erfordern. Es wird sich zeigen, dass sich mithilfe des ponderomotiven Potentials bereits die Anwendbarkeit des Feldbildes gut abschätzen lässt.

### 2.1.2 Atomare Ionisationsprozesse im Photonen- und Feldbild

Im Folgenden werden zwei Szenarien der Wechselwirkung zwischen Atom und Laserfeld diskutiert, bei denen Ionisationsprozesse im Photonen- bzw. im Feldbild beschrieben werden können. Des Weiteren wird der wichtige laser- und systemabhängige Keldysh-Parameter definiert, der zu einem aussagekräftigen Unterscheidungskriterium zwischen beiden Regimen führt. So kann in Abhängigkeit des betrachteten Laserpulses der primär auftretende Ionisationsprozess identifiziert und in der semiklassischen MD-Simulation entsprechend numerisch umgesetzt werden.

#### Störungstheoretische Beschreibung von Atomen in schwachen Feldern: (Multi-)Photonenabsorption

Die Wechselwirkung zwischen Atom und Laserfeld kann in Coulomb-Eichung durch den Hamiltonoperator

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{H_0} + \underbrace{i\hbar\frac{e}{m}\vec{A}\cdot\nabla + \frac{e^2}{2m}\vec{A}^2}_{H_{\text{int}}} \quad (2.15)$$

angegeben werden, wobei  $H_0$  das ungestörte System und  $H_{\text{int}}$  die Störung durch das Laserfeld charakterisiert. Für schwache Felder kann der Wechselwirkungsoperator zu  $H_{\text{int}} \approx -i\hbar\frac{e}{m}\vec{A}\cdot\nabla$  genähert werden. Wird die Wellenfunktion in Eigenzustände des ungestörten Systems entwickelt, folgt für die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten  $c_n$  aus der Störungstheorie erster Ordnung

$$c_n(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \langle \Psi_n | H_{\text{int}} | \Psi_a \rangle e^{i\omega_{na}t'} dt'. \quad (2.16)$$

Hierbei repräsentiert  $\Psi_a$  einen wohldefinierten Anfangszustand mit  $c_a(t=0) = 1$ ,  $\Psi_n$  den Endzustand und  $\omega_{na}$  die Übergangsfrequenz mit  $\omega_{na} = (E_n - E_a)/\hbar$ . Wird das Vektorpotential gemäß Gl. (2.4) als ebene Welle beschrieben, folgt in Dipolapproximation

$$c_n(t) = -\frac{eA_0}{2m} \left[ e^{i\varphi} \langle \Psi_n | \vec{e}_p \nabla | \Psi_a \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{na}-\omega)t'} dt' + e^{-i\varphi} \langle \Psi_n | \vec{e}_p \nabla | \Psi_a \rangle \int_0^t e^{i(\omega_{na}+\omega)t'} dt' \right], \quad (2.17)$$

woraus ersichtlich wird, dass die beiden Integrale nur für  $\omega \approx \omega_{na}$  bzw.  $\omega \approx -\omega_{na}$  einen Beitrag liefern und damit Absorptions- und Emissionsprozesse von Photonen mit der Energie  $\hbar\omega_{na}$  repräsentieren.

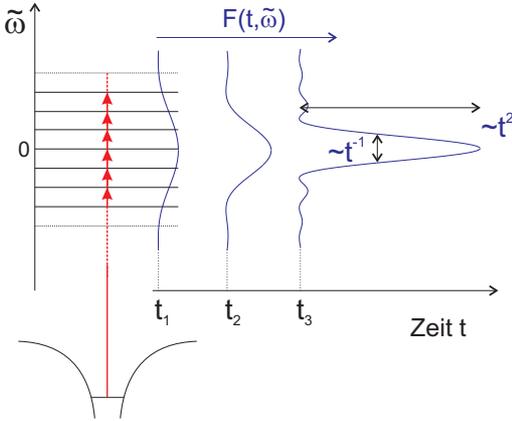
Die Besetzung des Zustandes  $n$  wird durch  $|c_n(t)|^2$  repräsentiert und liefert bei ausschließlicher Betrachtung des Absorptionstermes

$$|c_n(t)|^2 = \left| \frac{e}{2im} A_0 e^{i\varphi} M_{na} \frac{e^{i(\omega_{na}-\omega)t} - 1}{\omega_{na} - \omega} \right|^2, \quad (2.18)$$

wobei  $M_{na} = \langle \Psi_n | \vec{e}_p \nabla | \Psi_a \rangle$  das Dipolmatrixelement darstellt. Unter Verwendung der Exponentialschreibweise für den Kosinus ergibt sich

$$|c_n(t)|^2 = \frac{e^2}{2m^2} A_0^2 |M_{na}|^2 \underbrace{\frac{1 - \cos(\tilde{\omega}t)}{\tilde{\omega}^2}}_{F(t, \tilde{\omega})} \quad (2.19)$$

mit  $\tilde{\omega} = \omega_{na} - \omega$ . Beim Photoionisationsprozess regt der Laser für kurze Zeiten  $t$  nicht einen einzigen finalen Kontinuumszustand an, sondern ein breites Spektrum kontinuierlich verteilter Nachbarzustände. Deren Besetzungswahrscheinlichkeiten werden durch die spektrale Verteilung  $F(t, \tilde{\omega})$  um  $\tilde{\omega} = 0$  herum repräsentiert, siehe Abb. 2.1. Das Maximum von  $F(t, \tilde{\omega})$  skaliert quadratisch mit der Zeit und verdeutlicht, dass bei resonanter Anregung die Amplitude jedes Kontinuumszustandes linear mit der Zeit wächst ( $c_n \propto \int_0^t e^{i(\omega_{na}-\omega)0t'} dt' \propto t$ ) und folglich  $|c_n(t)|^2 \propto t^2$ . Die Breite der Verteilung verringert sich jedoch mit fortschreitender Zeitentwicklung ( $\propto 1/t$ ), so dass immer weniger Zustände zum Photoabsorptionsprozess beitragen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Photoabsorptionsprozesses. In Störungstheorie erster Ordnung ist die Gesamtabsorptionswahrscheinlichkeit proportional zur Fläche der spektralen Funktion  $F(t, \tilde{\omega})$ . Hierbei spiegelt  $F(t, \tilde{\omega})$  die Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten wider, die für große Zeiten einen zunehmend scharfen (Breite  $\propto 1/t$ ) und intensiven (Amplitude  $\propto t^2$ ) Peak darstellt.

Für die Gesamtanzahl an Photoabsorptionsprozessen  $N_{\text{cont}}(t)$  ist folglich nur die Fläche unter  $F(t, \tilde{\omega})$  entscheidend, die mit  $N_{\text{cont}}(t) \propto t^2 \cdot 1/t = t$  linear mit der Zeit  $t$  skaliert. Über  $I \propto A_0^2$  ergibt sich  $N_{\text{cont}}(t) \propto It$  und daraus die zugehörige Absorptionswahrscheinlichkeit

$$w = \frac{dN_{\text{cont}}(t)}{dt} \propto I. \quad (2.20)$$

Somit lässt sich die XUV-Einphotonenabsorption als stochastischer Prozess in der semi-klassischen MD-Simulationen implementieren, bei der die Absorptionsrate von der momentanen Intensität des Laserpulses abhängt, siehe Kapitel 3.2 zur numerischen Umsetzung.

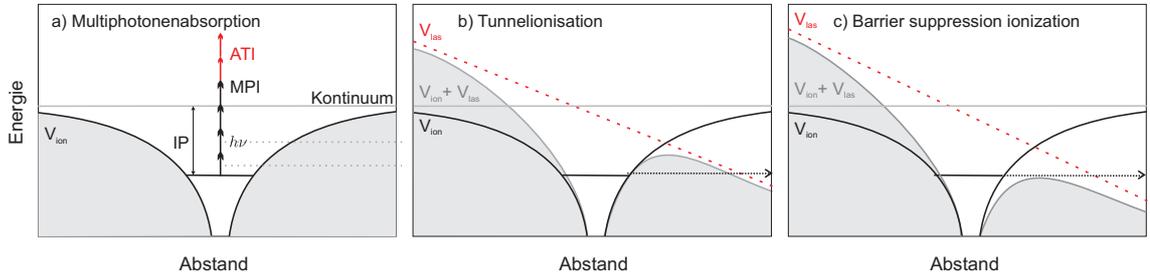
Bei der Absorption von  $n$  Photonen ergibt eine analoge störungstheoretische Beschreibung niedrigster Ordnung  $n$  (LOPT - *Lowest Order Perturbation Theory*) die Absorptionswahrscheinlichkeit  $\Gamma^{(n)}$

$$\Gamma^{(n)} \propto I^n. \quad (2.21)$$

Multiphotonenionisationsprozesse mit ( $n > 1$ ) skalieren demnach polynomial mit der Laserintensität und werden als Prozesse höherer Ordnung bzw. nichtlineare Prozesse bezeichnet.

Bei den in dieser Arbeit betrachteten VUV- und XUV-Laserintensitäten dominiert typischerweise Einphotonenabsorption. Prozesse mit  $n > 1$  werden insbesondere dann wichtig, wenn die Photonenenergie geringer ist als das atomare Ionisationspotential. In diesem Fall können Mehrphotonenabsorptionsprozesse auch bei der Clusterionisation substantielle Beiträge liefern, wie es z.B. für Argon-Cluster [LRW<sup>+</sup>05] und Neon-Cluster [YNM<sup>+</sup>13] beobachtet wurde.

Werden mehr Photonen absorbiert, als zur Überwindung von  $IP$  erforderlich, zeigen sich im Elektronenspektrum diskrete Peaks im Abstand der Photonenenergie. Dieser Prozess wird als *Above Threshold Ionization* (ATI) bezeichnet, siehe Abb. 2.2a. Die Intensitäten der korrespondierenden ATI-Peaks skalieren nach Gl. (2.21) exponentiell mit der Ordnung  $n$ . Abweichungen dieses Verhaltens sind Indizien dafür, dass die Bedingungen für eine perturbative Beschreibung der Ionisationsprozesse nicht mehr erfüllt sind. Auf diese Problematik wird später im Abschnitt zum Keldysh-Parameter am Beispiel der Elektronenemission von Atomen in intensiven IR-Laserfeldern näher eingegangen.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung atomarer Ionisationsprozesse im Photonen- und Wellenbild. **(a)** Bei der (Multi-)Photonenionisation ( $\gamma_K \gg 1$ ) wird die Ionisation als Absorption diskreter Energiequanten beschrieben. **(b-c)** Bei Feldionisation wird der Laser als quasistationäres elektrisches Feld beschrieben, dessen Potential sich mit dem Atompotential überlagert und zu einer Barrierenabsenkung führt. Gebundene Elektronen können so durch die Barriere tunneln (b) oder bei ausreichender Laserintensität direkt die Ionisationsschwelle überwinden (c - *barrier suppression ionization*).

### Feld-/Tunnelionisation im Starkfeldregime

Eine störungstheoretische Beschreibung der Laser-Atom-Wechselwirkung in niedrigster Ordnung ist für zunehmend intensive Lichtfelder nicht mehr gerechtfertigt bzw. sinnvoll. Stattdessen wird im Starkfeldregime die Freisetzung gebundener Elektronen im Wellenbild über Feldionisation beschrieben. Hierbei wird der Laser als quasi-stationäres elektrisches Feld genähert, welches sich mit dem symmetrischen Ionenpotential überlagert und effektiv zu einer Barrierenabsenkung des atomaren Coulombpotentials führt, siehe Abb. 2.2b. Das ermöglicht den gebundenen Elektronen, durch die Barriere zu tunneln oder, falls die

Coulombbarriere unterhalb des Ionisationspotentials gedrückt wird, das Atom direkt zu verlassen (*barrier suppression ionization*). Letzterer Prozess erfordert eine Laserintensität, die zu

$$I_{\text{BSI}} = \frac{\pi^2 c \epsilon_0^3}{2 e^6} \frac{IP^4}{q^2} \quad (2.22)$$

abgeschätzt werden kann [AMSC91].

Das Regime, in dem Feldionisationsprozesse dominieren, ist jedoch nicht allein durch die Laserintensität begrenzt, sondern hängt auch von der Wellenlänge des Feldes und der Atomspezies ab. Ein sinnvolles Kriterium zur Unterscheidung zwischen den Ionisationsregimen stellt der Keldysh-Parameter dar, der im Folgenden beschrieben ist und sowohl laser- als auch stoffspezifische Parameter berücksichtigt.

### Keldysh-Parameter als Unterscheidungskriterium zwischen Feldionisation und Multiphotonenabsorption

Die für die Feldionisation notwendige Bedingung eines quasi-stationären elektrischen Feldes ist nur erfüllt, wenn der Tunnelprozess auf deutlich kürzeren Zeitskalen als die Periodendauer des Laserfeldes abläuft. Dieses Kriterium führt direkt zum Keldysh-Parameter [Kel65]

$$\gamma_{\text{K}} = \omega_{\text{las}} t_{\text{tunnel}}, \quad (2.23)$$

der eine Verbindung zwischen Umlauffrequenz des Laserfeldes und der Tunnelzeit herstellt und über

$$\gamma_{\text{K}} \begin{cases} \gg 1 & \text{(Multi-)Photonenionisation} \\ \lesssim 1 & \text{Feldionisation,} \end{cases} \quad (2.24)$$

ein aussagekräftiges Unterscheidungskriterium zwischen der Beschreibung der Ionisation im Feldbild bzw. dem Photonenbild liefert. Mithilfe des ponderomotiven Potentials  $U_P$  nach Gl. (2.14) und der Tunnelzeit<sup>1</sup>  $t_{\text{tunnel}} = \sqrt{(2 m_e IP)/(e^2 E_0^2)}$  kann dieser Ausdruck zu

$$\gamma_{\text{K}} = \sqrt{\frac{IP}{2 U_P}} \quad (2.25)$$

umgeformt werden und erlaubt eine einfache Abschätzung des Ionisationsregimes anhand gängiger laser- und elementspezifischer Parameter. In Tabelle 2.3 sind berechnete Werte des Keldysh-Parameters am Beispiel von Argon-Atomen ( $IP = 15.76$  eV) für verschiedene Laserintensitäten und Wellenlängen gegeben.

<sup>1</sup>Mit dem externen Laserpotential  $V_{\text{las}} = x e E_0$  ( $x$  = Abstand zum Atomzentrum) ergibt sich eine Tunnellänge von  $d_{\text{tunnel}} = IP/(e E_0)$ . Die in der Zeit  $t$  vom Elektron zurückgelegte Strecke ergibt sich aus  $F = e E_0$  zu  $x = \frac{e E_0}{2 m_e} t^2$ , wonach sich die Tunnelzeit berechnen lässt.

$I \backslash \lambda$	32 nm	100 nm	800 nm
$10^{16} \text{ W/cm}^2$	$\gamma = 2.87$	$\gamma = 0.92$	$\gamma = 0.11$
$10^{13} \text{ W/cm}^2$	$\gamma = 90.8$	$\gamma = 29.1$	$\gamma = 3.63$
$10^{11} \text{ W/cm}^2$	$\gamma = 908$	$\gamma = 290$	$\gamma = 36.3$

**Abbildung 2.3:** Numerische Werte des Keldysh-Parameters am Beispiel von Argon ( $IP = 15.76 \text{ eV}$ ) für verschiedene Laserintensitäten und Wellenlängen.

### Elektronenemission im Regime der Feld- und Multiphotonenionisation

Da sich zwischen den beiden Ionisationsregimen sowohl der grundlegende Ionisationsprozess, als auch der ponderomotive Einfluss des Laserfeldes auf das freigesetzte Elektron, stark unterscheiden, sind für beide Regime charakteristische Effekte bei der Elektronenemission zu erwarten. Um den Übergangsbereich zwischen den Regimen der Multiphotonenionisation und der Feldionisation im Detail zu analysieren, sind in Abb. 2.4, am Beispiel IR-angeregter Atome, simulierte (1D-TDSE) Elektronenspektren für unterschiedliche Laserintensitäten gezeigt. Hierbei können folgende auffällige Signaturen in den Spektren ausgemacht werden:

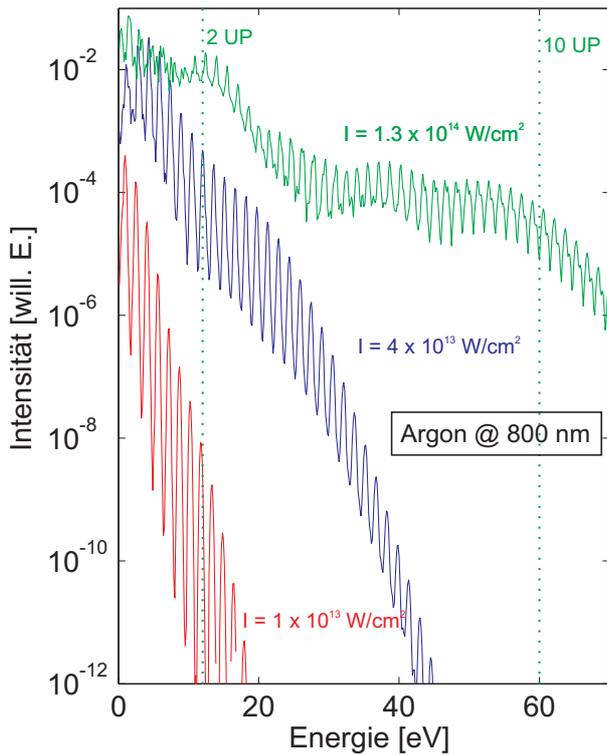
- Zunächst sind für alle dargestellten Spektren ausgeprägte ATI-Peaks im Abstand der Photonenenergie ( $\approx 1.5 \text{ eV}$ ) zu erkennen, deren Anzahl mit der Laserintensität ansteigt. Dies kann für alle hier gezeigten Szenarien im Photonenbild durch die Absorption von immer mehr Photonen erklärt werden<sup>2</sup>.
- Bei der niedrigen Intensität zeigt sich ein exponentieller Verlauf der Peakintensitäten und entspricht damit dem zu erwarteten Verhalten aus Gleichung (2.21) bei einer perturbativen Beschreibung im Regime der Multiphotonenabsorption.
- Bei der höchsten Laserintensität sind zunehmend Sprünge und plateauartige Bereiche im ATI-Spektrum erkennbar. Insbesondere bei den Energien  $2U_P$  und  $10U_P$  sind klare Intensitätseinbrüche zu erkennen. Diese charakteristischen Signaturen markieren den Übergangsbereich zur Feldionisation. Im Limit stark feldgetriebener Ionisation ( $\gamma_K \ll 1$ ) ist zu erwarten, dass die ATI-Peaks zunehmend verschwinden und einem kontinuierlicheren Verlauf weichen<sup>3</sup>.

Diese charakteristischen Verläufe der Elektronenspektren beim Übergang von Multiphotonenabsorption zur Feldionisation konnten auch experimentell nachgewiesen werden [MBT<sup>+</sup>93].

<sup>2</sup>An dieser Stelle sei zudem angemerkt, dass eine allzu strikte Trennung zwischen Photonenbild und Wellenbild, insbesondere im Übergangsbereich ( $\gamma_K \approx 1-10$ ), nicht sinnvoll ist. Quantenmechanisch lassen sich die ATI-Peaks unabhängig vom Ionisationsregime  $\gamma_K$  als Interferenzstruktur von in unterschiedlichen Laserzyklen freigesetzten und vom elektrischen Feld beschleunigten elektronischen Wellenpaketen beschreiben [LSW<sup>+</sup>05].

<sup>3</sup>Überhöhungen und Abschwächungen von ATI-Peak-Gruppierungen, z.B. in Abb. 2.4 für  $I = 1.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  zwischen 30-50 eV, können auf Interferenzeffekte zurück geführt werden [PGW<sup>+</sup>01a]. Insbesondere für große Wellenlängen ( $\lambda > 1 \mu\text{m}$ ) wurde in ATI-Spektren eine stark ausgeprägte zackenartige Struktur im niederenergetischen Spektrum beobachtet [BCC<sup>+</sup>09, Fai09], die auf Vorwärtsstreuung niederenergetischer Elektronen am Ionenpotential zurückzuführen sind [YPVB10]. Weitere ausführliche Informationen zu ATI-Prozessen in ultrakurzen Laserpulsen finden sich in [MPBB06] und [BGK<sup>+</sup>02].

Da das ponderomotive Potential den Einfluss auf geladene Teilchen darstellt, ist zu erwarten, dass für  $\gamma_K \rightarrow 0$  im Tunnelionsregime eine klassische Beschreibung des Elektronenemissionsprozesses zunehmend sinnvoll ist. Tatsächlich lässt sich der grobe Verlauf der Elektronenspektren und insbesondere die beobachteten Grenzenenergien  $2U_P$  und  $10U_P$  im Rahmen eines klassischen Drei-Stufenmodells erklären, welches im nächsten Kapitel diskutiert wird.



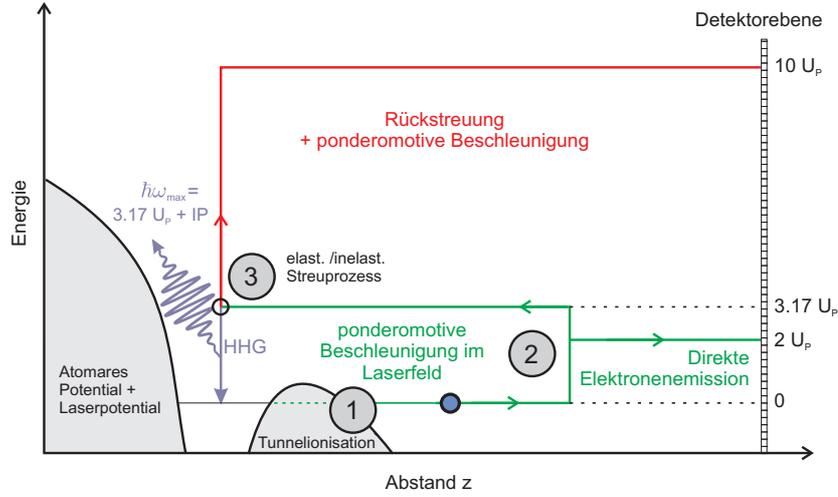
**Abbildung 2.4:** Simulierte (1D-TDSE) ATI-Spektren von Argon in infraroten Laserpulsen ( $\lambda = 800$  nm,  $\tau_{\text{fwhm}} = 30$  fs) für drei unterschiedliche Intensitäten. Für die höchste Intensität sind die Cutoff-Energien  $2U_P$  und  $10U_P$  aus dem klassischen 3-Stufenmodell durch vertikale Linien gekennzeichnet.

## 2.2 Semi-klassische Beschreibung der Elektronendynamik bei der atomaren Ionisation

In diesem Kapitel wird ein von Corkum, Kulander und Schafer entwickeltes gängiges semiklassisches Modell zur Beschreibung der Elektronenemission von Atomen in intensiven IR-Laserfeldern diskutiert [Cor93, SYDK93]. Hierbei werden die Ionisations- und Streuprozesse als instantane Vorgänge behandelt, die lediglich die Randbedingungen für Ort und Geschwindigkeit einer anschließenden klassischen Trajektorienrechnung setzen. Dieses Modell stellt die Basis für das in Kapitel 4 bei der atomaren Zweifarben-Ionisation angewandte Simpleman's-Modell dar, bei welchem dem IR-Laserpuls ein zweiter XUV-Puls überlagert ist. Weiterführend motiviert dieses klassische Modell die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit angewandten semiklassischen Beschreibung der Elektronendynamik bei der Laser-Cluster-Wechselwirkung.

### Starkfeldionisation im klassischen 3-Stufen-Modell

Das semiklassische Modell beschreibt in Ein-Elektronen-Näherung die Wechselwirkung eines Atoms im intensiven Laserpuls unter begrenzter Berücksichtigung des atomaren Potentials. Die Elektronenemission wird dabei als Drei-Stufen-Prozess behandelt, der in Abb. 2.5 illustriert ist. Im ersten Schritt erfolgt ein Ionisationsprozess zum Zeitpunkt  $t_0$ , der als Geburtszeitpunkt des Elektrons bezeichnet wird. Da die Tunnelionisation eine quantenmechanische Beschreibung erfordert, muss dieser Prozess in der semiklassischen Beschreibung über geeignete Raten, z.B. ADK-Raten [ADK86], berücksichtigt werden.



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des 3-Stufen-Modells zur Ionisation eines Atoms im optischen Laserfeld: **1.** Tunnelionisationsprozesse führen zur Freisetzung eines zunächst ruhenden Elektrons. **2.** Direkt emittierte Elektronen können durch die ponderomotive Beschleunigung im Laserfeld eine maximale finale Energie von  $2 U_P$  erreichen. **3.** Wird das Elektron vom Laserfeld zurück zum Ion beschleunigt, können elastische und inelastische Streuprozesse auftreten. Rückgestreute Elektronen können dabei maximal auf  $10 U_P$  beschleunigt werden. Abb. ist eine Kombination aus Bildern nach [KK09, Fai09, Pas12].

### Direkt emittierte Elektronen - $2 U_P$ -Grenzenergie

Im zweiten Schritt wird das als frei betrachtete Elektron in Abhängigkeit des Geburtszeitpunktes ponderomotiv vom Laserfeld beschleunigt. Die finale Geschwindigkeit ergibt sich durch Integration der Bewegungsgleichung vom Ionisationszeitpunkt  $t_0$  bis zum Zeitpunkt der Detektormessung  $t_{\text{fin}}$  zu

$$\vec{v}(t_{\text{fin}}) = \int_{t_0}^{t_{\text{fin}}} -\frac{e\vec{E}(t)}{m_e} dt + \vec{v}_0 \stackrel{\vec{v}_0=0}{=} \frac{e}{m_e} \int_{t_0}^{t_{\text{fin}}} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(t) dt \quad (2.26)$$

$$= \frac{e}{m_e} \left[ \vec{A}(t_{\text{fin}}) - \vec{A}(t_0) \right] \stackrel{\vec{A}(t_{\text{fin}})=0}{=} -\frac{e}{m_e} \vec{A}(t_0) = \frac{e \vec{E}_0}{m_e \omega} \cos(\omega t_0), \quad (2.27)$$

wobei angenommen wurde, dass das Elektron direkt nach dem Feldionisationsprozess mit  $\vec{v}_0 = 0$  startet. Die finale kinetische Energie folgt zu

$$E_{\text{fin}} = \frac{m_e}{2} \left[ \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m_e^2 \omega^2} \cos^2(\omega t_0) \right] = 2 U_P(t_0) \cos^2(\omega t_0) \quad (2.28)$$

und ist damit stark vom Ionisationszeitpunkt  $t_0$  abhängig. Es ist ersichtlich, dass in diesem klassischen Bild die direkt emittierten Elektronen maximal eine Energie von  $2 U_P$  erreichen können.

### Rückgestreute Elektronen - $10 U_P$ -Grenzenergie

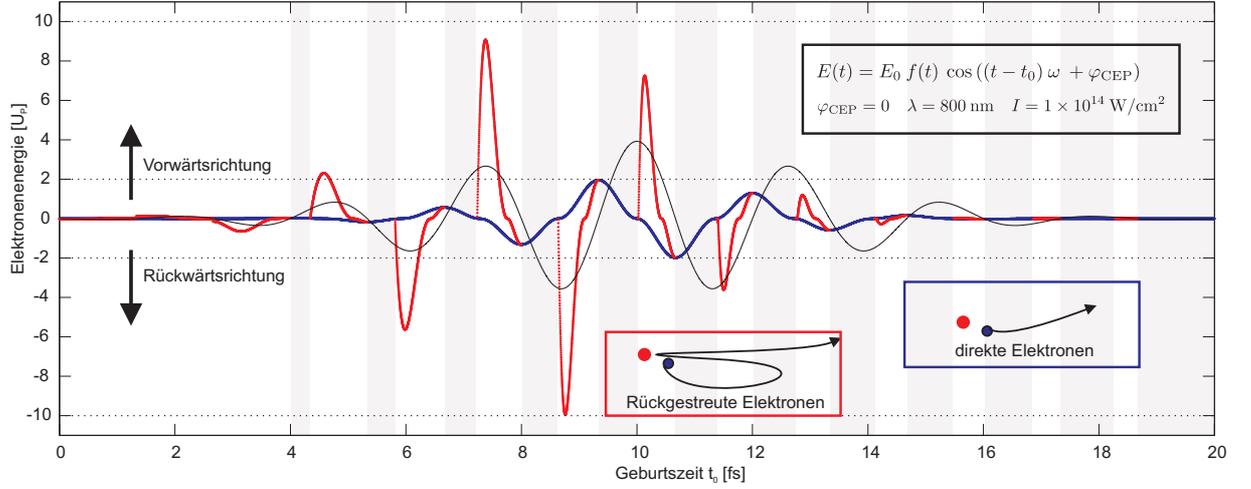
Neben der direkten Emission können Elektronen aufgrund der oszillierenden Laserfeldstärke auch zurück zum Ion beschleunigt werden. Dies führt im dritten Schritt zu einer Reihe von verschiedenen Rekollisionsprozessen, deren prominenteste Beispiele im Folgenden aufgeführt sind:

- 1) Wird das Elektron elastisch am Atompotential gestreut, kann es, abhängig vom Streuwinkel, nach erneuter Beschleunigung im Laserfeld deutlich mehr als  $2 U_P$  erreichen. Beim Rückstreuprozess ( $\varphi = 180^\circ$ ) ist dieser Impulsübertrag maximal und ermöglicht in einer analytischen Betrachtung nach [PBNW94] mit einer konstanten Einhüllenden eine maximale finale Energie von

$$E_{\text{max}}^{\text{rekoll}} = 10.007 U_P. \quad (2.29)$$

- 2) Das Elektron rekombiniert unter Ausstrahlung eines Photons mit dem Ion und führt zur Erzeugung von Hohen Harmonischen (HHG = *High Harmonic Generation*). Im klassischen Bild liegt die maximale Photonenenergie bei  $E_{\text{max}} = E_{\text{max}}^{\text{return}}(3.17 U_P) + IP$ , wobei  $E_{\text{max}}^{\text{return}}$  die maximale kinetische Energie zum Zeitpunkt der Elektronenrückkehr darstellt.<sup>1</sup>
- 3) Das Elektron streut inelastisch mit dem Atom und kann zu weiteren Ionisationsprozessen führen. Dieser Prozess der Elektronenstoßionisation wird im Kapitel 3.2 bei der numerischen Beschreibung des semiklassischen MD-Modells kurz näher erläutert.

<sup>1</sup>Hohe Harmonische spielen eine große Rolle bei der Erzeugung ultrakurzer Attosekunden-Pulse [SPN11, CMK97] und Laserpulse hoher Photonenenergie [MKG93, LB93] bis in den Kiloelektronenvolt-Bereich [SSV<sup>+</sup>05]. Durch kontinuierliche Weiterentwicklung können nun auch Laserintensitäten erzeugt werden [HKM<sup>+</sup>02, NHTM05], die einen direkten Vergleich mit FEL-basierten XUV-Laserpulses ermöglichen [MHB<sup>+</sup>08, SAF<sup>+</sup>14]. Entsprechende Resultate zur Anregung von Clustern mit HHG-Laserpuls sind in Kapitel 5.1.3 und 5.3.4 gegeben.



**Abbildung 2.6:** Klassische Trajektorienanalyse von Elektronen, die zum Zeitpunkt  $t_0$  ruhend in einem ultrakurzen Laserpuls mit einer CEP von  $\varphi_{\text{CEP}} = 0$  (Kosinusförmiger Puls, symmetrisch zum Pulsmaximum) geboren werden. Positive/negative Energien entsprechen hier der Emission entlang/entgegen der Polarisationsrichtung. Die blaue Linie entspricht der finalen kinetischen Energie der Elektronen ohne Berücksichtigung von Re-kollisionsprozessen. Diese direkt emittierten Elektronen erreichen eine Maximalenergie von  $2 U_P$ , wenn Sie im Nulldurchgang des elektrischen Feldes (schwarze Linie) geboren werden, siehe Gl. (2.28). Bei Berücksichtigung von Rückstreuprozessen können dagegen sehr viel höhere Energien bis  $10 U_P$  erreicht werden (rote Linie). Graue Flächen markieren Zeitfenster, in denen Elektronen nicht zum Atom zurückbeschleunigt werden können.

### Zeitaufgelöste Analyse der Emission direkter und rückgestreuter Elektronen

Eine klassische 1D-Trajektorienrechnung für einen Wenig-Zyklen-Laserpuls in Abb. 2.6 zeigt, wie der Ionisationszeitpunkt  $t_0$  mit der finalen kinetischen Energie bei den direkten und bei den rückgestreuten Elektronen korreliert ist. Es ist ersichtlich, dass die Grenzenenergien  $2 U_P$  und  $10 U_P$  näherungsweise auch für ultrakurze Pulse mit wenigen Laserzyklen pro Puls im Maximum des Pulses erreicht werden. In Übereinstimmung mit Gl. (2.28) zeigt sich bei der direkten Elektronenemission, dass die maximale kinetische Energie erreicht wird, wenn das Elektron im Nulldurchgang des E-Feldes geboren wird ( $\omega t_0 = 0$ ). Die maximale Energie der rückgestreuten Elektronen tritt dagegen für Ionisationszeitpunkte nahe der Spitzenfeldstärke des Laserfeldes auf ( $\omega t_0 \approx 15^\circ \pm 180^\circ$  [BGK<sup>+</sup>02]).

Des Weiteren beeinflusst die sich rasch ändernde Einhüllende das Zeitfenster möglicher Rekollisionsprozesse. Mit fortschreitender Zeit ergeben sich hier immer größere Geburtszeitintervalle, in denen die Elektronen nicht zum Atom zurückbeschleunigt werden können.

Mithilfe dieses klassischen Dreistufenmodells lassen sich folglich die charakteristischen Intensitätseinbrüche der Elektronenspektren bei  $2 U_P$  und  $10 U_P$  im Starkfeld-Regime erklären (Abb. 2.4). Weiterführend stellt sich die Frage, inwiefern die kinetischen Energien der direkten und rückgestreuten Elektronen von der initialen Geschwindigkeit  $\vec{v}_0 \neq 0$  nach dem Ionisationsprozess abhängen und ob gegebenenfalls höhere Energien als  $10 U_P$  erreicht werden können. Dieser Frage wird in Kapitel 4 für das Szenario kombinierter

XUV-IR-Anregung von Edelgasatomen nachgegangen. Hier wird auch gezeigt, dass nicht nur charakteristische Grenzenergien aus klassischen Trajektorienrechnungen gefolgert werden können, sondern auch der Verlauf des gesamten Elektronenspektrums approximativ wiedergegeben werden kann.

## 2.3 Starkfeld-Anregung von Clustern

Die im vorigen Kapitel beschriebenen atomaren Ionisationsprozesse bilden den Ausgangspunkt für die laserinduzierte Anregung des Clusters und leiten als initiale Ionisationsprozesse die weitere Dynamik des entstehenden Nanoplasmas ein. Insbesondere im infraroten Regime wurden bereits, aufgrund der seit vielen Jahrzehnten verfügbaren Lasersysteme zur Generierung extrem intensiver und ultrakurzer Pulse, zahlreiche interessante und zunächst unverstandene Effekte bei der Laser-Cluster-Wechselwirkung beobachtet. Beispielsweise zeigte sich, dass im Vergleich zum isolierten Atom sehr effizient Energie in die finiten Vielteilchensysteme eingekoppelt werden kann, infolgedessen hochenergetische Reaktionsprodukte, wie extrem hochgeladene Ionen [LDNS98, SBJ96], schnelle Elektronen [SAZV03, KKM03] und Röntgenstrahlung detektiert werden konnten. Sogar Kernfusionsprozesse in lasergeheizten Deuterium-Clustern wurden bereits nachgewiesen [DZY<sup>+</sup>99]. In zahlreichen theoretischen Untersuchungen konnten erfolgreich wirksame Mechanismen und Effekte identifiziert und die wesentlichen experimentellen Beobachtungen erklärt werden, siehe dazu die Überblicksartikel [VK02, SSR06, FMBT<sup>+</sup>10]. Im Folgenden sind bewährte Konzepte zur Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung im Starkfeldregime zusammengefasst. Weiterführend wird exemplarisch gezeigt, dass einige dieser Konzepte auch auf das kurzwellige Regime übertragen werden können, während andere für das IR-Regime typische Mechanismen im XUV-Regime ihre Gültigkeit verlieren.

### Konzept der inneren und äußeren Ionisation

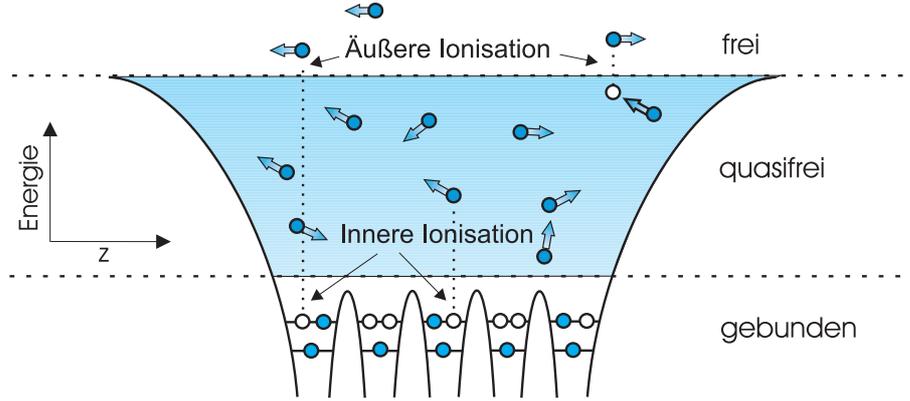
Im Gegensatz zu atomaren Systemen, bei denen sich der elektronische Endzustand nach dem Ionisationsprozess im Kontinuum befindet, wird bei der semiklassischen Beschreibung der Clusterdynamik zwischen innerer und äußerer Ionisation unterschieden. Dieses von Last und Jortner eingeführte Konzept ist für die Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung im IR-Regime sehr hilfreich [LJ99] und erweist seine Zweckmäßigkeit auch im VUV und XUV-Bereich.

Innere Ionisation bezeichnet hierbei den Prozess, bei dem ein atomar gebundenes Elektron das Potential des Mutteratoms überwindet und sich im Rahmen seiner Einteilchenenergie im Cluster frei bewegen kann. Bei der äußeren Ionisation ist die Einteilchenenergie des zuvor innerionisierten Elektrons ausreichend hoch, um das globale Clusterpotential zu überwinden, d.h. das Elektron verlässt den Cluster. Darauf aufbauend können für die Elektronen im Wesentlichen drei Zustände abgeleitet werden:

- freie Elektronen mit positiver Einteilchenenergie, die den Cluster verlassen haben (äußere Ionisation)
- quasifreie Elektronen mit negativer Einteilchenenergie, die zum Nanoplasma im Cluster beitragen (innere Ionisation)

- atomar gebundene Elektronen in ihren jeweiligen elektronischen Zuständen

Auf langen Zeitskalen können quasifreie Elektronen infolge von Rekombinationsprozessen wieder an Ionen relokalisieren und Rydberg-artige Zustände einnehmen. In Abschn. 5.3 wird auf diese Elektronen näher eingegangen.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Ionisationsdynamik im Cluster. Aufgrund des globalen Clusterpotentials wird zwischen innerer Ionisation (vormals atomar gebundenes Elektron überwindet das Potential des Mutteratoms) und der äußeren Ionisation (Elektron überwindet das Clusterpotential) unterschieden. Daraus resultieren die drei elektronischen Zustände: gebunden, quasifrei und frei. Abb. aus [FMBT<sup>+</sup>10].

### Kooperative und kollektive Responseprozesse bei der Clusterionisation

Bei der Ionisation des Clusters können zunächst weitgehend die Konzepte bei der atomaren Ionisation aus Abschn. 2.1.2 übernommen werden. Darüber hinaus spielen aufgrund des Vielteilchencharakters des Clusters kollektive und kooperative Prozesse eine entscheidende Rolle. Im optischen/infraroten Regime sind insbesondere *charge-resonance-enhanced ionization* [SIC95, ZB95, SR02, VTM01] und die resonante Anregung [RS98, FDP<sup>+</sup>07, ZDP99, ZMN<sup>+</sup>04, PIT<sup>+</sup>12, KSK<sup>+</sup>99] wichtige Prozesse. Im letzteren Fall üben die Ionenrümpfe eine Rückstellkraft auf die im Cluster kollektiv schwingenden Elektronen aus. Die korrespondierende Mie-Frequenz beträgt

$$\omega_{\text{Mie}} = \sqrt{\frac{Z n_I e^2}{3 m_e \epsilon_0}}, \quad (2.30)$$

und bezeichnet die resonante Oszillationsfrequenz der Elektronenwolke unter Dipolanregung. Sie hängt somit stark von der Ladungsdichte  $Z n_I$  der Ionen ab. Für die Energieabsorptionsrate eines Elektrons im sphärischen Cluster folgt [FMBT<sup>+</sup>10]

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = 2 U_P \frac{\tau_{\text{coll}} \omega^4}{\tau_{\text{coll}}^2 (\omega_{\text{mie}}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2}, \quad (2.31)$$

wobei  $\tau_{\text{coll}}$  die mittlere Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Stößen eines Elektrons ist und  $\omega$  die Laserfrequenz. Wenn sich die extern treibende Kraft des Laserpulses in Phase

mit der Schwerpunktsbewegung der beweglichen Elektronenwolke befindet ( $\omega = \omega_{\text{mie}}$ ), kann diese resonant angeregt werden. Am Beispiel eines Argon-Clusters<sup>1</sup> ergibt sich die Resonanzbedingung zu

$$\hbar\omega_{\text{mie}} = 3.34 \text{ eV} \cdot \sqrt{Z}. \quad (2.32)$$

Während für infrarote Laserpulse ( $\hbar\omega \approx 1.5 \text{ eV}$ ) das Mie-Plasmon für  $Z \geq 1$  größer als die Photonenenergie ist und somit das System erst durch pump-getriebene Expansion in Resonanz gebracht werden muss<sup>2</sup>, zeigt sich für XUV-Laserpulse, dass selbst bei vollständiger Ionisation des Argon-Clusters ( $Z = 18$ ) das Mie-Plasmon  $\hbar\omega_{\text{Mie}} = 14 \text{ eV}$  noch zu gering ist ( $\hbar\omega_{\text{XUV}} > 20 \text{ eV}$ ) und somit plasmonische Resonanzeffekte im XUV-Regime vernachlässigt werden können.

Im nichtresonanten Fall, bei inverser Bremsstrahlung, beträgt die mittlere absorbierte Leistung [FMBT<sup>+</sup>10]

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = 2 U_P \frac{\tau_{\text{coll}} \omega^2}{\tau_{\text{coll}}^2 \omega^2 + 1}, \quad (2.33)$$

und ist damit stark vom ponderomotiven Potential  $U_P$  abhängig. Weitere aus dem IR-Regime bekannte Elektronen-Beschleunigungsprozesse sind im Folgenden aufgeführt:

- Beim SPARC-Effect (*surface-plasmon-assisted rescattering*) kehren Elektronen nach dem kurzzeitigem Verlassen des Clusters wieder zurück und können bei idealer Eintrittsphase zur oszillierenden Elektronenwolke kaskadenartig mehrfach vom resultierenden Polarisationsfeld beschleunigt werden [FDP<sup>+</sup>07]. In weiterführenden semi-klassischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass Elektron-Elektron-Stöße den SPARC-Beschleunigungsprozess noch zusätzlich verstärken [KRF12]
- Elektronen können beim phasenrichtigen Durchlaufen eines attraktiven statischen Clusterpotentials Energie gewinnen. Dieser von Saalman und Rost vorgeschlagene Mechanismus wurde bereits analytisch für ein Kastenpotential beschrieben [SR08].

Für all diese Beschleunigungs- und Heizungsprozesse ist zu erwarten, dass sie im XUV-Regime aufgrund des deutlich geringeren ponderomotiven Potentials eine eher untergeordnete Rolle spielen. In diesem kurzwelligen Regime sind die genauen Heizungsmechanismen nur unvollständig geklärt und tragen zur Motivation dieser Doktorarbeit bei. Im Ergebniskapitel 5.1 wird ein neuartiger Heizungsmechanismus (Ionisationsheizung) identifiziert, der deutlich stärker zur Aufheizung des Nanoplasmas beiträgt, als der Prozess der inversen Bremsstrahlung.

<sup>1</sup>In diesem Beispiel wurde für die Teilchendichte die Festkörperdichte von Argon am Tripelpunkt von  $n = 2.43 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  verwendet [vW67].

<sup>2</sup>Im Allgemeinen durchläuft der Cluster zweimal die Resonanzbedingung, einmal während des Aufladungsprozesses, bei der infolge der Erhöhung von  $Z$  sehr schnell die Mie-Frequenz über der Laserfrequenz befördert wird, und ein zweites Mal beim Expansionsprozess, bei dem die Abnahme von  $n_i$ , die Mie-Frequenz wieder in Resonanz mit  $\omega_{\text{laser}}$  bringt.

### 3 Semiklassische Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung

Die Molekular-Dynamik-Simulation basiert auf einer klassischen Beschreibung der Zeitentwicklung aller Teilchen im Cluster und ist durch die Hamiltonfunktion

$$H_N = \underbrace{\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}_{H_0} - \underbrace{\sum_i^N q_i \vec{r}_i \cdot \vec{E}(t)}_{H_{\text{las}}} \quad (3.1)$$

charakterisiert. Hierbei stellt  $H_0$  den systemischen Hamiltonoperator dar, der die kinetischen Energien der Teilchen und das Zwei-Teilchen-Wechselwirkungspotential  $V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  enthält. Hierbei beinhaltet letzteres die elektro-statische Wechselwirkung aller Teilchen untereinander und die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Atomen (auf beide Potentiale wird später eingegangen).  $H_{\text{las}}$  beschreibt das extern wirkende Laserfeld, wobei  $\vec{E}(t)$  das elektrische Feld und  $q_i$  die Ladung des  $i$ -ten Teilchens im System darstellt. Für die zeitliche Entwicklung des Systems wird die Simulation in diskrete Zeitintervalle geteilt und die Ionen und aktiven Elektronen mithilfe des Velocity-Verlet-Verfahrens propagiert [Ver67]. Im Folgenden wird zunächst auf die in der Simulation implementierten Wechselwirkungspotentiale eingegangen, bevor anschließend erläutert wird, wie Ionisationsprozesse berücksichtigt werden.

#### 3.1 Effektive Wechselwirkungspotentiale

Zur Propagation der geladenen und neutralen Teilchen im Cluster werden numerische Wechselwirkungspotentiale benötigt, die zum Einen möglichst gut die physikalische Wirklichkeit widerspiegeln und zum Anderen eine effiziente und numerisch stabile Umsetzung ermöglichen. In der in dieser Arbeit vorgestellten MD-Simulationen werden die Coulombkräfte zwischen den geladenen Teilchen und die van-der-Waals-Kräfte zwischen allen Teilchen berücksichtigt, wie im Folgenden beschrieben.

##### Coulomb-Wechselwirkung: Pseudopotential von gaussförmig verteilten Ladungsdichten

Das Coulombpotential

$$V_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.2)$$

zwischen zwei geladenen Teilchen  $i$  und  $j$  würde aufgrund seiner Singularität für  $r \rightarrow 0$  bei direkter numerischer Umsetzung zu einer Reihe von Problemen führen: Zunächst wäre

ein extrem kleiner Zeitschritt  $dt \rightarrow 0$  erforderlich, um das Potential in Kernnähe in guter Näherung korrekt aufzulösen und damit eine stabile, Energie konservierende Propagation der Teilchen zu gewährleisten. Zum Anderen würde das Coulombpotential unphysikalisch tief gebundene Elektronen unterhalb des ursprünglichen Ionisationspotentials ermöglichen, die zu einer künstlichen Heizung der freibeweglichen Elektronen führen würde. Um diese Probleme zu umgehen, werden die Plasmateilchen nicht als Punktladungen sondern als gaußförmig verteilte Ladungen

$$\rho(r)_i = \rho_0 e^{-\frac{|r-r_i|^2}{d_i}} \quad (3.3)$$

beschrieben, wobei  $r_i$  das Zentrum der Ladungsverteilung und  $d_i$  die Breite der Ladungsdichte  $\rho_i$  für das  $i$ -te Teilchen darstellt. Der Vorfaktor  $\rho_0$  stellt die korrekte Normierung sicher und ergibt sich aus der eingeschlossenen Ladung  $Q(R) = \int_0^R r^2 \rho(r) dr$ , die für  $R \rightarrow \infty$  der Gesamtladung  $q_1 = \pi^{\frac{3}{2}} \rho_0 d_1^3$  entsprechen muss. Die Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen ergibt sich dann zu [Pel09]

$$V_{\text{erf}}(r = |r_i - r_j|) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \operatorname{erf} \left( \frac{r_{ij}}{\sqrt{d_i^2 + d_j^2}} \right) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} \operatorname{erf} \left( \frac{r_{ij}}{d} \right) \quad (3.4)$$

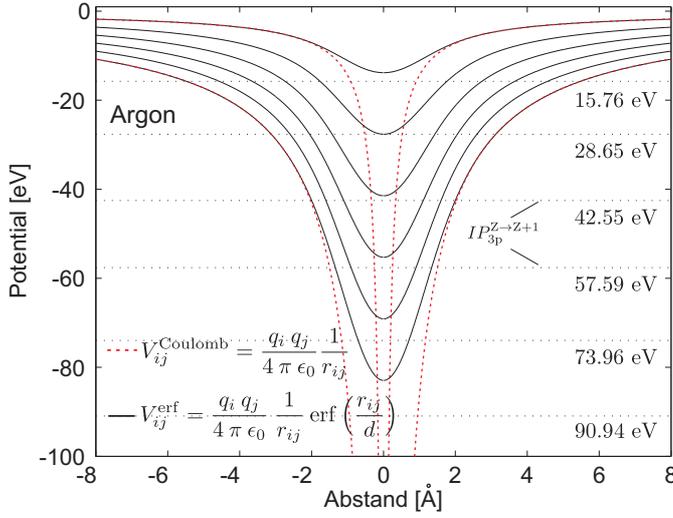
wobei im letzten Schritt  $\sqrt{d_1^2 + d_2^2} = d$  gesetzt wurde, da das Potential zwischen zwei Gaussverteilungen mit  $d_1$  und  $d_2$  dieselbe Struktur wie das Potential zwischen einer einzelnen Gaußverteilung der Breite  $d$  und einer Punktladung besitzt [Pel09]<sup>1</sup>.

Für  $r \rightarrow \infty$  konvergiert Gl. (3.4) offensichtlich gegen das Coulomb-Potential (3.2) und für  $r \rightarrow 0$  ergibt sich mithilfe der Regel von L'Hospital ein Grenzwert für die maximale Potentialtiefe von

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow 0} V_{\text{erf}} = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{d}. \quad (3.5)$$

Die Tiefe des Potentials kann somit über den freien Parameter  $d$  justiert und ist in der Simulation an das Ionisationspotential des Atoms angepasst. Hierbei wurde sichergestellt, dass für alle Ladungszustände  $q$  keine Zustände unterhalb des Ionisationspotentials  $\text{IP}^q$  möglich sind, d.h.  $\text{IP}^q \leq -V_{\text{erf}}^q \forall q$  gilt. Für atomares Argon erfolgte diese Anpassung am Ladungszustand  $q = 2$ , siehe Abb. 3.1. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass durch die endliche Tiefe des Wechselwirkungspotentials elastische Stoßprozesse geladener Teilchen nicht exakt wiedergeben können. Insbesondere werden harte Stöße von schnellen Teilchen nur unzureichend berücksichtigt.

<sup>1</sup>Eine ausführliche Herleitung der hier gezeigten Formeln zusätzliche Informationen und Eigenschaften zu gaußförmigen Ladungsverteilungen finden sich im Anhand von [Pel09]



**Abbildung 3.1:** Vergleich zwischen den numerischen Potentialtiefen (schwarz) und dem Coulombpotential (rot gestrichelt, nur für  $q = 1$  und  $6$ ) für Argon. Horizontal gestrichelte Linien zeigen die physikalischen Ionisationspotentiale für die verschiedenen Ladungszustände. Die linear mit  $q_i$  skalierenden Potentialtiefen sind über den Breitenparameter  $d$  so gewählt, dass keine Zustände unterhalb des Ionisationspotentials  $IP^q$  liegen, d.h.  $IP^q \leq -V_{\text{erf}}^q \quad \forall q$ .

### Van-der-Waals-Wechselwirkungspotential

Die atomaren Konstituenten sind im Edelgascluster über die van-der-Waals-Wechselwirkung gebunden. Hierbei wechselwirken die Dipole benachbarter Atome miteinander und führen effektiv zu einem attraktivem Potential mit  $V_{\text{vdW}} \propto r^{-6}$ . Dieser langreichweitigen Anziehungskraft steht eine repulsive Kraft für sehr kleine Abstände gegenüber, die aus dem Pauliprinzip resultiert<sup>1</sup>. Beide Effekte können approximativ mit dem Lennard-Jones-Potential [LJ31]

$$V_{\text{LJ}}(r) = E_{\text{B}} \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \quad (3.6)$$

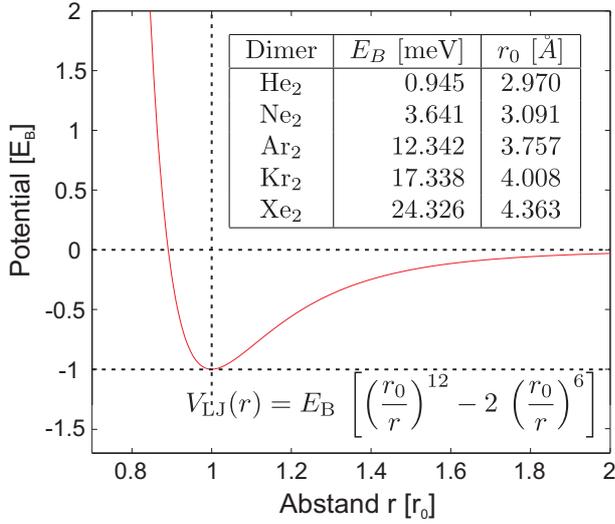
beschrieben werden, wobei  $r_0$  den Gleichgewichtsabstand und  $E_{\text{B}}$  die Potentialtiefe darstellen<sup>2</sup>, siehe Abb. 3.2. Die Bindungsenergie des Clusters, bestehend aus  $N$  Atomen an den Positionen  $\vec{R}_i$ , ergibt sich zu

$$E_{\text{tot}}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum_{i < j} V_{\text{LJ}}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|), \quad (3.7)$$

wobei sich stabile Konfigurationen durch eine niedrige, negative Energie auszeichnen. Insbesondere zeigen Clustergrößen, die vollständige Schalenabschlüsse ikosaedrischer Anordnungen ermöglichen ( $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, \dots$ ) eine hohe Stabilität und werden folglich bei der experimentellen Clustererzeugung verstärkt beobachtet [MKLE89, ESR81]. In der Simulation werden diese Strukturen mit ikosaedrischen Schalenabschlüssen als initiale Clusterkonfiguration verwendet.

<sup>1</sup>Hierbei müssen Elektronen auf höhere Energieniveaus ausweichen, wenn sich die Atomhüllen bei starker Annäherung überlappen.

<sup>2</sup>Der  $r^{-12}$ -Term wurde vor allem aus numerischen Effizienzgründen gewählt. Eine ebenfalls häufig genutzte Approximation wäre ein exponentieller Ansatz, z.B. dem Morse-Potential  $V_{\text{morse}}(R) = \epsilon[1 - \exp(-\alpha \Delta R)]$ , bei dem jedoch der physikalisch eindeutig motivierbare  $r^{-6}$ - van-der-Waals- Term nicht ädequat berücksichtigt ist.



**Abbildung 3.2:** Lennard-Jones-(12,6)-Potential [LJ31] zur Berücksichtigung der anziehenden van-der-Waals-Wechselwirkung und der auf kurzen Abständen wirksamen repulsiven Kraft infolge des Pauliblockings. Für verschiedene Edelgase sind die Parameter aus [OW92] in der Tabelle aufgelistet.

## 3.2 Ionisationsprozesse in XUV-angeregten Edelgasclustern

### Atomare Photoionisation von Valenzelektronen

Die Photoionisation wird in der Simulation als stochastischer Prozess behandelt, dessen Ionisationswahrscheinlichkeit im Zeitschritt  $\Delta t$  für das  $k$ -te Atom

$$p_K = 1 - \exp(-W_k(t)\Delta t) \quad (3.8)$$

beträgt, wobei  $W_k(t) = \sum_{\alpha} \sigma_k^{\alpha} I(t) / (\hbar\omega)$  die Ionisationsrate zu gegebener Laserintensität  $I(t)$  gemäß Gl. (2.12) darstellt. Der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt  $\sigma^{\alpha}$  umfasst hier Ionisationsprozesse aus allen atomaren Schalen  $\alpha$ , die ein geringeres Ionisationspotential als die Photonenenergie aufweisen, z.B. die 3s- und 3p-Schale für Argon bei  $\hbar\omega = 38$  eV. Die numerischen Werte für die Wirkungsquerschnitte  $\sigma^{\alpha}$  basieren auf Experimenten an freien neutralen Atomen. Für höhere Ladungszustände wird  $\sigma^{\alpha}$  über die Besetzung der Schale  $\alpha$  approximiert<sup>1</sup>. In Tabelle 3.1 sind Ionisationspotentiale und Wirkungsquerschnitte für die ersten sechs Ladungszustände der Schalen 3s und 3p von Argon angegeben.

### Innerschalen-Photoionisation und Auger-Prozesse

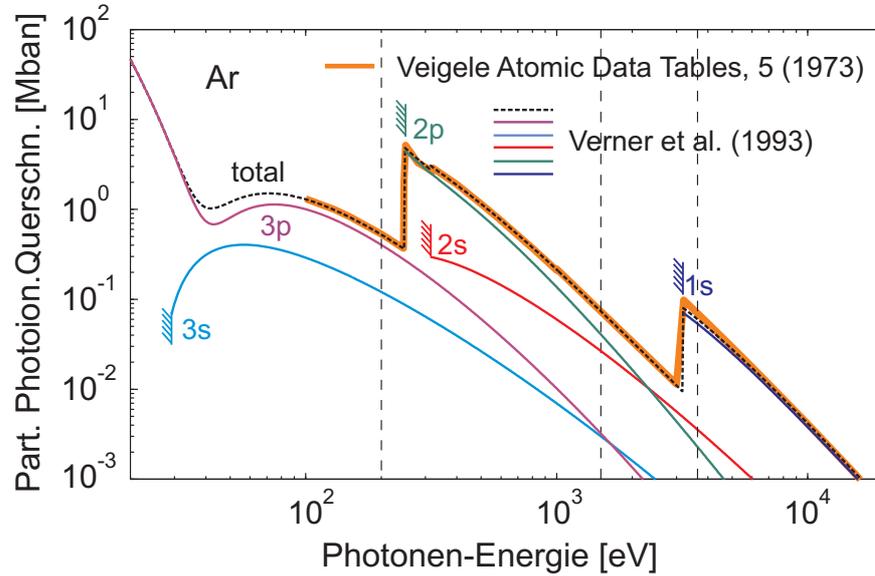
Der totale Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}}$  für Einphotonenionisation ergibt sich aus der Summe der Wirkungsquerschnitte aller Schalen  $\alpha$  bei denen  $\text{IP}^{\alpha} < \hbar\omega$  gilt. Am Beispiel von Argon ist dieser totale Wirkungsquerschnitt aus experimentell und theoretisch ermittelten Werten [Vei73, VYBT93] in Abb. 3.3 in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt. Die sprunghaften Anstiege bei ca.  $\hbar\omega \approx 250$  eV und  $\hbar\omega \approx 3$  keV sind darauf zurückzuführen,

<sup>1</sup>So ergibt sich aus dem experimentell ermittelten  $\sigma_{q=1}^{3p} = 2.6$  MBarn für ein einfach ionisiertes Argonatom ein entsprechendes  $\sigma_{q=2}^{3p} = 4/5 \cdot 2.6$  MBarn = 2.08 MBarn

dass nun Elektronen aus der nächsten inneren Schalen zur Ionisation beitragen können, siehe farbige, gestrichelte Markierungen.

	$\text{occ}^{3s}$	$\text{occ}^{3p}$	$I_p^{3s}$ [eV]	$\sigma^{3s}$ [Mb]	$I_p^{3p}$	$\sigma^{3p}$ [Mb]
Ar	2	6	29.3	0.2 <sup>a</sup>	15.76*	5.0 <sup>a</sup>
Ar <sup>+</sup>	2	5	43.67	-	27.63*	2.6 <sup>b</sup>
Ar <sup>2+</sup>	2	4	58.09	-	42.54	-
Ar <sup>3+</sup>	2	3	73.60	-	57.60	-
Ar <sup>4+</sup>	2	2	90.07	-	74.96	-
Ar <sup>5+</sup>	2	1	107.4	-	90.94	-

**Tabelle 3.1:** Schalenbesetzung und korrespondierende Photoionisationsquerschnitte ( $\sigma$ ) aus der 3p- und 3s-Schale bei  $\hbar\omega = 38$  eV-Laseranregung für Argonatome als Funktion des Ladungszustandes. Die Indizes an den Querschnitten referenzieren die Quellen: \*NIST, <sup>a</sup>[BS96] und <sup>b</sup>[CAA<sup>+</sup>01]. Ionisationspotentiale ohne Indizes sind mit einem Dirac-LDA code berechnet [AZR96]. In der MD-Simulation werden diese IPs noch unter Berücksichtigung der Clusterumgebung modifiziert. Fehlende Wirkungsquerschnitte für höhere Ladungszustände sind über die Besetzung der Schalen genähert (siehe Text).



**Abbildung 3.3:** Totale und partielle Photoionisationsquerschnitte für Argon aus Experimenten (Veigerle et al. [Vei73], Verner et al. [VYBT93]) und theoretischen Berechnungen (farbige Linien der einzelnen Subschalen). Deutlich sind die Absorptionkanten zu erkennen, bei denen Elektronen tieferer Schalen für Einphotonenabsorptionsprozesse zugänglich werden. Es zeigt sich, dass bei Photoionisationsprozessen im Wesentlichen lediglich die innerste noch erreichbare Subschale beiträgt. Abb. nach Idee und Vorarbeit von Christian Peltz.

Die partiellen Photoionisationsquerschnitte dieser verschiedenen Subschalen sind zusätz-

lich als farbige Linien in Abb. 3.3 gegeben. Hier zeigt sich, dass Innerschalen-Ionisationsprozesse deutlich gegenüber dem Valenzband favorisiert sind, siehe z.B.  $\sigma^{2p} \gg \sigma^{3p}$  ab ca. 300 eV.

Für verschiedene Ladungszustände sind die totalen Photoionisationswirkungsquerschnitte von Argon in Abb. 3.4a abgebildet. Hierbei ist mit steigendem Ladungszustand eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Photonenenergien ersichtlich. Dies ist auf das steigende Ionisationspotential höherer Ladungszustände zurückzuführen, die eine höhere Photonenenergie zur Ionisation erfordern. Da in der Simulation die Ionisation verschiedener Ladungszustände bei konstanter Photonenenergie numerisch umgesetzt werden muss, sind in Abb. 3.4b die totalen Wirkungsquerschnitte für drei unterschiedliche Photonenenergien über dem Ladungszustand aufgetragen. Die Kreismarkierungen entsprechen dabei den ladungsaufgelösten Wirkungsquerschnitten aus Abb.3.4a entlang der vertikal gestrichelten Linien. Während für  $\hbar\omega = 5$  keV der Wirkungsquerschnitt durchgängig konstant verläuft, fällt  $\sigma$  bei  $\hbar\omega = 0.2$  keV monoton ab. Bei  $\hbar\omega = 1.5$  keV ist eine Mischung aus konstantem Verlauf bis ca.  $Q \approx 8$  und stetigem Abfall erkennbar.

Aus den schalen- und ladungsaufgelösten Wirkungsquerschnitten lassen sich nachstehende Folgerung ableiten: Zum Photoionisationsquerschnitt trägt vorrangig die innerste noch ionisierbare Schale  $n = n_{\min}$  ( $n$ =Hauptquantenzahl) bei, wobei der Wirkungsquerschnitt mit der Anzahl der Elektronen in dieser innersten Schale skaliert. Für die numerische Umsetzung der Innerschalenionisation in der MD-Simulation lässt sich folgendes approximatives Schema, hier am Beispiel von Argon bei  $\hbar\omega = 1500$  eV skizziert, ableiten:

1. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma^{Q=0}$  für das neutrale Atom basiert auf Literaturwerten und wird als Input-Parameter der Simulation explizit vorgegeben, z.B.  $\sigma_{\text{Veigerle}}^{Q=0}(\hbar\omega = 1.5 \text{ keV}) = 0.0734 \text{ MBarn}$
2. Zum Wirkungsquerschnitt trägt lediglich die innerste Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$  bei, aus der noch Einphotonenabsorptionsprozesse möglich sind, z.B.  $n = 2$  für Argon bei  $\hbar\omega = 1.5$  keV.
3. Alle Subschalen von  $n$  tragen zu gleichen Teilen bei<sup>1</sup>, so dass sich am Beispiel von Argon

$$\sigma^Q = \sigma^{Q=0} \cdot \frac{(N^{2p}/6) + (N^{2s}/2)}{N_{\text{shell}} = 2}, \quad (3.9)$$

ergibt, wobei  $N^{2p/2s}$  die Anzahl der in der 2p- bzw. 2s-Schale noch verbliebenen Elektronen sind und  $N_{\text{shell}}$  die Anzahl der beitragenden Subschalen repräsentiert.

4. Nach dem Innerschalenphotoionisationsprozess kehrt das Ion wieder in den Grundzustand zurück, d.h. dass Valenzelektronen die inneren Schalen wieder auffüllen (auf damit zusammenhängende mögliche Auger-Prozesse wird später eingegangen.)

<sup>1</sup>Die Annahme, dass alle Schalen zu gleichen Teilen beitragen, trifft unterschiedlich gut zu. Während für  $\hbar\omega = 1.5$  keV beide Subschalen ähnlich beitragen ist der Einfluss der p-Schale bei  $\hbar\omega = 0.2$  keV deutlich größer als der 3s-Schale. In Abb. 3.4b zeigt sich jedoch, dass die resultierenden Querschnitte für alle Photonenenergien eine akzeptable Übereinstimmung zu den theoretischen Daten zeigen.



$$E_{\text{kin}}^{\text{auger}} = IP_{\text{innershell}}^{\text{Q}} - IP^{\text{Q}} - IP^{\text{Q}+1}. \quad (3.11)$$

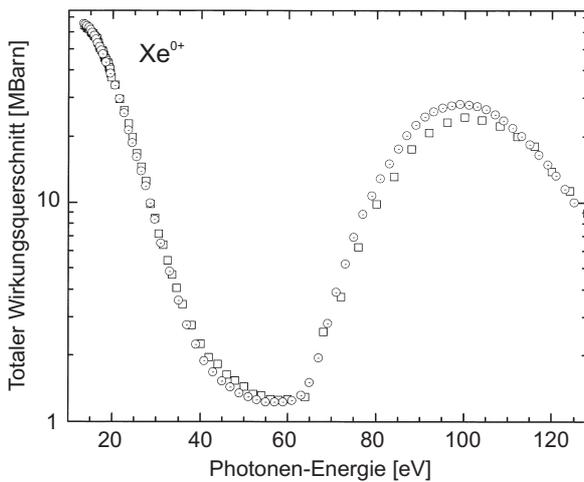
Hierbei ist  $IP^{\text{Q}}$ , und  $IP^{\text{Q}+1}$  das Ionisationspotential vor bzw. nach dem Photoabsorptionsprozess. Die Emission des Auger-Elektrons ist in der Simulation um  $\tau_{\text{auger}}$  zeitlich zum Photoionisationsprozess verzögert. Hierbei wird  $\tau_{\text{auger}}$  statistisch über eine exponentiell abfallende Funktion ermittelt, deren Zeitkonstante in der MD-Simulation ad hoc mit 1 fs angenommen wurde.

### Giant resonance von Xenon bei $\hbar\omega = 90$ eV

Bei Photoionisation von Xenon mit  $\hbar\omega = 90$  eV tritt eine spezielle Resonanzeigenschaft auf, die *Giant Resonance* genannt wird und sehr hohe Wirkungsquerschnitt aufweist. Da viele Experimente an Xenonclustern in diesem Wellenlängenregime durchgeführt werden und in Kap. 5.3 explizit solche Szenarien simuliert worden sind, wird im Folgenden kurz auf die physikalischen Hintergründe und deren numerische Umsetzung eingegangen.

In Abb. 3.5 ist der Photoionisationswirkungsquerschnitt von neutralem Xenon in Abhängigkeit der Photonenenergie aufgetragen und zeigt im Energiefenster  $\hbar\omega \approx [80..130]$  einen ausgeprägten breiten Peak. Dieser Effekt kann auf einen resonanten Übergang  $4d \rightarrow \epsilon f$  von der 4d-Schale zum  $\epsilon f$  Kontinuumszustand zurückgeführt werden [Ede64, Coo64].

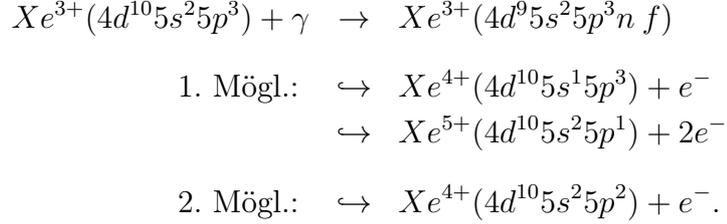
Dieser Innerschalenionisation aus der 4d-Schale folgt die Emission eines Auger-Elektrons und stellt somit einen Doppelionisationsprozess dar. In der Simulation wird dieser Prozess als Innerschalenphotoionisation gemäß der im vorigen Kapitel beschriebenen Methode behandelt. Danach bleibt der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess konstant, solange Elektronen aus der Valenzschale die 4d-Schale stets auffüllen. Dies wird bestätigt durch experimentelle Messungen für  $\text{Xe}^{1+}$  und  $\text{Xe}^{2+}$  [AGG<sup>+</sup>06], für  $\text{Xe}^{3+}$  [EAG<sup>+</sup>05] und für  $\text{Xe}^{4+}$ ,  $\text{Xe}^{5+}$ ,  $\text{Xe}^{6+}$  [AAF<sup>+</sup>01].



**Abbildung 3.5:** Totale Photoionisationswirkungsquerschnitte für neutrale Xenon-Atome in Abhängigkeit der Photonenenergie. Abb. leicht verändert aus [SS02]

Der Doppelionisationsprozess dominiert gegenüber Einphotonenionisation aus dem Valenzband, solange die Photonenenergie größer ist als das Ionisationspotential der 4d-Schale. Im Atom ist diese Bedingung bis zu  $Q = 2$  erfüllt. Ab  $Q = 3$  wird stattdessen ein

transienter f-Zustand angeregt, der über folgende zwei Prozesse zur Elektronenemission führen kann [EAG<sup>+</sup>05]



Ersterer Prozess, bei dem die 5s-Schale im Ionisationsprozess involviert ist, benötigt hohe Photonenenergien und ist erst für  $\hbar\omega > 100$  eV relevant [EAG<sup>+</sup>05]. Der Wirkungsquerschnitt des letzteren Prozess zeigt ausgeprägte Resonanzen im Bereich [90..100] eV, ist im Mittel jedoch ähnlich den Wirkungsquerschnitten der Doppelionisation bei der niedrigeren Ladungszustände [EAG<sup>+</sup>05].

Während im Atom der Übergang Doppelionisation - Einfachionisation klar über das atomare Ionisationspotential definiert ist und zwischen  $Xe^{2+}$  und  $Xe^{3+}$  liegt, gilt im Cluster konsequenterweise das durch Plasmaeffekte modifizierte Ionisationspotential  $IP^*$  aus (3.18) als Kriterium. Es ergibt sich somit

$$\frac{IP^*}{\hbar\omega} \begin{cases} < 1 & \text{Innerschalen-Photoionisation: } 4d \rightarrow \epsilon f + \text{Auger} \\ \geq 1 & \text{Photoionisation aus Valenzschale: } 5p \rightarrow \epsilon \ (\sigma = 24 \text{ MBarn}) \end{cases} \quad (3.12)$$

wobei die jeweiligen Wirkungsquerschnitte ähnlich groß sind. Bei dem in Kap. 5.3 untersuchtem Szenario bei  $\hbar\omega = 92$  eV wurde in der Simulation  $\sigma = 24$  MBarn) für beide Ionisationsprozesse gewählt.

### Elektronenstoßionisation

Freie und quasifreie Elektronen im Cluster können durch Stoßprozesse Atome ionisieren, wenn deren kinetische Energie größer als das Ionisationpotential ist. In der MD-Simulation wird Mehrfachionisation durch Elektronenstöße vernachlässigt. Stattdessen können höhere Ladungszustände durch sequentielle Einfachionisation



entstehen. Die Wahrscheinlichkeit für solch einen Prozess kann mithilfe einer parametrischen Formel von Lotz [Lot67, Lot70] für die Wirkungsquerschnitte,

$$\sigma_{\text{EII}} = \sum_{i=1}^N a_i q_i \frac{\ln(E/IP_i)}{E IP_i} [1 - b_i \exp\{-c_i(E/IP_i - 1)\}], \quad E > IP_i \quad (3.14)$$

beschrieben werden, wobei  $E$  die asymptotische kinetische Energie des stoßenden Elektrons,  $IP_i$  das Ionisationspotential der i-ten Subschale und  $q_i$  die Anzahl der Elektronen in der

betreffenden Schale.  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c_i$  sind Parameter mit denen der analytische Ausdruck an experimentelle Ergebnisse angepasst werden kann [AMSB84, HLJ05].

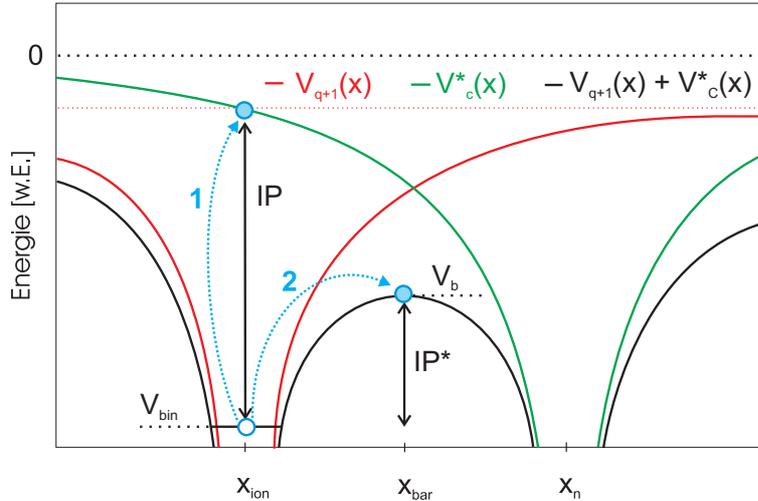
Im Cluster ist  $IP$  aufgrund der plasmainduzierten Schwellenabsenkung ( $IP \rightarrow IP^*$ ) nicht fest, so dass eine klare Anpassung der Parameter für jeden Ladungszustand  $\sigma$  nicht möglich ist. Aus diesem Grund wird in der Simulation eine vereinfachte analytische Fitformel verwendet

$$\sigma_{\text{EII}}(q) = \sum_i a_i q_i \frac{\ln(E/IP_i)}{E IP_i}, \quad E \geq IP_i, \quad (3.15)$$

die für alle Ladungszustände denselben Parameter  $\alpha = 450 \times 10^{-16} \text{ cm}^2(\text{eV})^2$  verwendet. Im Vergleich zu experimentellen Daten [AMSB84] zeigt sich, dass dadurch insbesondere für höhere Ladungszustände der Wirkungsquerschnitt unterschätzt wird [Pel09].

### Einfluss von Plasmaeffekten auf die Ionisationspotentiale

Die Ionisationspotentiale der Atome im Cluster werden durch die benachbarten Teilchen beeinflusst. Diese Vielteilcheneffekte werden in der Simulation nach dem Modell von [FRB07] und [GSR07b] berücksichtigt, wie im Folgenden gezeigt.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung für die Absenkung des atomaren Ionisationspotentials im Cluster.  $IP$  stellt das atomare Ionisationspotenzial für das Atom bei  $x_{\text{ion}}$  dar. Der Vielteilchencharakter im Cluster wird hier nur durch ein einziges benachbartes Ion bei  $x_n$  repräsentiert.  $IP^*$  ist notwendige Energie, um die Potentialbarriere zum nächsten Nachbaratom zu überwinden. Rote Linie: Potenzial des betrachteten Ions, wenn es bereits ionisiert wäre ( $Q=Q+1$ ); Grüne Linie: Gesamtpotenzial aller im Cluster befindlichen Teilchen, außer dem bei  $x_{\text{ion}}$  betrachteten Ion (hier lediglich das Potential des benachbarten Ions). Die Prozess 1 und 2 sind im Text beschrieben. Abb. aus [Arb09]

Hierbei wird die Potentialbarriere zum nächsten Nachbar-Atom zur Bestimmung des Ionisationspotentials  $IP^*$  herangezogen. In Abb. 3.6 ist die Energiebilanz schematisch am Beispiel zweier benachbarter Atome gezeigt. Für das Ion am Ort  $x_{\text{ion}}$  mit dem atomaren

Ionisationspotential  $IP$  muss das bei  $V_{\text{bin}}$  gebundene Elektron lediglich die Potentialbarriere  $V_b$  überwinden. Im Allgemeinen ist dieses neudefinierte  $IP^*$  geringer als das atomare  $IP$ . Mithilfe der beiden Ersatzprozesse 1 und 2 kann die Berechnung von  $IP^*$  über die Energieerhaltung wie folgt durchgeführt werden:

1. Die Einteilchenenergie des gebundenen Elektrons  $V_{\text{bin}}$  ist die Summe aus dem atomaren Ionisationspotential  $IP$  und dem Potential aller im Cluster umliegenden Teilchen  $V_C^*(x_{\text{ion}})$  (grüne Linie). Mit der Vorzeichenkonvention, dass  $IP$  eine positive Zahl darstellt, folgt:

$$V_{\text{bin}} = V_C^*(x_{\text{ion}}) - IP \quad (3.16)$$

2. Wird das gebundene Elektron gedanklich nach  $x_{\text{bar}}$  verschoben, so spürt es das Potenzial des zurückbleibenden Mutterions  $V_{q+1}(x_{\text{bar}})$  (rote Linie) und das Potenzial  $V_C^*$  der anderen Clusterkonstituenten (grüne Linie). Mit der Vorzeichenkonvention, dass  $IP^*$  eine positive Zahl ist ergibt sich:

$$IP^* = (V_{q+1}(x_{\text{bar}}) + V_C^*(x_{\text{bar}})) - V_{\text{bin}} \quad (3.17)$$

Die Schritte (1) und (2) korrespondieren zu einer gedanklichen Verschiebung des gebundenen Elektrons nach  $\infty$  in den potentialfreien Raum und zur Rückbewegung an die Position  $x_{\text{bar}}$ . Aus Gl. (3.16) und Gl. (3.17) folgt

$$E_{\text{IP}}^* = E_{\text{IP}} - \underbrace{\left[ V_C^*(x_{\text{ion}}) - (V_{q+1}(x_{\text{bar}}) + V_C^*(x_{\text{bar}})) \right]}_{V_{\text{env}}}, \quad (3.18)$$

wobei  $V_{\text{env}}$  nun die durch Plasmaeffekte im Cluster hervorgerufene energetische Verschiebung des atomaren Potentials darstellt. Es sei hierbei erwähnt, dass Gl. (3.18) das Potential  $V_{\text{bin}}$  nicht mehr beinhaltet und somit das Potenzial  $V_{q+1}$  nicht an der Ionenposition ausgewertet werden muss. Damit bleibt die Berechnung von  $IP^*$  weitgehend unabhängig von der Form des approximierten numerischen Coulomb-Potentials.

## 4 Edelgasatome in kombinierten XUV und IR Laserfeldern

In Kapitel 2.1.2 wurde bereits auf die „above-threshold ionization“ (ATI), als Prozess der Starkfeldionisation von Atomen eingegangen. Hierbei werden mehr Photonen aus dem Lichtfeld absorbiert, als zur Überwindung der Ionisationsschwelle erforderlich sind. Betrachtet man zunächst ein Einfarbigen-Laserfeld, so tritt in den resultierenden Peakstrukturen ( $E_n = n \hbar\omega - IP$ ) im Photoelektronenspektrum für moderate Laserintensitäten ein exponentieller Intensitätsabfall mit der Ordnung  $n$  auf, der sich störungstheoretisch begründen lässt - jede zusätzliche Photolinie mit der Intensität  $Y_n$  korrespondiert zur niedrigstmöglichen Ordnung  $n$  der quantenmechanischen Störungsrechnung mit einer Skalierung  $Y_n \propto I^n$ .

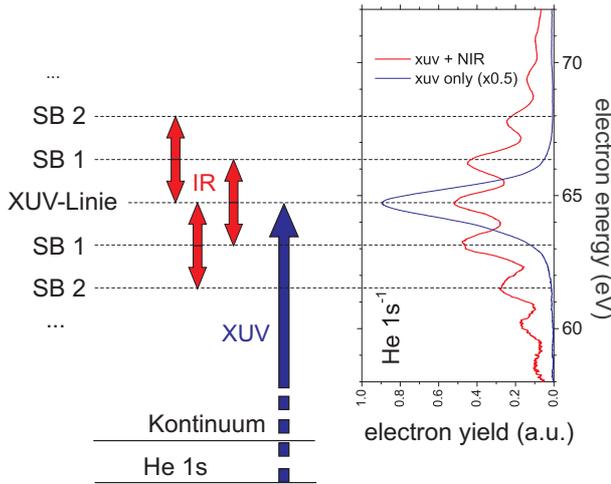
Mit zunehmender Intensität verliert eine solche Systematisierung im Photonenbild ihre physikalische Bedeutung, da eine rasch zunehmende Zahl von Ionisationspfaden (Sequenzen von Absorptions- und Emissionsprozessen einzelner oder mehrerer Photonen) berücksichtigt werden müsste. In diesem nicht-perturbativen Bereich<sup>1</sup> treten typischerweise ausgeprägte „cutoff“-Effekte zutage, die sich weitgehend im Bild feldgetriebener klassischer Trajektorien - also durch ponderomotive Effekte erklären lassen (ATI Rückstreuung „cutoff“; HHG „cutoff“). Für reine IR-Anregung wurde dieser Zusammenhang in Kap. 2.1.2 diskutiert. Insofern kann das Auftreten von cutoff Signaturen als Rechtfertigung einer klassischen Licht-Materie Beschreibung aufgefaßt werden.

Für die Behandlung der Clusterdynamik wird in dieser Arbeit eine Hybrid-Methode verwendet, bei der die atomare Ionisation durch VUV/XUV Laserfelder im Photonenbild und die anschließende „freie“ Dynamik der delokalisierten Elektronen klassisch im Feldbild beschrieben wird. In diesem Kapitel wird am Beispiel der Photoionisation von Atomen in Zweifarben XUV-IR-Laserfeldern untersucht, inwieweit diese Approximation gerechtfertigt ist. Hierbei korrespondiert das XUV-Feld zur nur quantenmechanisch erklärbaren Anregung gebundener Elektronen im Photonenbild und das IR-Feld zur „langsamen“ Dynamik, die im Cluster-Nanoplasma durch die Wechselwirkung der Elektronen mit anderen freien Elektronen und den Ionenrümpfen hervorgerufen wird und klassisch beschrieben wird.

Die Überlagerung von XUV FEL-Pulsen mit IR-Pulsen führt zur Zweifarben-ATI, die in Abb. 4.1 schematisch im Photonenbild dargestellt ist. Hierbei wird durch Absorption eines XUV-Photons ein Elektron in wohldefinierter Weise mit hoher kinetischer Energie in das kombinierte XUV-IR-Feld „geboren“, welches anschließend zusätzliche IR-Photonen absorbieren bzw. emittieren kann. In den Elektronenspektren zeigen sich charakteristische ATI-Peaks [RAL<sup>+</sup>12] um die XUV-Photolinie, die Seitenbänder genannt werden. Mit steigender IR-Intensität werden zunehmend ponderomotive Effekte wichtig, bei denen das

<sup>1</sup>Nicht-perturbativ bedeutet hier, dass der Prozess nicht in Störungstheorie niedrigster Ordnung (hier  $n$ ) beschrieben werden kann.

IR-Feld die Elektronenemission, d.h. die Anzahl und Intensität der Seitenbänder, maßgeblich beeinflusst. Diese Effekte können mit klassischen Trajektorienrechnungen beschrieben werden und führen, wie im Folgenden gezeigt wird, zu charakteristischen cutoff-Signaturen im Seitenbandspektrum, die den Übergang vom perturbativen zum nichtperturbativen Regime markieren. Der hohe Startimpuls des Elektrons führt dabei zu einer drastischen Verstärkung ponderomotiver Effekte, so dass der Übergang zum nicht-perturbativen Verhalten bei IR-Intensitäten auftritt, die ca. zwei Größenordnungen niedriger sind, als bei Einfarben-ATI in IR Laserfeldern.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Zweifarben-ATI-Prozesses, bei der das XUV-ionisierte Elektron zusätzliche IR-Photonen absorbieren bzw. emittieren kann (Abb. nach [MCD<sup>+</sup>10]). Die entstehenden ATI-Peaks um die Photolinie werden Seitenbänder genannt und treten in experimentellen Elektronenspektrum, hier am Beispiel von Heliumatomen, deutlich hervor [RAL<sup>+</sup>12].

## 4.1 Elektronenemission bei kombinierter XUV-IR-Anregung: Rolle der XUV Pulsdauer

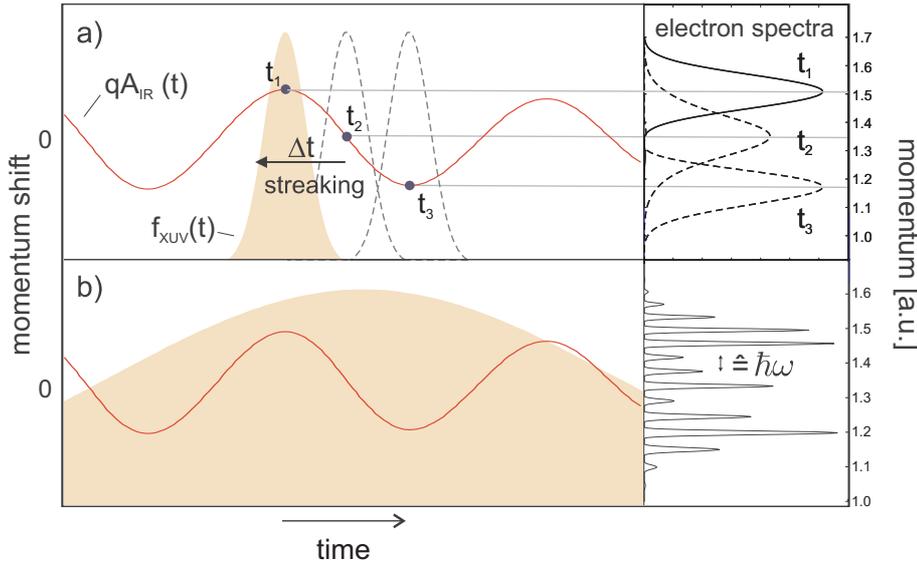
Die Signaturen des Zweifarben-ATI-Prozesses in den Photoelektronenspektren sind entscheidend von der XUV-Pulslänge abhängig, wobei das Photonenbild (Abb. 4.1) nur für lange XUV-Pulse konzeptionell sinnvoll ist. Eine Charakterisierung der spektralen Signaturen für die Grenzfälle kurzer und langer Pulse kann anhand von Quantentrajektorien im Rahmen der Strong-Field-Approximation (SFA - siehe Anhang 7.2) vorgenommen werden, siehe Abb. 4.2, und liefert folgendes physikalischen Bild:

Im Fall kurzer XUV-Pulse ( $\tau_{\text{XUV}} \ll T_{\text{IR}}$ ) ist der Ionisationsprozess auf ein kurzes Zeitfenster um die Geburtszeit  $t_0$  begrenzt. Die nachfolgende Propagation des Photoelektrons mit Startimpuls  $p_0$  im IR-Feld ist durch dessen Vektorpotential bestimmt und führt unter Vernachlässigung des Coulombpotentials auf einen finalen Impuls

$$\vec{p}_f = \vec{p}_0 + q \vec{A}_{\text{IR}}(t_0). \quad (4.1)$$

Hierbei beschreibt der Term  $q A_{\text{IR}}(t_0)$  die Impulsverschiebung durch das IR-Feld. Bei zeitlicher Verschiebung des XUV-Pulses relativ zum IR-Puls verschiebt sich die Position des Photopeaks mit dem Vektorpotential und bildet somit indirekt das elektrische Feld

des IR-Pulses ab, siehe Abb. 4.2a. Dieses Konzept wird als optisches „streaking“ bezeichnet und erlaubt die Charakterisierung der Wellenformen von Laserpulsen im optischen und Terahertz-Bereich [GUK<sup>+</sup>04, FWG<sup>+</sup>09]. Die Breite des resultierenden Photopeaks ist durch die konkurrierenden Effekte der zeitlichen Änderung des Vektorpotentials während des XUV-Pulses und dessen Spektrum bestimmt.



**Abbildung 4.2:** Einfluss der XUV-Pulsdauer auf die Zweifarben-Ionisation am Beispiel von Neonatomen ( $IP = 21.5$  eV,  $I_{IR} = 4 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\hbar\omega_{XUV} = 46$  eV). Die rote Linie stellt die Impulsverschiebung durch das externe Vektorpotential des IR-Laserfeldes dar und die bräunliche Fläche die Intensitätseinhüllende des XUV-Pulses. Die im Rahmen der SFA simulierten Spektren (rechts) zeigen für  $\tau_{XUV} \ll T_{IR}$  (a) einzelne Photopeaks, deren Positionen vom Geburtszeitpunkt  $t_0$  abhängen. Für  $\tau_{XUV} \gg T_{IR}$  (b) zeigt das Spektrum scharfe ATI-Peaks um die XUV-Photolinie herum, deren energetischer Abstand der IR-Photonenenergie entspricht. Abb. leicht modifiziert aus [RAL<sup>+</sup>12]. Ähnliche SFA-Analyse bzgl. Pulsbreite in [KSK10].

Bei längeren XUV-Pulsen mit  $\tau_{XUV} \gg T_{IR}$  erstreckt sich der Ionisationsprozess über mehrere IR-Zyklen, so dass Interferenzeffekte zwischen in unterschiedlichen Zyklen emittierten Elektronen auftreten. Die daraus resultierenden scharfen Peaks im Elektronenspektrum um die XUV-Photolinie werden als Seitenbänder bezeichnet und lassen sich im Photonenbild durch Absorption und Emission von IR-Photonen erklären, siehe Abb. 4.1. Die unterschiedlichen Intensitäten der Seitenbänder offenbaren eine Überstruktur, die auf intrazyklische Interferenzeffekte zurückzuführen ist<sup>1</sup>.

In den folgenden Untersuchungen zur XUV-IR-Anregungsdynamik werden ausschließlich ausreichend lange XUV-Pulse betrachtet bei denen ausgeprägte Seitenbänder im Zweifarben-ATI-Prozess auftreten.

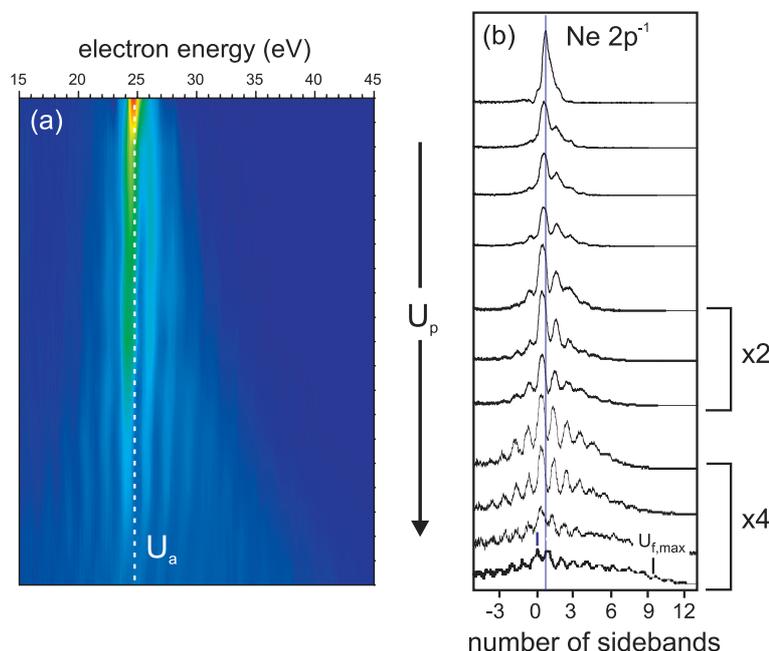
<sup>1</sup>Diese Überstrukturen sind in Kap. 4.4 näher analysiert. Im Detail wurden diese Strukturen bereits in [KSK10] diskutiert.

## 4.2 Experimentelle Resultate zur IR-XUV-Anregung

Experimentell wurde die Kombination optischer/IR-Laserpulse mit kurzwelliger XUV-Strahlung bereits zahlreich eingesetzt, um ultraschnelle inneratomare Relaxationsprozesse aufzulösen, wie zum Beispiel den Zerfall eines Innerschalen-Elektronenlochs [DHK<sup>+</sup>02] oder die zeitaufgelöste Beobachtung von Tunnelionisationsprozessen [UUS<sup>+</sup>07]. Darüberhinaus zeigten sich auch Anwendungen für molekulare Systems, bei denen Zweifarben-ATI-Prozesse zur Identifizierung von Dissoziationsprozessen genutzt werden können [MCD<sup>+</sup>10].

### Zweifarbent-ATI im nicht-perturbativen Regime

Für die in diesem Kapitel im Fokus stehende Seitenbandentwicklung wurden im perturbativen Regime bei moderaten IR-Intensitäten bis  $I < 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> bereits systematische Untersuchungen in Abhängigkeit der Laserintensität und der Polarisation zwischen XUV- und IR-Puls durchgeführt [MCG<sup>+</sup>08]. Hierbei zeigte sich, dass die Amplitude und Anzahl der Seitenbänder sowohl mit steigender IR-Intensität zunimmt, als auch vom Winkel zwischen den Polarisationsvektoren des IR- und XUV-Feldes abhängt. Signaturen nichtperturbativer Effekte zeigten sich in diesem Szenario jedoch noch nicht. Dies ändert sich bei höheren Intensitäten, wie das in Abb. 4.3 dargestellte aktuellere Experiment aus [RAL<sup>+</sup>12] erkennen lässt.



**Abbildung 4.3:** a) Falschfarbendarstellung der experimentell gemessenen Energiespektren in Abhängigkeit der Laserintensität bzw. dem damit verbundenen ponderomotiven Potential  $U_P$  für Neonatome in kombinierten XUV ( $\hbar\omega = 46$  eV) - IR ( $\lambda = 800$  nm)-Laserfeldern. b) Ausgewählte Photoelektronenspektren aus a). Vertikale Linien (weiß, gestrichelt in a), schwarz in b)) markieren die zentrale Photolinie. Davon ausgehend ist mit steigender Laserintensität eine Verschiebung zu geringerer Energie erkennbar, die auf den AC-Stark-Shift zurückzuführen ist. Abb. aus [RAL<sup>+</sup>12].

Die hier im Intensitätsscan aufgetragenen Elektronenspektren von Neonatomen zeigen einen Regimewechsel, der mit charakteristischen Signaturen im Spektrum einhergeht. Für steigende aber noch moderate Intensitäten  $I_{\text{IR}}$  entwickeln sich vermehrt Seitenbänder, deren exponentieller Abfall der Amplituden gut perturbativ beschrieben werden kann. Bei weiterer Erhöhung von  $I_{\text{IR}}$  formt sich jedoch ein plateauartiger Bereich aus Seitenbändern ähnlich hoher Amplitude heraus, der bei einer klar erkennbaren „cutoff“-Energie endet und im Folgenden als Seitenbandplateau bezeichnet wird. Diese charakteristische Signatur deutet bereits auf ponderomotive Effekte in der Elektronenemission hin, die, analog zu den charakteristischen  $2 U_P$ - und  $10 U_P$ -„cutoff“-Energien bei den Einfarben-ATI-Spektren, klassisch beschrieben werden können. Dies motiviert ein klassisches Simpleman’s-Modell für die Zweifarben-ATI, welches im folgenden Abschnitt 4.3 beschrieben ist und zur Identifizierung der beitragenden ponderomotiven Effekte auf die Elektronenspektren beitragen soll. Zusätzlich weisen die Spektren einen weiteren ponderomotiver Effekt auf, der zu einer charakteristischen Verschiebung  $\Delta E = -U_P$  aller Seitenbänder zu niedrigeren Energien führt. Dieses Merkmal kann jedoch nicht mit klassischen Modellen beschrieben werden, sondern lässt sich auf den quantenmechanischen AC-Stark-Effekt zurückführen<sup>2</sup>.

### 4.3 „Simpleman’s model“ der Zweifarbenionisation

Im Simpleman’s Modell wird die Elektronenemission in kombinierten XUV- und infraroten Laserfeldern als zweistufiger Prozess behandelt, bei dem die Ionisation des Atoms ausschließlich durch XUV-Photoabsorption getrieben ist, und die anschließende ponderomotive Drift des freigesetzten Elektrons nur vom elektrischen Feld des IR-Pulses abhängt [Cor93, SYDK93]. Für den Ionisationsprozess ist diese Annahme gerechtfertigt, da bei den hier betrachteten Intensitäten Tunnelionisation durch den IR-Puls vernachlässigbar klein ist, siehe Abb. 4.4. Im Gegensatz ist aufgrund des geringen ponderomotiven Potentials  $U_P^{\text{XUV}}$  die Kraftwirkung des elektrischen XUV-Feldes zu vernachlässigen ( $U_P^{800 \text{ nm}}/U_P^{\hbar\omega=46 \text{ eV}} \approx 900$ ). Das Simpleman’s Modell wurde bereits erfolgreich bei der Analyse von Zwei-Farben-ATI eingesetzt, um die Anzahl der auftretenden Seitenbänder abzuschätzen [SBA<sup>+</sup>94].

#### Elektronenbewegung im IR-Feld mit initialem Impuls

Ausgangspunkt für die analytische Beschreibung der Elektronenemission ist die Bewegungsgleichung eines Elektrons im elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  des IR-Pulses mit einer Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$ , wobei Letztere den Photoionisationsprozess mit der damit verbundenen Überschussenergie berücksichtigt. Aus  $\ddot{\vec{x}}(t) = -e \vec{E}(t)/m_e$  ergibt sich

$$\dot{\vec{x}}(t) = \int_{t_0}^t -\frac{e \vec{E}(t')}{m_e} dt' + \vec{v}_0 \quad (4.2)$$

wobei das Vektorpotential  $\vec{A}$  über  $\vec{E}(t) = -\partial/\partial t \vec{A}(t)$  mit dem elektrischem Feld verknüpft ist. Entsprechend folgt

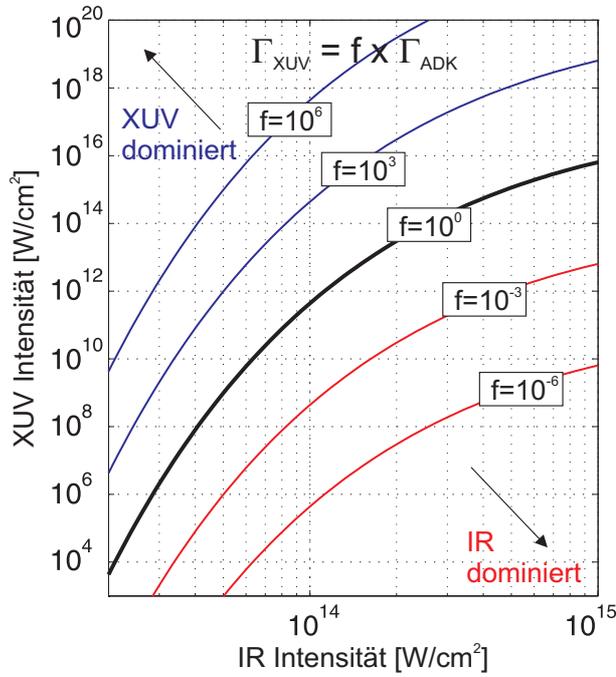
<sup>2</sup>Nähere Information zum Stark-Shift finden sich in [DK99]. Die erste experimentelle Beobachtung wurde in [BBKKK69] publiziert.

$$\vec{v}(t) = \frac{e}{m_e} \int_{t_0}^t \frac{\partial}{\partial t'} \vec{A} dt' + \vec{v}_0 = \frac{e}{m_e} [\vec{A}(t) - \vec{A}(t_0)] + \vec{v}_0. \quad (4.3)$$

Für die finale Geschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{fin}}(t \rightarrow \infty)$  ist das Vektorpotential  $\vec{A}(t \rightarrow \infty) = 0$  und es ergibt sich

$$\vec{v}_{\text{fin}}(t \rightarrow \infty) = -\frac{e}{m_e} \vec{A}(t_0) + \vec{v}_0(t_0) = \frac{e \vec{E}_{\text{env}}}{m_e \omega} \sin(\omega t_0) + \vec{v}_0(t_0), \quad (4.4)$$

wobei in der Definition des elektrischen Feldes  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t_0)$  die Einhüllende des Laserpulses vernachlässigt wurde, da bei den hier betrachteten Pulslängen die Einhüllende als konstant während eines Laserzyklus angesehen werden kann.



**Abbildung 4.4:** Vergleich der Ionisationsraten  $\Gamma$  zwischen XUV-Photoionisation ( $\hbar\omega = 46$  eV,  $\sigma_{\text{Ne}}^{46\text{eV}} \approx 8$  MBarn [SS02]) und vom IR-Laserpuls getriebene Tunnelionisation (ADK-Rate,  $\lambda = 800$  nm). In Abhängigkeit der IR-Intensität ist die zugehörige XUV-Intensität für verschiedene  $\Gamma$ -Verhältnisse  $f$  dargestellt.

Aus der finalen Geschwindigkeit folgt die kinetische Energie als

$$E_{\text{fin}} = \frac{m_e}{2} |\vec{v}_{\text{fin}}|^2 = \frac{m_e}{2} \left[ \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m_e^2 \omega^2} \sin^2(\omega t_0) + \vec{v}_0^2 + \frac{2 \vec{v}_0 \cdot e \vec{E}_0 \sin(\omega t_0)}{m_e \omega} \right] \quad (4.5)$$

$$(4.6)$$

und mit

$$\vec{v}_0 = v_0 \vec{e}_{v_0}, \quad \vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_p, \quad \vec{e}_p \cdot \vec{e}_{v_0} = \cos(\theta_{\vec{v}_0, \vec{E}_0}) \quad (4.7)$$

$$U_P = \frac{1}{4} \frac{e^2 E_0^2}{m_e \omega^2}, \quad U_0 = \frac{m_e}{2} v_0^2 \quad (4.8)$$

ergibt sich

$$E_{\text{fin}} = 2 U_P \sin^2(\omega t_0) + U_0 + \sqrt{8 U_P U_0} \cos(\theta_{\vec{v}_0, \vec{E}_0}) \sin(\omega t_0) \quad (4.9)$$

wobei  $\theta_{\vec{v}_0, \vec{E}_0}$  der Emissionswinkel relativ zur Laserpolarisation ist. Die klassisch maximal erreichbare Energie beträgt somit

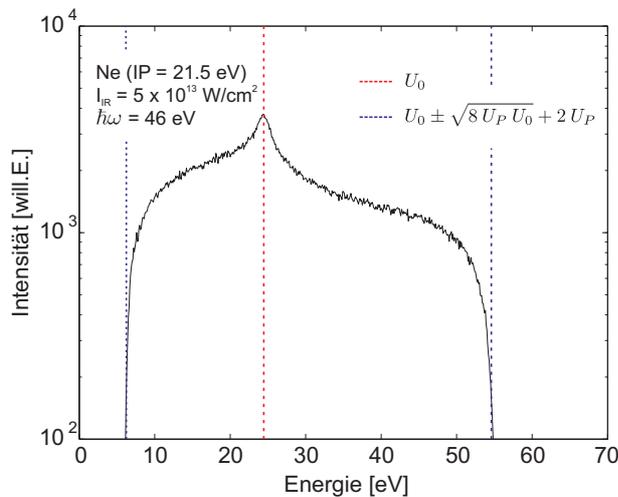
$$E_{\text{max}}^{\text{klass.}} = 2 U_P + U_0 + \sqrt{8 U_P U_0} \quad (4.10)$$

Die genaue Verteilung  $Y(\theta)$  des Emissionswinkels  $\theta = \theta_{\vec{v}_0, \vec{E}_0}$  wird durch den quantenmechanischen Grundzustand des gebundenen Elektrons bestimmt und kann experimentell gemessen werden. Für linear polarisiertes Laserlicht ist  $I(\theta)$  gegeben durch [HN86]

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)], \quad (4.11)$$

wobei  $\sigma$  der totale Wirkungsquerschnitt des Photoabsorptionsprozesses darstellt,  $P_2$  das Legendre-Polynom zweiter Ordnung und  $\beta = -1.. +2$  den Asymmetrie-Parameter<sup>1</sup>. Für die folgende Betrachtung im Simpleman's Modell wurde der experimentelle Werte  $\beta \approx 0.95$  [BS96] vom Neon-2p-Grundzustand verwendet.

Das mit dem Simpleman's Modell simulierte Spektrum ist in Abb. 4.5 dargestellt und zeigt einen ausgeprägten Peak an der Position der XUV-Photolinie und davon ausgehend ein plateauartiger Bereich zu beiden Seiten, der auf die ponderomotive Bewegung der Elektronen im IR-Laserfeld zurückzuführen ist. Begrenzt wird das Spektrum von einer scharfen Grenzenergie, die über Gl. (4.10) direkt vom  $U_P$  des IR-Laserfeldes abhängt. In diesem klassisch verbotenen Bereich kann im Simpleman's Modell kein Elektronensignal erfasst werden. Darüberhinaus können auch die individuellen Seitenbänder nicht aufgelöst werden, da sie rein quantenmechanischen Ursprungs sind. Dies motiviert eine vollständige Beschreibung der atomaren Zweifarben-ATI mithilfe von 3D-TDSE Simulationen, die Gegenstand von Kapitel 4.4 ist.

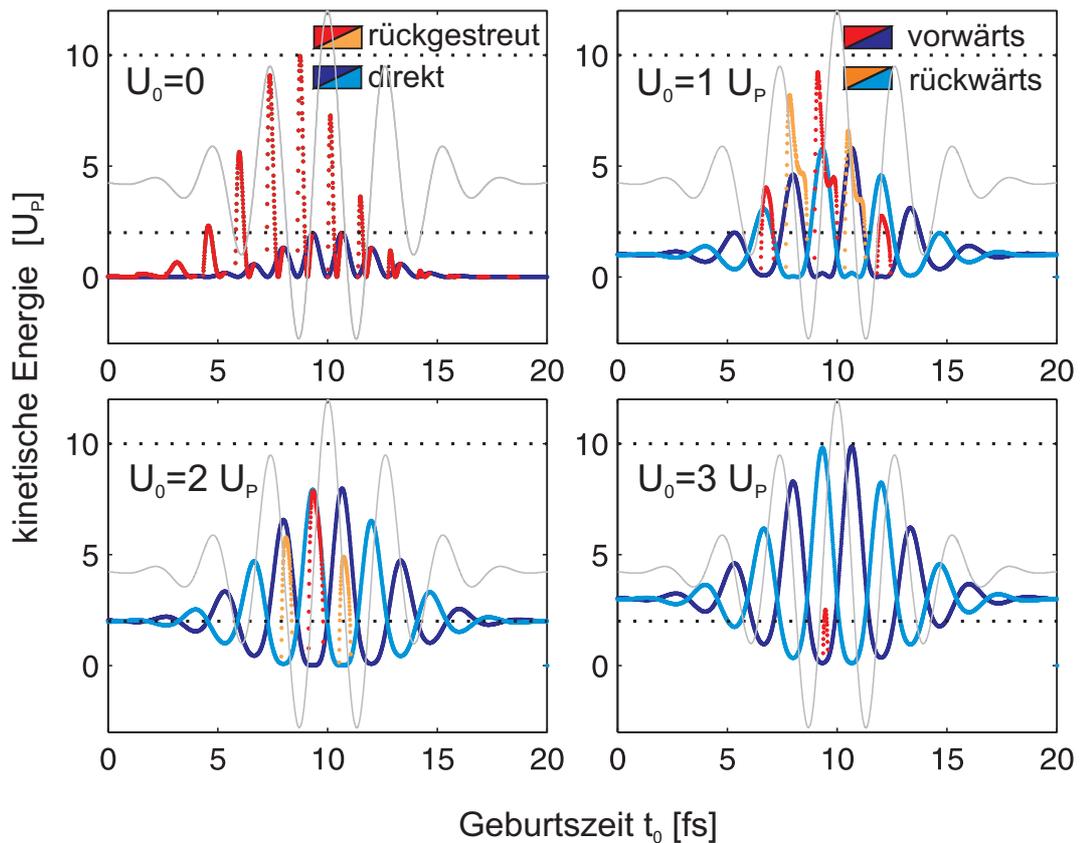


**Abbildung 4.5:** Simuliertes Photoelektronenspektrum im Rahmen des Simpleman-Modells gemäß Gl. (4.9) (Details siehe Text) von Neonatomen bei  $\hbar\omega^{\text{XUV}} = 46 \text{ eV}$  und einer IR-Laserintensität von  $I^{\text{IR}} = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . Das Spektrum wurde mit einer Gaußfunktion der spektralen Breite  $\Delta E = 0.5 \text{ eV}$  gefaltet. Vertikale Linien indizieren die klassisch möglichen Grenzenergien (schwarz gestrichelte Linien), sowie die zentrale Photolinie (rot gestrichelt).

<sup>1</sup> $\beta = 0$  spiegelt eine isotrope Winkelverteilung wider, während  $\beta \rightarrow +2$  eine in Polarisationsrichtung bevorzugte Elektronenemission anzeigt und  $\beta \rightarrow -1$  entgegen der Polarisationsrichtung

### Elektron-Rückstreuung in Abhängigkeit der Anfangsenergie

Bei der klassischen Beschreibung der Elektronenemission als Zwei-Stufen-Prozess sind Rückstreuprozesse, bei denen das Elektron nach dem Ioniisationsprozess vom IR-Feld zurück zum Atom beschleunigt wird und elastisch rückgestreut wird, explizit nicht berücksichtigt. Um dies zu rechtfertigen, sind in Abb. 4.6 für unterschiedliche Anfangsenergien klassische 1D-Trajektorienrechnung mit und ohne Rückstreuprozesse durchgeführt worden.



**Abbildung 4.6:** Klassische 1D-Trajektorienrechnung von Elektronen, die zum Zeitpunkt  $t_0$  in einem ultrakurzen ( $\tau_{\text{fwhm}} = 5$  fs) intensiven IR-Laserpuls ( $\lambda = 800$  nm) mit verschiedenen Anfangsenergien  $U_0$  (a-d) geboren worden sind. Die rot/orangen Punkte entsprechen der finalen kinetischen Energie der rückgestreuten Elektronen, während die blauen die direkt emittierten Elektronen repräsentieren. Die zwei möglichen Richtungen der Anfangsgeschwindigkeit sind farblich markiert und führen für die direkten Elektronen zu einer Aufspaltung der Linien, hellblau/dunkelblau. Für den Rückstreuprozess liefert nur jeweils eine Emissionsrichtung einen Beitrag. Während die Energien der direkten Elektronen bei höherer Anfangsenergie ansteigen, ergeben sich niedrigere Energien und kürzere mögliche Zeitfenster für die rückgestreuten Elektronen (Details siehe Text).

Der Vergleich zeigt, dass mit steigender Anfangsenergie  $U_0$  das Zeitfenster möglicher Rückstreuprozesse geringer wird, da immer größere Feldstärken erforderlich sind, um das Elektron zum Atom zurück zu beschleunigen und diese zunehmend nur noch im Pulsmaximum bereitstehen. Bei  $U_0 > 3.17 U_p$ , der maximalen Rückkehrenergie für  $U_0 = 0$

können die Elektronen nicht zum Atom zurückbeschleunigt werden. Während bei  $U_0 = 0$  (entspricht dem Einfarben-ATI-Prozess mit Tunnelionisation) die gewohnten  $2 U_P/10 U_P$ -„cutoff“-Energien für die direkten/rückgestreuten Elektronen auftreten, sinkt die Maximalenergie der rückgestreuten Elektronen mit steigender Anfangsenergie  $U_0$ . Die Energien der direkt emittierten Elektronen steigen dagegen sehr schnell mit  $U_0$  an, da die Anfangsenergie nicht nur trivial hinzuaddiert wird, sondern sie über  $E_{\text{kin}} = p^2/(2m)$  quadratisch vom linearen Zugewinn des Impulses  $\vec{p}_{\text{fin}} = \vec{p}_0 + q \vec{A}(t_0)$  profitieren. Für  $U_0 > 3.05 U_P$  übersteigt nach Gl. (4.10) die Maximalenergie der direkten Elektronen erstmals  $10 U_P$ . Dieser kritische Punkt liegt bereits nah an der oberen Schranke  $U_0^{\text{max}} = 3.17 U_P$ . Die in diesem Kapitel betrachteten experimentellen und theoretischen Elektronenspektren beziehen sich auf ein Szenario mit  $U_0 \approx 4 U_P$ , bei dem folglich im Simpleman's Modell Rückstreuungsprozesse vernachlässigt werden können.

## 4.4 TDSE-Resultate zur Zweifarben-Photoemission

Um den Zweifarben-ATI-Prozess vollständig quantenmechanisch zu beschreiben, wurde die dreidimensionale Schrödingergleichung numerisch in Ein-Elektronen-Näherung

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_t\rangle = \left( -\frac{\Delta}{2} + V(\hat{r}) + [E_{\text{NIR}}(t) + E_{\text{XUV}}(t)] \hat{x} \right) |\Psi_t\rangle \quad (4.12)$$

durch Verwendung des Programmpaketes *QProp* (siehe Abschnitt 7.5) gelöst, wobei  $E_{\text{IR}}$  und  $E_{\text{XUV}}$  die elektrischen Felder der linear polarisierten optischen bzw. XUV Laserpulse darstellen. Das atomare Potential wurde durch ein wasserstoffartiges Coulomb-Potential  $V(r) = -Z_{\text{eff}}/r$  angenähert, wobei die effektive Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}} = 2.515$  an das Ionisationspotential  $IP = 21.5$  eV des 2p-Grundzustandes ( $l = 1$ ) von Neon angepasst wurde. Ausreichend lange XUV-Pulsdauern stellen sicher, dass die Elektronenemission im Regime ausgeprägter Seitenbandentwicklung stattfindet (Abb. 4.2b).

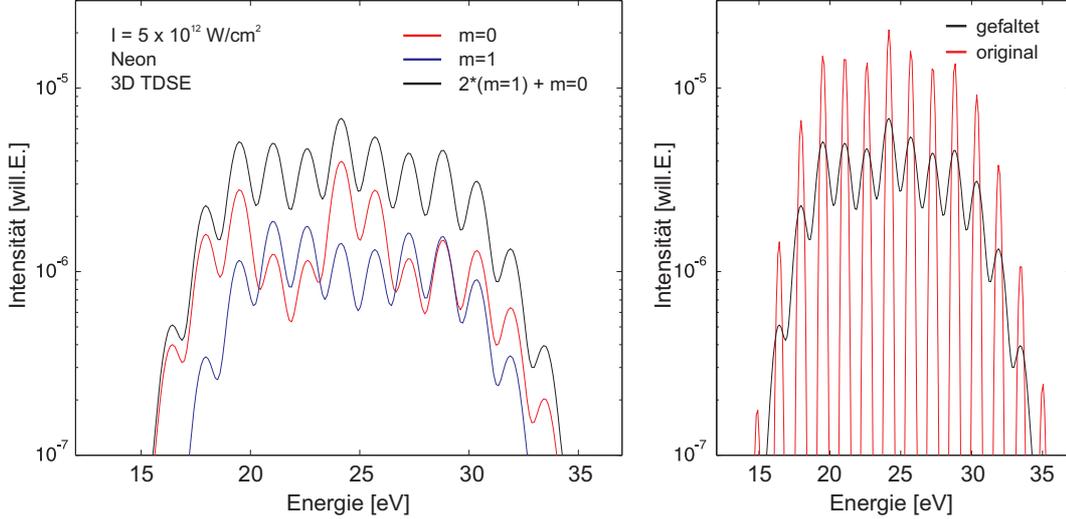
### Seitenbandplateau bei der Zweifarben-ATI

In den resultierenden Spektren in Abb. 4.7 zeigen sich die typischen Seitenbänder um die XUV-Photolinie, wobei bei der hier betrachteten IR-Intensität das Spektrum nicht-perturbative Effekte zeigt, d.h. die Seitenbänder ausgehend von der XUV-Photolinie nicht exponentiell abfallen. Vielmehr bildet sich ein Seitenbandplateau über insgesamt ca. 7 ähnlich intensive ATI-Peaks heraus, welches durch einen schnellen Abfall des Elektronensignals zu beiden Seiten begrenzt ist.

Im Detail wird zudem deutlich, dass die Amplituden der Seitenbänder stark von der magnetischen Quantenzahl  $m$ , respektive der unterschiedlichen Ausrichtung des p-Orbitals (Neon-Grundzustand) gegenüber der Laserpolarisation abhängen<sup>1</sup>. Für ein festes  $m$  tritt

<sup>1</sup>Hierbei entspricht  $m = 0$  einer Ausrichtung parallel zur Laserpolarisation und  $m = \pm 1$  senkrecht dazu. Zwischenkombinationen können als Linearkombination zwischen senkrechter und paralleler Anordnung dargestellt werden, so dass sich das gemittelte Spektrum als Summe  $I_{\text{tot}} = I_{m_0} + 2 \cdot I_{m_1}$  der verschiedenen Einstellmöglichkeiten ergibt (aufgrund des linear polarisierten Pulses und der Radial-symmetrie liefern  $m = -1$  und  $m = 1$  gleiche Beiträge)

eine deutliche Modulation innerhalb des Seitenbandplateaus auf, die erst durch Mittelung  $I_{\text{tot}} = I_{m_0} + 2 \cdot I_{m_1}$  über alle Einstellmöglichkeiten verloren geht und zum Seitenbandplateau ähnlich hoher ATI-Peaks führt<sup>2</sup>.



**Abbildung 4.7:** Elektronenspektren von Neon-Atomen aus TDSE-Rechnungen bei Zweifarbenanregung ( $I_{\text{IR}} = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $I_{\text{XUV}} = 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{IR}} = 24 \text{ fs}$ ,  $\tau_{\text{XUV}} = 6 \text{ fs}$ ) für zwei unterschiedliche magnetische Quantenzahlen  $m = 0, m = 1$ , d.h. für senkrechte und parallele Ausrichtung des 2p-Grundzustandes zur Polarisationsachse des Laserfeldes (siehe Vergleich rote und blaue Linie). Die schwarze Linie repräsentiert das totale Spektrum  $I_{\text{tot}} = I_{m_0} + 2 \cdot I_{m_1}$  ( $I_{m_1} = I_{m_{-1}}$ ). Das rechte Bild zeigt die vorangegangene Faltung der simulierten Elektronenspektren mit einer normierten Gaußfunktion  $\exp\{-E^2/\delta^2\}$  der Breite  $\delta = 0.6 \text{ eV}$ , um die spektrale Breite des XUV-Pulses zu berücksichtigen. Zum späteren Vergleich mit experimentellen Spektren wurden stets die totalen, gefalteten Spektren verwendet.

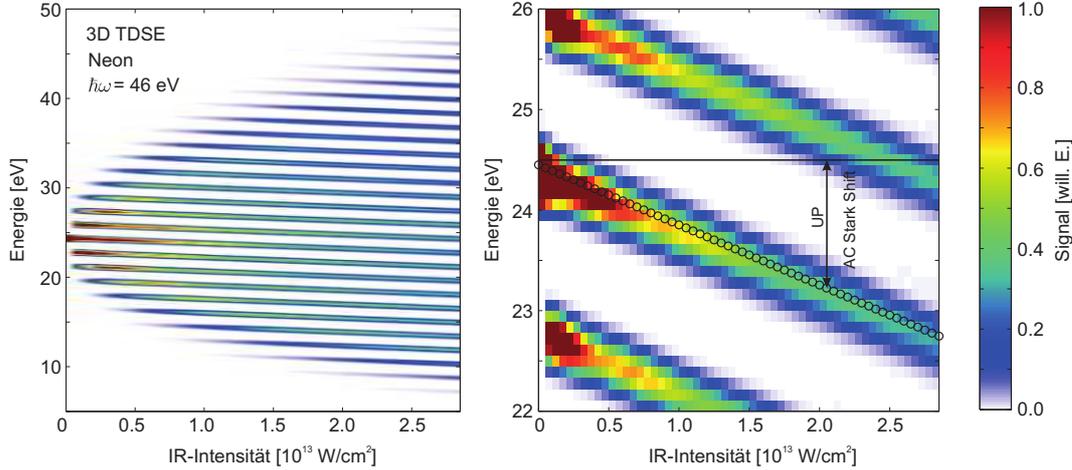
### Seitenbandentwicklung im Intensitätsscan

Für eine systematische Analyse der Seitenbandstrukturen sind in Abb. 4.8 die Elektronenspektren in Abhängigkeit der IR-Laserintensität in einem zweidimensionalen Falschfarben-Plot dargestellt. Links bei niedriger IR-Intensität beginnend, spaltet sich die Photolinie und verbreitert sich zunehmend mit steigender IR-Intensität, so dass sich das bereits diskutierte Seitenbandspektrum bestehend aus zunehmend höheren Ordnungen von ATI-Prozessen herausbildet. In Abb. 4.8 b) ist ein Detailausschnitt dargestellt, der folgende Signaturen zeigt:

1. Die Amplituden der Seitenbänder nehmen mit steigender IR-Feldstärke ab, da die totale Elektronenausbeute nur von der konstant bleibenden XUV-Intensität bestimmt ist, aber sie sich zunehmend auf mehrere Energie-Kanäle verteilt.

<sup>2</sup>Diese Überstrukturen konnten bereits experimentell in winkelaufgelösten Photoelektronenspektren nachgewiesen werden [MRT<sup>+</sup>12, DRJ<sup>+</sup>13]

2. Die Seitenbänder sind mit zunehmender IR-Intensität zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Verschiebung entspricht in sehr guter Übereinstimmung dem ponderomotiven Potential  $U_P$  und ist auf den AC-Stark-Effekt zurückzuführen.

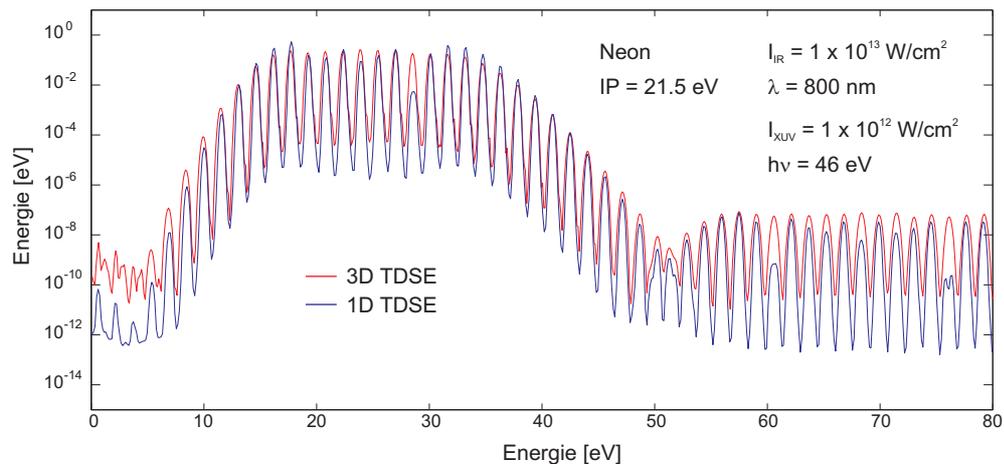


**Abbildung 4.8:** 2D-Farbplot der Elektronenspektren aus 3D-TDSE-Rechnungen für verschiedene IR-Laserintensitäten. Ausgehend von der kleinsten Intensität bei der lediglich die XUV-Photolinie erkennbar ist, entwickeln sich mit steigender Intensität Seitenbandstrukturen mit steigender Anzahl von ATI-Peaks. Im Bild rechts ist ein Ausschnitt gezeigt, in dem der AC-Stark-Shift  $\Delta E = -U_P$  deutlich erkennbar ist. Zusätzlich sinkt das Elektronensignal der zentralen ATI-Peaks, da sich die Elektronenemission zunehmend auf mehrere Kanäle verteilt.

Das Auffächern der Seitenbänder in den TDSE-Spektren und die AC-Stark-Verschiebung zeigen bereits große Ähnlichkeit zu den im Intensitätsscan ermittelten experimentellen Spektren aus Abb. 4.3. Ein umfassender Vergleich zwischen den experimentellen, den klassisch modellierten und den TDSE-Spektren ist im nächsten Abschnitt 4.5 gegeben.

### Vergleich mit 1D-Betrachtung bei linear polarisierten Laserpulsen

Für linear polarisierte Laserpulse, wie sie hier ausschließlich betrachtet werden, ist zu erwarten, dass sich die Elektronenemission auch in einer Dimension gut beschreiben lässt. Ein entsprechender Vergleich zwischen den 1D- bzw. 3D-TDSE-Spektren aus Abb. 4.9 zeigt, dass die wesentlichen Signaturen, wie die Seitenbandpositionen und -amplituden auch in der 1D-Rechnung gut wiedergegeben werden und qualitativ mit der 3D-TDSE übereinstimmen. Dennoch zeigen sich geringfügige quantitative Unterschiede - während sich in der 3D-TDSE die Modulation der Seitenbandamplituden aufgrund der  $m_0, m_1$ -Mittlung über die verschiedenen Ausrichtungen des p-Orbitals herausmitteln, zeigen sich diese intrazyklischen Interferenzeffekte in der 1D-Rechnung sehr deutlich. Während eine qualitative Beschreibung der Zweifarben-ATI mit der 1D-TDSE prinzipiell machbar ist, können winkelaufgelöste Experimente [MRT<sup>+</sup>12, DRJ<sup>+</sup>13] und polarisationsabhängige Messungen [MCG<sup>+</sup>08] nur mithilfe von 3D-Modellen beschrieben werden.

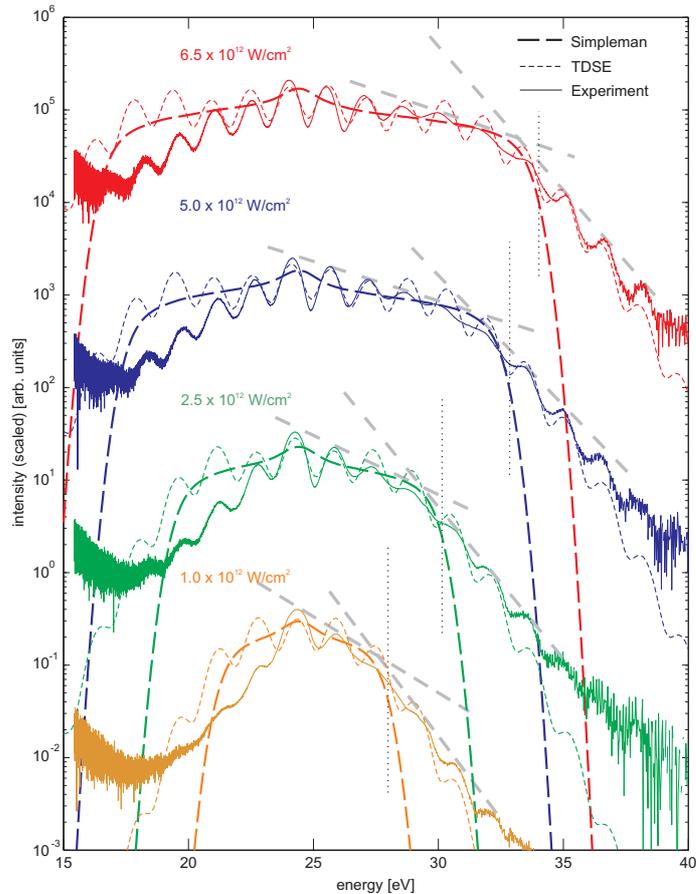


**Abbildung 4.9:** Vergleich zwischen den Elektronenspektren aus 1D- und 3D-TDSE Rechnung (Parameter siehe Bild). Qualitativ zeigt sich, dass die Zwei-Farben-Elektronenemission bereits sehr gut im eindimensionalen Modell beschrieben werden kann. Quantitativ zeigen sich insbesondere Unterschiede in den bei der 1D-Rechnung sichtbaren Modulation der Seitenbänder.

## 4.5 Vergleichende Betrachtung der exp. und theor. Resultate

Um die wesentlichen physikalischen Prozesse bei der Zwei-Farben-ATI-Elektronenemission am Beispiel von Neonatomen zu identifizieren, sind in Abb. 4.10 die simulierte mit experimentellen Elektronenspektren verglichen. Für alle hier gezeigten IR-Intensitäten können die TDSE-Spektren durch Variation der IR-Intensität sehr gut in Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren gebracht werden. Sowohl die Anzahl der Seitenbänder, als auch deren Position und Intensität sind sehr gut reproduzierbar. Da die Seitenbandstrukturen sehr sensibel auf das überlagerte IR-Feld reagieren, kann die im Experiment nur schwer bestimmbare IR-Intensität durch bestmögliche Übereinstimmung mit der TDSE-Simulation sehr gut abgeschätzt werden. Die in Abb. 4.10 angegebenen Intensitäten sind folglich den TDSE-Rechnungen entnommen. Das im niederenergetischen Bereich im Vergleich zu den simulierten Spektren abweichende Signal kann auf die reduzierte Detektor-Effizienz für langsame Elektronen zurückgeführt werden.

Im Simpleman's Modell stimmen die klassisch erreichbaren Maximalenergien sehr gut mit den cutoff-Energien in den experimentellen und TDSE-Spektren überein, bei denen das Elektronensignal deutlich stärker abfällt. Dies erlaubt bereits eine erste Abschätzung der IR-Laserintensität über Gl. (4.10) anhand der cutoff-Signaturen in den experimentellen Spektren. Darüberhinaus kann der allgemeine Verlauf der experimentellen Spektren in einen weiten energetischen Bereich um die Photolinie herum sehr gut beschrieben werden, wengleich die individuellen Seitenbänder nicht aufgelöst werden können. Die Entstehung des Seitenbandplateaus kann folglich auf die klassische ponderomotive Drift der Elektronen im IR-Feld zurückgeführt werden.

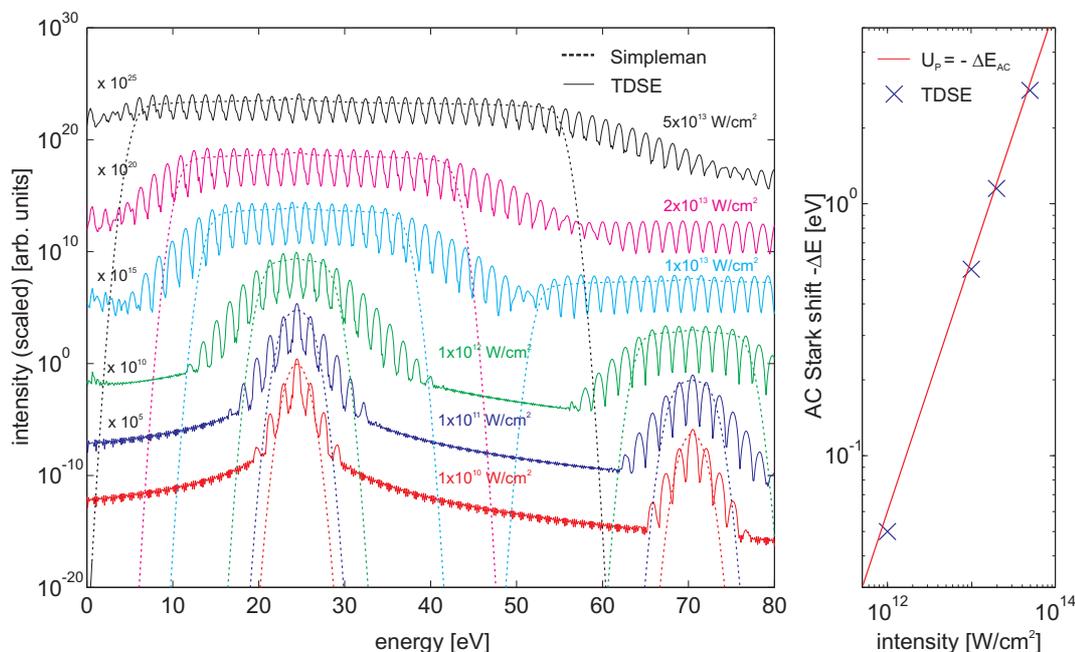


**Abbildung 4.10:** Experimentelle Zwei-Farben-Elektronenspektren von Neon-Atomen für vier verschiedene IR-Laserintensitäten und  $\hbar\omega_{\text{XUV}} = 46$  eV XUV-Anregung. Die langgestrichelten Linien repräsentieren das klassische 3D Simpleman's Modell und zeigen bereits eine gute Übereinstimmung mit den globalen Strukturen der experimentellen Spektren, insbesondere den Cut-Off-Strukturen, die durch die grau gestrichelten Linien hervorgehoben sind. Die quantenmechanischen Simulationen (kurz-gestrichelte Linien) können dagegen auch die genauen ATI-Peaks und das Elektronensignal jenseits des klassischen Limits reproduzieren und eignen sich zur Kalibrierung der Laserintensitäten (die hier angegebenen Intensitäten resultieren aus dem Vergleich zwischen Experiment und TDSE-Rechnung). Alle Spektren sind mit einem Gauss-Profil  $\exp\{-E^2/\delta^2\}$  der Breite  $\delta = 0.6$  eV gefaltet (siehe Vergleich in Abb.4.7 rechts) und auf das totale Elektronensignal normalisiert.

### Entwicklung des Seitenbandplateaus im Intensitätsscan

Während das Seitenbandplateau in den experimentellen Spektren am deutlichsten für die höchste IR-Intensität zu erkennen ist, sind die cutoff-Signaturen mit sinkender IR-Intensität zunehmend schwieriger zu identifizieren. Um diesen Übergang systematisch in Abhängigkeit der Laserintensität zu untersuchen, wurde in Abb. 4.11 die Seitenbandentwicklung über einen großen Intensitätsbereich im Rahmen des Simpleman's Modells und der TDSE-Rechnung analysiert. Bei den geringsten Intensitäten  $I < 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> zeigen die Seitenbänder ein Verhalten, wie es im perturbativen Multiphotonenregime vorherge-

sagt wird, d.h. die Intensität des  $N$ -ten Seitenbandes skaliert nichtlinear mit  $I^N$ . Erst zwischen  $10^{11} - 10^{12} \text{ W/cm}^2$  sind plateauartige Verläufe in den Seitenbandstrukturen erkennbar. In diesem beginnenden nicht-perturbativen Regime ist die kinetische Energie der Elektronen wesentlich durch ponderomotive Effekte bestimmt.



**Abbildung 4.11:** Links: Vergleich zwischen den simulierten Elektronenspektren aus dem klassischen Simpleman's Modell (gestrichelte Linie) und den quantenmechanischen Rechnungen (durchgezogene Linien) für verschiedene IR-Laserintensitäten (XUV-Anregung:  $I = 10^{12} \text{ W/cm}^2$  und  $\hbar\omega = 46 \text{ eV}$ ). Bei den Seitenbändern der Zwei-Photonen(XUV)-Absorption (Photoline bei ca. 70 eV) ist nur für die niedrigsten vier Intensitäten das Spektrum des klassischen Modells gezeigt. Rechts: Vergleich des AC-Stark-Shifts aus der Simulation (Kreuze) mit dem analytischen Wert  $\Delta E = -U_P$  (rote Linie).

Für noch höhere Intensitäten zeigt sich das bereits diskutierte Seitenbandplateau bis zum Erreichen der klassisch erreichbaren Maximalenergien. In dieser systematischen Analyse zeigt sich somit im Detail der Übergang, ab dem die Elektronenemission im nichtlinearen Ionisationsregime zunehmend ponderomotiv getrieben ist. Im Vergleich zur Einfarben-ATI zeigt sich dieser Übergang aufgrund der initialen kinetischen Energie des Elektrons bereits bei IR-Intensitäten, die ca. zwei Größenordnungen niedriger sind (Vergleich zu Abb. 2.4). Dies wird umso deutlicher sichtbar, wenn man die Seitenbänder der Zwei-Photonen-(XUV)-Linie (ca. bei 70 eV) betrachtet, bei denen ponderomotive Effekte bei noch früheren Intensitäten einsetzen.

### Zentrale Schlussfolgerungen aus der Analyse der Zweifarben-ATI für die Clusterdynamik in XUV-Laserfelder

Aus den hier gezeigten Analysen zur Elektronenemission in kombinierten XUV-IR-Laserfeldern können folgende Kernpunkte extrahiert werden, die Rückschlüsse auf die Clusterdynamik in XUV-Laserfelder erlauben:

1. Die Elektronenemission in kombinierten XUV-IR-Laserfeldern ist aufgrund der initialen Anfangsenergie bereits für moderate IR-Laserintensitäten stark ponderomotiv getrieben. Es zeigen sich nicht-perturbative Signaturen in Form eines entstehenden Seitenbandplateaus in den Elektronenspektren, dessen allgemeiner Verlauf sehr gut mithilfe des klassischen Simpleman's Modell beschrieben werden kann.
2. Trotz starker ponderomotiver Effekte zeigen die Spektren eine ausgeprägte XUV-Photolinie und klar abgegrenzte Seitenbänder/ATI-Peaks, die sich sehr gut im Photonenbild durch Absorption und Emission von XUV/IR-Photonen beschreiben lassen.
3. Für die Clusterdynamik in XUV-Laserfeldern lässt sich folgern, dass der Hybrid-Ansatz, bestehend aus Photoabsorptionsprozess und anschließender klassischer Beschreibung der Photoelektronen gerechtfertigt ist, solange die Feinstruktur im Sinne einzelner ATI-Peaks nicht wichtig ist. Hierbei korrespondiert das XUV-Feld bei der Zweifarben-ATI zur XUV-Photoionisation im Cluster, die dort über Ratengleichungen realisiert ist. Das überlagerte IR-Feld bei der Zweifarben-ATI spiegelt dagegen die „langsame“ Wechselwirkung der geladenen Teilchen untereinander im Cluster-Nanoplasma wider, die mithilfe klassischer Bewegungsgleichungen beschrieben wird.

---

## 5 Edelgascluster in ultrakurzen, intensiven XUV-Laserpulsen

### 5.1 Elektronenemission von Argon-Clustern in XUV-Laserpulsen

Experimente am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH) zur Elektronenemission von Edelgasclustern in intensiven VUV-Pulsen zeigten ausgeprägte exponentiell abfallende Signaturen in den Elektronenspektren, die thermischer Emission aus dem heißen Nanoplasma zugeschrieben wurden [LRW<sup>+</sup>05, LdCG<sup>+</sup>04]. Weiterführende Messungen im XUV-Bereich wiesen dagegen völlig neue plateauartige Signaturen in den Elektronenspektren auf [BTH<sup>+</sup>08]. Letztere können für moderate Laserintensitäten sehr gut im Modell sequentieller direkter Photoemission (*Multistep Ionization*) beschrieben werden [BTH<sup>+</sup>08]. Für höhere Laserintensitäten treten auch im XUV-Bereich zusätzliche exponentiell abfallende Beiträge auf, die darauf hindeuten, dass einsetzende Nanoplasmaeffekte, wie Stöße und elektronische Thermalisierung, mit der Multistep-Ionisation konkurrieren. Mithilfe molekulardynamischer Simulationen können diese Effekte berücksichtigt werden, um folgenden Fragestellungen nachzugehen:

- Unter welchen Bedingungen entsteht ein Nanoplasma im Cluster und wie wirkt es sich auf die Elektronenemission aus?
- Inwieweit beeinflusst die Ionendynamik die Elektronenemission?
- Welche Absorptionsprozesse sind für den Energieeintrag in das System maßgeblich verantwortlich? Unter welchen Bedingungen kann inverse Bremsstrahlung vernachlässigt werden?
- Auf welchen Zeitskalen verlaufen Multistep-Ionisation, Expansion, Thermalisierung und damit verbundene thermische Elektronenemission?

#### 5.1.1 Direkte und thermische Elektronenemission

Zur Identifikation direkter und thermischer Elektronenemissionsprozesse werden im Folgenden zwei unterschiedliche Simulationmethoden gegenüber gestellt - die Monte-Carlo-Simulation (MC) und die Molekulardynamik-Simulation (MD). Während das MC-Modell aus [BTH<sup>+</sup>08] lediglich direkte Photoemission beschreiben kann, sind in der MD-Simulation zusätzlich kollektive Nanoplasmaprozesse, Stöße und Expansionseffekte berücksichtigt. Vergleichende Analysen erlauben so Rückschlüsse auf die jeweiligen Emissionsprozesse.

### Einfluss von Nanoplasmaeffekten auf die Ionisationsdynamik

Bei der zeitaufgelösten Analyse der Ionisationsdynamik, hier in Abb. 5.1 am Beispiel von  $\text{Ar}_{147}$  für zwei unterschiedliche Laserintensitäten gezeigt, liefern beide Modelle nahezu identische Resultate für das Szenario eines schwachen Laserpulses. Hierbei werden im Schnitt so wenige Elektronen emittiert, dass keine unterdrückte direkte Photoionisation auftritt. Die äußere Ionisation des Clusters ist somit im Wesentlichen nur durch sequentielle direkte Photoemission bestimmt.

Im Gegenzug zeigt sich bei der um einen Faktor 10 erhöhten Laserintensität, dass die Anzahl direkter Photoemissionsprozesse schnell in Sättigung geht, während unter Berücksichtigung thermischer Elektronenemission deutlich höhere Ladungszustände erreicht werden. Dieser thermischen Emission geht die Entstehung eines dichten Nanoplasmas aus quasifreien Elektronen voraus und setzt ein, sobald die Überschussenergie der Elektronen aus dem Photoabsorptionsprozess nicht mehr ausreicht, um das Clusterpotential zu überwinden.

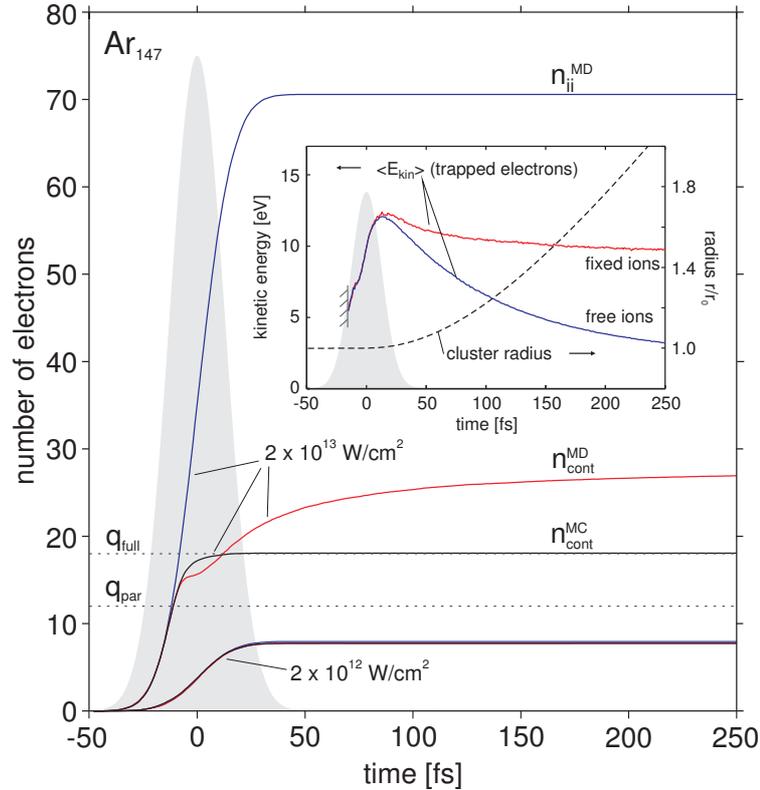
Für die einsetzende Frustration direkter Photoemission lässt sich ein kritischer Clusterladungszustand abschätzen, ab dem Frustrationseffekte signifikant beitragen. Ausgangspunkt ist hierbei die Annahme einer räumlich homogen geladenen Kugel (Jellium-Approximation) mit dem Potential

$$V_{\text{jell}}(q, r) = -\frac{q e^2}{4\pi\epsilon_0} \begin{cases} \frac{3R^2 - r^2}{2R^3} & r \leq R \\ \frac{1}{r} & r > R \end{cases}, \quad (5.1)$$

wobei  $q$  die totale Clusterladung (Anzahl äußerer Ionisationsprozesse) und  $R = r_s N^{1/3}$  der Clusterradius mit dem Wigner-Seitz-Radius  $r_s^{\text{Ar}} = 2.21 \text{ \AA}$  für Argon darstellt. Das Einsetzen von Frustrationseffekten beginnt im Clusterzentrum sobald  $V_{\text{jell}}(q_{\text{par}}, r = 0) + \hbar\omega - I_p < 0$  und wird als partielle Frustration mit der kritischen Ladung  $q_{\text{par}}$  bezeichnet. Für das in Abb. 5.1 vorgestellte Szenario ergibt sich  $q_{\text{par}} = 12$  und markiert in guter Näherung den Punkt, ab dem die äußere Ionisation nicht mehr vollständig durch direkte Emission beschrieben werden kann (Aufspaltung der roten und schwarzen Linie). Vollständige Frustration  $V_{\text{jell}}(q_{\text{full}}, r = R) + \hbar\omega - I_p < 0$ , bei der direkte Photoemission überall im Cluster unterdrückt ist, wird später erreicht und ist im Jellium-Modell über  $q_{\text{full}} = \frac{3}{2}q_{\text{par}} = 18$  mit dem Eintreten partieller Frustration verknüpft. Wie im Bild ersichtlich, stimmt diese Approximation der Schwelle für volle Frustration sehr gut mit der maximalen Anzahl direkt emittierter Elektronen überein.

Interessanterweise bewirken die Nanoplasmaeffekte zunächst einen temporär niedrigeren Ladungszustand im Zeitfenster  $t = -20..20 \text{ fs}$ . Diese zunächst schwächere äußere Ionisation ist darauf zurückzuführen, dass bereits im Clusterzentrum entstandene quasifreie Elektronen das attraktive Clusterpotential aufgrund von *spill-out*-Effekten<sup>1</sup> verstärken und somit direkte Photoemission bereits früher frustriert. Erst später im Laserpuls, wenn eine Vielzahl quasifreier Elektronen im Nanoplasma vorliegen, trägt thermisch getriebene Emission signifikant bei. Demzufolge übersteigt die äußere Ionisation nun deutlich  $q_{\text{full}}$ , bevor sie ca. 100 fs nach dem Laserpuls schnell in Sättigung übergeht.

<sup>1</sup>Schwach am Cluster gebundene quasifreie Elektronen bewegen sich über das Ionengerüst hinaus und tragen somit nicht vollständig zur Abschirmung der positiven Ionenladungen bei. Weiterführende Details sind in Kap. 5.2 zur hydrodynamischen Expansion gegeben.



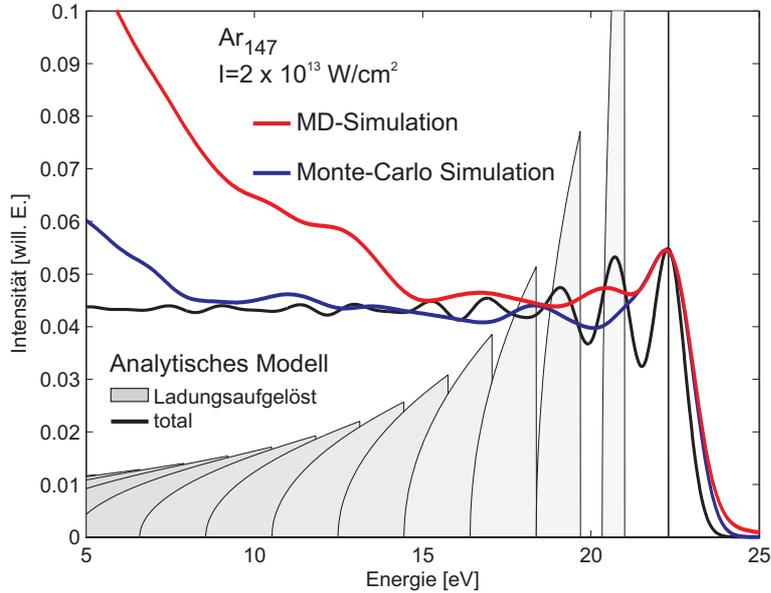
**Abbildung 5.1:** MD- und MC-Simulationen zur zeitaufgelösten Ionisationsdynamik für  $\text{Ar}_{147}$  in 30 fs langen, kurzwelligigen ( $\hbar\omega = 38$  eV) Laserpulsen für zwei verschiedene Intensitäten. Für  $I = 2 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> liefern beide Modelle nahezu identische Resultate für die innere ( $n_{ii}$ ) und äußere Ionisation ( $n_{cont}$ ). Bei zehnfacher Laserintensität entwickelt sich ein Nanoplasma mit hoher Dichte quasifreier Elektronen (Differenz  $n_{ii}^{MD} - n_{cont}^{MD}$ ). Aufgrund thermischer Elektronenemission werden in der MD-Simulation deutlich mehr Elektronen emittiert, als in der MC-Simulation. Im letzteren Fall ist die maximale Clusteraufladung durch das Frustrationslimit  $q_{full} \approx 18$  für direkte Photoemission gegeben (siehe Text). Das Inset zeigt die mittlere kinetische Energie der quasifreien Elektronen bei festen bzw. frei beweglichen Ionen, sowie die Entwicklung des root-mean-square-Clusterradius.

Die schnell abklingende thermische Emission ist auf den Expansionsprozess zurückzuführen. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus der Analyse der mittleren kinetischen Energien der quasifreien Elektronen im Inset von Abb. 5.1. Während im Szenario unbeweglicher Ionen nur eine geringfügige Temperaturabsenkung durch das Abdampfen heißer Elektronen erkennbar ist, führen die freibeweglichen, expandierenden Ionen zu einem schnellen Abkühlen der Elektronen im Nanoplasma (Expansionskühlung).

### Signaturen thermischer und direkter Photoemissionsprozesse in den Elektronenspektren

Die in den zeitabhängigen Analysen identifizierten Signaturen für direkte und thermische Elektronenemission spiegeln sich auch in den zeitintegrierten Elektronenspektren wider. In Abb. 5.2 sind simulierte Elektronenspektren von  $\text{Ar}_{147}$  für die höhere der beiden In-

intensitäten gezeigt. Bei ausschließlicher Berücksichtigung direkter Photoemissionsprozesse (MC) besitzt das Elektronenspektrum einen weitläufigen plateauartigen Bereich, der vom atomaren Photopeak bei  $E_{\text{photo}} \approx 22$  eV begrenzt wird.



**Abbildung 5.2:** Simulierte Elektronenspektren für  $\text{Ar}_{147}$  bei Anregung mit 30 fs langen XUV-Laserpulsen ( $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,  $\hbar\omega = 38 \text{ eV}$ ). Die rote Linie repräsentiert die MD-Simulation, in der Nanoplasmaeffekte und thermische Elektronenemission mit berücksichtigt sind. Die Monte-Carlo Simulation (blaue Linie) dagegen beschreibt lediglich die sequentielle direkte Photoemission. Die grauen Flächen stellen Beiträge im Elektronenspektrum für unterschiedliche Clusterladungszustände dar und gehen aus einem analytischen Modell zur Beschreibung der Photoemission aus einer homogen geladenen Kugel hervor. Die Überlagerung dieser Teilspektren ist als schwarze Linie eingezeichnet. Die Spektren sind mit einer Gaußfunktion  $\exp\{-E^2/\delta^2\}$  der Breite  $\delta = 0.7 \text{ eV}$  gefaltet.

Dieser nahezu waagerechte Verlauf kann auf die sequentielle direkte Photoemission zurückgeführt werden, wie der Vergleich mit einem im Folgenden beschriebenen analytischen Modell (schwarze Linie) zeigt, bei dem die Elektronenemission aus einer homogen geladenen Kugel beschrieben wird<sup>1</sup>. Unter der Annahme, dass Photoionisationsprozesse in jedem Volumenelement der Kugel gleich wahrscheinlich sind

kann eine Verteilungsfunktion  $h(U)$  für die potentielle Energie  $U(r)$  am Ursprungsort der Photoionisation mit Abstand  $r$  hergeleitet werden, siehe Anhang 7.1,

<sup>1</sup>Dieses in [Arb09] bereits vorgestellte Modell ist ähnlich zur später veröffentlichten Analyse von Gnodtke et al. [GSR11], in der vor allem das Regime sehr hoher Photonenenergien untersucht wurde. Für entsprechend lange Pulse (für  $E_{\text{kin}} > 100 \text{ eV}$  sind Pulslängen von  $\tau = 10 \text{ fs}$  ausreichend lang [GSR11]) kann in diesem Regime die Elektronenemission sehr gut mit dem *multistep ionization* Modell beschrieben werden. Ist die zeitliche Breite des Pulses so gering, dass während des Verlassens eines photoionisierten Elektrons weitere Ionisationsprozesse stattfinden, spricht man von *massively parallel ionization* [GSR12], bei der die emittierten Elektronen untereinander interagieren und statt eines plateauartigen zu einem wurzelförmigen Verlauf im Elektronenspektrum führen [GSR12, GSR13].

$$h(U) = \begin{cases} \frac{1}{V_0} \frac{4\pi R^3}{U_0} \sqrt{3 - \frac{2U}{U_0}} & \text{für } U_0 \leq U \leq 1.5U_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (5.2)$$

wobei  $V_0 = 4/3\pi R^3$  das Volumen des Clusters mit  $R = \sqrt{\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_0^n |\vec{r}_n|^2}$  darstellt und  $U_0 = U(R)$  die potentielle Energie am Rand der Kugel ist. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ergibt sich folglich zu  $E_{\text{kin}}(r) = \hbar\omega - IP - U(r)$  und liefert für jeden Ladungszustand, respektive verschiedenem  $U_0$ , einen wurzelförmigen Beitrag im Spektrum, der in Abb. 5.2 durch die grauschattierten Flächen repräsentiert wird. Die mittlere energetische Verschiebung der Spektren gegenüber der Photoline beträgt

$$\langle \Delta E(q) \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{6q}{5R} \quad (5.3)$$

und skaliert somit linear mit dem Ladungszustand  $q$  (siehe Anhang 7.1). Da die Elektronenspektren für jeden Ladungszustand eine begrenzte Energieverteilung besitzen, summieren sich die einzelnen Spektren zu einem plateauartigen Gesamtspektrum in guter Übereinstimmung zur MC-Simulation.

In der MD-Simulation, die kollektive Effekte, Stöße und thermische Emission berücksichtigt, zeigt das Spektrum einen zusätzlichen charakteristischen Beitrag in Form eines exponentiell abklingendem Signals im niederenergetischen Bereich.

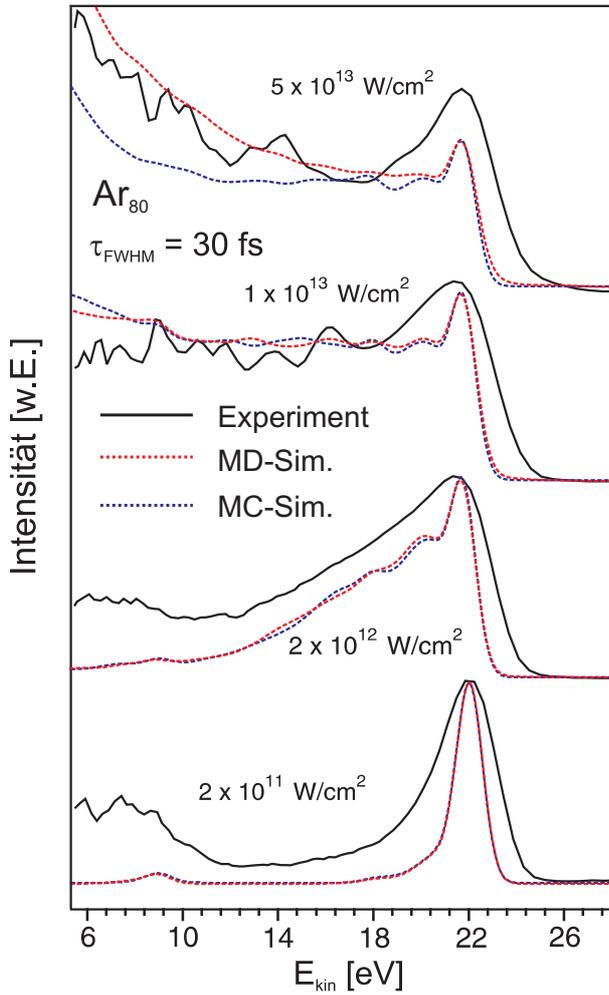
### Vergleich mit experimentellen Elektronenspektren

Die in Abb. 5.3 gezeigten experimentellen Elektronenspektren von  $\text{Ar}_{80}$  aus [BTH<sup>+</sup>08] lassen die Herausbildung eines charakteristischen Multistep-Plateaus erkennen: Für niedrige Laserintensitäten, bei denen im Mittel nur ein Photoionisationsprozess stattfindet, zeigt sich lediglich die atomare Photolinie im Spektrum. Mit steigender Laserintensität werden mehr Elektronen pro Cluster emittiert, die einen schulterartigen Bereich im Spektrum bilden und schließlich in einen plateauförmigen Bereich übergehen. Für die höchste Intensität ist zusätzlich zu diesem Multistep-Plateau noch ein exponentieller Beitrag im niederenergetischen Bereich erkennbar.

Für die geringen Intensitäten können die gemessenen Resultate sehr gut im Modell direkter Photoemission beschrieben werden, da MC- und MD-Simulation nahezu identische Resultate liefern und gute Übereinstimmung zu den experimentellen Spektren zeigen. Das exponentiell fallende Signal für die höchste Intensität kann jedoch nur in der MD-Simulation korrekt wiedergegeben werden, so dass diese Signatur eindeutig thermischer Elektronenemission zugeordnet werden kann.

### Korrelationsanalysen zum sequentiellen Charakter der Elektronenemission

In den Elektronenspektren konnten bereits charakteristische Signaturen thermischer und direkter Emission zugeordnet werden, die eine grobe Quantifizierung beider Prozesse erlauben. Da die Spektren aber über die Zeit integrierte Größen darstellen, geben Sie keinen

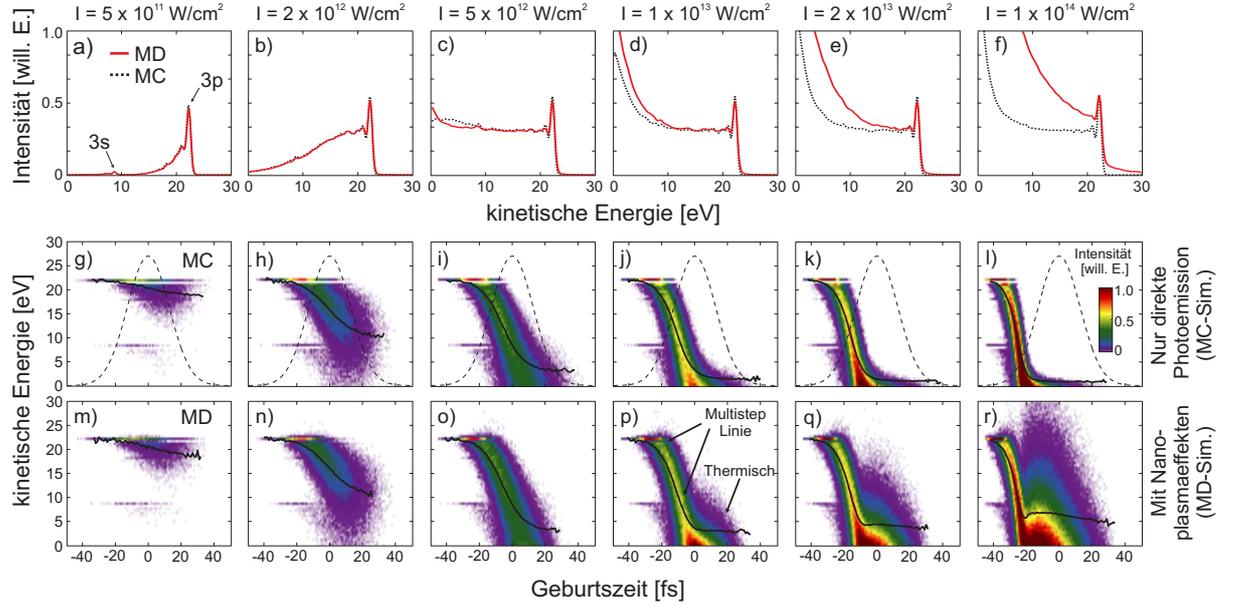


**Abbildung 5.3:** Elektronenspektren von Ar<sub>80</sub> bei Anregung mit  $\lambda = 32$ nm (38 eV) und  $\tau = 30$  fs langen Laserpulsen für ansteigende Intensitäten (von unten nach oben). Vergleich zwischen experimentellen Resultaten aus [BTH<sup>+</sup>08] und Simulationen unter Berücksichtigung von sequentieller direkter Emission (MC-Simulation) und zusätzlichen Nanoplasmaeffekten (MD-Simulation). Für geringe und moderate Laserintensitäten bis ca.  $10^{13}$ W/cm<sup>2</sup> liefern MC- und MD-Simulation nahezu identische Spektren und stimmen gut mit dem Experiment überein. Für  $5 \times 10^{13}$ W/cm<sup>2</sup> kann der exponentielle Beitrag im niederenergetischen Teil nur in der MD-Simulation und der dadurch berücksichtigten thermischen Elektronenemission wiedergegeben werden. Simulierte Spektren sind mit einer Gaußfunktion  $\exp\{-E^2/\delta^2\}$  der Breite  $\delta = 0.8$  eV gefaltet. Abb. modifiziert aus [BTH<sup>+</sup>08].

Einblick in die zeitliche Dynamik dieser beiden konkurrierenden Prozesse. Um diese Informationen zu extrahieren sind im Folgenden die finalen Energien der Elektronen in Abhängigkeit ihres Geburtszeitpunktes<sup>1</sup> analysiert. Diese Korrelationsanalysen wurden für verschiedene Laserintensitäten durchgeführt, bei denen die Elektronenspektren unterschiedlich starke Signaturen direkter und thermischer Elektronen zeigen, siehe Abb. 5.4 (oberste Zeile).

Im Regime geringer Clusteraufladung, bei dem nahezu ausschließlich direkte Photoemission zur äußeren Ionisation beiträgt (1.-3. Spalte), zeigt sich ein charakteristischer schlauchartiger Verlauf, bei dem ausgehend vom ersten Ionisationsprozess ab  $t \approx -40$  fs die kinetischen Energien von der Photolinie ( $E_{kin} \approx 22$  eV) monoton zu niedrigeren Energien abfallen. Hier zeigt sich der sequentielle Charakter der Photoemission, bei dem das Clusterpotential sukzessive mit steigendem Ionisationsgrad anwächst. Für höhere Intensitäten treten in der Monte-Carlo Simulation keine zusätzlichen Signale auf, da die maximale Aufladung des Clusters aufgrund der Frustration direkter Photoemission bereits erreicht ist und so die Energieverteilung lediglich zu früheren Geburtszeiten verschoben ist.

<sup>1</sup>Als Geburtszeitpunkt  $t_0$  wird der Zeitpunkt bezeichnet, an dem ein gebundenes Elektron durch einen inneren Ionisationsprozess aktiviert wird. Erst ab  $t_0$  werden Elektronen klassisch in der MD propagiert.



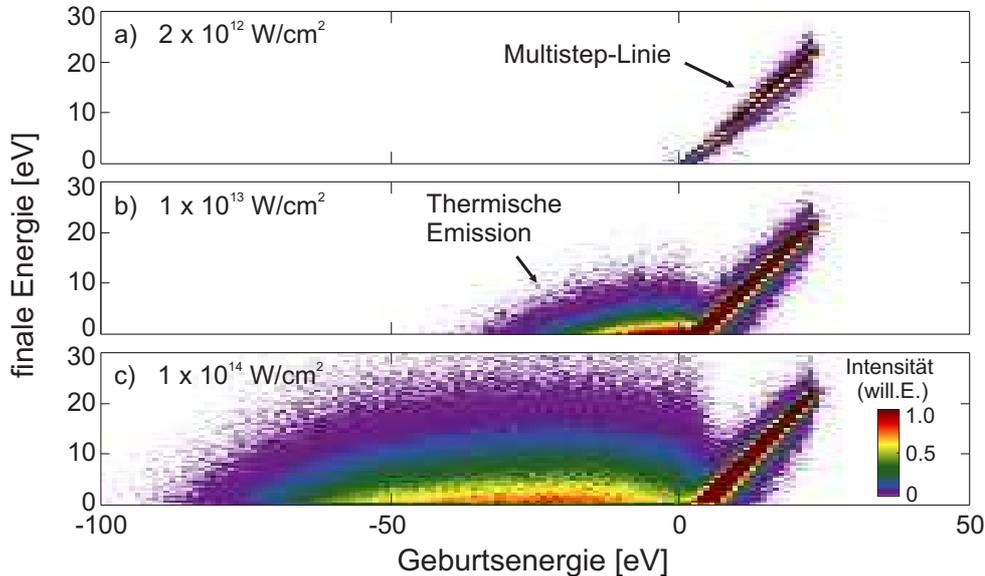
**Abbildung 5.4:** Simulierte Resultate zur Elektronenemission von  $\text{Ar}_{147}$ -Cluster in 30 fs langen, kurzwelligem ( $\hbar\omega = 38$  eV) Laserpulsen für verschiedene ansteigende Intensitäten (von links nach rechts). (a-f) Die Elektronenspektren der MD- (rote Linie) und der MC-Simulation (blau gestrichelt) stimmen bis ca.  $I = 5 \times 10^{13}$  W/cm $^2$  nahezu überein und zeigen ein ausgeprägtes Multistep-Plateau. Die in der MD-Rechnung berücksichtigte thermische Emission führt ab  $\approx 10^{13}$  W/cm $^2$  zu einem zusätzlichen Beitrag im niederenergetischen Bereich der Spektren. (g-r) Korrelationsanalyse zwischen finaler kinetischer Energie und der Geburtszeit. Die Einhüllende des Laserpulses ist schematisch gezeigt. Abb. aus [AF10].

Die Energie thermisch emittierter Elektronen ist dagegen nur schwach mit dem Geburtszeitpunkt korreliert und zeigt eine breite Verteilung, die der Einhüllenden des Laserpulses ähnelt. Interessanterweise bleibt die mittlere kinetische Energie (schwarze Linie) ab dem Einsetzen von thermischer Elektronenemission nahezu konstant. Der Wert dieses horizontal verlaufenden Signals ist zudem nur schwach von der Laserintensität abhängig. Trotz Verzehnfachung der Laserintensität (Vergleich Abb. 5.4 p und r) ändert sich die mittlere kinetische Energie lediglich von ca. 4 eV auf 6 eV. Da für infrarote und sichtbare Laserpulse eine drastische Abhängigkeit der Elektronenenergien von der Laserintensität zu erwarten wäre, deuten die hier gezeigten Resultate bereits auf einen für kurze Wellenlängen charakteristischen Heizungsmechanismus hin, der detailliert im Kapitel 5.1.2 analysiert ist.

### Korrelationsanalyse zum Energieaustausch während der Elektronenemission

Bei der Beschreibung der sequentiellen Photoemission in der Monte-Carlo-Simulation wurde ein instantaner Photoionisationsprozess angenommen, bei dem die Einteilchen-Energie zum Geburtszeitpunkt  $E_{\text{geburt}}$  auch die finalen kinetischen Energien  $E_{\text{fin}}$  widerspiegeln. Eine entsprechende Korrelationsanalyse ist zur Untersuchung dieses Zusammenhangs in Abb. 5.5 für alle freien Elektronen in der MD-Simulation für drei unterschiedliche Laser-

intensitäten durchgeführt worden.



**Abbildung 5.5:** Korrelationsanalyse aus der MD-Simulation bezüglich der finalen kinetischen Energie der emittierten Elektronen und deren Einteilchen-Energie zum Geburtszeitpunkt ( $E_{\text{geburt}}$ ). Mit ansteigender Intensität zeigt sich zunächst ein linearer Verlauf bei den direkt emittierten Elektronen ( $E_{\text{geburt}} > 0$ ) und ein zusätzlicher, breiter und schwach korrelierter Beitrag thermisch emittierter Elektronen ( $E_{\text{geburt}} < 0$ ). Abb. aus [AF10].

Im Szenario ausschließlich direkt emittierter Elektronen, siehe Abb. 5.5a, ist  $E_{\text{fin}}$  stark mit der Geburtsenergie korreliert und führt zu einem linearen Verlauf  $E_{\text{fin}} \approx E_{\text{geburt}}$  im Bereich  $E_{\text{geburt}} > 0$ . Dies bestätigt die in der MC-Simulation getätigte Annahme einer instantanen Photoemission.

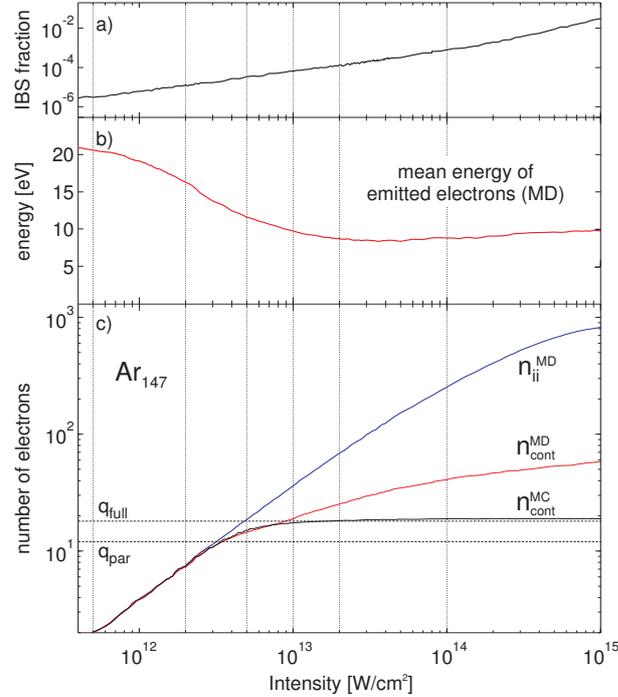
Im Gegensatz dazu können Elektronen mit negativer Geburtsenergie eindeutig thermischen Elektronen zugeordnet werden, die erst über Stoßprozesse das Clusterpotential überwinden können. Deren finale Energie ist nur schwach mit der Geburtsenergie korreliert, was auf den häufigen und zufälligen Energieaustausch bei der Thermalisierung der zunächst quasifreien Elektronen zurückzuführen ist.

Während für  $E_{\text{geburt}} > 0$  der lineare Verlauf die sukzessive Vertiefung des Clusterpotentials erkennen lässt, geben die negativen Geburtsenergien Aufschluss über die vorherrschende Clusterpotentialtiefe. Für  $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (Abb. 5.5 c) erreicht  $E_{\text{geburt}}$  Werte bis  $-90 \text{ eV}$  und ist damit betragsmäßig bereits deutlich größer als die Photonenenergie  $\hbar\omega = 38 \text{ eV}$ . Dies verdeutlicht den starken Einfluss der angeregten quasifreien Elektronen, die ein zusätzliches Raumladungspotential erzeugen.

### 5.1.2 Energieabsorption im XUV-Regime: Ionisationsheizung

Zur näheren Analyse des vorherrschenden Heizungsmechanismus im XUV-Regime zeigt Abb. 5.6 einen Intensitätsscan zur Ionisation und Energieabsorption des Clusters. Bei der Ionisation des Clusters in Abb. 5.6c zeigt sich, dass bis zum Erreichen der Schwelle für partielle Frustration  $q_{\text{par}}$  thermische Elektronenemission vernachlässigbar ist, da MC- und

MD-Simulation nahezu identische Resultate liefern. Für höhere Intensitäten konvergiert die Anzahl direkt emittierter Elektronen gegen  $q_{\text{full}}$ , während thermische Emission zunehmend wichtiger wird und ab  $I \approx 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  sogar die äußere Ionisation dominiert, siehe Vergleich zwischen  $n_{\text{cont}}^{\text{MC}}$  und  $n_{\text{cont}}^{\text{MD}}$ .



**Abbildung 5.6:** Intensitätsabhängige Analyse für  $\text{Ar}_{147}$ -Cluster in 30 fs langen, kurzwelligen ( $\hbar\omega = 38 \text{ eV}$ ) Laserpulsen. Die Ergebnisse repräsentieren Mittelwerte für ein Ensemble aus  $10^3$  Einzelrechnungen, die 150 fs nach dem Pulsmaximum ausgewertet worden sind. Vertikale Linien markieren die Szenarien aus Abb. 5.4. **a)** Der Anteil der Inversen Bremsstrahlung an der totalen Energieabsorption ist für bis ca.  $5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  unterhalb von 1%. **b)** Die mittlere kinetische Energie emittierter Elektronen zeigt zunächst einen fallenden Verlauf aufgrund der zunehmenden Clusteraufladung und pegelt sich anschließend auf einen fast konstanten Wert  $\langle E_{\text{kin}} \rangle \approx 10 \text{ eV}$  ein. **c)** Vergleich zwischen der Anzahl emittierter Elektronen in der MD-Simulation ( $n_{\text{cont}}^{\text{MD}}$ ) und der MC-Simulation ( $n_{\text{cont}}^{\text{MC}}$ ). Die Anzahl quasifreier Elektronen in der MD-Rechnung entspricht der Differenz zwischen innerer ( $n_{\text{ii}}^{\text{MD}}$ ) und äußerer Ionisation ( $n_{\text{cont}}^{\text{MD}}$ ). Abb. aus [AF10].

Im Regime direkter Elektronenemission ( $I < 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) sinkt die mittlere kinetische Energie der freien Elektronen aus Abb. 5.6b mit steigender Laserintensität, das wie folgt erklärt werden kann: Für den Grenzfalle sehr niedriger Laserintensitäten wird nur ein einzelnes Elektron mit  $E_{\text{kin}} = \hbar\omega - IP \approx 22 \text{ eV}$  emittiert. Ausgehend von diesem Wert, fällt die mittlere Energie schnell auf ca. die Hälfte ab und reflektiert damit grob die Schwerpunktsenergie des sich zunehmend herausbildenden Multistep-Plateaus im Elektronenspektrum.

Mit der Entwicklung eines Nanoplasmas können zusätzlich Heizungseffekte die Elektronenemission des Clusters beeinflussen. Interessanterweise bleibt die mittlere kinetische

Energie nahezu konstant bei einer Intensitätserhöhung von  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> auf  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>. Bei einem durch inverse Bremsstrahlung (IBS) geheizten Plasmas wäre ein deutlicher Anstieg in der Energie zu erwarten [Kra00]. Im XUV-Regime zeigt sich jedoch in Abb. 5.6a aufgrund des sehr geringen ponderomotiven Potentials, dass der Anteil von IBS an der Gesamtabsorption des Clusters über den gesamten hier betrachteten Intensitätsbereich kleiner als 1% und damit vernachlässigbar gering ist.

Stattdessen ist der Energieeintrag durch die Überschussenergie beim Photoabsorptionsprozess der führende Beitrag zur Energieabsorption. Bei konstantem Ionisationspotential und konstanter Photonenenergie liefert jeder Photoionisationsprozess denselben Energiebeitrag für das freigesetzte Elektron, so dass die mittlere kinetische Energie im Plasma in erster Näherung unabhängig von der Laserintensität ist und das konstante Verhalten in Abb. 5.6b erklärt. Dieser charakteristische Heizungsmechanismus wird als Ionisationsheizung (*ionization heating*) bezeichnet [AF10].

Bei der Anregung mit intensiven kurzwelligen Laserpulsen bietet sich so die Möglichkeit, ein wohldefiniertes Nanoplasma zu erzeugen, dessen Temperatur über die Photonenenergie und dessen Dichte über die Laserintensität kontrolliert werden kann.

### 5.1.3 Direkte Photoemission in HHG-Pulsen: Multicolor Multistep Ionization

Die nicht-lineare Anregung von Clustern mit intensiven XUV Laserpulsen war lange Zeit nur mithilfe von Freie-Elektronen-Lasern möglich. Mit der Erzeugung von Hohen Harmonischen (HHG - *High harmonic generation*) können jedoch ebenfalls VUV, XUV und X-ray Laserpulse erzeugt werden, die zwar im Allgemeinen geringere Intensitäten als FELs aufweisen, aber kurze Pulsdauern bis in den Attosekundenbereich ermöglichen [KI09]. Weitere Vorteile sind die über einen großen Bereich einstellbaren Wellenlängen [PCP<sup>+</sup>12] und die hohe zeitliche Auflösung in Pump-Probe Experimenten. Durch stetige Weiterentwicklungen konnten die erreichbaren Intensitäten immer weiter gesteigert werden [HKM<sup>+</sup>02], so dass auch bei HHG-Laseranregung Multiphotonenionisationsprozesse beobachtet werden können [NHTM05]. Damit können VUV/XUV-Laserintensitäten erreicht werden, die einen Vergleich mit FEL-basierten Experimenten ermöglichen [MSM04, TLM<sup>+</sup>13]. Erste Messungen an Xenon-Clustern bei schwacher Anregung ( $I = 1 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>) mit einer HHG Quelle zeigten jedoch überraschenderweise drastisch höhere Ladungszustände bis Xe<sup>8+</sup> [MHB<sup>+</sup>08] als in FEL-basierten Experimenten im ähnlichen Parameterregime [BTH<sup>+</sup>08, WBdC<sup>+</sup>02]. Die hier vorgestellten Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit dem MBI Berlin gewonnen werden konnten, revidieren diese ungewöhnlich hohen Ladungszustände und zeigen stattdessen ein weitgehend übereinstimmendes Bild der XUV-Ionisation von Clustern mit HHG- und FEL-Laserpulsen [SAF<sup>+</sup>14]. Darüber hinaus zeigen die Elektronenspektren charakteristische Signaturen direkter Photoemissionsprozesse, die im Modell der Multicolor-Multistep-Ionisation beschrieben werden können.

#### Multicolor-Multistep-Signaturen in den Elektronenspektren

In Abb. 5.7 sind experimentelle Elektronenspektren von Xenon-Atomen und Xenon-Clustern unterschiedlicher Größe ( $\langle N \rangle = 1000, 3500, 18000$ ) für HHG-Anregung winkelaufgelöst

und winkelintegriert dargestellt (Parameter siehe Bildunterschrift). Die vielen Photoelektronenpeaks im atomaren Spektrum spiegeln die verschiedenen im Laserpuls enthaltenen hohen Harmonischen wider (*multicolor*), wobei die 21. Ordnung mit  $\hbar\omega = 32.6$  eV dominiert.

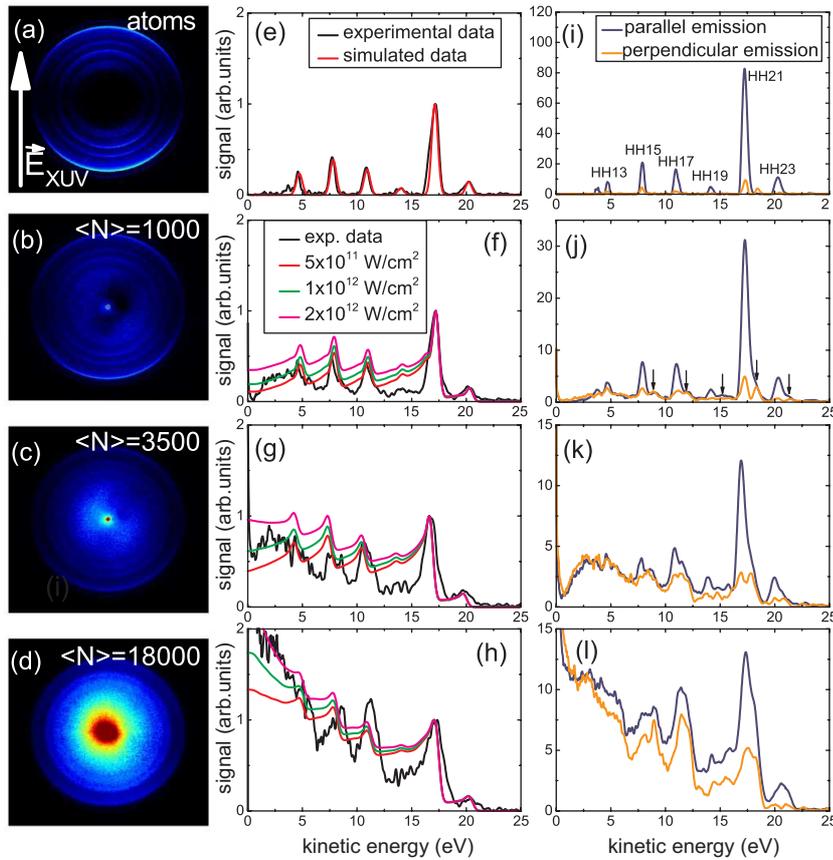
Bei der Anregung von Clustern verbreitert sich jede Photolinie zur niederenergetischen Seite, ähnlich zur sequentiellen direkten Elektronenemission in XUV-FEL-Pulsen, bei der sich abhängig vom Ionisationsgrad ein plateauartiger Bereich herausbildete. In der Summe zeigt das Gesamtspektrum einen zunehmend kontinuierlichen Verlauf, bei dem die einzelnen Photopeaks weniger stark hervortreten und für große Cluster im niederenergetischen Bereich das höchste Elektronensignal gemessen wird.

Zur Beschreibung dieser charakteristischen Signaturen in den Elektronenspektren wurde das Monte-Carlo-Modell aus Kap. 5.1.1 dahingehend erweitert, dass die unterschiedlich intensiven Harmonischen im Spektrum der HHG-Pulse berücksichtigt werden und sich überlagern können. Um eine Vergleichbarkeit mit dem Experiment herzustellen, wurde über die Clustergrößenverteilung und den Laserfokus gemittelt. Detaillierte Angaben zur Simulation finden sich im Anhang 7.3.

### Vergleich der experimentellen und simulierten Spektren

Simulierte Elektronenspektren sind den experimentellen Resultaten in Abb. 5.7e-h gegenübergestellt und zeigen beste Übereinstimmung im Intensitätsbereich  $I = 1 - 2 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>. Die Daten zeigen klar, dass das Elektronensignal mit ansteigender Clustergröße zwischen den Photolinien und im niederenergetischen Bereich stark ansteigt. Letzteres lässt zunächst thermische Elektronenemission vermuten, die bei diesen moderaten Laserintensitäten und Clustergrößen allerdings nicht zu erwarten ist. Tatsächlich können die experimentellen Spektren bereits sehr gut mit dem Monte-Carlo-Modell, also ohne Berücksichtigung thermischer Elektronenemission, erklärt werden. Die Elektronenemission jeder Harmonischen zeigt bis zum jeweiligen atomaren Photopeak typische Multistep-Signaturen eines plateau-artigen Elektronensignals. Der ansteigende Verlauf im niederenergetischen Teil des totalen Elektronenspektrums kann durch die additive Überlagerung dieser Teilspektren erklärt werden. Abweichungen verbleiben im Bereich zwischen den Photopeaks und sind möglicherweise auf die in der MC-Simulation vernachlässigten elastischen Stöße zurückzuführen. Dass diese Prozesse eine wichtige Rolle spielen, zeigen die in Abb. 5.7i-l gezeigten Elektronenspektren für parallele und senkrechte Emissionsrichtung. Hier ist erkennbar, dass für größere Cluster die Elektronen zunehmend isotrop emittiert werden.

An dieser Stelle muss betont werden, dass die Elektronenemissionsprozesse der verschiedenen Harmonischen nicht unabhängig voneinander sind. Vielmehr ist die Elektronenemission einer bestimmten Harmonischen durch alle vorangegangenen Photoionisationsprozesse anderer Harmonischer modifiziert. Nur bei gleichzeitiger Behandlung aller Harmonischen in der Simulation zeigt sich das ausgeprägte Elektronensignal für kleinere Energien, das im Experiment beobachtet wird.



**Abbildung 5.7:** (a-d) Experimentelle winkelaufgelöste VMI-Aufnahmen von Argon-Atomen Argon-Clustern unterschiedlicher Größe bei Anregung mit HHG-Laserpulsen (21. Harmonische  $\approx 33$  eV dominant) - detaillierte Informationen zum Experiment finden sich in [SAF<sup>+</sup>14]. (e-h) Winkelintegrierte experimentelle Elektronenspektren (schwarze Linien) und korrespondierende Monte-Carlo-Simulationen für unterschiedliche Laserintensitäten bei  $\tau = 15$  fs. Simulierte Daten sind auf die Höhe des Photopeaks der 21sten Harmonischen normalisiert und zusätzlich mit einer Gaußfunktion ( $\sigma = 0.29$  eV) gefaltet, um der spektralen Breite der Harmonischen Rechnung zu tragen. (i-l) Experimentelle Spektren für parallele und senkrechte Elektronenemission. Abb. aus [SAF<sup>+</sup>14].

Dieser gekoppelte Mehrfarben-Ionisationsprozess wurde von uns als *multicolor multistep ionization* bezeichnet. Die HHG-Resultate zeigen eindeutig, dass sich die Elektronenemission prinzipiell im selben physikalischen Bild beschreiben lässt wie bei den Clusterexperimenten an Freie-Elektronen-Lasern. Bei vergleichbaren Laser- und Clusterparametern werden ähnlich hochgeladene Ionen detektiert und die Elektronenspektren zeigen die gleichen Charakteristika. Die hier gezeigten Resultate widersprechen somit den in 2008 publizierten Messungen von Murphy et al. [MHB<sup>+</sup>08] und lösen die langjährige Diskrepanz und die intensiven Diskussionen zwischen HHG- und FEL- Experimenten auf.

## 5.2 Signaturen der Clusterexpansion in Ionen- und Elektronenspektren

Die Ausbildung eines dichten Nanoplasmas im Cluster wirkt sich nicht nur auf die Elektronenemission aus, wie in Kap. 5.1 gezeigt, sondern beeinflusst zusätzlich die Expansionsdynamik des Clusters. Analog zur Elektronenemission, bei der ein Übergang von direkter zu thermischer Emission beobachtet werden konnte, wird in diesem Kapitel gezeigt, dass bei der Ionendynamik ebenfalls ein charakteristischer Regimewechsel vorliegt - von Coulombexplosion zur hydrodynamischen Expansion. Im Folgenden wird durch Variation der Laserintensität und Photonenenergie die Dichte und Temperatur des Nanoplasmas gezielt gesteuert, um anschließend charakteristische Signaturen dieser unterschiedlichen Expansionsprozesse zu identifizieren.

### 5.2.1 Charakterisierung von Nanoplasmaeffekten

Die Entstehung und Bedeutung eines Nanoplasmas im Cluster hängt im Wesentlichen von laserspezifischen (Intensität, Pulslänge, Photonenenergie) und stoffspezifischen (Clustergröße, Ionisationspotential, Wirkungsquerschnitte) Größen ab. Die Variation nur eines dieser Parameter erlaubt nur die Analyse eines kleinen Ausschnitts im Parameterraum und ist somit nur bedingt geeignet, um generelle Aussagen über den Einfluss quasifreier Elektronen auf die Expansionsdynamik zu treffen.

Aus diesem Grund wird zunächst ein Parameter  $\alpha$  definiert, der den Systemzustand des Nanoplasmas charakterisiert und anschließend gezielt variiert werden kann, um die Auswirkungen auf die Elektronen- und Ionendynamik systematisch zu untersuchen.

Ausgangspunkt ist die bereits in Kap. 5.1.1 eingeführte maximale Anzahl direkter Photoemissionsprozesse bis zum Erreichen totaler Frustration, die analytisch mithilfe des Modells einer homogen geladenen Sphäre zu

$$q_{\text{full}} = (\hbar\omega - IP)r_s N^{1/3}/(14.4 \text{ eV}\text{\AA}) \quad (5.4)$$

abgeschätzt werden kann. Hierbei stellt  $IP$  das atomare Ionisationspotential und  $\hbar\omega$  die Photonenenergie dar. Der Radius der Sphäre  $R = r_s N^{1/3}$  wurde über den Wigner-Seitz-Radius  $r_s$  ( $r_s^{\text{Ar}} = 2.21 \text{ \AA}$ ) entsprechend der Teilchenanzahl  $N$  abgeschätzt. Davon ausgehend kann ein Parameter  $\alpha$  mit

$$\alpha = \frac{N_{\text{tot}}}{q_{\text{full}}} \quad (5.5)$$

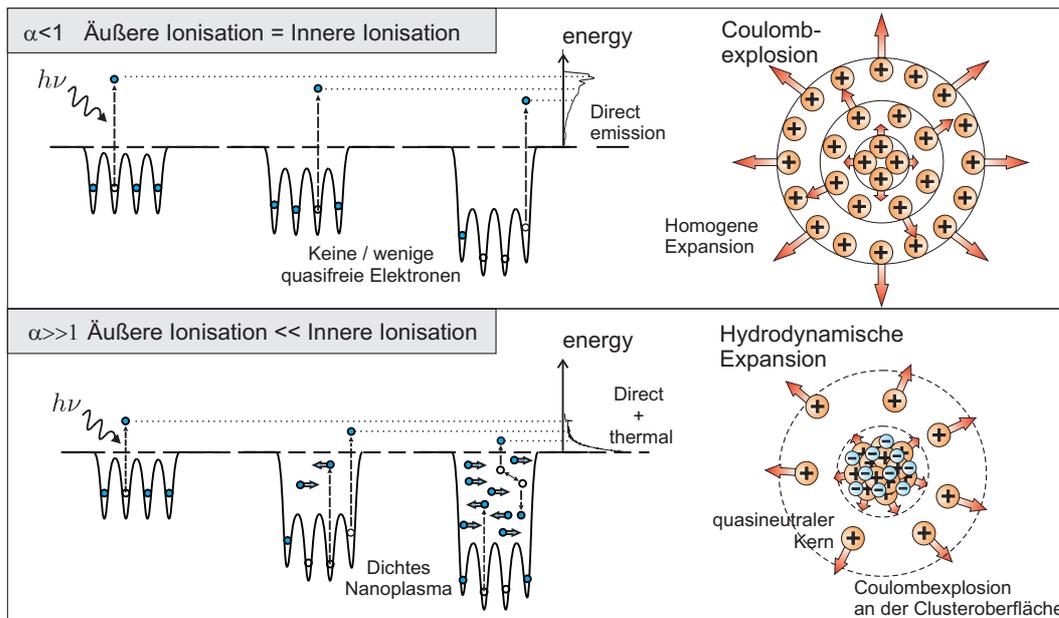
definiert werden, der das Verhältnis zwischen der Anzahl innerer Ionisationsprozesse  $N_{\text{tot}}$  und  $q_{\text{full}}$  darstellt. Hierbei lässt sich  $N_{\text{tot}}$  unter Vernachlässigung von Sättigung mit

$$N_{\text{tot}} = \frac{I_0 \tau \sigma N}{\hbar\omega} \quad (5.6)$$

approximieren, wobei  $I_0$  die Peak-Laserintensität,  $N$  die Anzahl der Atome im Cluster und  $\tau$  die Halbwertsbreite der Intensitätseinhüllenden des Laserpulses angeben<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die Laserfluenz  $F$  wird hierbei zu  $F = \tau I_0$  abgeschätzt. Für ein Gaussförmigen Laserpuls mit  $\tau_{\text{fwhm}}$  gilt stattdessen  $F \approx \tau I_0 \cdot 1.065$ .

Für die jeweiligen Grenzfälle ergeben sich charakteristische Expansionsprozesse - Coulombexplosion und hydrodynamische Expansion, die bereits vielfach experimentell und theoretisch untersucht worden sind [BK05, GNM<sup>+</sup>11, SMR13, ISR06, KD03, DDR<sup>+</sup>96, VK02, MHB<sup>+</sup>08, LDNS98, MPP<sup>+</sup>04]. Beide Szenarien sind in Abb. 5.8 kurz vorgestellt und über den  $\alpha$ -Parameter auch mit der Elektronenemission verknüpft.



**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Ionisations- und Expansionsdynamik für die Grenzfälle schwacher und starker Nanoplasmaentwicklung im Cluster.  $\alpha < 1$ : Ohne Nanoplasmaentwicklung zeigt das Spektrum lediglich Signaturen sequentieller direkter Photoemission. Die schematische Darstellung der Expansionsdynamik zeigt, dass vorrangig die Coulombabstoßung der positiven Ionen die Expansion treibt.  $\alpha \gg 1$ : Innere Ionisationsprozesse erzeugen vorrangig delokalisierte Elektronen im Cluster, die zur thermischen Emission beitragen. Bei der resultierenden hydrodynamischen Expansion werden die Ionen im quasineutralen Kern weniger beschleunigt als die Ionen der expandierenden Hülle.

- $\alpha \leq 1$ : Die Elektronenemission ist primär durch direkte Photoemission bestimmt, bei der das resultierende Elektronenspektrum klare Signaturen der Multistep-Ionisation aufweist, siehe Kap. 5.1.1. Da im idealisierten Fall keine quasifreie Elektronen im Cluster verbleiben, ist die Expansion ausschließlich durch die abstoßenden Coulombkräfte der resultierenden positiven Ionen getrieben. Im Fall eines homogen geladenen Cluster resultiert dies in einer ebenfalls homogenen Expansion, bei der für jede Schale des Cluster dieselbe relative Radiusänderung auftritt, siehe Anhang 7.4.
- $\alpha \gg 1$ : Während nur wenige Elektronen direkt aus dem Cluster emittiert werden, führen weitere innere Ionisationsprozesse zur Entstehung eines dichten Nanoplasmas. Analog zu den Ergebnissen aus Kap. 5.1.1 sind thermische Signaturen in den Spektren zu erwarten. Nach der Ionisationsphase resultiert der Cluster in einem quasineutralen Kern, bei dem die Ionen von den delokalisierten Elektronen abgeschirmt werden.

Dieser Kernbereich expandiert hydrodynamisch durch den thermischen Druck der quasifreien Elektronen. Die Ionen an der Oberfläche expandieren einerseits durch die geringfügige Aufladung des Clusters (direkte und thermische Emission), als auch durch hydrodynamische Kräfte. Dies führt zu einer inhomogenen Expansion, bei der die äußeren Schalen des Clusters, relativ zum Kern betrachtet, deutlich schneller expandieren<sup>1</sup>, siehe Anhang 7.4.

Ausgehend von diesen Vorbetrachtungen ergeben sich jedoch eine Reihe von Fragestellungen, die die folgenden Analysen motivieren:

- Eine klare Identifikation der verschiedenen Expansionsprozesse aus experimentell gemessenen Ionenspektren ist häufig schwierig, da inhomogene Ladungsverteilungen im Cluster und Rekombinationsprozesse eine klare Zuordnung erschweren. Hier können MD-Simulationen wertvolle Informationen liefern, da sämtliche Informationen der zum Ionenspektrum beitragenden Ionen zeitaufgelöst vorliegen.
- Während für die Grenzfälle  $\alpha < 1$  und  $\alpha \gg 1$  eine eindeutige Zuordnung zum dominanten Elektronenemissions- und Ionenexpansionsprozess vorliegt, ist es eine offene Fragestellung, wie Ionisations- und Expansionsprozesse im Übergangsbereich ablaufen. Sollte der Übergang von direkter Elektronenemission zu thermischer Elektronenemission synchron gefolgt sein von einer Änderung des Expansionsmechanismus, könnten bereits aus den Elektronenspektren Rückschlüsse auf den vorherrschenden Expansionsprozess gezogen werden.

Im Folgenden werden Szenarien mit unterschiedlichem Frustrationsparameter  $\alpha$  untersucht, um die Beziehung zwischen der Elektronenemission und der Clusterexpansion zu studieren.

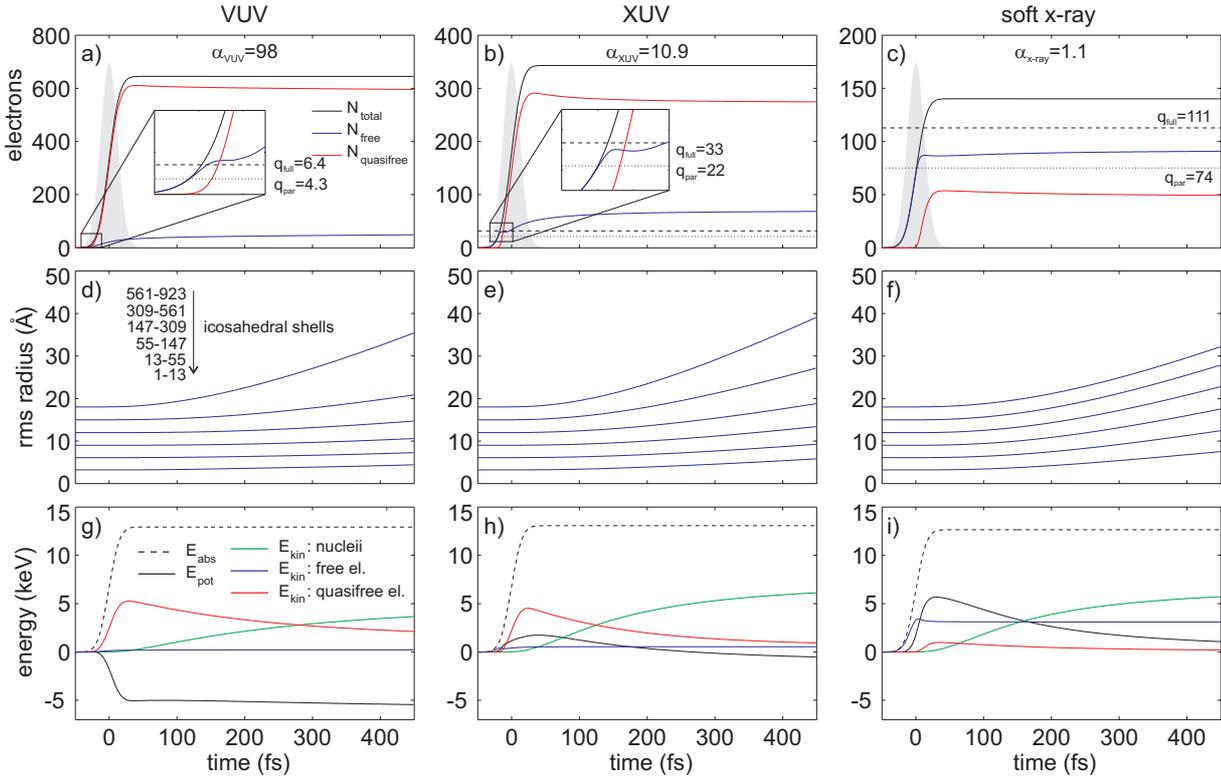
### 5.2.2 Übergang von hydrodynamischer Expansion zu Coulombexplosion

In den folgenden Szenarien wurde der  $\alpha$ -Parameter durch Variation der Photonenenergie  $\hbar\omega = 20, 38, 90$  eV (VUV, XUV, soft X-ray) gezielt verändert. Um eine Vergleichbarkeit sicherzustellen, wurden die Laserintensitäten dabei so gewählt, dass eine konstante totale Energieabsorption erreicht wird<sup>2</sup>. Folglich sinkt mit steigender Photonenenergie der  $\alpha$ -Parameter, da erstens höhere Photonenenergien zu mehr möglichen direkten Photoemissionsprozessen  $q_{\text{full}}$  führen und zweitens aufgrund des konstanten Energieeintrags weniger Photoabsorptionsprozesse  $N_{\text{tot}}$  stattfinden.

Die zeitaufgelöste Analyse der Ionisations- und Expansionsdynamik in Abb. 5.9 am Beispiel von Ar<sub>923</sub>-Clustern (Parameter siehe Bildunterschrift) offenbart für die drei unterschiedlichen Szenarien eine sich stark voneinander unterscheidende Clusterdynamik. Zunächst verdeutlicht die Ionisationsdynamik in Abb. 5.9a-c die starke Abhängigkeit des

<sup>1</sup>In diesem Zusammenhang wird häufig von einem Absprengen der äußeren Clusterhülle gesprochen, während der quasineutrale Kern über deutlich längere Zeitskalen als kompakter Kern verbleibt.

<sup>2</sup>Hierbei müssen zusätzlich die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für den Photoabsorptionsprozess bei den verschiedenen Wellenlängen berücksichtigt werden.



**Abbildung 5.9:** Zeitaufgelöste Clusterdynamik von  $\text{Ar}_{923}$  in  $\tau = 30$  fs Laserpulsen mit  $\hbar\omega = 20$  eV (VUV - links), 38 eV (XUV - mittig) und 90 eV (soft x-ray - rechts) und Intensitäten von  $I_0 = 2.5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>,  $1.5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> und  $5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>. **(a-c)** Entwicklung der Clusterionisation. Gestrichelte Linien entsprechen den Frustrationsgrenzen für direkte Photoemission. Informationen zum  $\alpha$ -Parameter siehe Text. Die graue Fläche repräsentiert den Laserpuls (Einhüllende der Intensität). **(d-f)** Schalen aufgelöste Clusterexpansion (RMS-Radius der Ionen). **(g-i)** Zeitaufgelöste Energiebilanz im System. Abbildung aus [AF11]

$\alpha$ -Parameters von der Photonenenergie, wobei im VUV-Szenario ein dichtes Nanoplasma aus quasifreien Elektronen entsteht ( $\alpha = 98$ ), während im soft-x-ray Regime die Anzahl freier Elektronen überwiegt ( $\alpha = 1.1$ ).

Für die resultierende Expansionsdynamik in Abb. 5.9d-f zeigt sich ebenso ein klar unterschiedliches Verhalten für die jeweiligen Szenarien. Im VUV-Regime schirmen die vielen quasifreien Elektronen die positiven Ionenladungen im Clusterzentrum effektiv ab und bewirken nur eine sehr langsame Expansion der inneren Schalen. Die äußerste Schale expandiert dagegen deutlich schneller, da der thermische Druck des Nanoplasmas dazu führt, dass die quasifreien Elektronen den Randbereich des Clusters überragen und folglich die positiven Ionen in der Clusterhülle nur unvollständig abschirmen (hydrodynamische Expansion).

Für das soft-x-ray-Szenario ist die Expansion aufgrund des hohen äußeren Clusterladungszustandes vorrangig durch die abstoßenden Coulombkräfte der positiven Ionen getrieben. Folglich zeigt die schalen aufgelöste Expansion eine weitgehend homogene Expansion aller Schalen, wie sie im Modell der Coulombexplosion beschrieben werden kann.

Während die schalenaufgelöste Expansion bereits starke Indizien für den jeweilig vorherrschenden Expansionsprozess liefert, bietet eine zeitliche Analyse der verschiedenen Energiebeiträge im System (Abb. 5.9g-i) die Möglichkeit, Einflüsse von hydrodynamischer Expansion und Coulombexplosion eindeutig zu quantifizieren.

Im VUV-Szenario ist die Erhöhung der kinetischen Energie der Ionen (grüne Linie) direkt mit dem Abfall der kinetischen Energie der quasifreien Elektronen (rot) korreliert, während alle anderen Energiekanäle einen konstanten Verlauf nach dem Laserpuls aufweisen<sup>1</sup>. Diese Energiekonversion ist charakteristisch für den hydrodynamischen Expansionsprozess, der durch den Abbau thermischer Energie getrieben wird.

Bei soft-x-ray Anregung wird dagegen vorrangig die potentielle Energie im System (schwarze Linie) in kinetische Energie der Ionen umgewandelt, charakteristisch für Coulombexplosionsprozesse.

Das XUV-Szenario repräsentiert sowohl für die Ionisations- als auch Expansionsdynamik einen Übergangsbereich, in dem Nanoplasmaeffekte bereits eine wichtige Rolle spielen und die Ionendynamik folglich sowohl Signaturen von hydrodynamischer Expansion als auch von einer Coulombexplosion aufweist.

Des Weiteren zeigt sich für alle Szenarien an der konstant verlaufenden Gesamtenergie (gestrichelt), dass der Energieeintrag durch inverse Bremsstrahlung vernachlässigbar gering ist. Nennenswerte Beiträge werden im VUV-Bereich erst bei deutlich höheren Laserfluenzen erreicht [GSR07b].

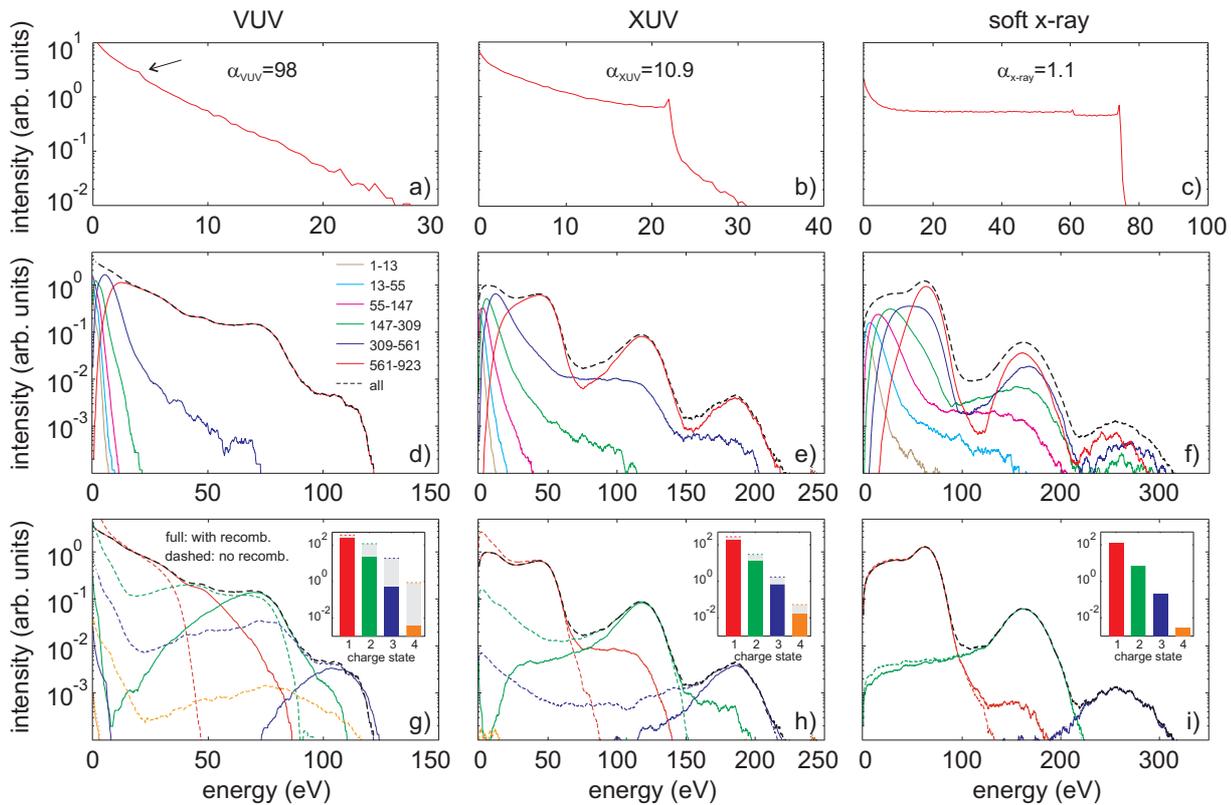
### 5.2.3 Signaturen des Nanoplasmas in Elektronen- und Ionenspektren

Im nächsten Schritt werden die Elektronen- und Ionenspektren ausgewertet, um aus der Elektronenemission Informationen über die Ionendynamik gewinnen zu können und umgekehrt. Insbesondere steht hierbei die Fragestellung im Fokus, inwieweit Nanoplasmaeffekte die Ionenbewegung beeinflussen und inwieweit aus den charakteristischen Signaturen der Elektronenemission bereits Rückschlüsse auf die Expansionsdynamik geschlossen werden können.

Hierfür sind in Abb. 5.10a-c die Elektronenspektren für die drei im letzten Abschnitt diskutierten Szenarien gezeigt. Während im VUV-Regime das Spektrum klare thermische Signaturen mit einem exponentiell fallenden Verlauf aufweist, zeigt das Spektrum im soft-x-ray-Szenario einen ausgeprägten plateauartigen Bereich, der charakteristisch für sequentielle direkte Photoemissionsprozesse ist, siehe Kap. 5.1.1. Im Übergangsbereich (XUV-Regime) ist sowohl das Multistep-Plateau, als auch der exponentielle Beitrag im niederenergetischen Teil des Spektrums erkennbar<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>An dieser Stelle sei angemerkt, dass die potentielle Energie eines neutralen Plasmas immer negativ ist, wie auch für dieses Szenario.

<sup>2</sup>Der schwach erkennbare Photopeak im soft-x-ray-Szenario bei ca. 60 eV resultiert aus der Ionisation des 3s-Grundzustandes, der einen um Faktor 5 niedrigeren Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{softx-ray}}^{3s}$  aufweist. Bei XUV-Anregung ist der 3s-Photopeak nicht erkennbar, da aufgrund von  $\sigma_{\text{XUV}}^{3s} \approx 1/25 \sigma_{\text{XUV}}^{3p}$  der 3s-Grundzustand deutlich weniger beiträgt. Im VUV-Regime ist die Photonenenergie zu gering um den 3s-Grundzustand zu ionisieren.



**Abbildung 5.10:** Simulierte Elektronen- und Ionenspektren für dieselben System- und Laserparameter wie in Abb. 5.9. Die Spektren resultieren aus einer Ensemble-Mittelung über jeweils  $> 100$  Simulationen und wurden bei  $t = 3$  ps ausgewertet. **(a-c)**: Elektronenspektren unter Angabe des zugehörigen  $\alpha$ -Parameter (siehe Text); **(d-f)**: schalenaufgelöste Ionenspektren; **(g-i)**: Nach dem Ladungszustand aufgelöste Ionenspektren; das Histogramm zeigt die Ladungsverteilung; Rekombinationseffekte spiegeln sich im Unterschied der gestrichelten zu den durchgezogenen Linien wider; Abb. aus [AF11]

Durch den Vergleich mit der zeitaufgelösten Expansionsdynamik aus dem vorigen Kapitel 5.2.2 lassen sich die folgenden Schlussfolgerung ziehen:

- Bei Variation des Frustrationsparameters  $\alpha$  zeigt sich parallel ein charakteristischer Übergang bei der Elektronenemission und der Clusterexpansion.
- Thermische Signaturen im Elektronenspektrum korrespondieren zu einer vorrangig hydrodynamisch getriebenen Expansion.
- Plateauartige Signaturen im Elektronenspektrum, die primär direkten Photoemissionsprozessen zugeordnet werden können, sind mit einer Clusterexpansion verbunden, die gut durch Coulombexplosion beschrieben werden kann.

Die hier vorgestellten Analysen zeigen somit, dass sich aus den experimentell relativ einfach zu extrahierenden Elektronenspektren zusätzliche Rückschlüsse auf den dominierenden Expansionsmechanismus ziehen lassen.

### Charakteristische Signaturen der Expansion in den Ionenspektren

Während bei der zeitaufgelösten Analyse der schalenabhängigen Expansion aus Abb. 5.9d-f sehr klar zwischen der inhomogenen Expansion (hydrodynamische Expansion) und der homogenen Expansion (Coulombexplosion) unterschieden werden konnte, sind die Signaturen beider Expansionsprozesse in den finalen Ionenspektren schwieriger zu erkennen. Zur besseren Identifizierung sind in Abb. 5.10d-f und g-i schalenaufgelöste bzw. ladungsaufgelöste Ionenspektren dargestellt.

Im VUV-Szenario zeigt das Ionenspektrum einen verhältnismäßig glatten, unstrukturier-ten Verlauf (siehe Abb. 5.10d) mit einem monoton fallenden Verhalten über den gesamten energetischen Bereich. Letzteres ist charakteristisch für hydrodynamische Expansion [PPM<sup>+</sup>06]. In den schalenaufgelösten Spektren ist zudem ersichtlich, dass lediglich Ionen aus der äußersten Schale (rote Linie) und wenige Ionen der darunter liegenden Schale (blaue Linie) nennenswerte kinetische Energien erreichen. Dies deckt sich mit der zeitaufgelösten Expansionsdynamik der verschiedenen Schalen in Abb. 5.9d.

Bei soft-x-ray-Anregung zeigt dagegen das Spektrum eine stark strukturierte Form, deren peakartige Verteilungen auf unterschiedlich geladene Ionen zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zum VUV-Regime, bei dem ausschließlich Ionen der äußersten Schichten hohe kinetische Energien erreichen, erlangen hier auch die Ionen innerer Schalen hohe Energien, siehe z.B. grüne Linie im Bereich [200..300] eV. Insbesondere für die Ionen der drei äußersten Schichten zeigen die Peakstrukturen einen äquidistanten Abstand. Dieses Verhalten ist bei Coulombexplosion zu erwarten, bei der die Ionenenergie proportional zum Ladungszustand des Ions ist. Darüberhinaus ist im niederenergetischen Teil des Spektrums ein positiver Anstieg zu erkennen, der ebenfalls charakteristisch für Coulomb-Explosion ist.

Das XUV-Szenario repräsentiert abermals einen Übergangsbereich, in dem Signaturen beider Expansionsmechanismen zu finden sind. Während die Ionen der äußersten Schale eindeutige äquidistante Peakstrukturen aufweisen (Coulombexplosion), verhalten sich die Ionen der inneren Schalen ähnlich wie im VUV-Szenario.

Im Detail zeigen die Spektren bei der Coulombexplosion noch weitere interessante Effekte:

- Im Bereich  $E = 0 - 100$  eV (Abb. 5.10f) ist ersichtlich, dass die Ionen aus inneren Schalen im Mittel niedrigere Energien als Ionen der äußerer Schalen aufweisen, obwohl der Vergleich zu (i) zeigt, dass in diesem Energiebereich alle Ionen vorrangig einfach ionisiert sind. Diese Energieverschiebung spiegelt die Tatsache wider, dass bei der Coulombexplosion die Beschleunigung der Ionen proportional zu  $Q_{in}$ , der vom Radius  $r$  eingeschlossenen Ladung ist und folglich Ionen der äußeren Schalen höhere Energien erreichen.
- Im Bereich  $E = 200 - 300$  eV sind Ionenbeiträge der äußersten vier Schichten auffallend, die klare Indizien für Überholeffekte liefern, bei denen frühzeitig ionisierte Atome der inneren Schichten die äußeren Schalen überholen und folglich ebenso hohe Energien gewinnen können, wie gleichgeladene Ionen der äußersten Schalen.

## Rekombinationseffekte in den Ionenspektren

Die Analyse von ladungsaufgelösten Ionenspektren ist nicht trivial, da zur Ermittlung eines realistischen Ladungszustandes auch Rekombinationsprozesse berücksichtigt werden müssen [FRB07]. Die inneren Ladungszustände der Ionen in der Simulation überschätzen den experimentell ermittelten Ladungszustand in der Regel enorm.

In der Expansionsphase des Clusters können quasifreie Elektronen über Stoßprozesse in angeregte atomare Zustände zurückfallen, anschließend rekombinieren und so den Ladungszustand des Atoms reduzieren. Die klassische Lokalisation von quasifreien Elektronen an Ionen ist in der MD-Simulation durch die Propagation aller Ionen und aktiven Elektronen explizit berücksichtigt. Über eine lokale Energiebarriere zum nächsten Nachbarion kann eine kritische Einteilchenenergie der quasifreien Elektronen definiert werden, um lokalisierte Elektronen zu identifizieren und um anschließend den Ladungszustand des Ions zu korrigieren. In Kapitel 5.3 wird die Rekombinationsdynamik ausführlich und zeitaufgelöst analysiert und rechtfertigt die hier bereits durchgeführte Behandlung von Rekombinationsprozessen.

Ein Vergleich zwischen den inneren und effektiven Ladungszuständen (gestrichelt vs. durchgezogene Linien in Abb. 5.9g-i) zeigt eine deutliche Reduktion aller Ionenladungszustände, so dass beispielsweise effektive Ladungszustände von  $Q_{\text{eff}} = 4$  im VUV-Szenario kaum noch auftreten. Niedrige Ladungszustände können darüberhinaus auch von Rekombinationen höherer Ladungszustände profitieren. Im VUV-Regime zeigen sich folglich Beiträge einfach geladener Ionen im Bereich  $E = 50..100$  eV, die ohne Berücksichtigung von Rekombinationsprozessen nicht vorhanden wären<sup>1</sup>. So unterscheidet sich der effektive Ladungszustand im soft-x-ray-Regime kaum von den inneren Ladungszuständen.

Zudem offenbart sich in den Ionenspektren der transiente Charakter des Ladungszustandes, der sich nicht nur während der Ionisationsphase zeitlich ändert, sondern durch Rekombinationsprozesse auch in der Expansionsphase. So können hochgeladene Ionen in der frühen Expansionsphase hohe kinetische Energien erreichen, später jedoch mit Elektronen rekombinieren und mit einem entsprechend niedrigen Ladungszustand detektiert werden. Dies resultiert in unerwartet hohen kinetischen Energien für niedrige Ladungszustände, wie sie auch experimentell gemessen werden [TBH<sup>+</sup>09]. Während die bisher betrachteten Rekombinationseffekte innerhalb eines individuellen Clusters auftraten (intra-cluster), können Ionen auch mit dem Nanoplasma von umgebenden Clustern wechselwirken (inter-cluster) [RTR<sup>+</sup>13]. Hierbei wurde die Neutralisation schnell expandierender Ionen beobachtet, die mit Rydberg-Elektronen entfernter angeregter Cluster rekombinieren<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Der Einfluss von Temperatur und Dichte des Nanoplasmas auf die Rekombinationsdynamik von Clustern wird in Abschn. 5.3 ausführlich analysiert

<sup>2</sup>Während im Laserfokus hochgeladene Ionen entstehen, werden die Clusteratome in äußeren Bereichen des Fokus lediglich durch die im Fokus emittierten Elektronen zu Rydberg-Zuständen angeregt. Deren großer geometrischer Wirkungsquerschnitt ( $\sigma_g \propto n^4$ ,  $n$  = effektive Hauptquantenzahl) und die im Experiment hohe Clusterdichte im Molekularstrahl führen zu einer effizienten Rekombination der schnellen Ionen und so zur Generierung hochenergetischer neutraler Atome im MeV-Bereich [RTR<sup>+</sup>13]

## Diskussion und Vergleich zu experimentellen Ergebnissen

In diesem Kapitel wurde häufig zwischen den verschiedenen Regimen bezüglich der Photonenenergie unterschieden. Im Folgenden soll im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen noch einmal verdeutlicht werden, dass im Allgemeinen nicht über die Photonenenergie, sondern nur über den  $\alpha$ -Parameter eine Aussage über den Einfluss von Nanoplasmaeffekten getroffen werden kann.

So wurden experimentell im soft-x-ray Regime bei 90 eV Photonenenergie an Xenon-Clustern starke Nanoplasmaeffekte beobachtet, wie z.B. ein verhältnismäßig glattes Ionenspektrum, welches auf hydrodynamische Expansion schließen lässt [TBH<sup>+</sup>09]. Aufgrund der verwendeten hohen Laserintensitäten und des großen Photoabsorptionsquerschnitts für Xenon bei 90 eV ergibt sich hier ein Frustrationsparameter von  $\alpha \approx 40 - 1500$  (Zahlen korrespondieren zu unterschiedlichen Clustergrößen von  $N = 50 - 10000$ ), der im Einklang mit den beobachteten Nanoplasmaeffekten steht<sup>1</sup>.

Zusätzlich zeigen die experimentellen Ionenspektren der kleineren Cluster (kleinerer  $\alpha$ -Parameter), im Gegensatz zu den großen Clustern, leichte peakartige Strukturen in den totalen Ionenspektren und somit erste schwache Signaturen für Coulomb-Explosion. Diese Beobachtungen zeigen somit denselben Trend, wie die in diesem Kapitel gezeigten theoretischen Analysen.

Der Einfluss von Rekombinationseffekten und damit verknüpfte experimentelle Untersuchungen sind im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert.

---

<sup>1</sup>Zur Abschätzung des Frustrationsparameter  $\alpha$  wurden folgende Parameter verwendet:  $I = 5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ,  $\tau = 10 \text{fs}$ ,  $\hbar\omega = 90 \text{eV}$ , Photoabsorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_{4d} = 24 \text{MBarn}$ , wobei angenommen wurde, dass jeder Photoionisationsprozess infolge von Augerprozessen zwei Elektronen freisetzt. Für die Überschussenergie  $\hbar\omega - IP$  wurde die des Auger-Prozessen mit  $E = 33 \text{eV}$  verwendet. Die Clustergröße variierte von  $N = 50 - 10000$  mit  $r_s^{\text{Xe}} = 2.56 \text{ \AA}$  (flüssiges Xenon am Siedepunkt).

## 5.3 Relokalisation in expandierenden Xe-Cluster bei Pump-Probe-Anregung

Während die Ionisationsdynamik und die Elektronenemission vorrangig auf ein kurzes Zeitfenster während und kurz nach dem Laserpuls beschränkt sind, relaxiert der Cluster typischerweise auf der Pikosekunden-Zeitskala. Im vorigen Kapitel wurde bereits auf Rekombinationsprozesse zwischen quasifreien Elektronen und Ionen eingegangen und gezeigt, dass sie einen erheblichen Einfluss auf die finalen Ladungszustände der Ionen haben. In diesem Kapitel wird die Nanoplasmaentwicklung auf langen Zeitskalen detailliert untersucht und eine Analyse-Routine vorgeschlagen, mit der Rekombinationseffekte in der Simulation quantifiziert werden können.

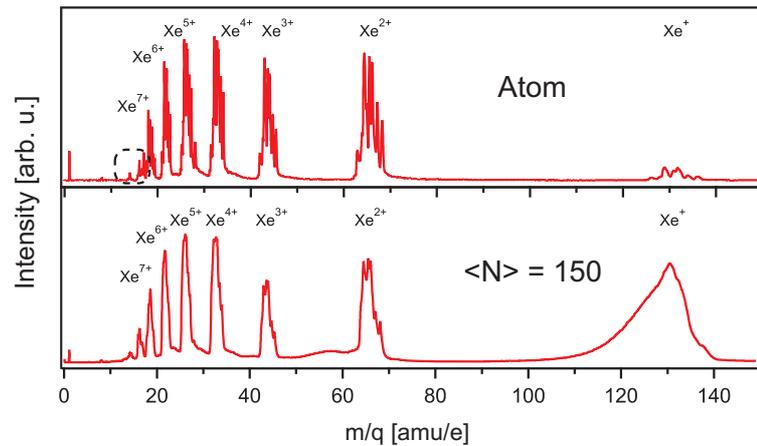
### 5.3.1 Experimentelle und theoretische Arbeiten zur Rekombinationsdynamik in Clustern

Signaturen von Rekombinationsprozessen konnten experimentell bereits häufig nachgewiesen werden. Thomas *et al.* beobachteten in Ionenflugzeitspektren deutliche Unterschiede zwischen der Anregung von Xenonatomen und Xenonclustern [TBH<sup>+</sup>09], siehe Abb. 5.11. Für Xenon-Atome werden nahezu keine einfach geladenen Ionen nachgewiesen, da bei der hier gewählten Photonenenergie von  $\hbar\omega = 90.5$  eV vorrangig Doppelionisation (Photo- und Augerelektron) auftritt. Im Cluster stellen jedoch einfach geladene Atome den größten Beitrag dar und deuten damit auf eine starke Umverteilung von Ladungen innerhalb des Clusters hin. Dieser große Einfluss von Rekombinationseffekten auf die Ionenspektren wurde für dieses Szenario auch in theoretischen Untersuchungen belegt [ABM<sup>+</sup>13].

Ähnliche Effekte wurden von Hoener *et al.* beobachtet [HBT<sup>+</sup>08]. Hier wurden für Xenon-Cluster signifikant niedrigere Ladungszustände nachgewiesen als für atomares Xenon. Dies steht in deutlichem Kontrast zum infraroten Regime, bei dem die Anregung von Clustern im Allgemeinen zu deutlich höheren ionischen Ladungszuständen führt als die Anregung von Atomen [LDNS97].

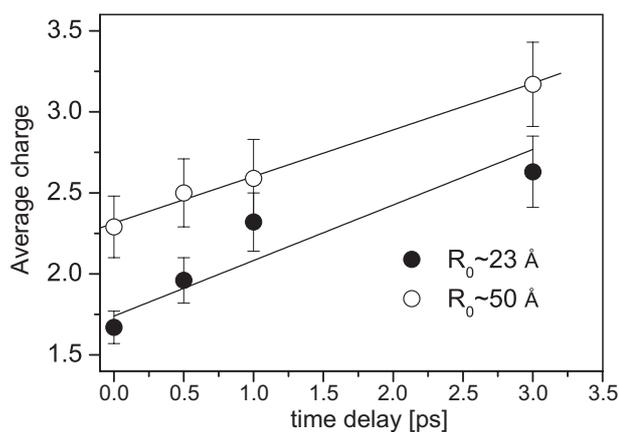
Erste experimentelle Ergebnisse, die auch Rückschlüsse auf die Dynamik der Rekombinationsprozesse erlauben, wurden 2012 von Krikunova *et al.* veröffentlicht [KAG<sup>+</sup>12]. Ionenspektren von Experimenten an mittelgroßen Xenonclustern bei XUV-XUV-Pump-Probe-Anregung am FLASH zeigten hier, dass der mittlere ionische Ladungszustand mit dem Pulsabstand auf der Skala weniger Pikosekunden signifikant ansteigt, siehe Abb. 5.12, und somit stark von der pump-getriebenen Vorexpanansion abhängt.

In diesem Kapitel werden MD-Simulationsergebnisse vorgestellt, die bei ähnlichen Laser- und Systemparametern wie in [KAG<sup>+</sup>12] durchgeführt worden sind, um die zugrundeliegenden Ionisations- und Rekombinationsprozesse näher zu beleuchten.



**Abbildung 5.11:** Experimentelle Flugzeitspektren von Xenon-Ionen bei Anregung mit  $\hbar\omega = 90.5$  eV,  $I = 5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\tau = 10$  fs Laserpulsen eines Xenon-Gases (oberes Bild) und eines Xe<sub>150</sub>-Clusters. Abbildung leicht modifiziert aus [TBH<sup>+</sup>09].

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Idee, die quasifreien am Cluster gebundenen Elektronen nochmals bezüglich ihrer Beweglichkeit im Cluster zu klassifizieren grundsätzlich nicht neu ist. Fennel *et al.* zeigten bereits, dass sich Elektron-Ion-Rekombinationsprozesse stark auf die finalen Ionenladungszustände auswirken können [FRB07]. Georgescu *et al.* unterschieden bei der Simulation von Ar<sub>147</sub>-Clustern in VUV-Laserpulsen ebenfalls zwischen lokalisierten und delokalisierten Elektronen, indem sie die Umlaufzeit und Häufigkeit der Orbit-Bewegung um ein Ion analysierten [GSR07b]<sup>1</sup>. Ein Bezug zu den Ionenladungszuständen wurde in [GSR07b] jedoch nicht hergestellt, da nur kurze Propagationszeiten betrachtet wurden.



**Abbildung 5.12:** Mittlerer Ladungszustand  $Q_{\text{avg}}$  von Xenon-Ionen bei Anregung mittelgroßer Xenoncluster ( $R_0 \approx 23$  Å und  $R_0 \approx 50$  Å). Angaben zu den Fehlerbalken und dem linearen Fit finden sich in [KAG<sup>+</sup>12]. Abb. aus [KAG<sup>+</sup>12].

<sup>1</sup>Elektronen, die mindestens zweimal um ein Ion kreisen, d.h. für zwei Umläufe dasselbe nächste Nachbarion besitzen, werden als lokalisiert betrachtet. Aus den mittleren Umlaufzeiten aller lokalisierten Elektronen wurde in [GSR07b] eine natürliche Zeitskala abgeleitet, die eine *coarse grained* MD-Simulation ermöglicht, bei der die mittlere Umlaufzeit den Zeitschritt bestimmt.

### 5.3.2 Dichte- und temperaturabhängige Drei-Körper-Rekombination

Um den Einfluss von Elektron-Ion-Rekombinationen auf die Ionenladungszustände zu untersuchen, wird in diesem Abschnitt zunächst der Prozess der Drei-Körper-Rekombination (TBR - *three body recombination*) näher analysiert. Bei diesem Vorgang führen Stoßprozesse zweier Elektronen in der Nähe eines Ions zu einem Energieaustausch, bei dem in der Folge eines der Elektronen so viel Energie verliert, dass es dem attraktiven Potential des Ions nicht mehr entkommen kann. Es bildet sich ein rydbergähnlicher Bindungszustand, bei dem das Elektron als lokalisiert bezeichnet wird. Die Bedingungen für Drei-Körper-Rekombinationsprozesse sind anschaulich klar: die Elektronen dürfen nicht zu hohe kinetische Energien besitzen und das Nanoplasma muss hinreichend dicht sein, damit Stoßprozesse überhaupt eintreten können. Im Folgenden wird daher zunächst die mit der MD-Simulation gerechnete Clusterdynamik in der Dichte( $n$ )-Temperatur( $T$ )-Ebene dargestellt, um einen Überblick über die zeitliche Entwicklung des Cluster-Nanoplasmas zu vermitteln. Aus der Skalierung einer einfachen analytischen Rate für die Drei-Körper-Rekombination können so bereits erste Aussagen über die erwartete Rekombinationsdynamik getroffen werden.

Die Evolution des Nanoplasmas bei Pump-Probe-Anregung<sup>1</sup> ist in Abb. 5.13 durch die durchgezogenen Führungslinien wiedergegeben, deren Pfeilattribute die Richtung des zeitlichen Verlaufs angeben. Aus dieser Darstellung lassen sich folgende Aussagen über die Nanoplasmaentwicklung ableiten:

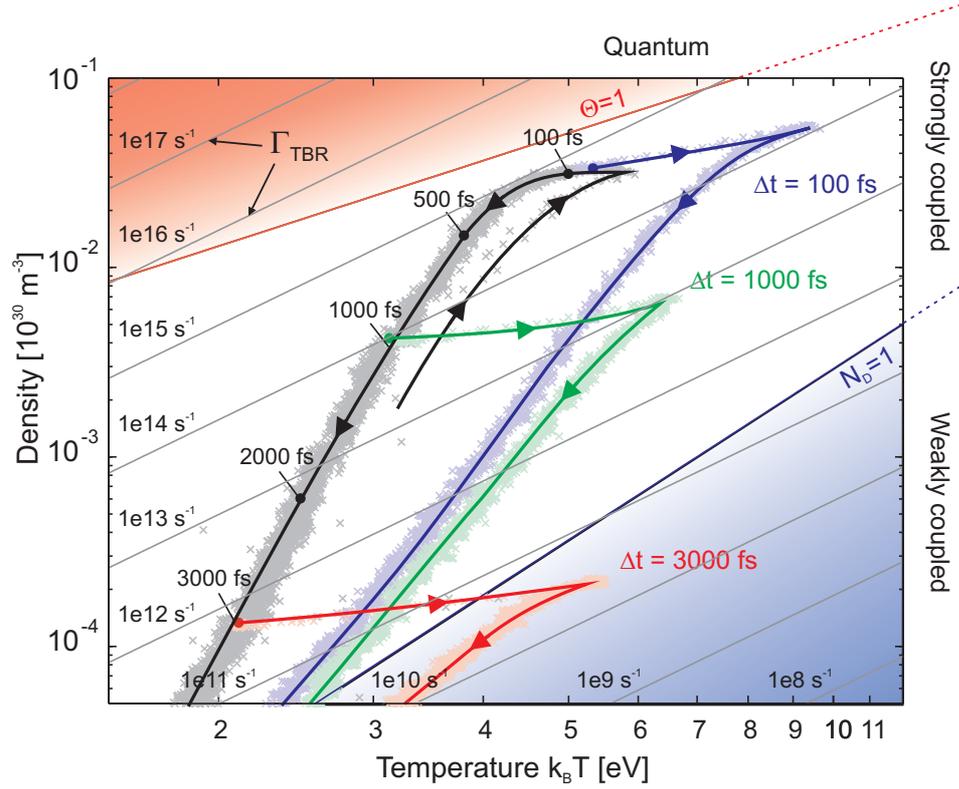
- Die Anregung des Clusters mit einem einzelnen Pumpimpuls initiiert eine Entwicklung, die zwei charakteristische Phasen besitzt: Zunächst wird in der Ionisationsphase während und unmittelbar nach dem Laserpuls ein warmes, dichtes Plasma erzeugt, dessen Dichte und Temperatur kontinuierlich ansteigt (schwarze Linie). In der anschließend einsetzenden Expansionsphase kehrt sich die Entwicklung um. Die Temperatur und Dichte des Nanoplasmas nehmen hier mit fortschreitender Zeitentwicklung wieder ab. Innerhalb weniger Pikosekunden ändert sich dabei die Dichte um drei Größenordnungen, während die Entwicklung der Temperatur  $k_B T$  auf einen Bereich 1..5 eV beschränkt ist.
- Bei Pump-Probe-Anregung trifft ein zweiter Probepuls auf ein Nanoplasma, dessen Dichte und Temperatur vom zeitlichen Pulsabstand abhängt (siehe farbliche Linien für drei verschiedene Pulsabstände). Der Probe-Puls erzeugt dabei weitere delokalisierte Elektronen, die die Dichte des Plasmas nur unwesentlich beeinflussen, aber die Temperatur unabhängig vom Pulsabstand um ca. 3 eV erhöhen. Dieser konstante Energieeintrag ist charakteristisch für die Ionisationsheizung, die hier maßgeblich zur Energieabsorption beiträgt. Nach dem Probe-Puls relaxiert das System erneut, d.h. Dichte und Temperatur nehmen kontinuierlich ab.

Um den Effekt von Elektron-Ion-Rekombinationen abzuschätzen, kann die TBR-Rate für ein thermalisiertes, schwach gekoppeltes und homogenes Plasma in einem einfachen Plasma-Modell [Hah97, ABM<sup>+</sup>13] zu

<sup>1</sup> Die hier initiierten Laser- und Systemparameter sind dabei an das Experiment von Krikunova et al. [KAG<sup>+</sup>12] angelehnt, siehe Bildunterschrift in Abb. 5.13.

$$\Gamma_{\text{TBR}} = \alpha n^2 T^{-9/2} \quad (5.7)$$

abgeschätzt werden, wobei  $\alpha$  einen ionenspezifischen Vorfaktor darstellt. Für ein einfach geladenes wasserstoffähnliches Ion ist  $\alpha = 8.75 \times 10^{-27} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$  [Hub09] und ergibt eine TBR-Rate, dessen Dichte- und Temperaturabhängigkeit in Abb. 5.13 durch die schräg verlaufenden Isolinien repräsentiert wird.



**Abbildung 5.13:** Zeitabhängige Entwicklung von  $\text{Xe}_{923}$  in der Dichte-Temperatur-Ebene für den Pump-Puls (graue Kreuze und schwarze Linie) und bei Pump-Probe-Anregung (farbige Kreuze und Linien für unterschiedliche Pulsabstände):  $I_{\text{pump}} = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,  $I_{\text{probe}} = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{pump/probe}} = 30 \text{ fs}$ ,  $\hbar\omega^{\text{pump/probe}} = 92 \text{ eV}$ . Angegebene Zeitmarken sind relative Angaben zum Maximum des Pump-Pulses. Die Temperatur ist klassisch über die mittlere kinetische Energie  $k_B T = \frac{2}{3} \langle E_e^{\text{kin}} \rangle$  der delokalisierten Elektronen abgeschätzt. Die Dichte resultiert aus der Anzahl delocalisierter Elektronen und dem Clusterradius  $R = \sqrt{\frac{5}{3N} \sum_{i=0}^N r_i^2}$  mit den radialen Atompositionen  $r_i$ . Farbige Flächen kennzeichnen unterschiedliche Plasma-Regime mit dem Entartungsparameter  $\Theta = k_B T / E_F < 1$  (Fermi-Energie  $E_F$ ) und dem Plasmamparameter  $N_D = 4/3\pi n \lambda_D^3 > 1$  (Debye-Länge  $\lambda_D$ ). Hierbei entspricht  $N_D = 1$  einem Plasma-Kopplungsparameter  $\Gamma = 1/3$  mit  $\Gamma = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}$ . Die weiße Fläche illustriert das Regime eines stark gekoppelten Plasmas. Abb. aus [APF14].

Es zeigt sich, dass für kurze Pulsabstände die Relaxationsphase in Bereichen mit höherer Rekombinationsrate  $\Gamma_{\text{TBR}}$  verläuft, so dass hier niedrigere Ladungszustände zu erwarten

sind. Dies unterstützt bereits den in Abb. 5.12 gezeigten Trend eines ansteigenden mittleren Ladungszustandes. Aussagekräftige Folgerungen und quantitative Resultate können im Rahmen dieses Modells jedoch nicht erzielt werden aufgrund der folgenden Problematiken:

- i) Infolge starker Nanoplasmaentwicklung und vergleichsweise schwacher äußerer Ionisation expandieren die äußeren Schichten des Clusters schneller als der Clusterkern (hydrodynamische Expansion). Die Annahme eines homogenen Plasmas ist folglich nicht erfüllt.
- ii) Um die Relokalisierungsdynamik vollständig zu erfassen, muss auch die Relaxationsphase vor dem Probestrahlungspuls berücksichtigt werden. Da in diesem Fall der Pulsabstand die Dauer bestimmt, in der mögliche Rekombinationsprozesse ablaufen können, ist hier ein gegenläufiger Trend zu erwarten, d.h. mehr Rekombinationsprozesse mit steigendem Pulsabstand.
- iii) Die Entwicklung des Nanoplasmas verläuft nahezu vollständig im Regime eines stark gekoppelten Plasmas und erfordert daher eine mikroskopische Beschreibung.

### 5.3.3 Relokalisationsdynamik in XUV-XUV angeregten Xenon-Clustern

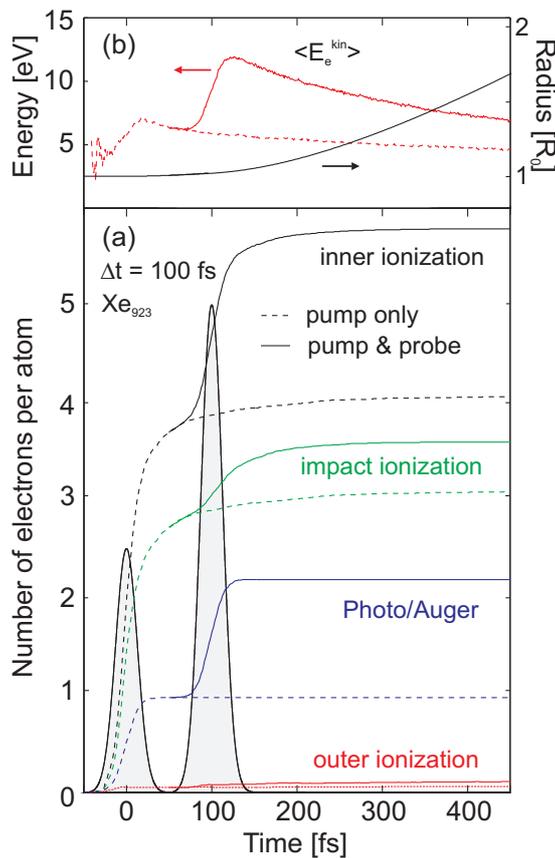
Um einen tieferen Einblick in die Pump-Probe-Clusterdynamik zu gewinnen, wird im Folgenden die zeitliche Entwicklung des Clusters für einen festen Pulsabstand von  $\Delta t = 100$  fs analysiert. Während in der Ionisationsphase die Aufladung des Clusters und die Entwicklung eines Nanoplasmas im Vordergrund stehen, liegt der Fokus während der Relaxationsphase auf den quasifreien Elektronen, deren Einteilchenenergien Rückschlüsse auf Elektron-Ion-Rekombinationen erlauben.

#### Quantifizierung von Relokalisationsprozessen: Zeitaufgelöste Analyse der Einteilchenenergien

Auf kurzen Zeitskalen bis ca. 500 fs zeigt sich zunächst in Abb. 5.14 eine starke Nanoplasmaentwicklung. Sowohl im Pump-Puls als auch im Probestrahlungspuls führen Photoionisationsprozesse, Auger-Effekte und Elektronenstoßionisation zu einer Vielzahl quasifreier Elektronen ( $Q_{\text{inner}} \approx 6$ ). Aufgrund schnell einsetzender Frustration direkter Photoemission kann jedoch nur ein Bruchteil der Elektronen den Cluster verlassen ( $Q_{\text{outer}} \ll 1$ ). Diese schwache äußere Ionisation kann die im Experiment gemessenen Ladungszustände von  $Q_{\text{avg}} \approx 2..3$  nicht im Ansatz erklären. Um die finalen Ladungszustände der Ionen in der Simulation näherungsweise zu beschreiben, müssen Relokalisationsprozesse quasifreier Elektronen im Cluster identifiziert und quantifiziert werden.

Hierfür werden im Folgenden die Einteilchenenergien  $E_{\text{sp}}$  der quasifreien Elektronen zeitabhängig auf langen Zeitskalen analysiert. Diese Vorgehensweise basiert auf der Idee, dass an einem Ion lokalisierte Elektronen eine deutlich geringere Einteilchenenergie besitzen sollten als frei im Cluster bewegliche Elektronen. In Abb. 5.15a ist die Einteilchenenergie für alle innerionisierten Elektronen über einen Zeitraum bis 3 ps dargestellt. Hieraus können folgende Aussagen abgeleitet werden:

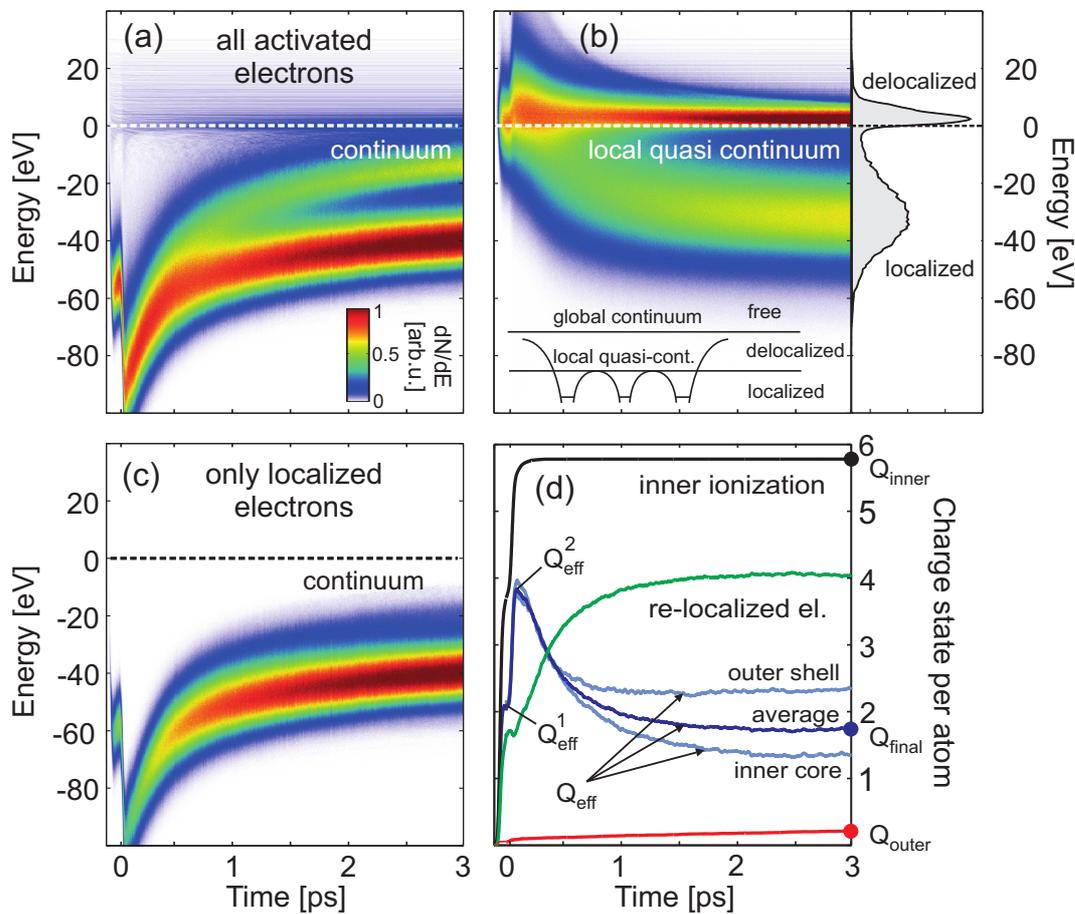
- Das Signal freier Elektronen mit  $E_{\text{sp}} > 0$  zeigt nahezu keine Zeitabhängigkeit, da einmal vom Cluster emittierte Elektronen von der Entwicklung des Clusterpotentials entkoppelt sind.
- Die quasifreien am Cluster gebundenen Elektronen ( $E_{\text{sp}} < 0$ ) starten von einer verhältnismäßig schmalen Verteilung um  $E_{\text{sp}} \approx -90$  eV nach der Pump-Probe-Anregung und sind dann kontinuierlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dieser Effekt kann auf die fortschreitende Abflachung des globalen Clusterpotentials infolge der Expansion zurückgeführt werden.
- Ab ca. 1 ps zeigt das Spektrum der quasifreien Elektronen eine Aufspaltung in zwei getrennte Signale. Während sich für einen Teil der Elektronen die Energien der Kontinuumskante annähern, verbleiben die restlichen Elektronen in einem energetisch niedrigeren Zustand.



**Abbildung 5.14:** Zeitliche Entwicklung eines Xe<sub>923</sub>-Clusters bei Pump-Probe-Anregung mit  $I_{\text{pump}} = 1 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>,  $I_{\text{probe}} = 2I_{\text{pump}}$ ,  $\Delta t = 100$  fs,  $\hbar\omega = 92$  eV und  $\tau_1 = \tau_2 = 30$  fs. **a)** Ionisationsdynamik während und kurz nach der Laseranregung. Die Zeitachse ist auf das Pump-Puls-Maximum zentriert. Gestrichelte Linien zeigen die Entwicklung ohne den Probe-Puls. **b)** Die Beziehung zwischen der mittleren kinetischen Energie der delokalisierten Elektronen (rote Linie) und dem ansteigenden Clusterradius (schwarze Linie) verdeutlicht den Effekt der Expansionskühlung. Abb. aus [APF14].

Unter der Annahme, dass lokalisierte Elektronen eine deutlich niedrigere Einteilchenenergie besitzen sollten, kann in diesem Bild bereits über eine Klassifikation in „lokalisiert“ und „delokalisiert“ spekuliert werden. Eindeutige Aussagen sind jedoch schwierig, da zum Einen das abnehmende globale Clusterpotential den Energieverlauf überlagert und zum Anderen eine lokale Betrachtung fehlt, bei der individuell für jedes Elektron die Bindung zum nächsten Nachbarion berücksichtigt wird.

Eine entsprechende Analyse, die diese Punkte berücksichtigt, ist in Abb. 5.15b gezeigt, bei der die Einteilchenenergien relativ zum lokalen Quasikontinuum aufgetragen sind. Unter der Annahme, dass für jedes Elektron lediglich das nächstgelegene Ion als Rekombinationspartner in Frage kommt, wird die lokale Potentiallandschaft um dieses Ion betrachtet. In erster Näherung kann ein Elektron als lokalisiert betrachtet werden, wenn dessen Einteilchenenergie niedriger ist, als die Potentialbarriere zwischen Ion und dessen Nachbarion, d.h. wenn das Elektron nicht zum nächsten Nachbarion wechseln kann. Diese Potentialbarriere wird als lokales Quasikontinuum bezeichnet und ist folglich für jedes Elektron eine individuelle Größe, siehe Inset in Abb. 5.15d. In diesem physikalischen Bild entsprechen Elektronen mit  $E_{sp}^{loc} < 0$  lokalisierten Elektronen und Elektronen mit  $E_{sp}^{loc} > 0$  delokalisierten Elektronen.



**Abbildung 5.15:** Zeitliche Entwicklung des Nanoplasmas bei gleichen Laser- und Systemparametern wie in Abb. 5.14. (a-c) Verteilung der Einteilchenenergie aller Elektronen relativ zum globalen Clusterkontinuum (a und c) bzw. zum lokalen Quasikontinuum (b - siehe Text für Details). Das Histogramm in (b) zeigt die bimodale Verteilung 3 ps nach dem Probestrahlungspuls. (d) Zeitlicher Verlauf des effektiven, äußeren und inneren Ladungszustandes sowie der Anzahl relokalisierter Elektronen. Farbige Kreise bei 3 ps repräsentieren konvergierte Werte, die in Abb. 5.17 für verschiedene Delayzeiten  $\Delta t$  näher analysiert sind.

Aus der Entwicklung der lokalen Einteilchenenergie in Abb. 5.15b können folgende Aus-

sagen abgeleitet werden:

1. Zu Beginn ist die Elektronenverteilung um  $E_{\text{sp}}^{\text{loc}} \approx 0$  verteilt. Eine Trennung in lokalisierte ( $E_{\text{sp}}^{\text{loc}} < 0$ ) und delokalisierte ( $E_{\text{sp}}^{\text{loc}} > 0$ ) Elektronen ist in diesem heißen und dichten Plasma zu diesem Zeitpunkt offenbar noch nicht sinnvoll möglich.
2. Mit fortschreitender Zeitentwicklung bildet sich ein ausgeprägter breiter Peak bei ca.  $E_{\text{sp}}^{\text{loc}} \approx -30$  eV heraus. Aufgrund der hohen lokalen Bindungsenergie können diese Elektronen als relokalisiert angesehen werden.
3. Eine große Anzahl an Elektronen besitzt eine positive lokale Einteilchenenergie, deren Verteilung sich zunehmend durch die fortschreitende Expansionskühlung dem lokalen Quasikontinuum annähert. Diese Elektronen verbleiben freibeweglich im Cluster und werden als delokalisiert bezeichnet.

Auf langen Zeitskalen stabilisiert sich der Verlauf der Energiespektren, d.h. Elektronen verbleiben in ihrem jeweiligen Zustand (lokalisiert/delokalisiert). So zeigt sich nach 3 ps eine klare bimodale Elektronenverteilung (Histogramm in Abb. 5.15d), aus der eine Quantifizierung der lokalisierten Elektronen erfolgen kann. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die lokalisierten Elektronen auch die tiefgebundenen Elektronen repräsentieren, siehe Vergleich zwischen Abb. 5.15a und c.

### Bestimmung eines effektiven Ladungszustandes

Nachdem im vorigen Abschnitt eine Methode vorgestellt wurde, mit dessen Hilfe die Anzahl relokalisierter Elektronen im System bestimmt werden kann, wird diese Information nun genutzt, um einen effektiven Ladungszustand zu definieren. Ausgangspunkt dieser Definition ist die Annahme, dass relokalisierte Elektronen auf langen Zeitskalen mit dem Ion rekombinieren. Delokalisierte Elektronen verbleiben zwar frei beweglich im Cluster, aber deren Einteilchenenergien nähern sich zunehmend der Kontinuumsgrenze an, d.h. die Elektronen sind zunehmend schwach am Cluster gebunden. Unter der in [FRB07] getätigten Annahme, dass diese schwach gebundenen Elektronen bereits durch experimentelle Detektorfelder abgezogen werden können, tragen diese delokalisierten Elektronen letztlich zum äußeren Ladungszustand des Clusters bei. So lässt sich ein effektiver Ladungszustand

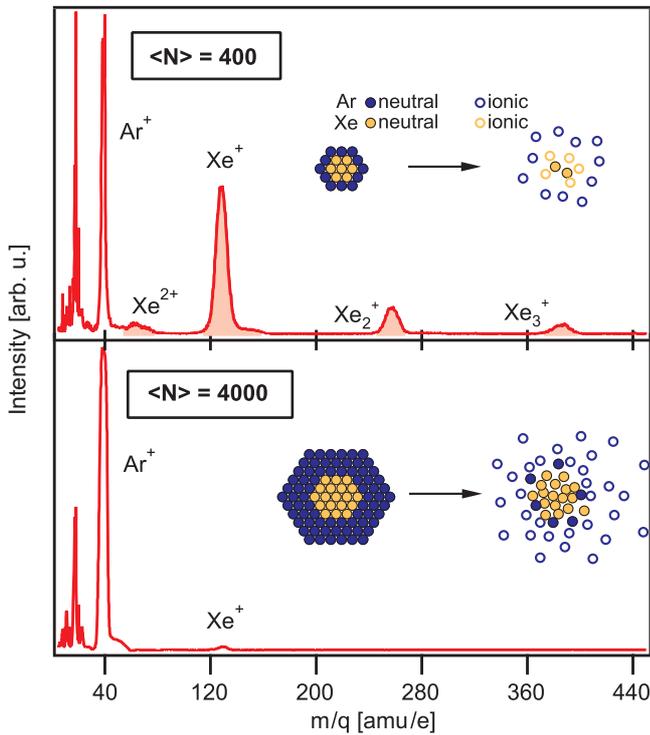
$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{inner}} - N_{\text{lok}}^{\text{avg}} \quad (5.8)$$

definieren, der sich aus dem inneren Ladungszustand  $Q_{\text{inner}}$  und der Anzahl relokalisierter Elektronen pro Atom ergibt. Sowohl die Anzahl relokalisierter Elektronen, als auch der über Gl.(5.8) definierte Ladungszustand  $Q_{\text{eff}}^1$  konvergieren schnell nach ca. 2 ps gegen einen konstant bleibenden Wert, wie aus Abb. 5.15d ersichtlich ist. In diesem Szenario (Pulsabstand  $\Delta t = 100$  fs) ergibt sich ein effektiver Ladungszustand von  $Q_{\text{eff}} \approx 2$ , der deutlich näher an den im Experiment gemessenen Ladungszuständen von  $\approx 2..3$  liegt, als der äußere Ladungszustand  $Q_{\text{outer}}$ .

---

<sup>1</sup>Da die innere Ionisation kurz nach dem Laserpuls eine nahezu konstante Größe ist, siehe Abb. 5.15d, ist  $Q_{\text{eff}}$  direkt mit der Zahl lokalisierter Elektronen gekoppelt.

Die schalenaufgelöste Analyse von  $Q_{\text{eff}}$  zeigt zudem eine deutlich effizientere Relokalisationsdynamik im dichteren Clusterkern und einen damit geringeren effektiven Ladungszustand. Solche ortsabhängigen Rekombinationseffekte wurden bereits experimentell in Core-Shell-Systemen beobachtet [HBT<sup>+</sup>08], wie in Abb. 5.16 ersichtlich. Hier sind Ionenspektren von Ar-Xe-Clustern (Xenon-Kern, Argon-Hülle) für unterschiedliche Clustergrößen gezeigt. Während bei kleinen Clustern eine große Anzahl an einfach- und mehrfachgeladenen Xenonionen detektiert wurde, ist das  $\text{Xe}^{1+}$ -Signal bei den großen Clustern deutlich reduziert. Die Ergebnisse deuten damit auf eine sehr effiziente Elektron-Ion-Rekombination im Clusterkern hin.



**Abbildung 5.16:** Ionenspektren für kleine (oben) und große (unten) Ar-Xe-Cluster (Xenon-Kern, Argon-Hülle). Während sich das  $\text{Ar}^{1+}$ -Signal kaum mit der Clustergröße ändert, werden in großen Clustern deutlich weniger Xenon-Ionen detektiert. Dieser Effekt wird auf eine im Clusterzentrum besonders effiziente Rekombinationsdynamik zurückgeführt. Abb. leicht modifiziert aus [HBT<sup>+</sup>08].

### Auswirkung des Pump-Probe-Abstandes auf den Clusterladungszustand

Im vorigen Abschnitt wurde eine Analysemethode vorgestellt, mit dessen Hilfe Relokalisationsprozesse quantifiziert werden können, um so einen effektiven Ladungszustand  $Q_{\text{eff}}$  zu definieren. Während die bisherige Analyse bei einem festen Pump-Probe-Pulsabstand durchgeführt wurde, wird im letzten Schritt der Ionisationsgrad des Clusters in Abhängigkeit des Pulsabstandes analysiert. Hierfür werden die Observablen  $Q_{\text{eff}}$ ,  $Q_{\text{inner}}$  und  $Q_{\text{outer}}$  herangezogen, deren finale Werte in Abb. 5.15d mit Kreisen markiert sind. Die systematische Analyse dieser Observablen als Funktion des Pulsabstandes, siehe Abb. 5.17, zeigt folgende wesentliche Effekte:

1. Die innere Ionisation  $Q_{\text{inner}}$  sinkt mit steigendem Pulsabstand. Dies ist darauf zurückzuführen, dass für kurze Pulsabstände, wenn das System zum Zeitpunkt des Probepulses noch sehr dicht ist, Elektronenstoßionisation stärker zur inneren Ionisation beiträgt als für längere Pulsabstände.

2. Der finale effektive Ladungszustand  $Q_{\text{final}}$  steigt schnell mit höherem Pulsabstand ( $\Delta t = 0..2$  ps) von ca.  $Q_{\text{final}} \approx 1.7$  auf  $Q_{\text{final}} \approx 2.0$ . Anschließend ändert sich dieser Wert nur unmerklich und erreicht bei  $\Delta t = 5$  ps einen Ladungszustand von  $Q_{\text{final}} \approx 2.1$ . Sowohl die Höhe der Ladungszustände, als auch die Zeitskala, auf der die Veränderungen ablaufen, stimmen qualitativ gut mit den experimentellen Resultaten von [KAG<sup>+</sup>12] aus Abb. 5.12 überein.
3. Die äußere Ionisation  $Q_{\text{outer}}$  (rote Kreuze) steigt kontinuierlich mit dem Pulsabstand an und kann auf zunehmende direkte Photoemission bei der Probepulse-Anregung zurückgeführt werden, da mit steigenden Pulsabstand das globale Potential des Clusters aufgrund dessen Expansion zunehmend abgeschwächt wird. Dennoch zeigt sich hier abermals, dass  $Q_{\text{outer}}$  deutlich zu niedrig ist, um die experimentell gemessenen Ladungszustände erklären zu können.

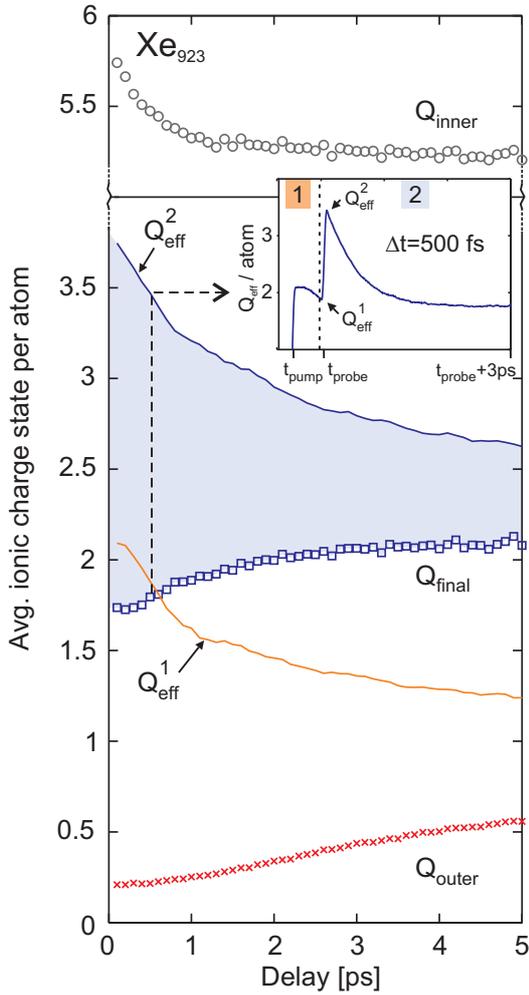
Die Simulationsergebnisse deuten somit darauf hin, dass die von der Pulsverzögerung abhängigen Ladungszustände primär die Rekombinationsdynamik abbilden. Für die unterschiedliche Rekombinationsdynamik bei unterschiedlichem Pulsabstand kommen augenscheinlich zwei Möglichkeiten in Betracht:

- Rekombinationsprozesse bis zum Eintreffen des Probepuls: Nach anfänglicher Anregung des Clusters durch den Pumpimpuls können Rekombinationsprozesse in der Expansionsphase bis zum Zeitpunkt des Probepulses stattfinden. Je größer der Pulsabstand ist, desto mehr Zeit steht für Rekombinationsprozesse zur Verfügung. Daraus folgt, dass der effektive Ladungszustand kurz vor dem Eintreffen des Probepulses für kürzere Pulsabstände höher ist, siehe den mit  $Q_{\text{eff}}^1$  bezeichneten Wert in Abb. 5.17.
- Rekombinationsprozesse nach dem Probepuls: Diese Prozesse wurden bereits im Abschnitt 5.3.2 anhand der analytisch ermittelten Drei-Körper-Rekombinationsrate analysiert. Hier zeigte sich, dass für kurze zeitliche Pulsabstände die Relaxationsphase nach dem Probepuls in Bereichen mit höherer Rekombinationsrate verläuft. Folglich sind für kurze Pulsabstände mehr Relokalisationseffekte zu erwarten. Dies spiegelt sich auch in den MD-Simulationen wider. In Abb. 5.17 ist die Reduzierung des effektiven Ladungszustandes durch die blaue Fläche zwischen  $Q_{\text{eff}}^2$  und  $Q_{\text{final}}$  illustriert<sup>1</sup>.

Wie bereits beschrieben, zeigen die Rekombinationsprozesse in den beiden unterschiedlichen Phasen eine gegensätzliche Abhängigkeit vom Pulsabstand. Netto führen diese beiden konkurrierenden Prozesse jedoch zu einem ansteigenden Verlauf des finalen effektiven Ladungszustandes  $Q_{\text{final}}$ . Damit ist gezeigt, dass für das hier betrachtete Szenario Relokalisationsprozesse nach dem Probepuls stärker zu den finalen Ladungszuständen beitragen, als vor dem Probepuls.

---

<sup>1</sup> $Q_{\text{eff}}^1$  und  $Q_{\text{eff}}^2$  markieren den effektiven Ladungszustand kurz vor bzw. kurz nach dem Probepuls. Hier zeigt sich, dass der Probepuls unabhängig vom Pulsabstand den effektiven Ladungszustand um einen konstanten Wert erhöht.



**Abbildung 5.17:** Innerer, äußerer und effektiver Ladungszustand pro Atom in Abhängigkeit des Pulsabstandes  $\Delta t$ . Die Werte sind 3 ps nach dem Probepuls ermittelt, siehe farbige Kreise in Abb. 5.15f. Das Inset zeigt den zeitlichen Verlauf des effektiven Ladungszustandes für  $\Delta t = 500$  fs bei dem der Ladungszustand vor ( $Q_{\text{eff}}^1$ ) und direkt nach dem Probepulse ( $Q_{\text{eff}}^2$ ) gekennzeichnet ist. Abb. aus [APF14].

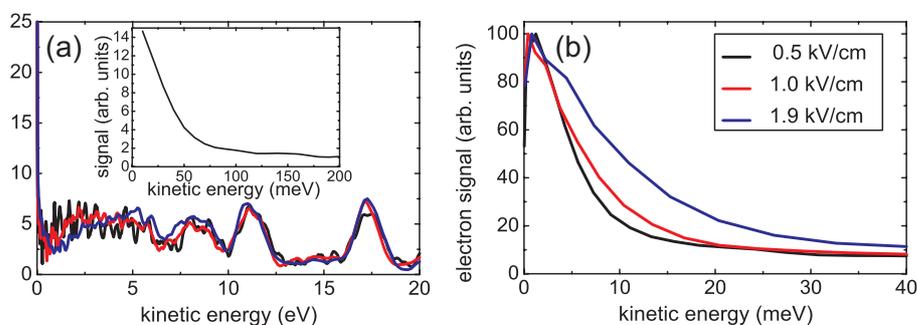
Die Reionisation der delokalisierten Elektronen im Detektorfeld konnte in den hier durchgeführten Simulationen nicht explizit beschrieben werden. Für die kurzen Simulationsdauern von wenigen Pikosekunden schirmt das noch verhältnismäßig dichte Nanoplasma das schwache Detektorfeld ab, so dass die delokalisierten Elektronen vorerst weiter im Clusterpotential gebunden bleiben. Simulationen über deutlich längere Zeiträume sollen in Zukunft den Effekt von Detektorfeldern näher untersuchen und die hier gemachten Annahmen bestätigen. Experimentell konnte die Reionisation von delokalisierten Elektronen mittlerweile aber direkt nachgewiesen werden, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

### 5.3.4 Reionisation Rydberg-artiger Atome im Nanoplasma

#### Reionisation schwach gebundener Elektronen durch experimentelle Detektorfelder

Signaturen von Rekombinationsprozessen zeigten sich bereits in zahlreichen experimentellen Untersuchungen [KAG<sup>+</sup>12, HBT<sup>+</sup>08, TBH<sup>+</sup>09, DMP<sup>+</sup>10, INHS12]. Im Folgenden wird jedoch der erste direkte experimentelle Nachweis für die Formierung von Rydberg-artigen Zuständen im expandierenden Cluster-Nanoplasma beschrieben. Hierbei wurden

von Schütte *et al.* am MBI in Berlin Elektronenspektren von Argon- und Xenonclustern bei Anregung mit XUV-Laserpulsen aus Hohen Harmonischen gemessen<sup>1</sup> [SAF<sup>+</sup>14].



**Abbildung 5.18:** **a)** Elektronenspektren von Argonclustern ( $\langle N \rangle = 3500$ ) bei Anregung mit HHG-Laserpulsen (primär 21. Linie  $\approx 33$  eV) für unterschiedliche Feldstärken des Detektorfeldes (siehe Legende in **b**). **b)** Detaildarstellung des um mehr als eine Größenordnung stärkeren Signals langsamer Elektronen im meV-Bereich. Abb. aus [SAF<sup>+</sup>14].

Mithilfe der VMI (*velocity map imaging*)-Technik konnten Elektronenenergien bis in den Millielektronenvolt-Bereich aufgelöst werden. In Abb. 5.18 ist das Elektronenspektrum eines Argonclusters mit  $\langle N \rangle = 3500$  bei Anregung mit primär der 21sten Harmonischen<sup>2</sup> gezeigt. Im meV-Bereich des Spektrums wurde ein starkes Elektronensignal beobachtet, welches gegenüber den Photolinien um Größenordnungen verstärkt ist.

Diese langsamen Elektronen können auf frustrierte Rekombination zurückgeführt werden, ein Prozess, bei dem während der Clusterexpansion schwach gebundene Rydberg-artige Elektronen durch die im Experiment vorliegenden DC-Abzugsfelder reionisiert werden. Für das Signal im meV-Bereich zeigt sich eine Energiezunahme für höhere DC-Feldstärken, während emittierte Elektronen höherer Energie nicht vom DC-Abzugsfeld beeinflusst werden. Letzteres verdeutlicht, dass das schwache DC-Feld im dichten und heißen Nanoplasma während und kurz nach der Laseranregung vollständig von den delokalisierten Elektronen abgeschirmt wird und somit keinen Einfluss auf die direkte und thermische Elektronenemission ausübt. Erst auf langen Zeitskalen, wenn das Nanoplasma hinreichend expandiert und abgekühlt ist, führen Reionisationsprozesse im DC-Abzugsfeld zur zusätzlichen Emission sehr langsamer Elektronen.

Das eingefügte Elektronenspektrum in Abb. 5.18a von Argon-Clustern in infraroten Laserpuls ( $\lambda = 790$  nm) zeigt ebenfalls ein starkes Signal langsamer Elektronen. Dies verdeutlicht, dass der Prozess der frustrierten Rekombination nicht nur bei der Anregung mit kurzwelligem Laserpuls relevant ist, sondern eine zentrale Rolle für expandierende Nanoplasmen im Allgemeinen spielt. Theoretisch wurde der Prozess der frustrierten Rekombination in der Tat zuerst für IR-Anregung diskutiert [FRB07].

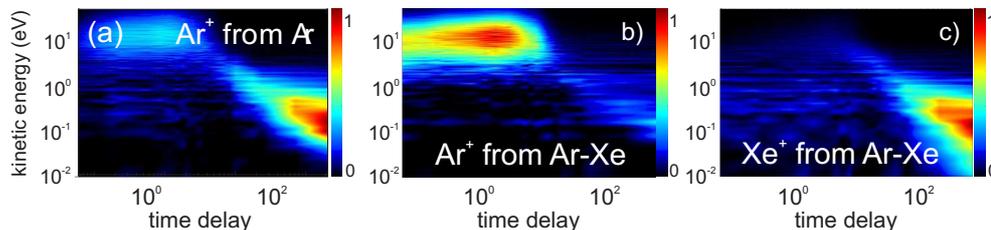
<sup>1</sup>Die Resultate sind im Zusammenhang mit den Messungen zur Multicolor-Multistep-Photoemission aus Kap. 5.1.3 entstanden [SAF<sup>+</sup>14].

<sup>2</sup>Das genaue Spektrum ist eine Superposition aus mehreren Harmonischen, die in Abb. 5.7a näher gezeigt sind.

### Reionisation Rydberg-artig gebundener Elektronen in XUV-IR Pump-Probe-Szenarien (REAR-Effekt)

Mithilfe eines zweiten, zeitlich versetzten infraroten Laserpulses können schwach gebundene Elektronen in den Rydberg-artigen Zuständen ebenfalls gezielt reionisiert werden. Dieser experimentell von Schütte *et al.* gefundene Effekt wird als REAR-Effekt<sup>1</sup> bezeichnet und ist sensitiv auf diese hochangeregten Zustände, da Elektronen im Grundzustand bei der geringen Photonenenergie nicht adressiert werden [SCA<sup>+</sup>14]. Zusätzlich bietet sich hier die Möglichkeit, durch Variation des zeitlichen Abstandes  $\Delta t$  zwischen XUV- und IR-Puls die Entwicklung der Relokalisation systematisch zu analysieren. Um den Einfluss des zweiten IR-Pulses auf den Ladungszustand und die Energie der Ionen hervorzuheben, sind in Abb. 5.19 in Abhängigkeit des Pulsabstandes Differenzspektren dargestellt, d.h. das Ionenspektrum bei ausschließlicher XUV-Anregung wurde vom Spektrum bei XUV-IR-Anregung abgezogen. Am Beispiel von Argon-Clustern (Abb. 5.19a) können folgende vom IR-Puls ausgelöste Effekte beobachtet werden:

- Für kurze Pulsabstände wird ein Signal relativ schneller Ionen mit  $E > 1$  eV beobachtet, welches mit steigendem Pulsabstand bis ca.  $\Delta t = 2$  ps leicht an Intensität gewinnt. Dieser Effekt kann auf resonante plasmonische Anregung des expandierenden Nanoplasmas zurückgeführt werden [RS98, FDP<sup>+</sup>07, ZDP99, ZMN<sup>+</sup>04, PIT<sup>+</sup>12]. Für längere Pulsabstände werden diese „hochenergetischen“ Ionen nicht mehr beobachtet.
- Für große Pulsabstände wird dagegen ein starkes Signal von Ionen im meV-Bereich beobachtet. Hier zeigt sich der effektive IR-Reionisationsprozess (REAR), der erst bei großen Pulsabständen auftritt, wenn sich aufgrund von Relokalisationsprozessen entsprechend schwach gebundene Elektronen im System formiert haben. Die niedrige Energie erklärt sich aus der Tatsache, dass die Ionen bis zur IR-Anregung als quasi-neutrale Atome an der Expansion teilgenommen haben.



**Abbildung 5.19:** Differentielle Ionenspektren bei Pump-Probe-Anregung mit  $\lambda_1 = 38$  nm;  $\lambda_2 = 790$  nm;  $I_{\text{IR}} = 2 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>;  $I_{\text{XUV}} = 2 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> für unterschiedliche Pulsabstände  $\Delta t$ . **a)** Signal einfach geladener Argon-Ionen aus Argon-Clustern. **(b-c)** Signal einfach geladener Argon- bzw. Xenon-Ionen bei Anregung von Ar-Xe-Clustern (Xenon-Kern, Argon-Hülle). Abb. aus [SCA<sup>+</sup>14].

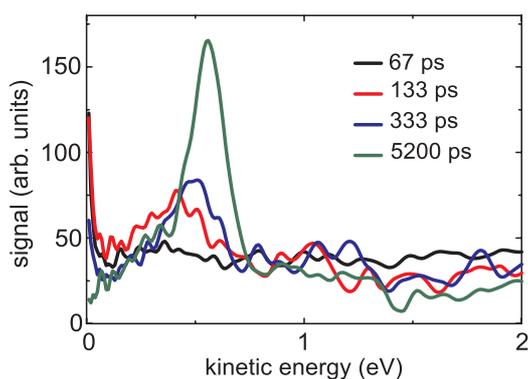
Eine Ortsauflösung der Rekombinationsprozesse ist in begrenztem Maße durch die Laser-Anregung von Core-Shell-Systemen möglich. Am Beispiel von Ar-Xe-Clustern können

<sup>1</sup>REAR: Reionization of Excited Atoms from Recombination

die im Kern befindlichen Xenonionen getrennt von den Argon-Ionen der äußeren Schale analysiert werden, siehe Abb. 5.19b-c. Bei den Argon-Ionen zeigt sich hier sehr deutlich die resonante Anregung auf Zeitskalen bis 2 ps. Das verhältnismäßig schwache Signal niederenergetischer Ionen ( $E < 1$  eV) für große Pulsabstände lässt darauf schließen, dass der REAR-Prozess hier nur eine untergeordnete Rolle spielt. Daraus folgt, dass in der schnell expandierenden Hülle aus Argonionen nur wenige Elektronen in rydberg-ähnliche Zustände rekombinieren.

Der bei der Expansion des Clusters verhältnismäßig kompakt bleibende Kern aus Xenon-Ionen zeigt dagegen einen gegensätzlichen Trend. Hier werden für kurze Pulsabstände nahezu keine zusätzlichen Ionen detektiert, da erstens der IR-Puls im noch dichten heißen Plasma des Clusterkerns kaum äußere Ionisationsprozesse hervorruft und in der anschließenden Expansionsphase Rekombinationsprozesse sehr effektiv die Ladungszustände der Xenon-Ionen reduzieren. Für lange Pulsabstände können die vielen schwach gebundenen lokalisierten Elektronen dagegen reionisiert werden, so dass eine Vielzahl von Ionen mit geringer kinetischer Energie beobachtet werden kann.

Zusammenfassend lassen die Resultate am Ar-Xe-System erkennen, dass im Clusterkern Rekombinationsprozesse einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Ladungszustände der Ionen haben als für Ionen der äußeren Schichten.



**Abbildung 5.20:** Elektronenspektrum von Argonclustern bei XUV-IR Anregung für vier unterschiedliche Pulsabstände. Mit steigendem Pulsabstand kristallisiert sich ein scharfer Peak heraus, der auf die Reionisation einzelner Rydberg-Zustände zurückgeführt werden kann und die fortschreitende Besetzung von angeregten Zuständen aufgrund von Rekombinationsprozessen anzeigt. Abb. aus [SCA<sup>+</sup>14].

Die Formierung von schwach gebundenen rydberg-ähnlichen Zuständen im Plasma zeigt sich jedoch nicht nur in den differentiellen Pump-Probe-Ionenspektren, sondern ebenso bei der Elektronenemission. Hier äußert sich die fortschreitende Besetzung von angeregten Zuständen (Relokalisation von Elektronen) in einem sich mit fortschreitender Pulsverzögerung herausbildendem Peak in den differentiellen<sup>1</sup> Elektronenspektren, siehe Abb. 5.20. Dieser Peak lässt sich einem IR-Photoionisationsprozess aus einem angeregten Zustand im Argon-Ion zuordnen<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Analog zu den differentiellen Ionenspektren wurde auch hier das Signal bei ausschließlicher XUV-Anregung vom Spektrum der XUV-IR-Anregung abgezogen.

<sup>2</sup>Eine genaue Zuordnung der Peaks zu angeregten Zuständen ist schwierig, da mehrere Zustände zum Photopeak beitragen können und zusätzlich das globale Clusterpotential eine Energieverschiebung bewirkt.

## 5.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie des Clusterraumladungspotentials

Das sich herausbildende Raumladungspotential bei der XUV-Ionisation von Edelgasclustern beeinflusst maßgeblich die Elektronenemission (Kap. 5.1), die Expansion des Clusters (Kap. 5.2) und auch Rekombinationsprozesse in der Relaxationsphase des Clusters (Kap. 5.3). Eine genaue Kenntnis über die zeitliche Entwicklung dieses Potentials ist folglich wichtig, um zentrale physikalische Effekte zu identifizieren und experimentelle Resultate zu interpretieren. Im Folgenden werden zwei Methoden vorgeschlagen, mit deren Hilfe die Entwicklung des Raumladungspotentials in Echtzeit über experimentell messbare Pump-Probe-Elektronenspektren abgebildet werden kann.

### 5.4.1 Nanoplasma-Oszilloskop im XUV-XUV Pump-Probe-Szenario

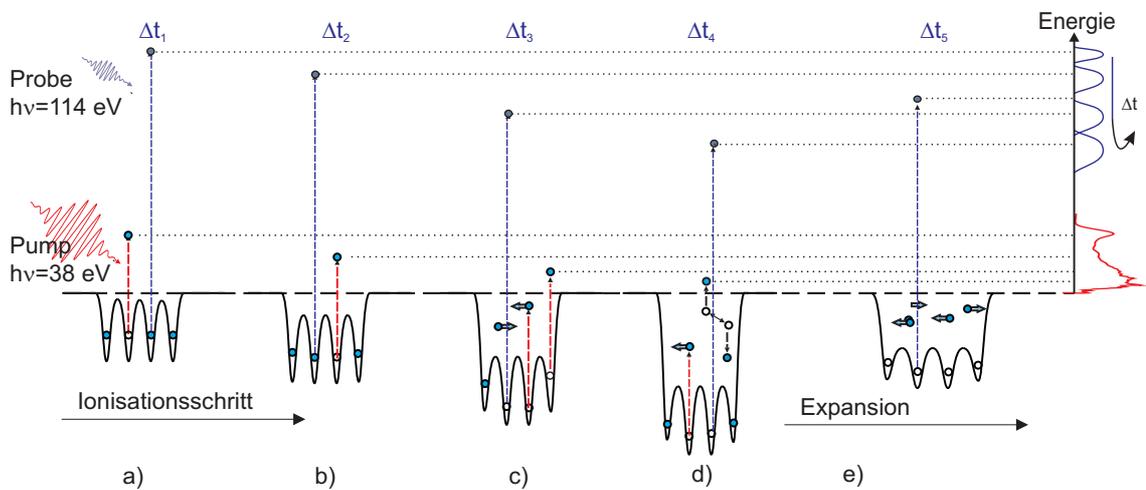
Das Nanoplasma-Oszilloskop basiert auf der Idee, dass bei direkten Photoionisationsprozessen die kinetische Energie des emittierten Elektrons Informationen über den Bindungszustand innerhalb des Systems enthält, analog zur Austrittsarbeit im Festkörper. Ist das atomare Ionisationspotential bekannt und konstant, kann das Clusterpotential aus der kinetischen Energie der Elektronen geschlussfolgert werden. Im Folgenden wird ein Pump-Probe-Szenario vorgeschlagen, bei dem der Pumpuls das System anregt und ein zweiter Probe-Puls, bei Variation des Pulsabstandes, das zeitlich variierende Clusterpotential über das Pump-Probe-Elektronenspektrum abbildet.

Dieses Prinzip ist schematisch in Abb. 5.22 illustriert. Die durch vertikale Pfeile gekennzeichneten Elektronenemissionsprozesse illustrieren die aus Kap. 5.1.1 bekannte Multistep-Ionisation (a-c) sowie die anschließende thermische Elektronenemission (d). Das zum Pumpuls korrespondierende Spektrum (rot) zeigt folglich charakteristische Signaturen von direkter und thermischer Elektronenemission. Der Probepuls führt seinerseits zu direkten Photoemissionsprozessen, wobei die genaue energetische Position dieser emittierten Elektronen vom Clusterpotential am Ort des Photoionisationsprozesses abhängt. Durch Variation des Pulsabstandes kann aus den Pump-Probe-Spektren so die zeitliche Entwicklung des Clusterpotentials gefolgert werden, wobei die folgenden Bedingungen für den Probepuls erfüllt sein müssen<sup>1</sup>:

- i) Um im Elektronenspektrum die Beiträge von Pump- und Probe-Anregung unterscheiden zu können, muss der Probepuls eine deutlich höhere Photonenenergie besitzen, so dass sich die Beiträge im Spektrum nicht überlappen. Bei den in diesem Kapitel durchgeführten Simulationen wurden Laserpulse mit einer Photonenenergie von  $\hbar\omega^{\text{pump}} = 38 \text{ eV}$  und  $\hbar\omega^{\text{probe}} = 114 \text{ eV}$  betrachtet.

<sup>1</sup>Ähnliche Analysen im Attosekunden-Regime wurden bereits von Georgescu et al. [GSR07a] für VUV-angeregte Edelgascluster ( $\hbar\omega = 20 \text{ eV}$ ) durchgeführt, bei der die durch thermische Elektronenemission getriebene Aufladung des Clusters untersucht wurde. Dagegen werden in den folgenden vorgestellten Analysen kurzwelligere XUV-XUV-Szenarien untersucht, bei denen direkte und thermische Elektronenemission zur äußeren Ionisation beitragen. Des Weiteren wird die Clusterdynamik auf längeren Zeitskalen untersucht, um zusätzlich zur Ionisationsdynamik auch die Expansion des Clusters zu analysieren.

- ii) Da die Zeitauflösung in den Pump-Probe-Spektren durch die zeitliche Pulsbreite des Probepulses limitiert ist, müssen entsprechend kurze Probepulse verwendet werden. Im anschließend gezeigten Beispiel beträgt  $\tau_{\text{pump}} = 30$  fs und  $\tau_{\text{probe}} = 1$  fs.
- iii) Um die pump-getriebene Clusterdynamik möglichst unverfälscht abzubilden, muss die Intensität des Probe-Pulses entsprechend gering sein. In den folgenden Simulationen wurde eine Laserfluenz gewählt, bei der im Durchschnitt nur ein Photoionisationsprozess vom Probepuls ausgelöst wird. Bei einem Photoabsorptionswirkungsquerschnitt von 1.2 Mbarn [BS96] und  $\tau_{\text{probe}} = 1$  fs ergibt dies eine Intensität von  $I = 1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.



**Abbildung 5.21:** Schematische Darstellung des Nanoplasma-Oszilloskops. Die roten vertikalen Pfeile repräsentieren vom Pumpimpuls ausgelöste Elektronenemissionsprozesse. Die zeitliche Entwicklung des Clusterpotentials ist von a) bis e) schematisch dargestellt. Die blauen vertikalen Pfeile korrespondieren zu direkten Emissionsprozessen nach Anregung durch den Probepuls. Sie sind nicht als Sequenz aufeinanderfolgender Photoionisationsprozesse zu verstehen, sondern stellen einzelne emittierte Elektronen bei Variation des Pulsabstandes dar.

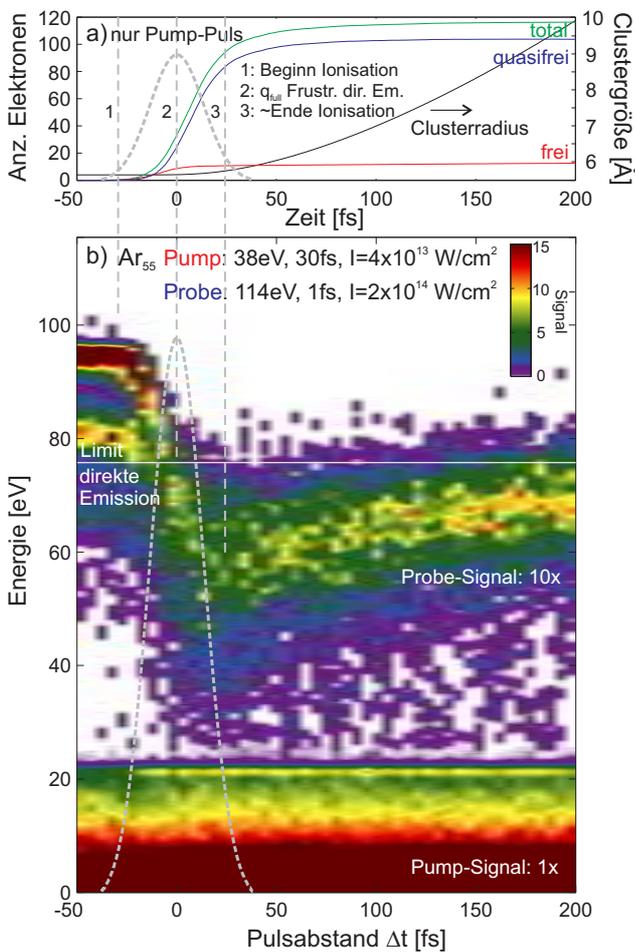
### Zeitliche Abbildung der Ionisations- und Expansionsdynamik in den Pump-Probe-Elektronenspektren

Im Folgenden wird die rein pump-getriebene Clusterdynamik zeitaufgelöst den Pump-Probe-Spektren gegenübergestellt, siehe Abb. 5.22. Da der Pulsabstand  $\Delta t$  in den Pump-Probe-Spektren relativ zum Maximum des Pump-Pulses definiert ist, kann die zeitliche Entwicklung der pump-induzierten Clusterdynamik (a) direkt mit der  $\Delta t$ -Achse in Verbindung gebracht werden, d.h. das Spektrum der im Probepuls emittierten Elektronen spiegelt das Clusterpotential zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$  wider. In dem hier gezeigten Beispiel lassen sich die Pump-Probe-Elektronenspektren bezüglich zweier verschiedener Energiefenster unterteilen:

- Im Bereich 0..25 eV ist das Elektronenspektrum nahezu unabhängig von  $\Delta t$  und kann der Elektronenemission bei Anregung durch den Pumpimpuls zugeordnet werden.

Hier zeigt sich die schrittweise Ionisation im XUV-Regime, d.h. ein ausgeprägter Photopeak bei ca. 22 eV, ein plateauartiger Bereich mit konstantem Elektronensignal zwischen 10-20 eV (Multistep-Plateau) und ein zu niedrigen Energien ansteigendes Signal für  $E < 10$  eV (thermische Elektronenemission).

- Elektronen im Bereich 25..100 eV können der Elektronenemission bei Anregung durch den Probepuls zugeordnet werden. Die kinetischen Energien dieser Elektronen hängen stark vom Pulsabstand  $\Delta t$  ab und enthalten Informationen über das Clusternanoplasma zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$ , wie im Folgenden näher analysiert wird.



**Abbildung 5.22:** a) Zeitabhängige Ionisations- und Expansionsdynamik im Pump-puls (Parameter siehe Bild). b) Elektronenspektren für Pump-Probe-Anregung als Funktion der Pulsverzögerung  $\Delta t$ . Die Intensitätseinhüllende des Pump-Pulses ist gestrichelt dargestellt. Die Zeitachsen in (a) und (b) stehen zueinander in direkter Beziehung, d.h. der Probepuls bei  $\Delta t$  bildet die Clusterdynamik zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$  ab. Das Signal vom Probepuls ist um einen Faktor 10 verstärkt dargestellt. Obwohl die Spektren für jedes  $\Delta t$  ein Ensemble aus 500 Simulationen repräsentieren, verbleiben verrauschte Bereiche, die noch einer besserer Statistik bedürfen.

Für  $\Delta t \ll 0$  erreicht der Probepuls zuerst den Cluster, so dass Photoabsorptionsprozesse am noch neutralen Cluster zu einer ausgeprägten unverschobenen Photolinie bei  $E_{\text{kin}} = \hbar\omega_{\text{probe}} - IP \approx 98$  eV führen. Das parallel verlaufende Signal bei ca. 82 eV resultiert von Elektronen, die bei der Emission ein zweites Atom ionisieren (Elektronenstoßionisation) und entsprechend der Implementation dieses Prozesses eine um  $IP$  geringere Energie erreichen.

Wird der Cluster zu einem späteren Zeitpunkt vom Probepuls angeregt, ist das System durch den Pump-puls bereits vorionisiert, so dass das Spektrum der Probe-Elektronen aufgrund des sich entwickelnden Clusterpotentials rapide zu niedrigeren Energien abfällt. Die

Absenkung der Photolinie beginnt bei  $\Delta t \approx -30$  fs und stimmt mit dem Einsetzen von Ionisationsprozessen, siehe vertikale Linie „1“ in Abb. 5.22a, überein. Bis  $t \approx -5$  fs steigt die äußere Ionisation schnell an und geht dann aufgrund frustrierter direkter Photoemission ( $q_{\text{full}} \approx 10$ ) in Sättigung über (siehe vertikale Linie „2“). Entsprechend ist das Elektronensignal zu diesem Zeitpunkt um den Betrag  $\Delta E = \hbar\omega^{\text{pump}} - IP^{\text{Ar}} \approx 22$  eV abgesunken, siehe weiße horizontale Linie. Bis hier spiegeln die Spektren gut die bei Multistep-Ionisation zu erwartende Potentialentwicklung wider.

Obwohl sich die äußere Ionisation anschließend nur wenig weiter erhöht, sinkt das Spektrum im weiteren Verlauf bis auf unter  $\approx 50$  eV herab. Dies kann auf folgende Prozesse zurückgeführt werden:

- Nach Erreichen der Frustrationsschwelle für direkte Photoionisation trägt thermische Elektronenemission zusätzlich zur äußeren Ionisation des Clusters bei. Bei der hier verwendeten geringen Intensität von  $I_{\text{pump}} = 4 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> ist dessen Anteil allerdings bis  $t \approx 10$  fs sehr gering und trägt erst auf längeren Zeitskalen bei.
- Die am Cluster gebundenen quasifreien Elektronen ragen aufgrund ihrer thermischen Energie über das Ionengitter hinaus und erzeugen ein zusätzliches Raumladungspotential<sup>1</sup>.
- Mit steigender Ionisation des Clusters erhöht sich die Wahrscheinlichkeit höher geladene Ionen zu erzeugen, zu deren Ionisation ein größeres Ionisationspotential überwunden werden muss und die resultierenden Elektronen entsprechend weniger Energie erlangen.
- Elektronenstoßionisationsprozesse reduzieren die kinetische Energie der emittierten Elektronen und fächern das Spektrum zu niedrigeren Energien auf.

Aufgrund der positiven Nettoladung des Clusters und des thermischen Drucks der quasifreien Elektronen beginnt der Cluster im Anschluss an die Ionisationsphase ab ca.  $t \approx 40$  fs merklich zu expandieren. Dies führt zu einer Abschwächung des Clusterpotentials und somit zu einem Anstieg der Elektronenenergien mit zunehmenden Pulsabstand.

## Diskussion und Ausblick

Die Ergebnisse des hier vorgestellten Nanoplasma-Oszilloskops zeigen, dass aus den Pump-Probe-Elektronenspektren genaue Informationen über die zeitliche Entwicklung des Clusterpotentials abgeleitet werden können. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die Expansions- und Ionisationsdynamik des Clusters. Für die Zukunft ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Auf längeren Zeitskalen ist eine Aufspaltung des Probesignals in den Spektren zu erwarten, da die Ionen unterschiedlicher Schalen im Cluster unterschiedlich schnell expandieren. Dies könnte Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Expansionsprozess ermöglichen (hydrodynamische Expansion vs. Coulombexplosion).

<sup>1</sup>Nähere Details über diesen „Spill-out“-Effekt sind im Kapitel 7.4 bei der Beschreibung der hydrodynamischen Expansion gegeben.

- Die Untersuchung von Core-Shell-Systemen, z.B. ein Kern aus Xenon-Atomen mit einer Hülle aus Argon, kann zusätzlich zur zeitlichen Auflösung auch Informationen über die lokal verschiedenen Ionisations- und Relaxationsprozesse des Clusters liefern. Beispielsweise könnte ein Elektronensignal vom Xenon-Kern erst bei entsprechend starker Expansion der äußeren Argon-Schichten sichtbar werden. Eine elementspezifische Analyse der Elektronenspektren ist aufgrund unterschiedlicher atomarer Ionisationspotentiale und evtl. vorhandener charakteristischer Sekundärprozesse (z.B. Augerelektronen) möglich.
- Prinzipiell ist das XUV-Streaking-Prinzip nicht auf einen XUV-Pumpimpuls limitiert, sondern auch für andere Clusteranregungen, z.B. im IR-Regime, anwendbar. Mit der Streaking-Methode wäre ein Vergleich der Clusterpotentialentwicklung zwischen IR- und XUV-angeregter Cluster möglich.

### 5.4.2 Terahertz-Streaking der XUV-Photoemission

Als zweiter Ansatz wird ein XUV-Terahertz-Szenario beschrieben, bei dem ein XUV-Puls durch ein langwelliges THz-Feld überlagert ist. Während der XUV-Puls Elektronen durch Photoionisationsprozesse freisetzt, bewirkt das THz-Feld eine ponderomotive Energieverschiebung der Elektronenenergien. Durch Variation des zeitlichen Versatzes zwischen XUV- und THz-Puls können aus den Pump-Probe-Elektronenspektren Informationen über den Geburtszeitpunkt<sup>1</sup> und über Geburtsenergie<sup>2</sup> der XUV-ionisierten Elektronen gewonnen werden.

#### Schema des XUV-THz-Pump-Probe-Szenarios

Das Prinzip des Terahertz-Streakings basiert darauf, dass das ponderomotive Potential  $U_P = \frac{1}{4} \frac{e^2 E_0^2}{m \omega^2}$  der Terahertzstrahlung bereits bei moderaten Laserintensitäten aufgrund der großen Wellenlänge sehr hohe Werte annimmt<sup>3</sup>. Im XUV-Puls photoemittierte Elektronen werden vom Terahertzfeld beschleunigt, wobei der finale Impuls  $\vec{p}_{\text{fin}}$  eines freien Elektrons von dessen Anfangsimpuls  $\vec{p}_0$  und dem Ionisationszeitpunkt  $t_0$  relativ zum Vektorpotential  $A_{\text{THz}}$  des Terahertzfeldes abhängt:

$$\vec{p}_{\text{fin}}(t \rightarrow \infty) = -e \vec{A}(t_0) + \vec{p}_0(t_0). \quad (5.9)$$

Im Maximum des Vektorpotentials und bei Emission in Polarisationsrichtung wird in Abhängigkeit der Geburtsenergie  $E_{\text{Geburt}}$  eine Maximalenergie von

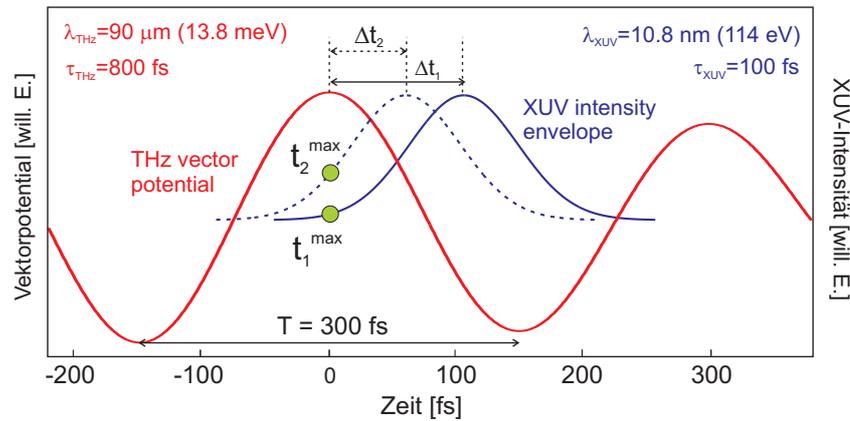
$$E_{\text{max}} = 2 U_P + E_{\text{Geburt}} + \sqrt{8 U_P E_{\text{Geburt}}}, \quad (5.10)$$

erreicht, wie bereits in Kap. 4.3 hergeleitet wurde.

<sup>1</sup>Als Geburtszeitpunkt  $t_{\text{Geburt}}$  wird der Zeitpunkt der XUV-Photoionisation bezeichnet.

<sup>2</sup>Als Geburtsenergie  $E_{\text{Geburt}}$  wird die Einteilchenenergie zum Zeitpunkt der XUV-Ionisation bezeichnet.

<sup>3</sup>Bsp.:  $U_P \approx 75$  eV bei  $\lambda = 90 \mu\text{m}$  und  $I = 1 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>



**Abbildung 5.23:** Schematische Darstellung der THz-XUV-Pump-Probe-Anregung. Während die Einhüllende des XUV-Pulses (blaue Linie) die Wahrscheinlichkeit eines Ionisationsprozesses widerspiegelt, ist das THz-Vektorpotential (rot) ein Maß für die ponderomotive Impulsverschiebung während des Emissionsprozesses. Grüne Punkte markieren XUV-Ionisationszeitpunkte für zwei verschiedene Pulsabstände  $t_1^{\max}$  und  $t_2^{\max}$ , an denen freigesetzte Elektronen maximal vom Terahertzfeld beschleunigt werden.

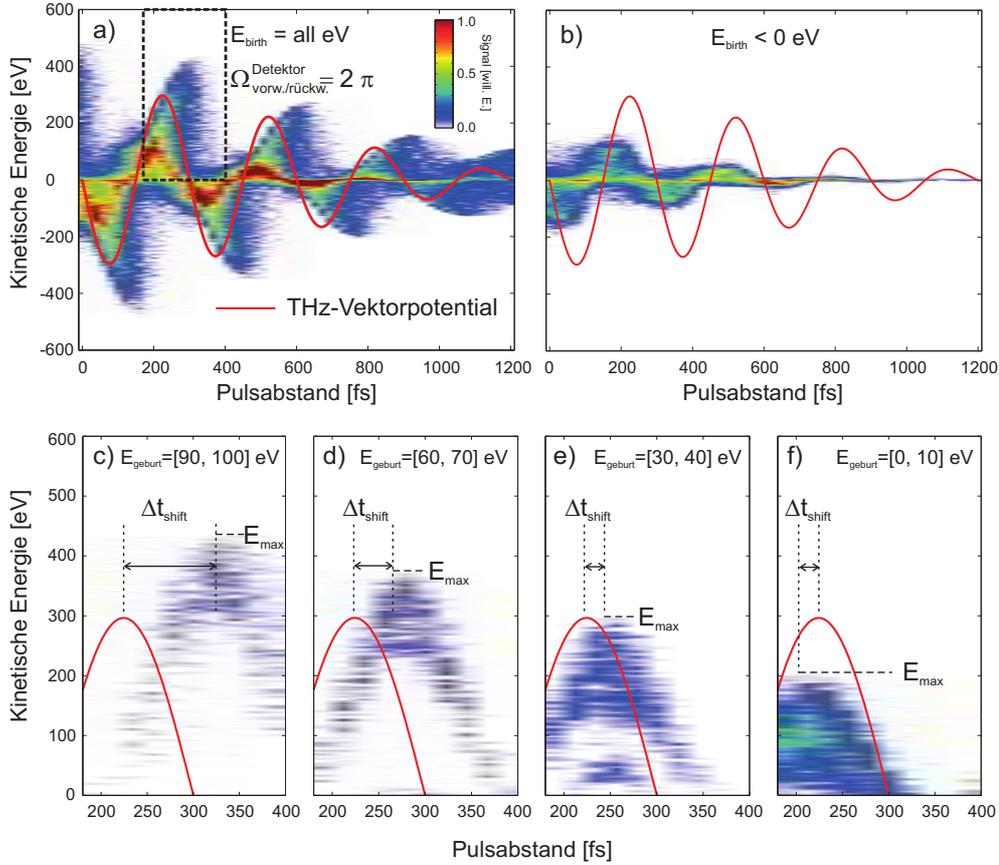
Das in diesem Kapitel vorgestellte Pump-Probe-Szenario ist in Abb. 5.23 schematisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass diejenigen Elektronen den größten Impulsgewinn erfahren, die im Maximum des THz-Vektorpotentials photoionisiert werden. Abhängig vom zeitlichen Versatz  $\Delta t$  zwischen XUV- und THz-Puls können dies Elektronen sein, die, wie im Beispiel gezeigt, in der ansteigenden Flanke des XUV-Pulses freigesetzt werden ( $t_1^{\max}$ ) oder zu einem späteren Zeitpunkt ( $t_2^{\max}$ ). Wie im Folgenden gezeigt, kann somit aus  $\Delta t$  der Ionisationszeitpunkt relativ zum XUV-Peak abgeleitet werden.

### Elektronenspektren bei Variation des Pulsabstandes

Abb. 5.24 zeigt Pump-Probe-Elektronenspektren in Falschfarbendarstellung bei Variation des Pulsabstandes  $\Delta t$ . In (a) zeigen die Spektren zunächst aufgrund der ponderomotiven Wirkung des THz-Feldes einen oszillierenden Verlauf mit der Periodizität des Terahertzfeldes, wobei negative Energien Emissionsprozesse in Rückwärtsrichtung repräsentieren<sup>1</sup>.

Die Einhüllende der Elektronenspektren folgt jedoch nicht exakt dem Vektorpotential, sondern ist zu höheren Pulsabständen verschoben und gekippt. So steigt die Maximalenergie der Spektren für jeden Halbzyklus (z.B. gestrichelte Box  $\Delta t = [180, 400]$ ) zunächst stetig an, erreicht ihr Maximum deutlich nach Erreichen von  $A_{\max}$  und bricht anschließend schnell ein. Aus diesen charakteristischen Signaturen lassen sich Rückschlüsse auf die Geburtsenergien und Ionisationszeitpunkte der Elektronen ziehen.

<sup>1</sup>In der hier durchgeführten Analyse entspricht Vorwärts-/Rückwärtsrichtung dem gesamten Halbraum entlang oder entgegen der Polarisationsachse.



**Abbildung 5.24:** Elektronenspektren für  $\text{Ar}_{147}$  bei Anregung mit  $I_{\text{THz}} = 1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  und  $I_{\text{XUV}} = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  ( $\tau_{\text{XUV}} = 100 \text{ fs}$ ,  $\hbar\omega = 114 \text{ eV}$ ) und systematischer Variation der Pulsverzögerung. Positive bzw. negative Energien korrespondieren zu Emissionsprozessen in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung relativ zur Polarisationsrichtung des THz-Laserpulses. Die rote Linie repräsentiert das THz-Vektorpotential (willkürliche Skalierung). **a)** Spektren aller emittierter Elektronen (**b-f)** Spektren von Elektronen mit einer Geburtsenergie, die dem jeweils angegebenen Energiebereich entspricht.

Hierfür sind in (b-f) die Elektronenspektren für verschiedene Geburtsenergien  $E_{\text{Geburt}}$  gefiltert dargestellt. In (b) sind lediglich die Beiträge thermisch emittierter Elektronen abgebildet ( $E_{\text{Geburt}} < 0$ ). Diese tragen jedoch aufgrund ihrer geringen Anfangsgeschwindigkeit nur im niederenergetischen Bereich  $E < 150 \text{ eV}$  zum Elektronenspektrum bei<sup>1</sup>. Elektronen mit  $E > 150 \text{ eV}$  können folglich direkt emittierten Elektronen zugeordnet werden, die auch im Fokus der folgenden Analyse stehen.

In (c-f) sind die Elektronenspektren für feiner gefilterte Geburtsenergien dargestellt, wobei hier nur der Ausschnitt eines Halbzyklus gezeigt ist (siehe gestrichelte Umrandung in a). Aus diesen Spektren können folgende Informationen gewonnen werden:

- (i) Die maximale kinetische Energie  $E_{\text{max}}$  der Elektronen sinkt für geringere Geburtsenergien der Elektronen. Dies spiegelt den starken Einfluss der initialen Geschwindigkeit auf die finale kinetische Energie wider, siehe Gl.(5.10).

<sup>1</sup>Für  $U_P \approx 75 \text{ eV}$  wird ohne Anfangsgeschwindigkeit maximal  $E \approx 2 U_P \approx 150 \text{ eV}$  erreicht.

- (ii)  $E_{\max}$  wird nicht im Maximum des Vektorpotentials erreicht, sondern ist um einen Betrag  $\Delta t_{\text{shift}}$  zu höheren Pulsabständen verschoben. Je geringer  $E_{\text{Geburt}}$ , desto kleiner  $\Delta t_{\text{shift}}$ , wobei auch negative Werte von  $\Delta t_{\text{shift}}$  erreicht werden können (f).

Unter der Annahme, dass die höchsten Energien im Spektrum Emissionsprozessen zuzuordnen sind, die im Maximum des Vektorpotentials  $A_{\max}$  stattgefunden haben, entspricht  $\Delta t_{\text{shift}}$  der Geburtszeit relativ zu  $t(A_{\max})$ . Ist der Pulsabstand als Abstand zwischen XUV-Peak  $t_0^{\text{XUV}}$  und  $t(A_{\max})$  definiert, wie im vorliegenden Fall, spiegelt  $\Delta t_{\text{shift}}$  direkt den Ionisationszeitpunkt relativ zum XUV-Peak wider

$$t_{\text{Geburt}} = t(A_{\max}) - \Delta t(E_{\max}) = -\Delta t_{\text{shift}}. \quad (5.11)$$

Diese Aussage wird im Folgenden mithilfe einer Korrelationsanalyse zwischen Geburtsenergie und Ionisationszeitpunkt verifiziert.

### Zeitliche Rekonstruktion der Multistep-Ionisation

#### *Bestimmung des Geburtszeitpunktes*

Ein charakteristisches Merkmal der Multistep-Ionisation ist das sich entwickelnde Raumladungspotential mit steigendem Ionisationsgrad des Clusters. Das damit verbundene zeitliche Absinken der Geburtsenergie zeigt sich sehr klar im entsprechenden  $E_{\text{Geburt}} - t_{\text{Geburt}}$ -Korrelationsplot in Abb. 5.25(a)<sup>2</sup>. Entsprechende Datenpunkte  $(t_{\text{Geburt}}, E_{\text{Geburt}})$  wurden direkt aus den in der MD-Simulation zur Verfügung stehenden Informationen entnommen. Der Geburtszeitpunkt der Elektronen kann jedoch ebenso aus den prinzipiell messbaren Pump-Probe-Spektren extrahiert werden. Hierzu wird jedem Geburtsenergiefenster, siehe Abb. 5.24c-f, eine zeitliche Verschiebung  $\Delta t_{\text{shift}}$  zum Vektorpotential zugeordnet, die gemäß Gl. (5.11) mit dem Ionisationszeitpunkt verknüpft ist. Die entsprechenden Datenpunkte  $(E_{\text{Geburt}}, t_{\text{Geburt}}^{\text{aus}\Delta t})$  sind im Korrelationsplot 5.25 mit roten Punkten markiert. Es zeigt sich, dass sie sehr gut den tatsächlichen Verlauf reproduzieren und unterstützen somit die Anwendbarkeit der Methode.

#### *Bestimmung der Geburtsenergien*

Während die Geburtsenergie im vorigen Abschnitt noch direkt aus der MD-Simulation entnommen wurde, besteht im Experiment kein direkter Zugang zu den Geburtsenergien. Über die experimentell messbaren Pump-Probe-Spektren lassen sich die Geburtsenergien jedoch abschätzen: Da die Maximalenergie der Elektronen über Gl.(5.10) mit der Geburtsenergie  $E_{\text{Geburt}}$  verknüpft ist (Abb. 5.25b), ergeben sich aus den experimentell messbaren Datenpunkten  $(E_{\max}, \Delta t)$  mithilfe der Vorschrift

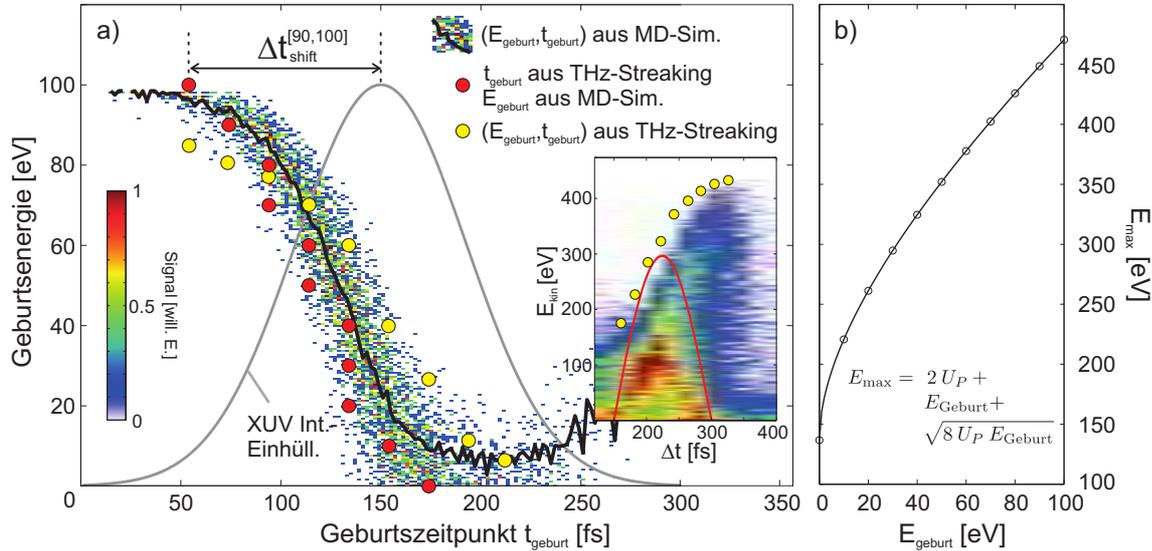
$$\Delta t \xrightarrow{\text{Gl. (5.11)}} t_{\text{Geburt}} \quad (5.12)$$

$$E_{\max} \xrightarrow{\text{Gl. (5.10)}} E_{\text{Geburt}} \quad (5.13)$$

die Geburtsenergien und -zeitpunkte, die in Abb. 5.25a als gelbe Punkte dargestellt sind. Diese Datenpunkte stimmen nicht exakt mit der  $(t_{\text{Geburt}}, E_{\text{Geburt}})$ -Korrelation überein,

<sup>2</sup>Bei Abwesenheit eines überlagerten Terahertz-Feldes entspricht die Geburtsenergie gleich der finalen Energie der Elektronen, analog zur Korrelationsanalyse in Abb. 5.4 aus Kap. 5.1.1

wobei insbesondere nicht die für den anfangs neutralen Cluster auftretende Geburtsenergie von  $\approx 100$  eV erreicht wird. Mögliche Ursachen werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Qualitativ ergibt sich jedoch eine gute Übereinstimmung.



**Abbildung 5.25:** a) Korrelationsplot zwischen Geburtszeitpunkt  $t_{\text{geburt}}$  und Geburtsenergie der durch den XUV-Puls emittierten Elektronen. Die schwarze Linie repräsentiert die mittlere Kurve der  $(t_{\text{Geburt}}, E_{\text{Geburt}})$ -Datenpunkte, die direkt der MD-Simulation entnommen sind. Bei den roten bzw. gelben Punkten wurde  $t_{\text{Geburt}}$  bzw.  $(t_{\text{Geburt}}, E_{\text{Geburt}})$  aus den Pump-Probe-Elektronenspektren beim THz-Streaking ermittelt. Die für diese Analyse benötigten Datenpunkte  $(\Delta t_{\text{shift}}, E_{\text{max}})$  sind im Inset ebenfalls gekennzeichnet. b) Funktioneller Zusammenhang zwischen der Geburtsenergie  $E_{\text{Geburt}}$  und der Maximalenergie  $E_{\text{max}}$  im XUV-THz-Feld.

## Diskussion und Ausblick

Die Methode des Terahertz-Streakings zeigte, dass aus den experimentell messbaren Pump-Probe-Elektronenspektren Informationen über die zeitliche Entwicklung des Clusterpotentials gewonnen werden können. Für ein Szenario, bei dem die Elektronenemission gut im Modell der sequentiellen Multistep-Ionisation beschrieben werden kann, konnten so die Geburtsenergien und -zeiten der emittierten Elektronen näherungsweise bestimmt werden. Für die verbleibenden Abweichungen ist folgende Ursache wahrscheinlich:

Die Annahme, dass die höchsten Elektronenenergien immer Emissionsprozessen im Maximum von  $A_{\text{max}}$  zuzuordnen sind, stimmt nicht exakt, da die finale Energie nicht nur vom Vektorpotential, sondern auch von der Anfangsenergie abhängt. Vor dem Maximum von  $A_{\text{max}}$  emittierte Elektronen können durchaus leicht höhere finale Energien erreichen, als Elektronen die genau im Maximum freigesetzt worden sind, wenn sich deren Anfangsenergien genügend unterscheiden. Statt eines klar definierten Emissionszeitpunktes, resultiert dies in ein weniger klar definiertes Zeitfenster um  $A_{\text{max}}$  herum.

Bei den thermisch emittierten Elektronen (Abb. 5.24b) zeigt die Einhüllende des Pump-Probe-Spektrums ebenfalls eine zeitliche Verschiebung zum Vektorpotential, allerdings keine erkennbare Verkipfung wie bei den direkten Elektronen. Letzteres legt nahe, dass

unabhängig vom Ionisationszeitpunkt die thermisch emittierten Elektronen eine über den XUV-Puls konstant geringe Anfangsenergie besitzen. Aus der zeitlichen Verschiebung des Pump-Probe-Spektrums zum Vektorpotential kann dagegen das Zeitfenster besonders starker thermischer Emission extrahiert werden. Mithilfe des Terahertz-Streaking könnten so auch Informationen über die zeitliche Entwicklung der Elektronenemission gewonnen werden, bei denen starke Nanoplasmaeffekte zu erwarten sind.

Für die Zukunft ergeben sich weitere offene Fragestellungen wie z.B.:

- Inwieweit vereinfachen winkelaufgelöste Spektren die Analyse beim Terahertzstreaking? Da für die ponderomotive Beschleunigung im THz-Feld ausschließlich der Anfangsimpuls in Polarisationsrichtung relevant ist, ist für diese Emissionsrichtung ein besser erkennbarer Zusammenhang zwischen finaler und Anfangsenergie zu erwarten.
- Inwieweit wird die Elektronenemission bei größeren Clustern durch elastische und inelastische Stöße beeinflusst? In diesen ersten Rechnungen zum Terahertz-Streaking wurde Elektronenstoßionisation noch vernachlässigt und elastische Stoßprozesse nur im Rahmen des verhältnismäßig weichen numerischen Pseudo-Coulombpotentials behandelt.
- Für welche Laser- und Targetparameter kann das Terahertz-Streaking belastbare Informationen über die Elektronenemission liefern? Wo liegen die Grenzen?

An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine zeitliche Verschiebung des Elektronensignals zum THz-Vektorpotential bereits experimentell am MBI beobachtet wurde<sup>1</sup>. Hier sind für die Zukunft weitere Simulationen geplant, um qualitative und quantitative Vergleiche anstellen zu können.

---

<sup>1</sup>private Kommunikation mit M. Krikunova und B. Schütte

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von ultrakurzen intensiven XUV-Laserpulsen mit atomaren Edelgasclustern untersucht. Die in diesem Regime durchgeführten Experimente führten zu teils völlig überraschenden Ergebnissen, die mit für das IR-Regime etablierten Modellen und Theorien nicht interpretiert werden konnten. Bei langwelliger Anregung bis in den VUV-Bereich ist die Dynamik des Systems weniger durch die initialen atomaren Ionisationsprozesse bestimmt, sondern vielmehr durch die anschließende Interaktion des Lichtfeldes mit den im Laserpuls generierten freibeweglichen Ladungsträgern im Nanoplasma. So konnte die vornehmlich thermische Elektronenemission im VUV-Bereich noch gut auf ein durch inverse Bremsstrahlung geheiztes Nanoplasma zurückgeführt werden. Im XUV-Regime zeigte sich dagegen in ersten Experimenten an kleinen Clustern, dass primär der atomare Photoionisationsprozess die Charakteristik der Elektronenemission bestimmt und Vielteilcheneffekte sich nur in einem sich herausbildenden Raumladungspotential niederschlagen. Im Model sequentieller direkter Photoemission konnte so der plateau-artige Verlauf der Elektronenspektren gut wiedergegeben werden. Erst für höhere Laserintensitäten zeigten die Spektren zusätzlich thermische Signaturen. Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, inwieweit für größere Systeme und stärkere XUV-Anregung Nanoplasmaeffekte bei der Beschreibung der Clusterdynamik berücksichtigt werden müssen und ob die initialen atomaren Photoionisationsprozesse die Elektronen- und Ionendynamik des Clusternanoplasmas weiterhin maßgeblich bestimmen.

Um diese Nanoplasmaeffekte in einer theoretischen Beschreibung mit einzubeziehen, müssen die Wechselwirkungen aller Teilchen im ionisierten System explizit berücksichtigt werden. Da eine vollständige quantenmechanische Beschreibung des Clusters mit heutigen numerischen Methoden nicht möglich ist, wurde in dieser Arbeit eine semiklassische Molekular-Dynamik-Simulation verwendet, in der atomare Ionisationsprozesse gebundener Elektronen näherungsweise quantenmechanisch über Ratengleichungen berücksichtigt sind und so generierte freibewegliche Elektronen und Ionen über angepasste Wechselwirkungspotentiale klassisch propagiert werden.

Die Anwendbarkeit dieser Hybridmethode wurde für ein Modellatom unter XUV-IR-Anregung validiert. In diesem Szenario können XUV-photoionisierte Elektronen zusätzliche IR-Photonen aus dem überlagerten langwelligen Laserfeld absorbieren bzw. emittieren und erzeugen so die charakteristischen Seitenbändern aus benachbarten ATI-Peaks um die Photolinie herum. In einer systematischen Analyse konnte hier detailliert der Übergang untersucht werden, ab welcher IR-Laserintensität ponderomotive Effekte bei dem nichtlinearen Prozess der ATI-Elektronenemission eine Rolle spielen. Hier zeigte sich, dass dies aufgrund der initialen Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen bei XUV-IR-Anregung bereits bei um zwei Größenordnungen niedrigeren Laserintensitäten als im Fall reiner IR-Anregung stattfindet. Darüber hinaus wurden mithilfe von 3D-TDSE-Rechnungen und einem klassischen Trajektorienmodell charakteristische Prozesse identifiziert, für die ei-

ne quantenmechanische bzw. klassische Beschreibung sinnvoll ist. Vergleichende Analysen zeigten, dass die Elektronenemission gut in einem semiklassischen Zweistufenmodell beschrieben werden kann, bei der die XUV-Ionisation als instantaner Prozess berücksichtigt ist, der lediglich die Anfangsbedingungen für Ort und Geschwindigkeit einer anschließenden klassischen Propagation des Elektrons im überlagerten IR-Feld setzt. Die Ergebnisse motivieren so die semiklassische MD-Beschreibung der Laser-Cluster-Wechselwirkung, bei der die Coulombwechselwirkung der geladenen Teilchen zum „langsamen“ IR-Feld korrespondiert.

Mithilfe dieser semiklassischen MD-Simulation konnte so im Hauptteil dieser Arbeit die Dynamik XUV-angeregter Edelgascluster untersucht werden, wobei zunächst der Einfluss direkter Photoemissionsprozesse auf die Ionisationsdynamik und die Elektronenemission im Vordergrund stand. Hier zeigte sich, dass mit steigender Anzahl von Photoionisationsprozessen ein Raumladungspotential entsteht, welches ab einer kritischen äußeren Clusterionisation photoaktivierte Elektronen im Potential gefangen hält und so zur Generierung eines Nanoplasmas aus heißen quasifreien Elektronen und Ionen führt. Ab diesem Punkt tragen nicht mehr nur direkte Photoemissionsprozesse zur äußeren Ionisation des Clusters bei, sondern in zunehmendem Maße auch thermisch emittierte Elektronen. Die für diesen Prozess benötigte kinetische Energie der Elektronen kann bei XUV-Anregung aufgrund des geringen ponderomotiven Potentials jedoch nicht, wie im IR-Regime, auf den Prozess der Inversen Bremsstrahlung zurückgeführt werden. Vielmehr geben die Resultate einen neuartigen im XUV-Regime wirksamen Heizprozess zu erkennen, bei dem die Überschussenergie der Elektronen nach der Photoionisation maßgeblich zum Energieeintrag in das System beiträgt. Im Gegensatz zum optischen und IR-Regime bleibt der Fingerabdruck der initialen atomaren Ionisationsprozesse bei der anschließenden Dynamik des XUV-angeregten Vielteilchensystems erhalten. Diese Tatsache ermöglicht die Erzeugung eines wohldefinierten Plasmas, bei dem die Temperatur des Nanoplasmas über die Photonenenergie (respektive die Überschussenergie der Elektronen) und die Dichte über die Laserfluenz (Anzahl Photoabsorptionsprozesse) gesteuert werden kann.

So konnte in einem nächsten Schritt die korrelierte Elektronen- und Ionendynamik für unterschiedlich dichte und heiße Nanoplasmen systematisch untersucht werden. Ist die äußere Ionisation des Clusters vorrangig durch direkte Photoemission bestimmt, bildet sich kaum ein Nanoplasma heraus und es zeigen sich charakteristische Signaturen von Coulombexplosion in den Ionenspektren. Können in den Elektronenspektren dagegen starke Signaturen thermischer Emission beobachtet werden, impliziert dies eine starke Nanoplasmaentwicklung, bei der die Clusterexpansion vorrangig durch hydrodynamische Kräfte bestimmt ist. In diesem Fall werden die Ionen der äußeren Schalen stärker beschleunigt, als die Ionen im kompakt bleibenden Kern.

Der effektive Ladungszustand der Ionen im Nanoplasma ist aufgrund von Ladungsumverteilungen und Rekombinationsprozessen jedoch während der Clusterevolution nicht konstant. Beispielsweise können hochgeladene Ionen in der frühen Expansionsphase aufgrund der starken Coulombabstoßung hohe kinetische Energien erreichen, infolge später einsetzender Rekombinationsprozesse aber als überraschend niedriggeladene Ionen detektiert werden. Die Berücksichtigung solcher Prozesse ist essentiell für die Interpretation experimenteller Ionenspektren.

Zur Identifizierung und Quantifizierung dieser Rekombinationsprozesse wurde in dieser

Arbeit eine Analysemethode entwickelt, die auf der Elektronen-Einteilchenenergie bezüglich einer lokalen Potentialbarriere basiert. So konnten Relokalisationsprozesse, bei denen freibewegliche quasifreie Elektronen durch Stoßprozesse in atomaren Potentialtöpfen tief gebunden werden, zeitaufgelöst im stark gekoppelten Nanoplasma untersucht und quantifiziert werden. Dieser Ansatz ermöglichte die Definition eines effektiven Ladungszustandes, bei dem nur die freien und nicht-lokalisierten Elektronen zur äußeren Ionisation beitragen. In Pump-Probe-Szenarien, bei denen ein zweiter XUV-Puls das unterschiedlich vorexpandierte System weiter ionisiert, konnte ein mit dem Pulsabstand steigender mittlerer Ladungszustand beobachtet werden. Dieser Effekt konnte darauf zurückgeführt werden, dass die Relokalisationsdynamik stark von der Temperatur und Dichte des Nanoplasmas zum Zeitpunkt des Probepulses abhängt. Ein entsprechendes Verhalten wurde zuvor bereits in XUV-XUV-Pump-Probe-Experimenten unter ähnlichen Laser- und Systemparametern beobachtet. Sowohl die absoluten Werte als auch die Zeitskala sind hierbei in guter Übereinstimmung zu den theoretischen Ergebnissen.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden zwei Streaking-Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe zeitaufgelöste Informationen über das Raumladungspotential während und nach der Laseranregung des Clusters gewonnen werden könnten. Beim Nanoplasma-Oszilloskop wurde ein zweiter ultrakurzer XUV-Puls hoher Photonenenergie zeitlich versetzt zum Pump-Puls eingesetzt, der „nicht-invasiv“ einzelne Photoionisationsprozesse auslöst. Die Überschussenergie der so direkt emittierten Elektronen spiegelt bei Kenntnis des Ionisationspotentials und der Photonenenergie direkt das Raumladungspotential des Clusters wider. Beim Terahertz-Streaking wurde dem ionisierenden XUV-Pump-Puls ein zweiter THz-Puls überlagert, dessen großes ponderomotives Potential die kinetische Energie der XUV-ionisierten Elektronen in Abhängigkeit des Ionisationszeitpunktes auf charakteristische Weise verschiebt. Hieraus ließen sich Geburtsenergie und Geburtszeitpunkte der direkt emittierten Elektronen extrahieren.

In beiden Szenarien zeigte sich, dass die zeitliche Entwicklung des Clusterpotentials in den prinzipiell messbaren Pump-Probe Elektronenspektren codiert ist. Da die in den vorigen Abschnitten identifizierten Nanoplasmaeffekte in charakteristischer Weise das Raumladungspotential des Clusters modifizieren, können so möglicherweise in Zukunft, anhand von experimentell messbaren Observablen, zentrale Effekte über Elektronenemissions- und Expansionsprozesse extrahiert werden, die sich sonst nur in einer theoretischen Beschreibung klar identifizieren lassen.

### *Ausblick*

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Laser-Cluster-Wechselwirkung wurden ausschließlich ultrakurze intensive XUV-Pulse betrachtet. Bei Kombination langwelliger IR-Laserfelder mit XUV-Pulsen könnten dagegen weitere interessante Effekte zu Tage treten. Beispielsweise würde ein zweiter zeitlich versetzter IR-Puls das durch einen XUV-Puls vorionisierte und vorexpandierte System in Abhängigkeit des Pulsabstandes resonant anregen können. Erste Untersuchungen zeigten für dieses Szenario eine starke Überhöhung der kinetischen Elektronenenergien in den Pump-Probe-Elektronenspektren. Aus dem korrespondierenden Pulsabstand könnten so Informationen über die Dichte und Expansionsgeschwindigkeit des XUV-angeregten Clusters gewonnen werden.

Im umgekehrten Fall, bei dem der IR-Puls das System ionisiert und in ein dichtes Nanoplasma überführt, kann ein zweiter XUV-Puls hoher Photonenenergie die zeitliche Ent-

---

wicklung des sich im IR-Puls entwickelnden Raumladungspotentials abbilden, analog zum XUV-XUV-Streaking-Szenario.

Unabhängig davon ob das Nanoplasma durch XUV-Photoionisationsprozesse oder durch IR-initiiertes Tunneln und anschließende Lawinenionisation entstanden ist, spielen Relokalisationsprozesse für die finalen Ladungszustände der Ionen eine entscheidende Rolle. In dieser Arbeit basiert die Definition eines effektiven Ladungszustandes auf der Annahme, dass nach langer Zeit noch freibewegliche, nicht-lokalisierte Elektronen durch experimentell vorhandene Detektorfelder abgezogen werden und zur äußeren Ionisation beitragen. Diese Annahme wurde bereits durch die experimentelle Messung eines starken niederenergetischen Beitrags im Elektronenspektrum untermauert. Weiterführende Simulationen, die das Detektorfeld explizit berücksichtigen, sollen hier weitere Informationen über diesen Mechanismus liefern. Erste Simulationen hierzu wurden bereits in unserer AG von Christian Peltz durchgeführt.

In den bisherigen MD-Simulationen sind Stoßprozesse zwischen Elektronen und Ionen bisher nur über das regularisierte Paarpotential der Coulombwechselwirkung berücksichtigt. Harte Stöße, wie bei der Rückstreuung von hochenergetischen Elektronen, und auch elastische Stoßprozesse an neutralen Atomen werden bisher vernachlässigt. Es ist anzunehmen, dass diese Effekte für eine Reihe von Szenarien allerdings eine entscheidende Rolle spielen können. Beispielsweise ist für zunehmend große Cluster zu erwarten, dass die direkt emittierten Elektronen die Richtungscharakteristik des atomaren Photoionisationsprozesses durch elastische Stoßprozesse an den neutralen Atomen schnell verlieren.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der mikroskopischen theoretischen Beschreibung der Clusterdynamik zahlreiche qualitative und quantitative Übereinstimmungen zu experimentellen Resultaten. Dadurch konnten wesentliche Mechanismen im kurzwelligen Regime zur Elektronenemission und zur Clusterexpansion identifiziert und verifiziert werden. Diese Erkenntnisse bilden eine vielversprechende Basis, um durch direkte Modellierung die in zukünftigen Einzelschuss-Streuexperimenten zugänglichen dynamischen Prozesse zu identifizieren und zu beschreiben. Diese können entweder vom abbildenden Laserpuls selbst initiiert werden oder in Pump-Probe-Szenarien gezielt angeregt und abgefragt werden. Werden neben den Streubildern auch Pump-Probe-Elektronenspektren, analog zum Nanoplasma-Oszilloskops, aufgenommen, können zusätzliche Informationen über das Clusterpotential des zum Streubild korrespondierenden Nanoplasmas gewonnen werden. Damit könnte der zeitliche Verlauf der Ionisations- und Expansionsdynamik des Systems weitgehend experimentell rekonstruiert werden.

## 7 Anhang

### 7.1 Analytisches Modell für die Elektronenspektren bei Multistep-Ionisation

Im folgenden Modell wird der Cluster als homogen geladene Kugel behandelt. Die potentielle Energie  $U(r)$  eines Elektrons in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  zum Zentrum beträgt

$$U(r) = \frac{U_0}{2} \left( 3 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (7.1)$$

wobei  $R$  der Radius der Kugel und  $U_0$  das Potential am Rand der Kugel mit

$$U_0 = U(R) = \frac{qe^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (7.2)$$

darstellt. Hierbei ist  $q$  die homogen verteilte Ladung der Kugel,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $e$  die Elementarladung. Daraus ergibt sich die kinetische Energie eines emittierten Elektrons zu

$$E_{kin}(r) = E_{cont} - U(r) \quad (7.3)$$

und hängt folglich vom Radius  $r$  ab.  $E_{cont} = \hbar\omega - IP$  stellt hierbei die Kontinuumsenergie des Elektrons beim atomaren Photoionisationsprozess dar (Photonenergie  $\hbar\omega$  und Ionisationspotential  $IP$ ). Unter der Annahme, dass überall in der Kugel Photoionisationsprozesse gleich wahrscheinlich sind, kann eine Verteilungsfunktion

$$f(V) = \begin{cases} \frac{1}{V_0} & \text{für } V \leq V_0 \\ 0 & \text{für } V > V_0 \end{cases} \quad (7.4)$$

formuliert werden, wobei  $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$  das Volumen der Kugel darstellt. Ist  $f(V)$  stetig und monoton wachsend/fallend kann daraus die Verteilungsfunktion  $g(r)$  der abgeleiteten Größe  $r(V)$  mithilfe der Transformationsmethode zu

$$g(r) = \frac{f(V)}{\frac{d(r(V))}{dV}} = \frac{f(V)}{r'(V)} \quad (7.5)$$

ermittelt werden, wobei  $r(V) = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$ . Daraus folgt

$$g(r) = \begin{cases} \frac{4\pi r^2}{V_0} & \text{für } r \leq R \\ 0 & \text{für } r > R \end{cases} \quad (7.6)$$

Analog kann über die Relation  $U(r)$  aus Gl. (7.1) die Verteilungsfunktion  $h(U)$  für die potentielle Energie gefunden werden, die sich zu

$$h(U) = \begin{cases} \frac{1}{V_0} \frac{4\pi R^3}{U_0} \sqrt{3 - \frac{2U}{U_0}} & \text{für } U_0 \leq U \leq 1.5U_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.7)$$

ergibt. Der Mittelwert der potentiellen Energie ergibt sich aus der Verteilungsfunktion über

$$\langle U \rangle = \int U f(U) dU \quad (7.8)$$

$$= \underbrace{\frac{1}{V_0} \frac{4\pi R^3}{U_0}}_A \int_{U_0}^{1.5U_0} \underbrace{\sqrt{3 - \frac{2U}{U_0}}}_{f'(U)} \underbrace{U}_{g(U)} dU. \quad (7.9)$$

Durch partielle Integration  $\int_{U_0}^{1.5U_0} f'(U)g(U)dU = [f(U) \cdot g(U)]_{U_0}^{1.5U_0} - \int_{U_0}^{1.5U_0} f(U) \cdot g'(U)dU$  ergibt sich

$$\frac{\langle U \rangle}{A} = \left[ -\frac{U_0}{3} \left(3 - \frac{2U}{U_0}\right)^{3/2} U \right]_{U_0}^{1.5U_0} - \int_{U_0}^{1.5U_0} -\frac{U_0}{3} \left(3 - \frac{2U}{U_0}\right)^{3/2} dU \quad (7.10)$$

$$= \left[ -\frac{U_0}{3} \left(3 - \frac{2U}{U_0}\right)^{3/2} U \right]_{U_0}^{1.5U_0} - \left[ \frac{U_0^2}{15} \left(3 - \frac{2U}{U_0}\right)^{5/2} U \right]_{U_0}^{1.5U_0} \quad (7.11)$$

$$= \left( \frac{U_0^2}{3} + \frac{U_0^2}{15} \right) \quad (7.12)$$

und aus  $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$ ,  $U_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qe^2}{R}$  ergibt sich die mittlere potentielle Energie

$$\langle U(q) \rangle = \frac{qe^2}{4\pi\epsilon_0 R} \frac{6}{5}, \quad (7.13)$$

die direkt die mittlere energetische Verschiebung zur Photolinie in Abhängigkeit des Ladungszustandes  $q$  beschreibt.

## 7.2 Zwei-Farben Photoionisation in starken Feldern

Ausgangspunkt des hier vorgestellten Modells der XUV-IR-Photoionisation bildet die störungstheoretische Beschreibung der XUV-Photoionisation und die anschließende in Starkfeldnäherung durchgeführte Beschreibung der Elektronenemission im überlagerten IR-Feld.

### Störungstheoretische Beschreibung der Photonenabsorption

Die Wechselwirkung zwischen Atom und Laserfeld kann durch den Hamiltonoperator  $H = H_0 + H_{\text{int}}$  beschrieben werden, wobei  $H_0$  das ungestörte System und  $H_{\text{int}} = e r E(t)$  die Störung durch das Laserfeld  $E(t)$  berücksichtigt. Die zeitliche Dynamik wird durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi(\vec{r}, t) \rangle = H | \Psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (7.14)$$

beschrieben, wobei die Wellenfunktion  $| \Psi(\vec{r}, t) \rangle$  in Eigenzustände  $\Psi^0(\vec{r}, t)$  des ungestörten Systems entwickelt werden kann

$$| \Psi(\vec{r}, t) \rangle = \sum_j c_j(t) | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle. \quad (7.15)$$

Bei störungstheoretischer Behandlung kann die zeitliche Dynamik auch bei der Interaktion mit dem Laserfeld mithilfe dieser Eigenzustände  $| \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle$  beschrieben werden

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle = \sum_j (H_0 + H_{\text{int}}) | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle. \quad (7.16)$$

Da für die Eigenzustände  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle - H_0 | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle = 0$  gilt, folgt

$$i\hbar \sum_j \dot{c}_j(t) | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle = \sum_j c_j H_{\text{int}} | \Psi_j^0(\vec{r}, t) \rangle \quad (7.17)$$

und über die ungestörte Zeitentwicklung  $| \Psi^0(\vec{r}, t) \rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} | \Psi^0(\vec{r}, 0) \rangle$

$$i\hbar \sum_j \dot{c}_j(t) | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle = \sum_j c_j(t) e^{iH_0 t/\hbar} H_{\text{int}} e^{-iH_0 t/\hbar} | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle \quad (7.18)$$

Multiplikation mit dem Bra-Vektor  $\langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) |$  ergibt

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_j \dot{c}_j(t) \underbrace{\langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle}_{\delta_{jk}} &= \sum_j c_j(t) \underbrace{\langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} |}_{\langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) e^{iE_k t/\hbar}} H_{\text{int}} \underbrace{| e^{-iH_0 t/\hbar} \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle}_{e^{-iE_j t/\hbar} | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle} \\ i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t) &= \sum_k \langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) | H_{\text{int}} | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle e^{i(E_k - E_j)t/\hbar} \end{aligned} \quad (7.19)$$

Davon ausgehend ergibt sich für jedes  $c_k(t)$  eine Differentialgleichung

$$\dot{c}_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_j \langle \Psi_k^0(\vec{r}, 0) | H_{\text{int}} | \Psi_j^0(\vec{r}, 0) \rangle e^{i\omega_{jk}t} \quad (7.20)$$

die die Bevölkerungsrate des Zustandes  $k$  als Summe aller möglichen Übergangswahrscheinlichkeiten aus den Zuständen  $j$  beschreiben, wobei  $\omega_{jk} = (E_k - E_j)/\hbar$  die Übergangsfrequenz zwischen den Zuständen darstellt. Bei gegebenem Ausgangszustand  $| \Psi_a \rangle$  entfällt die Summation über  $j$  und in Störungstheorie erster Ordnung ergibt sich  $c_k(t)$  über

$$c_k(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi_k | H_{\text{int}} | \Psi_a \rangle e^{i\omega_{jk}t} dt \quad (7.21)$$

### XUV-Photoionisation im überlagerten IR-Feld

Ausgehend von Gl. (7.21) ergibt sich die Amplitude  $c(k)$  aufgrund des Übergangs vom Grundzustand  $\Psi_0(\vec{r})e^{iIPt}$  (Ionisationspotential  $IP = -E_0$ ) zum finalen Kontinuumszustand  $\Psi_k(\vec{r}, t)$  zu

$$c_k = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \Psi_k | H_{\text{int}} | \Psi_0 \rangle e^{iIPt}, \quad (7.22)$$

wobei  $\Psi_k(\vec{r}, t)$  folglich die Wellenfunktion des emittierten Elektrons darstellt. Mit dem elektrischen Feld  $E_{\text{xuv}}(t) = \tilde{E}(t)e^{i\omega_{\text{xuv}}t} + \tilde{E}^*(t)e^{-i\omega_{\text{xuv}}t}$  des XUV-Laserpulses ergibt sich

$$c_k = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} dt (\tilde{E}e^{i\omega_{\text{xuv}}t} + \tilde{E}^*e^{-i\omega_{\text{xuv}}t}) \langle \Psi_k(\vec{r}, t) | e r | \Psi_0 \rangle e^{iIPt}. \quad (7.23)$$

Unter Vernachlässigung des schnell oszillierenden Terms<sup>1</sup> mit  $e^{i(IP+\omega_{\text{xuv}})t}$  ergibt sich

$$c_k = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \tilde{E} \langle \Psi_f \Psi_k | e r | \Psi_0 \rangle e^{i(IP-\hbar\omega_{\text{xuv}})t}. \quad (7.24)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi_k(t)$  beschreibt nun das emittierte Elektron im IR-Laserfeld mit dem Driftimpuls  $k$ . Im Rahmen der *strong field approximation* entspricht  $\Psi_k(t)$  einem Volkov-Zustand, der die Wellenfunktion eines freien Teilchen im externen Laserfeld repräsentiert und somit Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \vec{E}(\vec{r}, t) \cdot \vec{r} \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.25)$$

ist, wie im Folgenden gezeigt wird. Mit dem Ansatz einer ebenen Welle

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{i(\vec{k}(t)\vec{r} - \varphi(t))} \quad (7.26)$$

ergibt sich durch Einsetzen

$$-\dot{\vec{k}}(t)\vec{r} + \dot{\varphi}(t) = -\frac{\vec{k}^2(t)}{2} - \vec{E}(t)\vec{r} \quad (7.27)$$

und damit die Differentialgleichungen

---

<sup>1</sup>rotating wave approximation

$$\dot{\vec{k}} = \vec{E}(t) \quad \text{und} \quad (7.28)$$

$$\dot{\varphi}(t) = -\frac{\vec{k}^2(t)}{2} \quad (7.29)$$

Für den Impuls ergibt sich

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_0 - [\vec{A}(t) - \vec{A}(t_0)], \quad (7.30)$$

wobei  $t_0$  der Zeitpunkt der Ionisation ist. Der detektierte Driftimpuls  $\vec{k}_d = k(t \rightarrow \infty)$  wird lange nach dem Laserpuls gemessen mit  $\vec{A}(\infty) = 0$ , so dass  $\vec{k}_d = \vec{k}_0 + \vec{A}(t_0)$  nur vom Vektorpotential zum Zeitpunkt der Ionisation abhängt. Es folgt

$$\vec{k}(t) = \vec{k}_d - \vec{A}(t) \quad (7.31)$$

und über (7.29)

$$\varphi(t) = \varphi_0 - \int_{t_0}^t \frac{\vec{k}^2(t)}{2} dt = \varphi_0 + \frac{1}{2} \int_{t_0}^t [\vec{k}_d - \vec{A}(t)]^2 dt, \quad (7.32)$$

so dass (7.31) und (7.32) in (7.26) eingesetzt

$$\Psi = e^{i[(\vec{k}_d - \vec{A}(t))\vec{r} - \varphi_0 - \frac{1}{2} \int_{t_0}^t \vec{k}_d^2 - 2\vec{k}_d \vec{A}(t) + \vec{A}^2(t) dt]} \quad (7.33)$$

ergibt. Damit folgt aus (7.24)

$$c(k) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \tilde{E} d_{f0} e^{i \int_t^{\infty} dt' \left( \frac{1}{2} [\vec{k}^2 - 2\vec{k} \vec{A}(t') + \vec{A}^2(t')] + (IP - \hbar\omega_{xuv}) \right)} \quad (7.34)$$

mit dem Dipolmatrixelement  $d_{f0} = \langle e^{i(k_d - A(t))x} | e^x | \Psi_0 \rangle$ . In einer vereinfachten eindimensionalen Betrachtung wird im Folgenden das Dipolmatrixelement  $d_{f0}$  als konstanter Vorfaktor  $d$  angenommen<sup>1</sup>, so dass sich in Polarisationsrichtung des Laserfeldes die Gleichung

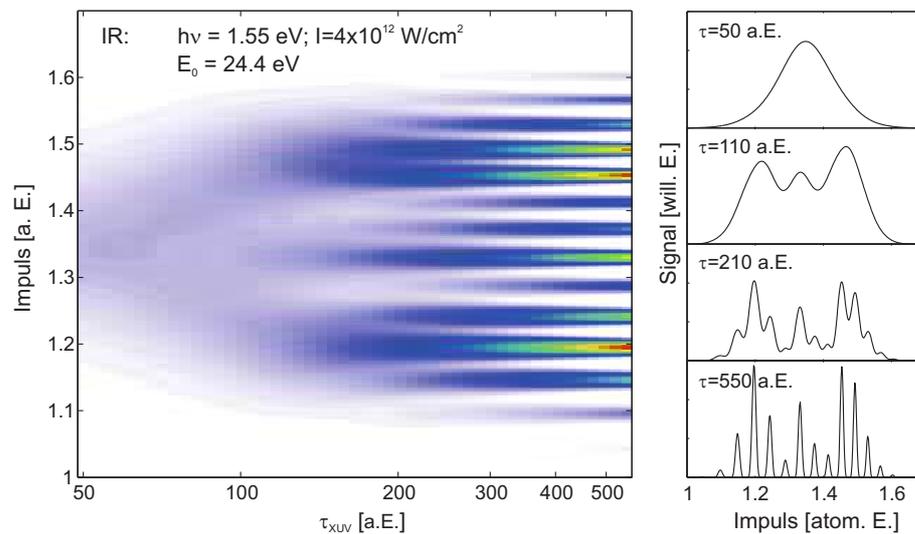
$$c(k) = -\frac{i}{\hbar} d_{f0} \int_{t_1}^{t_2} dt \tilde{E} e^{i \int_t^{t_{\text{end}}} dt' \left( \frac{1}{2} [k^2 - 2k A(t') + A^2(t')] - \frac{k_0^2}{2} \right)} \quad (7.35)$$

ergibt, die folgendenmaßen interpretiert werden kann: Ein Elektron, welches während des XUV-Pulses zwischen  $t_1..t_2$  zum Zeitpunkt  $t$  mit der Anfangsenergie  $\frac{k_0^2}{2} = (\hbar\omega_{xuv} - IP)$  freigesetzt wird, erfährt anschließend im überlagerten infraroten Laserpuls bis  $t_{\text{end}}$  eine Beschleunigung und wird mit dem finalen Driftimpuls  $k$  detektiert. Der Absolutbetrag  $|c(k)|^2$  repräsentiert dann das Elektronenspektrum.

In Abb.7.1 sind Elektronenspektren in Falschfarbendarstellung bei XUV-IR-Anregung gezeigt, wobei die XUV-Pulsbreite variiert worden ist. Für kurze XUV-Pulse ist die Impulsverschiebung durch das IR-Feld für alle Emissionsprozesse näherungsweise konstant,

<sup>1</sup>Diese Annahme berücksichtigt, dass bei hohen kinetischen Elektronenenergien das Dipolmatrixelement nur schwach von der Energie abhängig ist [KSK10].

so dass sich ein einziger Photopeak ergibt, dessen Breite durch das Spektrum des XUV-Pulses und durch die noch leicht vorhandene zeitliche Änderung des Vektorpotentials während des XUV-Pulses bestimmt ist. Für längere XUV-Pulse zeigen sich ausgeprägte Interferenzeffekte, die zu einer Vielzahl von Seitenbändern führen und zentrales Thema von Kapitel 4 darstellen.



**Abbildung 7.1:** Elektronenspektren in Falschfarbendarstellung bei atomarer Zweifarben-XUV-IR-Anregung bei Variation der zeitlichen XUV-Pulsbreite.

## 7.3 Monte-Carlo-Modell zur *multicolor multistep ionization* in HHG-Laserpulsen

Das Modell der *multicolor multistep ionization* basiert auf dem Monte-Carlo-Modell aus Kap. 5.1.1, bei dem nun zusätzlich die unterschiedlichen Harmonischen im Spektrum des HHG-Laserpulses berücksichtigt werden. Hierbei wird der Laserpuls als Überlagerung von Gaußpulsen aller im Experiment sichtbaren Harmonischen behandelt, deren Intensität sich stark unterscheiden. Eine Anpassung dieser Peakintensitäten in der Simulation erfolgt mittels der experimentellen atomaren Elektronenspektren. Zur korrekten Beschreibung der experimentellen Ergebnisse muss in der Simulation sowohl eine Mittelung über den Laserfokus als auch über die Clustergröße vorgenommen werden.

### 3D-Mittelung über den Laserfokus

Das räumliche Intensitätsprofil des Laserpulses im Experiment wird in der Simulation durch 3D-Mittelung des Fokusvolumen gemäß der im Experiment ermittelten Laser- und Clusterstrahlparameter berücksichtigt. Die Interaktionszone zwischen Molekularstrahl und Laserfokus beträgt im Experiment ca.  $\Delta z = 700 \mu\text{m} = 2 \cdot z_{\text{max}}$  bei einer abgeschätzten Rayleigh-Länge<sup>1</sup> von  $z_{\text{R}} = 100 \mu\text{m}$  (siehe Skizze im Inset von Abb. 7.2). Damit ist

<sup>1</sup>Die Rayleigh-Länge ist der Abstand von der Strahltaile entlang der optischen Achse, bei der sich die Querschnittsfläche des Laserstrahls verdoppelt hat. Für einen Gaußstrahl gilt  $z_{\text{R}} = (\pi\omega_0^2)/\lambda$ .

$z_{\max} = \Delta z/2 \gg z_R$ , wodurch die Querschnittsfläche des Laserstrahls innerhalb des Molekularstrahls nicht konstant ist und somit zusätzlich zur zweidimensionalen Fokussierung im Bereich nahe des Fokus, auch über verschiedene Punkte auf der optischen Achse gemittelt werden muss (Mittlung über das dreidimensionale Fokussvolumen). Das Volumen  $V(I)$  aller Bereiche im Laserfokus mit einer Intensität größer als  $I$  ergibt sich zu [DÖ3]

$$V(I) = \frac{\pi \omega_0^4}{\lambda} \left\{ - \left( c + \frac{1}{3} c^3 \right) \ln(I) - \left( c + \frac{1}{3} c^3 \right) \ln(1 + c^2) + \frac{4}{3} c + \frac{2}{9} c^3 - \frac{4}{3} \arctan(c) \right\} \quad (7.36)$$

wobei  $c = z_{\max}/z_R$ , die maximale Ausdehnung des Molekularstrahls relativ zur Reighleighlänge angibt,  $\lambda$  die zentrale Wellenlänge des Laserpulses und  $z_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$  die Rayleigh-Länge, welche sowohl in  $c$  als auch implizit im Vorfaktor von (7.36) erscheint. Das Wechselwirkungsvolumen eines Intensitätsintervalls  $\Delta V(\Delta I = I_2 - I_1)$  ergibt sich aus der Differenz  $V(I_2) - V(I_1)$  und ist in Abb. 7.2 für das in diesem Abschnitt verwendete Intensitätsgrid  $I = 0 : 5 \times 10^8 : 2 \times 10^{12}$  dargestellt. Hierbei zeigt die rote Kurve den Verlauf  $\Delta V$  nach Gleichung (7.36), welche bereits das eingeschränkte Wechselwirkungsvolumen durch den begrenzten Molekularstrahl berücksichtigt. Ist das dem Laser ausgesetzte Medium räumlich nicht limitiert, wie z.B. bei Experimenten an Edelgasen in einer Gaskammer, kann man zeigen [DÖ3], dass

$$c(I) = \sqrt{\frac{(I_0 - I)}{I}} \quad (7.37)$$

und sich das Wechselwirkungsvolumen dann zu

$$V(I) = \frac{\pi^2 \omega_0^4}{\lambda} \left\{ \frac{4}{3} c(I) + \frac{2}{9} c(I)^3 - \frac{4}{3} \tan^{-1}(c(I)) \right\} \quad (7.38)$$

ergibt. Das zugehörige intensitätsabhängige Volumen  $V(\Delta I)$  der Isointensitätsschale  $\Delta I = I_2 - I_1$  kann analytisch berechnet werden zu [AMSC91]

$$V(\Delta I) = \frac{\pi^2 \omega_0^4}{\lambda} \left\{ \frac{4}{3} (c_1 - c_2) + \frac{2}{9} (c_1^3 - c_2^3) - \frac{4}{3} [\tan^{-1}(c_1) - \tan^{-1}(c_2)] \right\}, \quad (7.39)$$

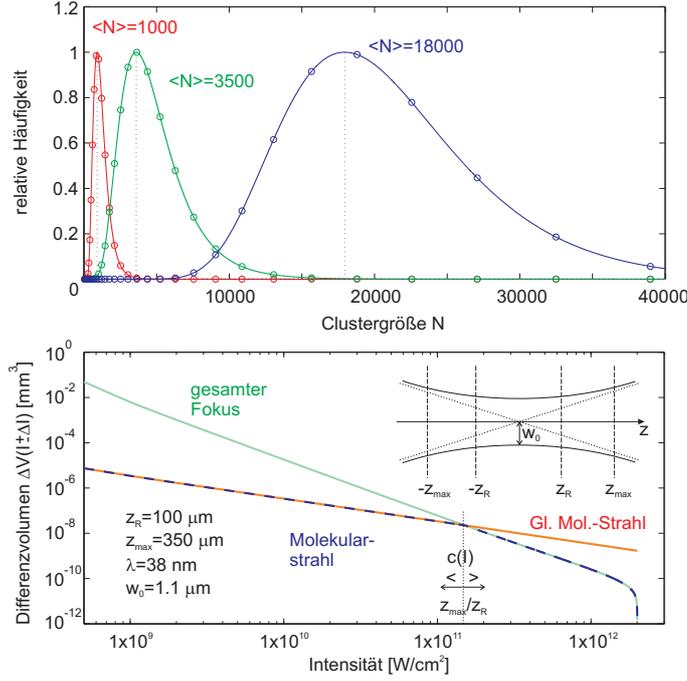
und ist in Abb. 7.2 als grüne Linie dargestellt. Für Intensitätsbereiche, die sich vollständig im Molekularstrahl befinden, gilt die Bedingung  $c(I) > z_{\max}/z_R$ , und es muss Gleichung (7.38) verwendet werden. Damit ergeben sich die für die Intensitätsmittlung nötigen Wechselwirkungsvolumen als Kombination von (7.36) und (7.38), die in Abb. 7.2 also blaue gestrichelte Linie dargestellt ist.

### Mittlung über die Clustergröße

Die experimentell im Molekularstrahl erzeugte nicht vermeidbare Clustergrößenverteilung<sup>1</sup> ist im Modell über eine gewichtete Mittlung vieler Clustergrößen mit einer log-

<sup>1</sup>Durch Koinzidenzmessungen mit simultan aufgenommenen Streubildern, die auf Clustergröße und Laserintensität schließen lassen, können jedoch die Daten analysiert werden, ohne die Clustergrößenverteilung und Laserfokussmittlung zu berücksichtigen [GAR<sup>+</sup>12].

normal-Verteilung nach [Hag81] berücksichtigt. In Abb. 7.2b) sind diese Größenverteilungen für alle drei mittleren Clustergrößen als farbige Linien dargestellt, wobei die Kreismarkierungen die in den Simulationen gerechneten Clustergrößen zeigen, die für die spätere Gewichtung herangezogen worden sind.



**Abbildung 7.2:** Abb. a) zeigt die lognormal-förmige Clustergrößenverteilung nach Hagen [Hag81] für drei unterschiedliche mittlere Clustergrößen (Markierungen entsprechen in der Simulation gerechnete Clustergrößen). Abb. b) zeigt das Differenzvolumen pro Intensitätsabschnitt  $\Delta I$  (Int.-Grid:  $[I = 0 : 5 \times 10^8 : 2 \times 10^{12}] \text{ W/cm}^2$ ) und damit den Wichtigungsfaktor bei der dreidimensionalen Fokusmitteilung (Details und Gleichungen für die unterschiedlichen  $\Delta V$  siehe Text). Parameter sind den experimentellen Angaben entnommen und im Bild angegeben. Das Inset illustriert die den Fokusverlauf auf der optischen Achse und die relevanten Fokusparameter. Verschieden farbige Linie

## 7.4 Hydrodynamische Expansion versus Coulomb-Explosion

Das Clusternanoplasma kann im Modell einer homogen geladenen Kugel (Jellium-Näherung) über eine Ladungsdichte  $\rho_I(r)$  in Abhängigkeit des Abstandes  $r$  vom Kugelzentrum für den ionischen Hintergrund und über eine Ladungsdichte  $\rho_E(r)$  für das Elektronenplasma genähert werden. Mithilfe der Poissongleichung

$$\Delta \Phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon} \quad (7.40)$$

lassen sich die entsprechenden radialen Potentiale  $\Phi_I(r)$  und  $\Phi_E(r)$  der Ionen und Elektronen berechnen, die zusammen das Gesamtpotential  $\Phi_{\text{tot}}(r) = \Phi_I(r) + \Phi_E(r)$  ergeben. Ohne Berücksichtigung von Expansionsprozessen ist die Ionenladungsdichte  $\rho_I(r)$  durch eine konstante radiale Verteilung

$$\rho_I(r) = \begin{cases} q n_I & \text{für } r < R \\ 0 & \text{für } r > R, \end{cases} \quad (7.41)$$

gegeben, wobei  $n_I$  die Ionendichte darstellt und  $q$  der mittlere Ladungszustand ist. Für das Elektronengas kann eine Maxwell-Boltzmann-Energieverteilung angenommen werden. So kann in Abhängigkeit des vom Ort abhängigen Gesamtpotentials  $\Phi_{\text{tot}}(r)$  die Ladungsdichte

$$\rho_E(r) \propto e^{-\frac{\Phi(r)}{k_B T}}, \quad (7.42)$$

der Elektronenwolke formuliert werden, wobei  $k_B T$  die mittlere kinetische Energie der Elektronen widerspiegelt. Der absolute Wert ergibt sich aus der Normierung

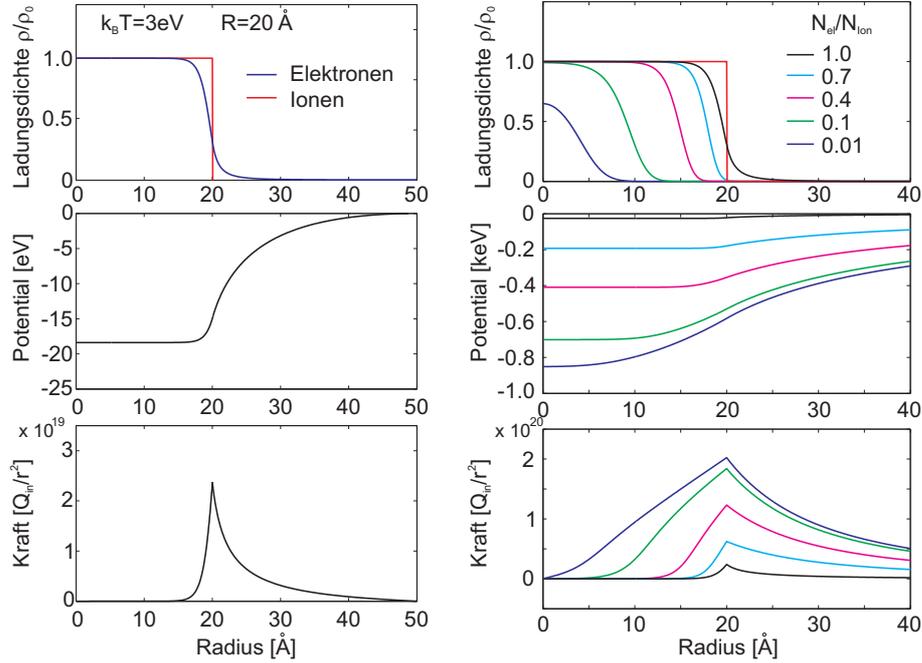
$$\int_0^{R_{\text{max}}} 4\pi r^2 \rho_E(r) dr = N_E, \quad (7.43)$$

wobei  $N_E$  die gegebene Gesamtanzahl an Elektronen ist und  $R_{\text{max}}$  die Größe des in der Rechnung verwendeten Grids darstellt. In einem iterativen Verfahren kann über  $\Phi_{\text{tot}}(r)$  so erneut eine Elektronenladungsdichte gemäß Gl. (7.42) berechnet werden und führt letztendlich zu einer auskonvergierten Elektronenladungsdichte, die vorrangig von der vorgegebenen Temperatur  $T$  und der vorgegebenen Elektronenanzahl  $N_E$  abhängig ist<sup>1</sup>.

Für ein neutrales System ( $N_E = N_I$ ) ist der radiale Verlauf der Ladungsdichten  $\rho_I(r)$ ,  $\rho_E(r)$ , das Gesamtpotential  $\Phi_{\text{tot}}(r)$  und die aus der Ableitung des Potential folgende Kraftwirkung in Abb. 7.3 links für ein Elektronengas mit  $k_B T = 3$  eV dargestellt. Dieses Szenario repräsentiert somit einen durchionisierten ( $Z_{\text{avg}} = 1$ ) Cluster, bei dem alle freigesetzten Elektronen am Cluster gebunden bleiben (quasifrei). Aus den radialen Ladungsdichten ist ersichtlich, dass im Clusterzentrum die Ionenladungsdichte nahezu perfekt von den Elektronen abgeschirmt wird, während am Clusterrand aufgrund der endlichen Temperatur, die Elektronenladungsdichte deutlich über den Cluster hinaus ragt (*Spill-out-Effekt*). Diese Effekte sorgen dafür, dass die äußeren Schichten des Clusters deutlich stärker als die inneren Schalen expandieren.

Im Grenzfall vollständiger äußerer Ionisation, bei der alle Elektronen den durchionisierten Cluster  $Z_{\text{avg}} = 1$  verlassen ist  $N_E = 0$ . Für unterschiedliche Grade äußerer Ionisation  $N_E/N_I$  sind die entsprechenden Verläufe in Abb. 7.3 rechts dargestellt. Für  $N_E/N_I \rightarrow 0$  (keine quasifreien Elektronen) ist ersichtlich, dass die Kraftwirkung für  $r < R$  linear mit dem Abstand zum Clusterzentrum anwächst. Dies ist charakteristisch für den Prozess der Coulombexplosion, bei der die wirksame Kraft  $F(r)$  proportional zur von  $r$  eingeschlossenen Ladung ist. In der Folge expandiert das System selbstähnlich, d.h. jede Schale benötigt die gleiche Zeit zur Verdopplung ihres Radius.

<sup>1</sup>Bei endlicher Temperatur ist die Elektronenladungsdichte zusätzlich schwach von der gewählten Gittergröße  $R_{\text{max}}$  abhängig.



**Abbildung 7.3:** Jellium-Modell eines Elektronengases endlicher Temperatur in einem sphärischen Ionen-hintergrundpotential. Links: Szenario eines durchionisierten, aber ladungsneutralen Systems ( $N_E = N_I$ ). Rechts: Szenario für verschiedene äußere Ionisationsgrade.

## 7.5 Quantenmechanische Beschreibung eines 1-Elektronen-Systems

Die quantenmechanische Beschreibung eines Ein-Elektronen-Systems im atomaren und Laserpotential erfolgte in dieser Arbeit mithilfe der quelloffenen Programmbibliothek *QPROP*[BK06]. Die nachfolgende kurze Beschreibung ist an die Veröffentlichung [BK06] angelehnt, wobei sich weitere und detailliertere Informationen zum physikalischen Hintergrund und zur numerischen Implementation darin finden lassen.

Ausgangspunkt für die nichtrelativistische quantenmechanische Beschreibung eines Elektrons im Atom bildet die zeitabhängige Schrödingergleichung (in atomaren Einheiten)

$$i \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t), \quad (7.44)$$

wobei  $\Psi(\vec{r}, t)$  die Wellenfunktion des Elektrons und

$$\hat{H}(\vec{r}, t) = -\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r}) + E_{\text{las}}(t)x. \quad (7.45)$$

der Hamilton-Operator darstellt. Hierbei ist  $V(\vec{r})$  das atomare Potential und  $E_{\text{las}}(t)$  das elektrische Feld eines linear polarisierten Laserpulses<sup>1</sup>. Die Propagation einer initialen Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t = 0)$  erfolgt über den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t_2, t_1)$  mit

<sup>1</sup>In *QPROP* können auch zirkular polarisierte Laserpulse simuliert werden, die jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht worden sind.

$$\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{T} \exp \left( -i \int_{t_1}^{t_2} \hat{H}(\vec{r}, \tau) d\tau \right), \quad (7.46)$$

wobei  $\hat{T}$  der Zeitordnungsoperator darstellt<sup>2</sup>. Ist der Hamiltonoperator nicht explizit zeitabhängig vereinfacht sich (7.46) zu

$$\hat{U}(t_2, t_1) = \exp \left( -i\hat{H}(t_2 - t_1) \right). \quad (7.47)$$

Wird die Zeitentwicklung in finite zeitliche Abschnitte  $\Delta t$  unterteilt, so kann der Hamiltonoperator innerhalb dieses Zeitschritts als nicht explizit zeitabhängig betrachtet werden und die Propagation kann nach (7.47) über

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \approx \exp \left( -i\Delta t \hat{H}(t + \Delta t/2) \right) \quad (7.48)$$

durchgeführt werden. Damit ergibt sich die Propagation des Wellenpakets zu

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \exp \left( -i\hat{H}(t + \Delta t/2)\Delta t \right) \Psi(\vec{r}, t). \quad (7.49)$$

Die niedrigste Ordnung der Taylorentwicklung für die Exponentialfunktion ergibt

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \left( 1 - i\Delta t \hat{H} \right) \Psi(\vec{r}, t) \quad (7.50)$$

und wird als expliziter Euler-Vorwärts-Schritt bezeichnet. In der Praxis ist dieser Algorithmus jedoch wegen seiner Instabilität und Ineffizienz nicht zu gebrauchen. Stattdessen wird in *QPROP* der Crank-Nicolson-Algorithmus benutzt [CN47]. Er basiert formal auf einen expliziten halben Euler-Vorwärtsschritt  $t \rightarrow t + \Delta t/2$  der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  und einen halben Euler-Rückwärtsschritt von  $\Psi(\vec{r}, t + \Delta t)$ , der implizit erfolgt und zu

$$\left( 1 - i\frac{\Delta t}{2} \hat{H} \right) \Psi(\vec{r}, t) = \left( 1 + i\frac{\Delta t}{2} \hat{H} \right) \Psi(\vec{r}, t + \Delta t) \quad (7.51)$$

führt. Damit ergibt sich der Crank-Nicolson-Algorithmus zu

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \frac{\left( 1 - i\frac{\Delta t}{2} \hat{H} \right)}{\left( 1 + i\frac{\Delta t}{2} \hat{H} \right)} \Psi(\vec{r}, t). \quad (7.52)$$

Dieser Algorithmus ist unconditionally stabil und normerhaltend.

<sup>2</sup>Bei Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktion  $\hat{U}(t_2, t_1) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \cdot (t_2 - t_1) \right)^n$  lässt sich

$\hat{U}$  als Produkt  $\hat{U}(t_2, t_1) = \prod_{\tau=t_1}^{t_2} \left( 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(\tau) d\tau \right)$  schreiben, welches der Aneinanderreihung kleiner Zeitschritte  $\delta t$  entspricht.  $\hat{T}$  sorgt hierbei für eine zeitliche Ordnung der Produkte.

### Entwicklung in sphärische Harmonische

Für Systeme mit kugelsymmetrischer Symmetrie, wie zum Beispiel Atome im Grundzustand, kann die Wellenfunktion in sphärische Harmonische entwickelt werden

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \phi_l^m(r, t) Y_l^m(\Omega) \quad (Y_l^m(\Omega) = Y_l^m(\varphi, \theta)), \quad (7.53)$$

wobei dieser Ausdruck für  $l_{\max} \rightarrow \infty$  exakt ist. Praktisch wird in der Simulation ein hinreichend großes  $l_{\max}$  gewählt, siehe Konvergenztest in Abschnitt 7.5.1. Für linear polarisierte Laserpulse, bei denen die Auswahlregeln nur Übergänge mit  $\Delta m = 0$  erlauben, ist  $m$  während der Propagation konstant, so dass sich (7.53) zu

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \phi_l^m(r, t) Y_l^m(\Omega) \approx \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{L_{\max}} \phi_l^m(r, t) Y_l^m(\Omega) \quad (7.54)$$

ergibt, wobei  $L_{\max}$  die in der Simulation endliche Anzahl an Drehimpulsquantenzahlen widerspiegelt. Der radiale Teil  $\phi_l^m(r, t)$  der verschiedenen sphärischen Harmonischen kann nun durch die eindimensionale Schrödingergleichung mit einem effektiven Zentrifugalpotential  $V_{\text{cf}} = \frac{l(l+1)}{2r^2}$  beschrieben werden. Damit reduziert sich die Lösung der 3D-TDSE für Systeme sphärischer Symmetrie in *QPROP* auf die parallele Lösung mehrerer ( $L_{\max}$ ) radialer 1D-Rechnungen. Zur Lösung dieser zeitabhängigen Gleichungen wird der Hamilton-Operator in verschiedene Matrizen zerlegt, deren numerische Beschreibung detailliert in [Mul99, BK06] aufgeführt ist.

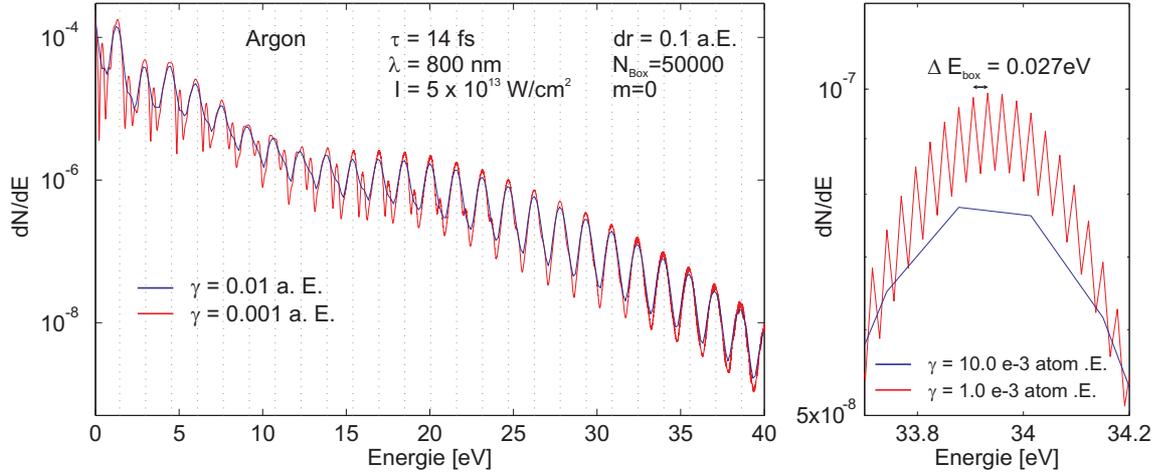
### Bestimmung von Elektronenspektren mithilfe einer Fensterfunktion

Die Elektronenspektren werden aus den finalen Wellenfunktionen jeder Drehimpulsquantenzahl  $L$  mithilfe der Fensterfunktion (*window operator*) [Sch91]

$$\hat{W}(E, n, \gamma) = \frac{\gamma^{2^n}}{(\hat{H}_0 - E)^{2^n} + \gamma^{2^n}} \quad (7.55)$$

ermittelt, wobei  $\hat{H}_0$ , der ungestörte atomare Hamilton-Operator ist,  $n$  die Ordnung der Fenster-Funktion darstellt und  $\gamma$  die Schärfe der Fensterfunktion bestimmt. Das Skalarprodukt von  $\hat{W}(E, n, \gamma) | \Psi \rangle$  mit sich selbst gibt einen Ausdruck für die Population des Zustandes  $| \Psi \rangle$  im entsprechenden Energiefenster zurück. Über die in den sphärischen Harmonischen enthaltenen Informationen über die räumliche Struktur der Wellenfunktion lassen sich so auch winkelaufgelöste Spektren berechnen.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Programmpaket *QPROP* wurde in Gl. (7.55)  $n = 3$  verwendet. Über den Parameter  $\gamma$  kann weiterhin das Auflösungsvermögen des Spektrums bestimmt werden. Hierbei zeigen sich jedoch numerische Grenzen, wie in Abb. 7.4 ersichtlich. Hier sind Energiespektren mit unterschiedlicher Energieauflösung für identische Simulationsläufe gezeigt. Beide Spektren geben die zu erwartenden ATI-Peaks im Abstand von  $\Delta E = \hbar\omega = 1.55$  eV wider. Für  $\gamma = 10^{-3}$  a.E. sind jedoch zusätzliche Peaks und feine Modulationen zu sehen (siehe dazu auch Detailausschnitt Abb.7.4 b). Diese künstlichen



**Abbildung 7.4:** Simulierte Elektronenspektren von einem Modell-Argon in Ein-Elektronennäherung bei IR-Anregung (Parameter siehe Bild) für zwei unterschiedliche scharfe Fensterfunktionen ( $\gamma$ , siehe Gl.(7.55)). Die vertikalen gestrichelten Linien repräsentieren die AC-Stark-Shift-verschobenen ( $\Delta E = U_P \approx 3$  eV) ATI-Peakpositionen. Im Detailausschnitt (rechts) sind für die sehr feine Auflösung  $\gamma = 0.001$  a.E. bereits die künstlichen Boxzustände zu beobachten.

Artefakte können als Boxzustände identifiziert werden, analog zu stehenden Wellen in einer endlichen Box. Bei gegebener Boxgröße  $R$  ergeben sich mögliche Wellenlängen zu

$$\lambda_n = \frac{2R}{n}, \quad (7.56)$$

wobei  $n$  die Anzahl der betrachteten Gitterpunkte ist. Die minimale Wellenlänge ergibt sich somit aus  $n_{\max} = R/dx$  ( $n_{\max} = 50000$  für dieses Szenario). Über der Dispersionsrelation  $E = k^2/2$  mit  $k = 2\pi/\lambda$  folgt

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2}{2R^2} \quad (7.57)$$

und somit diskrete Energiepositionen, deren Abstände zueinander

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \Delta E_{\text{box}} = \frac{\pi^2 n}{R^2} = \frac{\pi}{R} \sqrt{2E_n} \quad (7.58)$$

an der Position  $E_n$  betragen. Bei zu klein gewählten  $\gamma$  in der Fensterfunktion werden diese diskreten Zustände im Spektrum sichtbar und es zeigen sich peakartige Strukturen, wie sie im Detailausschnitt in Abb. 7.4 b) zu sehen sind. Gemäß (7.58) folgt für das im Detailausschnitt gezeigt Spektrum bei  $E_n \approx 34$  eV der Wert  $\Delta E_{\text{box}} = 0.027$  eV, der exakt mit den Peakstrukturen im Spektrum überein stimmt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde stets ein  $\gamma$ -Parameter gewählt, der zu einer möglichst feinen Auflösung führt, jedoch groß genug gewählt ist, um die Boxzustände auszublenden.

Die Initialisierung von geeigneten Grundzuständen ist im Anhang 7.6 für die Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe detailliert erläutert. Des Weiteren finden sich im Anhang 7.5.1 ausführliche Konvergenztest für die *QPROP*-Simulationen.

### 7.5.1 Konvergenztest relevanter Simulationsparameter in QPROP

Neben den Parametern, die die physikalische Situation widerspiegeln, wie Intensität, Wellenlänge, Ionisationspotential etc., spielen numerische Parameter, welche Auswirkungen auf Präzision und Geschwindigkeit der Simulation haben, eine entscheidende Rolle. Im Wesentlichen müssen folgende Parameter bestimmt werden und den jeweiligen physikalischen Szenario angepasst werden:

- $L_{\max}$ , die maximale Drehimpulsquantenzahl
- $dr$  die radiale Auflösung des numerischen Gitter
- $R = N \cdot dr$ , die Größe der Box, wobei  $N$  die Anzahl der Gitterpunkte darstellt

Im Programmcode *QPROP* ist  $dt$ , die Zeitschrittlänge, fest mit der Gitterauflösung  $dr$  über  $dt = dr/4$  verknüpft.

Die folgenden Konvergenztests wurden alle im Szenario eines Argonatoms in einem intensiven Laserpuls der folgenden Parameter durchgeführt:

- Grundzustand:  $Z_{\text{eff}} = 12.58$ ,  $\alpha = 1.51938$  (für verschiedene Gitterauflösungen  $dr$  wurde  $\alpha$  geringfügig variiert, um ein einheitliches  $IP \approx 15.76eV$  sicherzustellen)
- $\lambda = 800$  nm
- $I = 5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>
- $\cos^2$ -Einhüllende des Vektorpotentials  $\tau_{\text{fw}}^{\cos} = 40$  fs (entspricht der Halbwertsbreite  $\tau_{\text{fwhm}}^{\text{gauss}} \approx 14$  fs)

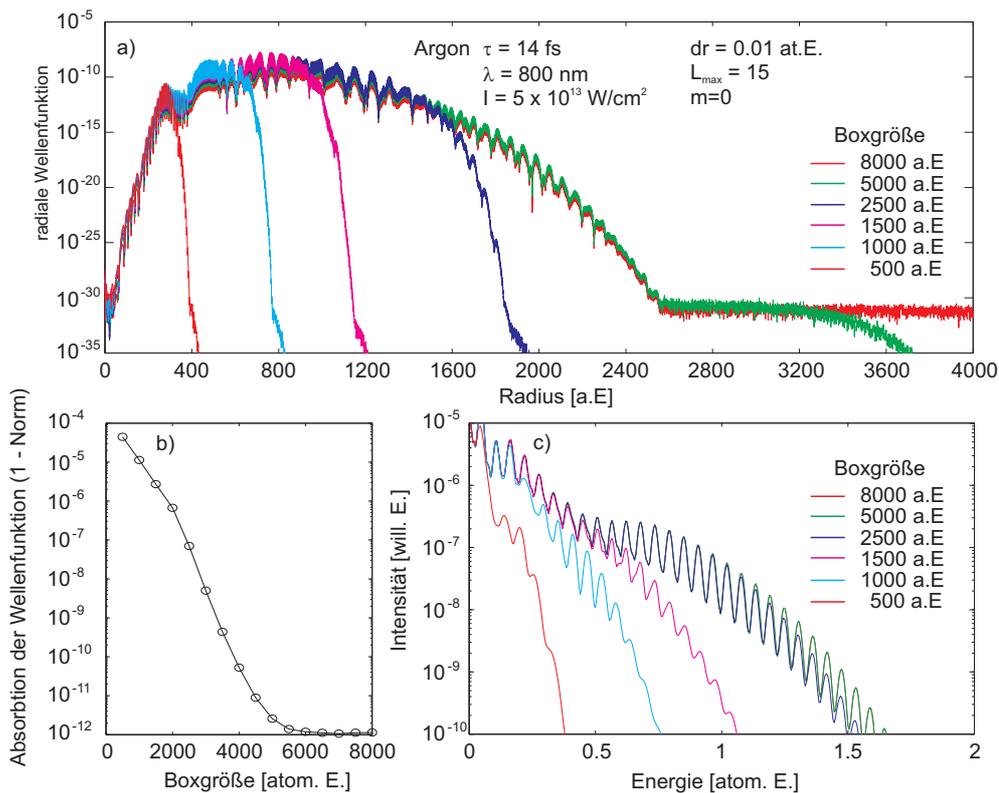
Hinweis: Obwohl sämtliche Laserpulse in den TDSE-Simulationen mithilfe einer  $\cos^2$ -Einhüllenden der Breite  $\tau_{\text{fwvonA}}^{\cos}$  für das Vektorpotential beschrieben worden sind, ist in den hier aufgeführten Beschriftungen immer die korrespondierende zeitliche Halbwertsbreite der Intensität eines gaussförmigen Laserpulses gemeint (im weiteren Verlauf einfach  $\tau_{\text{fwhm}}$  genannt. Beide Angaben lassen sich folgendermaßen über

$$\tau_{\text{fwvonA}}^{\cos} \approx \sqrt{8} \tau_{\text{fwhmvonI}}^{\text{gauss}} \quad (7.59)$$

ineinander umrechnen, wobei sich der Faktor  $\sqrt{8}$  aus der Umrechnung vom elektrischen Feld zu Intensität ( $\sqrt{2}$ , siehe (2.12)) und dem ungefähren Zusammenhang, dass die totale Breite eines  $\cos^2$ -Pulses etwa 2-mal so groß ist wie die Halbwertsbreite eines gaussförmigen Pulses, zusammensetzt.

## Größe der Simulationsbox

Damit sich die Wellenfunktion reflektions- und absorptionsfrei ausbreiten kann, muss das Gitter entsprechend groß sein. Hierbei wird die Ausdehnung der Box vor allem durch die Simulationsdauer und die erreichten kinetischen Energien bestimmt. In Abb. 7.5 sind Simulationsergebnisse für das oben genannte Szenario gezeigt, wobei verschieden große Gitter verwendet worden sind. In Abb. 7.5 a) ist die finale radiale Wellenfunktion für  $L = 15$  gezeigt<sup>1</sup>. Für den Fall der beiden größten Gitterausdehnungen ( $R = 8000$  und  $5000$  atom.E., grüne und rote Linie) ist bis ca.  $r = 1300$  a.E. die Wellenfunktion als Signal  $> 1e - 30$  deutlich zu erkennen, ehe sie für größere Abstände verschwindet und lediglich ein Rauschen bei der numerischen Genauigkeit von  $10^{-30}$  (double-Präzision) bleibt. Für kleinere Gitterausdehnungen wird die Wellenfunktion bereits vom Potential der absorbierenden Randbedingung gedämpft. Als Maß für die Absorption der Wellenfunktion kann die Differenz (1-Norm) der Wellenfunktion dienen, die in Abb. 7.5 b) für verschiedene Gittergrößen dargestellt ist. Wie zu erwarten sinkt die Absorption mit steigender Gittergröße und konvergiert schließlich bei ca.  $10^{-12}$ .



**Abbildung 7.5:** Konvergenztest für verschiedene Größen der Simulationsbox (Laser- und Systemparameter siehe Bild).

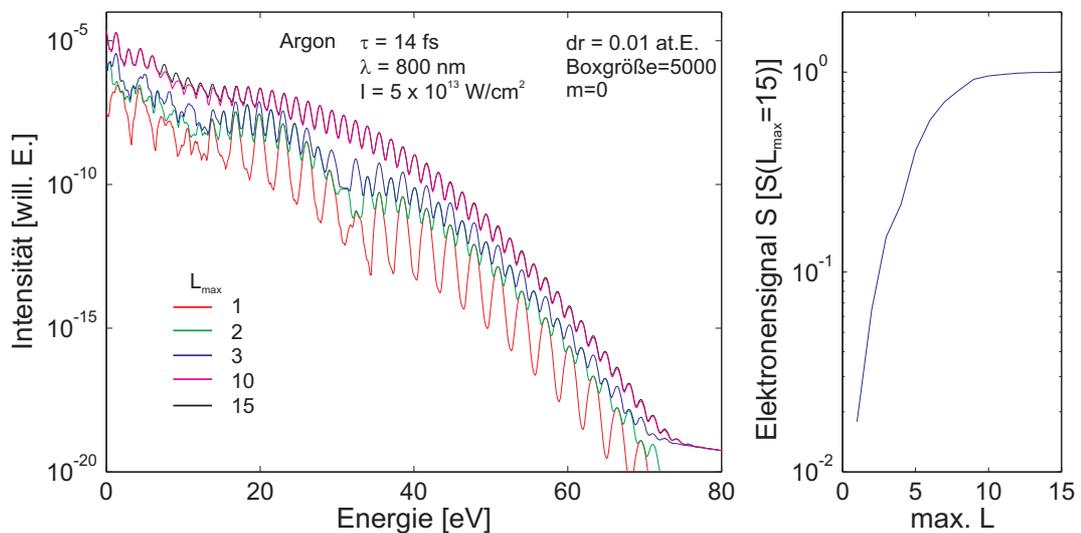
In Abb. 7.5 c) sind die korrespondierenden Elektronenspektren dargestellt. Für kleinste Gittergrößen ergeben sich unbrauchbare Spektren, die erheblich von den Spektren mit

<sup>1</sup>Da die höchsten Energien im Spektrum bei den höchsten Drehimpulsquantenzahlen erwartet werden, eignet sich  $L = 15$  am besten für die Konvergenztests

auskonvergierten Gittergrößen unterschieden. Für  $R = 2500$  at.E. (blaue Linie) zeigt das Spektrum allerdings bereits über einen weiten Energiebereich sehr gute Übereinstimmung zu den Spektren größerer Gitter. Da vorrangig Teile der Wellenfunktion mit hohen kinetischen Energien an den Gitterrändern absorbiert werden, zeigen sich insbesondere im hochenergetischen Teil der Spektren starke Abweichungen. In Abhängigkeit des zu betrachteten energetischen Bereichs sollten die Konvergenztest immer an den Elektronenspektren durchgeführt werden.

### Maximale Drehmomentquantenzahl

Bei jeder Photonabsorption/-emission ändert sich die Drehimpulsquantenzahl um  $\pm 1$ . Analog zum Bernoulli-Experiment können bei entsprechend häufigen Absorption-/ Emissionsprozessen hohe Drehimpulsquantenzahlen erreicht werden. Gemäß Gl. (7.54) wird für jedes  $L$  die zugehörige radiale Schrödingergleichung propagiert. Der numerische Aufwand skaliert somit linear mit  $L_{\max}$ . In Abb. 7.6 sind Elektronenspektren für das oben bereits genannte Szenario für verschiedene  $L_{\max}$  dargestellt<sup>1</sup>. Es ist ersichtlich, dass zu geringe  $L_{\max}$  erhebliche Abweichungen zu den Spektren höheren  $L_{\max}$  zeigen. In Abb. 7.6 b) ist das aufintegrierte Signal relativ zum Spektrum für  $L_{\max} = 15$  dargestellt. Bis ca.  $L_{\max} = 10$  zeigt das Elektronensignal deutliche Abweichungen ehe es schließlich gegen 1 konvergiert.



**Abbildung 7.6:** Konvergenztest für verschiedene Anzahl möglicher Drehmomentquantenzahlen

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei winkelaufgelösten Spektren, das hier vorgestellte Konvergenzkriterium über die Elektronenausbeute nicht sinnvoll ist. Für die korrekte Beschreibung der Elektronenemission senkrecht zur Polarisationsrichtung sind in der Regel sehr hohe  $L_{\max}$  erforderlich. Hier empfiehlt es sich, immer die Konvergenz an den finalen Spektren zu testen.

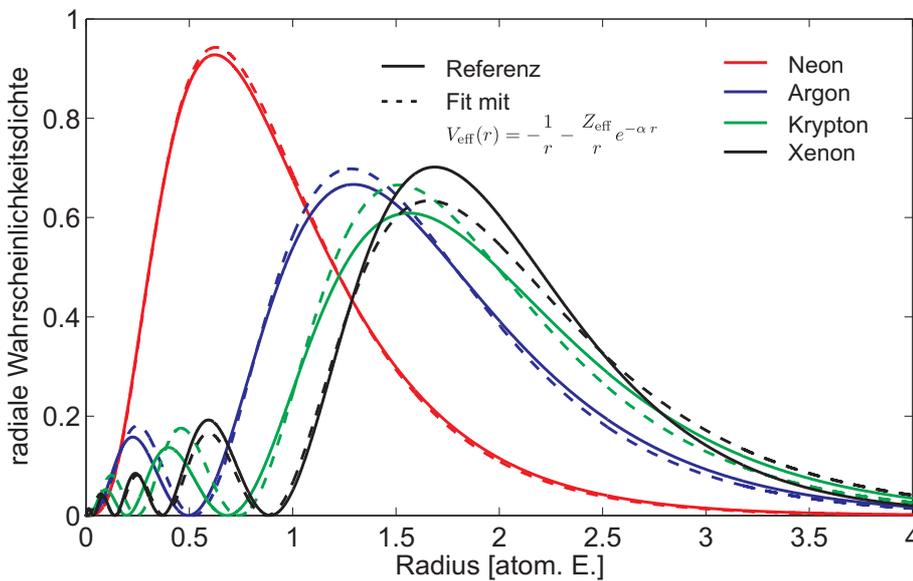
<sup>1</sup>Hierbei wurde lediglich eine Simulation mit  $L_{\max} = 15$  gestartet. Da die Elektronenspektren für jeden Zustand  $L$  vorliegen, entspricht in dieser Abb.  $L_{\max}$  der Aufintegration verschieden vieler  $L$ s.

## 7.6 Grundzustand verschiedener Edelgasatome

Zur Propagation des quantenmechanischen Systems muss zunächst der Grundzustand des betrachteten gebundenen Valenzelektrons initiiert werden. Zunächst wurde eine Referenz-Wellenfunktion berechnet, die den tatsächlichen physikalischen Grundzustand am besten beschreiben kann. Hierfür wurde ein bestehender all-electron DFT-Code zur Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2 m_e} - \sum_{i=1}^N \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_{\text{har}} + V_x - V_x^{\text{SIC}} \quad (7.60)$$

genutzt, wobei  $N$  die Anzahl der Elektronen und  $Z e$  die Ladung des Atoms darstellt ( $Z = N$  spiegelt das neutrale Atom wider). Der Term  $\frac{p_i^2}{2 m}$  stellt die kinetische Energie der Elektronen dar und  $\frac{Z e^2}{r_i}$  die potentielle Energie für einen nicht abgeschirmten Atomkern. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch das Hartree-Potential  $V_{\text{har}}$  und das Austauschwechselwirkungspotential  $V_x$ <sup>1</sup> berücksichtigt, wobei der Term  $V_x^{\text{SIC}}$  die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst korrigiert (SIC = *self interaction correction*). Die resultierende radiale Elektronendichte kann jedoch nicht exakt das Ionisationspotential reproduzieren. Aus diesem Grund wird mithilfe eines variierbaren Vorfaktors  $f[0..1]$  die Stärke der Austauschwechselwirkung  $V_x \rightarrow f V_x$  so eingestellt, dass das korrekte Ionisationspotential wiedergegeben wird.



**Abbildung 7.7:** Numerisch berechnete Wellenfunktionen eines Valenzelektrons im Grundzustand für verschiedene Edelgasatome. Details siehe Text.

Für verschiedene Elemente sind die so ermittelten Grundzustände in Abb. 7.7 als durchgezogene farbige Linien dargestellt und als Referenz bezeichnet. Entsprechend ihrer unterschiedlichen Hauptquantenzahl ( $n = 2, 3, 4, 5$  für Ne, Ar, Kr, Xe) besitzen Sie eine unterschiedliche Anzahl an Knoten (Nullstellen). Zudem ist klar ersichtlich, dass die Grund-

<sup>1</sup>in lokaler Dichtenäherung (LDA - Local Density Approximation)

zustandsdichte von Elementen mit höherer Massenzahl wie zu erwarten größere Ausdehnungen besitzen.

Diese Referenzdichten wurden nun mithilfe eines effektiven Pseudopotential

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{r} - \frac{Z_{\text{eff}}}{r} e^{-\alpha r} \quad (7.61)$$

bestmöglich reproduziert, wobei  $Z_{\text{eff}}$  eine effektive Kernladungsmasse darstellt und  $\alpha$  die Abschirmung dieses Potentials bestimmt. Bei Variation beider Parameter kann mithilfe eines Bisektionsverfahrens optimale Parameter gefunden werden, so dass die mittlere quadratische Abweichung zur Referenzdichte minimal ist. Das Pseudopotential  $V_{\text{eff}}$  kann direkt in *QPROP* verwendet werden, wobei in der dort beinhaltenden Imaginärzeitentwicklung für die Grundzustandsberechnung der (n-1)-te angeregte Zustand als Grundzustand verwendet wird. Hierzu müssen Grundzustände mit kleinerer Hauptquantenzahl zunächst aus der Wellenfunktion heraus projiziert werden. Des Weiteren müssen zur Praktikabilität der Rechnungen in *QPROP* häufig Gitterauflösungen gewählt werden, die die Grundzustandswellenfunktion nicht weich ( $dr \rightarrow 0$ ) auflösen, sondern aufgrund des größeren Gitter nur approximativ wiedergegen. Um die daraus resultierenden geringen Abweichungen von *IP* zu korrigieren, wurde der Parameter  $\alpha$  entsprechend leicht variiert.



# Erklärung

gemäß §4 der Promotionsordnung

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Mathias Arbeiter  
Rostock, den 01. April 2015



## Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben eine ganze Reihe von Menschen beigetragen, denen ich hier ausdrücklich danken möchte. Zu allererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Thomas Fennel für die Möglichkeit und das Vertrauen bedanken, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. Sein Know-How und seine Ideen haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen und durch sein Netzwerk zu anderen Theorie- und Experimentalgruppen kamen immer spannende, noch ungeklärte Fragestellungen aus der Community der Cluster- und Laserphysik auf den Tisch. Ich möchte mich auch für das familienfreundlich gestaltete Arbeitsklima bedanken, dass es mir ermöglichte, Promotion und Familie gut miteinander zu vereinbaren.

Ich möchte mich weiterhin bei der ganzen Arbeitsgruppe für die sehr angenehme Arbeitatmosphäre bedanken. Besonderer Dank gilt Christian Peltz für die vielen physikalischen und nichtphysikalischen Diskussionen und die Wartung und Bereitstellung der Rechner-Infrastruktur im Büro, auf die stets Verlass war. Großen Dank an Katharina Sander und Lennart Seiffert für die sehr positive Stimmung im Büro und für das sehr akribische Durchschauen dieser Arbeit. Dank auch an Jörg Köhn für die vielen Diskussionen während der Promotion.

Besonderer Dank gilt auch Torsten Leddig, Karsten Sperlich, Gunnar Schulz und Stefan Polei für die vielen Gespräche und Unternehmungen.

Ich möchte mich bei allen Doktoranden im Graduiertenkolleg des SFB bedanken. Es waren stets tolle Doktoranden-Workshops, interessante Seminare und einfach ein guter Verband. Besonderer Dank gilt hier Mandy Bethkenhagen, Daniel Cebulla, Sebastian Göde und Andreas Becker für die vielen interessanten Gespräche im Kolleg.

Zu guter Letzt möchte ich natürlich auch meiner Familie für die Unterstützung danken.



---

## Literaturverzeichnis

- [AAF<sup>+</sup>01] P. Andersen, T. Andersen, F. Folkmann, V. K. Ivanov, H. Kjeldsen, and J. B. West. Absolute cross sections for the photoionization of 4d electrons in  $\text{xe}^+$  and  $\text{xe}^{2+}$  ions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34:2009, 2001.
- [ABM<sup>+</sup>13] E. Ackad, N. Bigaouette, S. Mack, K. Popov, and L. Ramunno. Recombination effects in soft-x-ray cluster interactions at the xenon giant resonance. *New J. Phys.*, 15:053047, 2013.
- [ADK86] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 64:6, 1986.
- [AF10] M. Arbeiter and T. Fennel. Ionization heating in rare-gas clusters under intense xuv laser pulses. *Phys. Rev. A*, 82:013201, 2010.
- [AF11] M. Arbeiter and T. Fennel. Rare-gas clusters intense vuv, xuv and soft x-ray pulses: signatures of the transition from nanoplasma-driven cluster expansion to coulomb explosion in ion and electron spectra. *New J. of Phys.*, 13:053022, 2011.
- [AGG<sup>+</sup>06] A. Aguilar, J. D. Gillaspy, G. F. Gribakin, R. A. Phaneuf, M. F. Gharaibeh, M. G. Kozlov, J. D. Bozek, and A. L. D. Kilcoyne. Absolute photoionization cross sections for  $\text{xe}^{4+}$ ,  $\text{xe}^{5+}$ , and  $\text{xe}^{6+}$  near 13.5 nm: Experiment and theory. *Phys. Rev. A*, 73:032717, 2006.
- [AMSB84] C. Achenbach, A. Müller, E. Salzborn, and R. Becker. Single ionisation of multiply charged xenon ions by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 17:1405, 1984.
- [AMSC91] S. Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, and S.L. Chin. Laser ionization of noble gases by coulomb-barrier-suppression. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8:858, 1991.
- [APF14] M. Arbeiter, C. Peltz, and T. Fennel. Electron-relocalization dynamics in xenon clusters in intense soft-x-ray fields. *Phys. Rev. A*, 89:043428, 2014.
- [Arb09] M. Arbeiter. Elektronen- und ionendynamik in argon-clustern bei anregung durch intensive ultrakurze xuv laserpulse. Master's thesis, Universität Rostock, 2009.
- [AWC10] A. Monmayrant, S. Weber, and B. Chatel. A newcomer's guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *J. Phys. B (PhD tutorial)*, 43:103001, 2010.

- [AZR96] A. L. Ankudinov, S. I. Zabinsky, and J. J. Rehr. Single configuration dirac-fock atom code. *Comp. Phys. Comm.*, 98:359, 1996.
- [Bau04] D. Bauer. Small rare gas clusters in laser fields: ionization and absorption at long and short laser wavelengths. *J. Phys. B*, 37:3085, 2004.
- [BBKKK69] A.M. Bonch-Bruевич, N. N. Kostin, V. A. Khodovoi, and V. V. Khromov. Changes in the atomic absorption spectrum in the field of a light wave. *Soviet Physics JETP*, 29:82, 1969.
- [BCC<sup>+</sup>09] C. I. Blaga, F. Catoire, P. Colosimo, G. G. Paulus, H. G. Muller, P. Agostini, and L. F. DiMauro. Strong-field photoionization revisited. *Nature Physics*, 5:335, 2009.
- [BER<sup>+</sup>12] C. Bostedt, E. Eremina, D. Rupp, M. Adolph, H. Thomas, M. Hoener, A. R. B. de Castro, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, T. Laarmann, H. Wabnitz, E. Plönjes, R. Treusch, J. R. Schneider, and T. Möller. Ultrafast x-ray scattering of xenon nanoparticles: Imaging transient states of matter. *Phys. Rev. Lett.*, 108:093401, 2012.
- [BGK<sup>+</sup>02] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D.B. Milosevic, G.G. Paulus, and H. Walther. Above-threshold ionization: From classical features to quantum effects. *Adv. in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 48:35, 2002.
- [BHR<sup>+</sup>15] I. Barke, H. Hartmann, D. Rupp, L. Flückiger, M. Sauppe, M. Adolph, S. Schorb, C. Bostedt, R. Treusch, C. Peltz, S. Bartling, T Fennel, and K.-H. Meiwes-Broer T. Möller. The 3d-architecture of individual free silver nanoparticles captured by x-ray scattering. *Nature Comm.*, 6:6187, 2015.
- [BK05] V. Yu. Bychenko and V. F. Kovalev. Coulomb explosion in a cluster plasma. *Plasma Physics Reports*, 31:178, 2005.
- [BK06] D. Bauer and P. Koval. Qprop: A schroedinger-solver for intense laser-atom interaction. *Phys. Rev. Lett.*, 174:396, 2006.
- [BS96] Uwe Becker and David A. Shirley. *VUV and Soft X-Ray Photoionization*. Springer, 1996.
- [BTH<sup>+</sup>08] C. Bostedt, H. Thomas, M. Hoener, E. Eremina, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, H. Wabnitz, M. Kuhlmann, E. Ploenjes, K. Tiedtke, R. Treusch, J. Feldhaus, A.R.B. de Castro, and T. Möller. Multistep ionization of argon clusters in intense femtosecond extreme ultraviolet pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 100:133401, 2008.
- [CAA<sup>+</sup>01] A.M. Covington, A. Aguilar, I. Alvarez, C. Cisneros, I. R. Covington, I. Dominguez, M.F. Gharaibeh, G. Hinojosa, M. M. Sant Anna, R. A. Phaneuf, and A. S. Schlachter. Absolute cross sections for photoionization of ne<sup>+</sup> and ar<sup>+</sup>. *XXII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Santa Fe, New Mexico, U.S.A., Abstracts of Contributed Papers*,

---

*ed. S. Datz, M.E. Bannister, H.F. Krause, L.H. Saddiq, D. Schultz and C.R. Vane*, page 48, 2001.

- [CBB<sup>+</sup>06] H. N. Chapman, A. Barty, M. J. Bogan, S. Boutet, M. Frank, S. P. Hau-Riege, S. Marchesini, B. W. Woods, S. Bajt, W. H. Benner, R. A. London, E. Plönjes, M. Kuhlmann, R. Treusch, S. Düsterer, T. Tschentscher, J. R. Schneider, E. Spiller, T. Möller, C. Bostedt, M. Hoener, D. A. Shapiro, K. O. Hodgson, D. v. d. Spoel, F. Burmeister, M. Bergh, C. Calman, G. Huldt, M. M. Seibert, F. R. N. C. Maia, R. W. Lee, A. Szöke, N. Timneanu, and J. Hajdu. Femtosecond diffractive imaging with a soft-x-ray free-electron laser. *Nature Physics*, 2:839, 2006.
- [CHRB<sup>+</sup>07] H. N. Chapman, S. P. Hau-Riege, M. J. Bogan, S. Bajt, A. Barty, S. Boutet, S. Marchesini, M. Frank, B. W. Woods, W. H. Benner, R. A. London, U. Rohner, A. Szöke, E. Spiller, T. Möller, C. Bostedt, D. A. Shapiro, M. Kuhlmann, R. Treusch, E. Plönjes, F. Burmeister, M. Bergh, C. Calman, G. Huldt, M. M. Seibert, and J. Hajdu. Femtosecond time-delay x-ray holography. *Nature*, 448:676, 2007.
- [CMK97] I. P. Christov, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. High-harmonic generation of attosecond pulses in the single-cycle regime. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1251, 1997.
- [CN47] J. Crank and P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43:50, 1947.
- [Coo64] J. W. Cooper. Interaction of maxima in the absorption of soft x-rays. *Phys. Rev. Lett.*, 13:762, 1964.
- [Cor93] P.B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71:1994–1997, 1993.
- [Dö3] T. Döppner. *Aufladungsdynamik von Metallclustern nach Anregung mit intensiven Femtosekunden-Laserpulsen*. PhD thesis, Universität Rostock, 2003.
- [DDR<sup>+</sup>96] T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, and M. D. Perry. Interaction of intense laser pulses with atomic clusters. *Phys. Rev. A*, 53:3379, 1996.
- [DHK<sup>+</sup>02] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz. Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. *Nature*, 419:803, 2002.
- [DK99] N. B. Delone and V. P. Krainov. Ac stark shift of atomic energy levels. *Physics - Uspekhi*, 42:669, 1999.

- [DMP<sup>+</sup>10] T. Döppner, J. P. Müller, A. Przystawik, S. Göde, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, C. Varin, L. Ramunno, T. Brabec, and T. Fennel. Steplike intensity threshold behavior of extreme ionization in laser-driven xenon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105:053401, 2010.
- [DRJ<sup>+</sup>13] S. Düsterer, L. Rading, P. Johnsson, A. Rouzée, A. Hundertmark, M. J. J. Vrakking, P. Radcliffe, M. Meyer, A. K. Kazansky, and N. M. Kabachnik. Interference in the angular distribution of photoelectrons in superimposed xuv and optical laser fields. *Journ. of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.*, 46:164026, 2013.
- [DZY<sup>+</sup>99] T. Ditmire, J. Zweiback, V. P. Yanovsky, T. E. Cowan, G. Hays, and K. B. Wharton. Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters. *Nature*, 398:489, 1999.
- [EAA<sup>+</sup>10] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, and J. Galayda. First lasing and operation of ångström-wavelength free-electron laser. *Nature Photonics*, 4:641, 2010.
- [EAG<sup>+</sup>05] E. D. Emmons, A. Aguilar, M. F. Gharaibeh, S. W. J. Scully, R. A. Phaneuf, A. L. D. Kilcoyne, A. S. Schlachter, I. Álvarez, C. Cisneros, and G. Hinojosa. Photoionization and electron-impact ionization of  $\text{xe}^{3+}$ . *Phys. Rev. A*, 71:042704, 2005.
- [Ede64] D. L. Ederer. Photoionization of the 4d electrons in xenon. *Phys. Rev. Lett.*, 13:760, 1964.
- [ESR81] O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel. Magic numbers for sphere packings: Experimental verification in free xenon clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1121, 1981.
- [Fai09] F. H. M. Faisal. Ionization surprise. *Nature*, 5:319, 2009.
- [FDP<sup>+</sup>07] T. Fennel, T. Döppner, J. Passig, C. Schaal, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer. Plasmon-enhanced electron acceleration in intense laser metal-cluster interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 98:143401, 2007.
- [FMBT<sup>+</sup>10] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud. Laser-driven nonlinear cluster dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1793, 2010.
- [FRB07] T. Fennel, L. Ramunno, and T. Brabec. Highly charged ions from laser-cluster interactions: Local-field-enhanced impact ionization and frustrated electron-ion recombination. *Phys. Rev. Lett.*, 99:233401, 2007.

- 
- [FWG<sup>+</sup>09] U. Fröhling, M. Wieland, M. Gensch, T. Gebert, B. Schütte, M. Krikunova, R. Kalms, F. Budzyn, O. Grimm, J. Rossbach, Elke Plönjes, and M. Drescher. Single-shot terahertz-field-driven x-ray streak camera. *Nature Photonics*, 3:523, 2009.
- [GAR<sup>+</sup>12] T. Gorkhover, M. Adolph, D. Rupp, S. Schorb, S. W. Epp, B. Erk, L. Foucar, R. Hartmann, N. Kimmel, K.-U. Kühnel, D. Rolles, B. Rudek, A. Rudenko, R. Andritschke, A. Aquila, J. D. Bozek, N. Coppola, T. Erke, F. Filsinger, H. Gorke, H. Graafsma, L. Gumprecht, G. Hauser, S. Herrmann, H. Hirsemann, A. Hömke, P. Holl, C. Kaiser, F. Krasniqi, J.-H. Meyer, M. Matyssek, M. Messerschmidt, D. Miessner, B. Nilsson, D. Pietschner, G. Potdevin, C. Reich, G. Schaller, C. Schmidt, F. Schopper, C. D. Schröter, J. Schulz, H. Soltau, G. Weidenspointner, I. Schlichting, L. Strüder, J. Ullrich, T. Möller, and C. Bostedt. Nanoplasma dynamics of single large xenon clusters irradiated with superintense x-ray pulses from the linac coherent light source free-electron laser. *Phys. Rev. Lett.*, 108:245005, 2012.
- [GC07] K. J. Gaffney and H. N. Chapman. Imaging atomic structure and dynamics with ultrafast x-ray scattering. *Science*, 316:1444, 2007.
- [GNM<sup>+</sup>11] M. Grech, R. Nuter, A. Mikaberidze, P. Di Cintio, L. Gremillet, E. Lefebvre, U. Saalman, J. M. Rost, and S. Skupin. Coulomb explosion of uniformly charged spheroids. *Phys. Rev. E*, 84:056404, 2011.
- [GSR07a] I. Georgescu, U. Saalman, and J. M. Rost. Attosecond resolved charging of ions in a rare-gas cluster. *Phys. Rev. Lett.*, 99:183002, 2007.
- [GSR07b] I. Georgescu, U. Saalman, and J. M. Rost. Clusters under strong vuv pulses: A quantum-classical hybrid description incorporating plasma effects. *Phys. Rev. A*, 76:043203, 2007.
- [GSR11] C. Gnodtke, U. Saalman, and J.-M. Rost. Dynamics of photo-activated coulomb complexes. *New Jour. of Phys.*, 13:013028, 2011.
- [GSR12] C. Gnodtke, U. Saalman, and J.-M. Rost. Massively parallel ionization of extended atomic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 108:175003, 2012.
- [GSR13] C. Gnodtke, U. Saalman, and J.-M. Rost. Slow and fast multi-photon ionization of clusters in strong xuv and x-ray pulses. *Chem. Phys.*, 414:65, 2013.
- [GUK<sup>+</sup>04] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Direct measurement of light waves. *Science*, 305:1267, 2004.
- [Hag81] O. F. Hagena. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surface Science*, 106:101, 1981.
- [Hah97] Y. Hahn. Plasma density effects on the three-body recombination rate coefficients. *Phys. Lett. A*, 231:82, 1997.

- [HBT<sup>+</sup>08] M. Hoener, C. Bostedt, H. Thomas, L. Landt, E. Eremina, H. Wabnitz, T. Laarmann, R. Treusch, A.R.B. de Castro, and T Möller. Charge recombination in soft x-ray laser produced nanoplasmas. *J. Phys. B*, 41:181001, 2008.
- [HKM<sup>+</sup>02] J.-F. Hergott, M. Kovacev, H. Merdji, C. Hubert, Y. Mairesse, E. Jean, P. Breger, P. Agostini, B. Carré, and P. Salières. Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range. *Phys. Rev. A*, 66:021801, 2002.
- [HLJ05] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner. Electron impact ionization of atomic clusters in ultraintense laser fields. *Eur. Phys. J. D*, 35:567, 2005.
- [HN86] S. Hara and M. Nakamura. Determination of the photoionisation asymmetry parameter. *J. Phys. B*, 19:467, 1986.
- [Hub09] J. D. Huba. Nrl plasma formulary, 2009.
- [INHS12] H. Iwayama, M. Nagasono, J. R. Harries, and Eiji Shigemasa. Demonstration of up-conversion fluorescence from ar clusters in intense free-electron-laser fields. *Optics Express*, 20:23174, 2012.
- [ISR06] M. R. Islam, U. Saalman, and J. M. Rost. Kinetic energy of ions after coulomb explosion of clusters induced by an intense laser pulse. *Phys. Rev. A*, 73:041201, 2006.
- [KAG<sup>+</sup>12] M. Krikunova, M. Adolph, T. Gorkhover, D. Rupp, S. Schorb, C. Bostedt, S. Roling, B. Siemer, R. Mitzner, H. Zacharias, and T Möller. Ionization dynamics in expanding clusters studied by xuv pump-probe spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 45:105101, 2012.
- [KD03] A. E. Kaplan and B. Y. Dubetsky. Shock shells in coulomb explosions of nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 91:143401, 2003.
- [Kel65] L. V. Keldysh. Ionization in field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics Jetp-Ussr*, 20:1307, 1965.
- [KI09] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.*, 81:163, 2009.
- [KK09] R. Kienberger and F. Krausz. Elektronenjagd mit attosekundenblitzen. *Spektrum der Wiss.*, 32:32, 2009.
- [KKM03] V. Kumarappan, M. Krishnamurthy, and D. Mathur. Asymmetric emission of high-energy electrons in the two-dimensional hydrodynamic expansion of large xenon clusters irradiated by intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 67:043204, 2003.
- [Kra00] V.P. Krainov. Inverse stimulated bremsstrahlung of slow electrons under coulomb scattering. *J. Phys. B*, 33:1585, 2000.

- 
- [KRF12] J. Koehn, R. Redmer, and T. Fennel. Collision-enhanced plasmonic electron acceleration in small metal clusters. *New J. Phys.*, 14:055011, 2012.
- [KSK<sup>+</sup>99] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K. H. Meiwes-Broer. Plasmon-enhanced multi-ionization of small metal clusters in strong femtosecond laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 82:82, 1999.
- [KSK10] A. K. Kazansky, I. P. Sazhina, and N. M. Kabachnik. Angle-resolved electron spectra in short-pulse two-color xuv+ir photoionization of atoms. *Phys. Rev. A*, 82:033420, 2010.
- [LB93] A. L’Huillier and P. Balcou. High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser. *Phys. Rev. Lett.*, 70:774, 1993.
- [LdCG<sup>+</sup>04] T. Laarmann, A. R. B. de Castro, P. Guertler, W. Laasch, J. Schulz, H. Wabnitz, and T. Moeller. Interaction of argon clusters with intense vuv-laser radiation: The role of electronic structure in the energy-deposition process. *Phys. Rev. Lett.*, 92:143401, 2004.
- [LDNS97] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt. Hot nanoplasmas from intense laser irradiation of argon clusters. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30:251, 1997.
- [LDNS98] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt. Explosion dynamics of rare gas clusters in strong laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 80:261, 1998.
- [LJ31] J. E. Lennard-Jones. Cohesion. *Proc. of the phys. Soc.*, 43:31, 1931.
- [LJ99] I. Last and J. Jortner. Quasiresonance ionization of large multicharged clusters in a strong laser field. *Phys. Rev. A*, 60:2215, 1999.
- [Lot67] W. Lotz. An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Zeitschrift f. Physik*, 206:205, 1967.
- [Lot70] W. Lotz. Electron impact ionization cross-section for atoms up to  $z=108$ . *Zeitschrift f. Physik*, 232:101, 1970.
- [LRW<sup>+</sup>05] T. Laarmann, M. Rusek, H. Wabnitz, J. Schulz, A. R. B. de Castro, P. Guertler, W. Laasch, and T. Moeller. Emission of thermally activated electrons from rare gas clusters irradiated with intense vuv light pulses from a free electron laser. *Phys. Rev. Lett.*, 95:063402, 2005.
- [LSW<sup>+</sup>05] F. Lindner, M.G. Schätzel, H. Walther, A. Baltuska, E. Goulielmakis, F. Krausz, D.B. Milosević, D. Bauer, W. Becker, and G.G. Paulus. Attosecond double-slit experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 95:040401, 2005.
- [MBT<sup>+</sup>93] E. Mevel, P. Breger, R. Trainham, G. Petite, P. Agostini, A. Migus, J.-P. Chambaret, and A. Antonetti. Atoms in strong optical fields: Evolution from multiphoton to tunnel ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 70:406, 1993.

- [MCD<sup>+</sup>10] M. Meyer, J. T. Costello, S. Düsterer, W. B. Li, and P. Radcliffe. Two-colour experiments in the gas phase. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:194006, 2010.
- [MCG<sup>+</sup>08] M. Meyer, D. Cubaynes, D. Glijer, J. Dardis, P. Hayden, P. Hough, V. Richardson, E. T. Kennedy, J. T. Costello, P. Radcliffe, S. Düsterer, A. Azima, W. B. Li, H. Redlin, J. Feldhaus, R. Taïeb, A. Maquet, A. N. Grum-Grzhimailo, E.V. Gryzlova, and S. I. Strakhova. Polarization control in two-color above-threshold ionization of atomic helium. *Phys. Rev. Lett.*, 101:193002, 2008.
- [MHB<sup>+</sup>08] B. F. Murphy, K. Hoffmann, A. Belolipetski, J. Keto, and T. Ditmire. Explosion of xenon clusters driven by intense femtosecond pulses of extreme ultraviolet light. *Phys. Rev. Lett.*, 101:203401, 2008.
- [MKG93] J. J. Macklin, J. D. Kmetec, and C. L. Gordon. High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 70:766, 1993.
- [MKLE89] W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, and O. Echt. Mass spectrometric evidence for icosahedral structure in large rare gas clusters: Ar, Kr, Xe. *J. Chem. Phys.*, 91:5940, 1989.
- [MPBB06] D.B. Milosevic, G.G. Paulus, D. Bauer, and W. Becker. Above-threshold ionization by few-cycle pulses. *J. Phys. B*, 39:203, 2006.
- [MPP<sup>+</sup>04] K. W. Madison, P. K. Patel, D. Price, A. Edens, M. Allen, T. E. Cowan, J. Zweiback, and T. Ditmire. Fusion neutron and ion emission from deuterium and deuterated methane cluster plasmas. *Phys. of Plasmas*, 11:270, 2004.
- [MRT<sup>+</sup>12] M. Meyer, P. Radcliffe, T. Tschentscher, J. T. Costello, A. L. Cavalieri, I. Grguras, A. R. Maier, R. Kienberger, J. Bozek, C. Bostedt, S. Schorb, R. Coffee, M. Messerschmidt, C. Roedig, E. Sistrunk, L. F. Di Mauro, G. Doumy, K. Ueda, S. Wada, S. Düsterer, A. K. Kazansky, and N. M. Kabachnik. Angle-resolved electron spectroscopy of laser-assisted Auger decay induced by a few-femtosecond x-ray pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 108:063007, 2012.
- [MSM04] H. Mashiko, A. Suda, and K. Midorikawa. Focusing coherent soft-x-ray radiation to a micrometer spot size with an intensity of  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. *Optics Letters*, 29:1927, 2004.
- [Mul99] H.G. Muller. An efficient propagation scheme for the time-dependent Schrödinger equation in the velocity gauge. *Laser Physics*, 9:138, 1999.
- [NHTM05] Y. Nabekawa, H. Hasegawa, E. J. Takahashi, and K. Midorikawa. Production of doubly charged helium ions by two-photon absorption of an intense sub-10-fs soft x-ray pulse at 42 eV photon energy. *Phys. Rev. Lett.*, 94:043001, 2005.

- 
- [NWv<sup>+</sup>00] R. Neutze, R. Wouts, D. v.d.Spoel, E. Weckert, and J. Hajdu. Potential for biomolecular imaging with femtosecond x-ray pulses. *Nature*, 406:752, 2000.
- [OW92] J. F. Ogilvie and F. Y. H. Wang. Potential-energy functions of diatomic molecules of the noble gases. *J. of Mol. Struct.*, 273:277, 1992.
- [Pas12] J. Passig. *Steuerung der Elektronenemission aus Silberclustern in intensiven, geformten Laserfeldern*. PhD thesis, Universität Rostock, 2012.
- [PBNW94] G.G. Paulus, W. Becker, W. Nicklich, and H. Walther. Rescattering effects in above-threshold ionization: a classical model. *J. Phys. B*, 27:703, 1994.
- [PCP<sup>+</sup>12] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers. *Science*, 336:1287, 2012.
- [Pel09] C. Peltz. Energieabsorption und Ionisationsdynamik von freien und eingebetteten Edelgasclustern in intensiven Laserfeldern. Master's thesis, Universität Rostock, 2009.
- [PGW<sup>+</sup>01a] G.G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, R. Kopold, and W. Becker. Channel-closing-induced resonances in the above-threshold ionization plateau. *Phys. Rev. A*, 64:021401, 2001.
- [PGW<sup>+</sup>01b] G.G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villorosi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori, and S. de Silvestri. Absolute-phase phenomena in photoionization with few-cycle laser pulses. *Nature*, 414:182, 2001.
- [PIT<sup>+</sup>12] J. Passig, R. Irsig, N. X. Truong, T. Fennel, J. Tiggesbäumker, and K. H. Meiwes-Broer. Nanoplasmonic electron acceleration in silver clusters studied by angular-resolved electron spectroscopy. *New J. Phys.*, 14:085020, 2012.
- [PPM<sup>+</sup>06] F. Peano, F. Peinetti, R. Mulas, G. Coppa, and L. O. Silva. Kinetics of the collisionless expansion of spherical nanoplasmas. *Phys. Rev. Lett.*, 96:175002, 2006.
- [RAG<sup>+</sup>12] D. Rupp, M. Adolph, T. Gorkhover, S. Schorb, D. Wolter, R. Hartmann, N. Kimmel, C. Reich, T. Feigl, A. R. B. de Castro, R. Treusch, L. Strüder, T. Möller, and C. Bostedt. Identification of twinned gas phase clusters by single-shot scattering with intense soft x-ray pulses. *New J. of Phys.*, 14:055016, 2012.
- [RAL<sup>+</sup>12] P. Radcliffe, M. Arbeiter, W.B. Li, S. Düsterer, H. Redlin, P. Hayden, P. Hough, V. Richardson, J.T. Costello, T. Fennel, and M. Meyer. Atomic photoionization in combined intense xuv free-electron and infrared laser fields. *New J. Phys.*, 14:043008, 2012.

- [RS98] P.-G. Reinhard and E. Suraud. Field amplification in na clusters. *Eur. Phys. J. D*, 3:175, 1998.
- [RTR<sup>+</sup>13] R. Rajeev, T. Madhu Trivikram, K. P. M. Rishad, V. Narayanan, E. Krishnakumar, and M. Krishnamurthy. A compact laser-driven plasma accelerator for megaelectronvolt-energy neutral atoms. *Nature Physics*, 9:185, 2013.
- [SAF<sup>+</sup>14] B. Schütte, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking, and A. Rouzée. Rare-gas clusters in intense extreme-ultraviolet pulses from a high-order harmonic source. *Phys. Rev. Lett.*, 112:073003, 2014.
- [SAZV03] E. Springate, S. A. Aseyev, S. Zamith, and M. J. J. Vrakking. Electron kinetic energy measurements from laser irradiation of clusters. *Phys. Rev. A*, 68:053201, 2003.
- [SBA<sup>+</sup>94] J.M. Schins, P. Breger, P. Agostini, R. C. Constantinescu, H. G. Muller, G. Grillon, A. Antonetti, and A. Mysyrowicz. Observation of laser-assisted auger decay in argon. *Phys. Rev. Lett.*, 73:2180, 1994.
- [SBJ96] E. M. Snyder, S. A. Buzza, and A. W. Castleman Jr. Intense field-matter interactions: Multiple ionization of clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3347, 1996.
- [SCA<sup>+</sup>14] B. Schütte, F. Campi, M. Arbeiter, T. Fennel, M. J. J. Vrakking, and A. Rouzée. Tracing electron-ion recombination in nanoplasmas produced by extreme-ultraviolet irradiation of rare-gas clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 112:253401, 2014.
- [Sch91] K. J. Schafer. The energy analysis of time-dependent numerical wave functions. *Comp. Phys. Comm.*, 63:427, 1991.
- [SIC95] T. Seideman, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum. Role of electron localization in intense-field molecular ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2819, 1995.
- [SMR13] U. Saalman, A. Mikaberidze, and J.M. Rost. Spatial correlations in finite samples revealed by coulomb explosion. *Phys. Rev. Lett.*, 110:133401, 2013.
- [SPN11] G. Sansone, L. Poletto, and M. Nisoli. High-energy attosecond light sources. *Nature Photonics*, 5:655, 2011.
- [SR02] C. Siedschlag and J.M. Rost. Electron release of rare-gas atomic clusters under an intense laser pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 89:173401, 2002.
- [SR04] C. Siedschlag and J.-M. Rost. Small rare-gas clusters in soft x-ray pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 93:043402, 2004.
- [SR08] U. Saalman and J.M. Rost. Rescattering for extended atomic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 100:133006, 2008.
- [SS02] J.A.R. Samson and W. C. Stolte. Precision measurements of the total photoionization cross-sections of he, ne, ar, kr, and xe. *J. of Electr. Spec.*, 123:265, 2002.

- 
- [SSR06] U. Saalman, C. Siedschlag, and J.M. Rost. Mechanisms of cluster ionization in strong laser pulses. *J. Phys. B*, 39:R39, 2006.
- [SSV<sup>+</sup>05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Strel, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann, and F. Krausz. Source of coherent kiloelectronvolt x-rays. *Nature*, 433:596, 2005.
- [SYDK93] K. J. Schafer, B. Yang, L. F. DiMauro, and K. C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1599, 1993.
- [TAvB<sup>+</sup>09] K. Tiedtke, A. Azima, N. von Barga, L. Bittner, S. Bonfigli, S. Düsterer, B. Faatz, U. Frühling, M. Gensch, Ch. Gerth, N. Guerassimova, U. Hahn, T. Hans, M. Hesse, K. Honkavaara, U. Jastrow, P. Juranic, S. Kapitzki, B. Keitel, T. Kracht, M. Kuhlmann, W. B. Li, M. Martins, T. Núñez, E. Plönjes, H. Redlin, E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller, J. R. Schneider, S. Schreiber, N. Stojanovic, F. Tavella, S. Toleikis, R. Treusch, H. Weigelt, M. Wellhöfer, H. Wabnitz, M. V. Yurkov, and J. Feldhaus. The soft x-ray free-electron laser flash at desy: beamlines, diagnostics and end-stations. *New J. of Phys.*, 11:023029, 2009.
- [TBH<sup>+</sup>09] H. Thomas, C. Bostedt, M. Hoener, E. Eremina, H. Wabnitz, T. Laarmann, E. Plönjes, R. Treusch, A.R.B. de Castro, and T. Möller. Shell explosion and core expansion of xenon clusters irradiated with intense femtosecond soft x-ray pulses. *J. Phys. B*, 42:134018, 2009.
- [TLM<sup>+</sup>13] E. J. Takahashi, P. Lan, O. D. Mücke, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa. Attosecond nonlinear optics using gigawatt-scale isolated attosecond pulses. *Nature Communications*, 4:2691, 2013.
- [UUS<sup>+</sup>07] M. Uiberacker, T. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Müller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms. *Nature*, 446:627, 2007.
- [Vei73] W.M. J. Veigele. Photon cross sections from 0.1 keV to 1 MeV for elements  $z=1$  to  $z=94$ . *Atomic Data*, 5:51, 1973.
- [Ver67] L. Verlet. Computer „experiments“ on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [VK02] M.B. Smirnov V.P. Krainov. Cluster beams in the super-intense femtosecond laser pulse. *Phys. Rep.*, 370:237, 2002.
- [VTM01] V. Veniard, R. Taïeb, and A. Maquet. Atomic clusters submitted to an intense short laser pulse: A density-functional approach. *Phys. Rev. A*, 65:013202, 2001.
- [vW67] W. van Witzenburg. Density of solid argon at the triple point and concentration of vacancies. *Physics Letters*, 25A:293, 1967.

- [VYBT93] D. A. Verner, D. G. Yakovlev, I. M. Band, and M.B. Trzhaskovskaya. Subshell photoionization cross sections and ionization energies of atoms and ions from he to zn. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 55:233, 1993.
- [WBdC<sup>+</sup>02] H. Wabnitz, L. Bittner, A. R. B. de Castro, R. Doehrmann, P. Guertler, T. Laarmann, W. Laasch, J. Schulz, A. Swiderski, K. von Haefen, T. Moeller, B. Faatz, A. Fateev, J. Feldhaus, C. Gerth, U. Hahn, E. Saldin, E. Schneidmiller, K. Sytchev, K. Tiedtke, R. Treusch, and M. Yurkovk. Multiple ionization of atom clusters by intense soft x-rays from a freeelectron laser. *Nature*, 420:482, 2002.
- [YNM<sup>+</sup>13] S. Yase, K. Nagaya, Y. Mizoguchi, M. Yao, H. Fukuzawa, K. Motomura, A. Yamada, Ri Ma, K. Ueda, N. Saito, M. Nagasono, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, and Y. Senba. Crossover in the photoionization processes of neon clusters with increasing euv free-electron-laser intensity. *Phys. Rev. A*, 88:043203, 2013.
- [YPVB10] T.-M. Yan, S.V. Popruzhenko, M. J. J. Vrakking, and D. Bauer. Low-energy structures in strong field ionization revealed by quantum orbits. *Phys. Rev. Lett.*, 105:253002, 2010.
- [ZB95] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52:2511, 1995.
- [ZDP99] J. Zweiback, T. Ditmire, and M. D. Perry. Femtosecond time-resolved studies of the dynamics of noble-gas cluster explosions. *Phys. Rev. A*, 59:3166, 1999.
- [ZMN<sup>+</sup>04] S. Zamith, T. Martchenko, Y. Ni, S. A. Aseyev, H. G. Muller, and M. J. J. Vrakking. Control of the production of highly charged ions in femtosecond-laser cluster fragmentation. *Phys. Rev. A*, 70:011201, 2004.