

Numerische Simulationen zur Einfach- und Doppelionisation von H₂ in kurzen intensiven Laserpulsen

DISSERTATION

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Doctor rerum naturalium)

an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Silvio Baier

geboren am 7. November 1978 in Dresden

Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden

2008

für Simone und Adrian

Eingereicht am 22. April 2008

1. Gutachter: PD Dr. Andreas Becker
2. Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Schnack

Verteidigt am 24. Juni 2008

Kurzfassung

Rückstreuung ist der dominierende Prozess bei der Doppelionisation von Atomen und Molekülen in linear polarisierten Laserfeldern mit Wellenlängen um 800 nm und Intensitäten im Bereich von 10^{14} bis 10^{15} W/cm². Anhand der numerischen Lösung der Zwei-Elektronen-Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül in geeigneten reduzierten Dimensionen wurden die korrelierte Emission zweier Elektronen und die Anregung nebst anschließender Feldionisation nach der Rückstreuung als Mechanismen der Doppelionisation identifiziert und charakterisiert. Mit Hilfe des Modells eines planaren Wasserstoffmoleküls in reduzierten Dimensionen wurden diese beiden Mechanismen bei zwei verschiedenen Ausrichtungen des Moleküls relativ zur Polarisationsachse quantitativ verglichen. Zwei weitere Mechanismen, die ebenfalls auf die Rückstreuung zurückzuführen sind, konnten ebenfalls identifiziert werden.

Abstract

Rescattering is the dominant process leading to double ionization in atoms and molecules interacting with linearly polarized laser pulses with wavelengths around 800 nm and in an intensity regime of 10^{14} to 10^{15} W/cm². Using numerical integrations of the two-electron Schrödinger equation of the Hydrogen molecule in appropriate reduced dimensions two mechanisms, namely correlated emission of the electrons and excitation followed by field ionization after rescattering, could be identified and characterized. With the help of a planar model in reduced dimensions these mechanisms were quantitatively compared by their dependence on the molecular alignment with respect to the polarization axis. Two additional mechanisms, which are also related to rescattering, could be identified as well.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Ionisation von Atomen und Molekülen mit kurzen intensiven Laserpulsen	15
2.1	Kurze intensive Laserpulse	15
2.2	Ionisationsmodelle	16
2.2.1	Photoeffekt	16
2.2.2	Multiphotonenionisation (MPI)	16
2.2.3	Above-Threshold Ionization (ATI)	18
2.2.4	Tunnelionisation	18
2.2.5	Over-The-Barrier-Ionization	19
2.2.6	Keldysh-Parameter	20
2.3	Ionisation und Dissoziation von Molekülen	20
2.3.1	Unterdrückte Ionisation in Molekülen	20
2.3.2	CREI und Zweielektroneneffekte	22
2.3.3	Einfluss der molekularen Ausrichtung	24
2.3.4	Dissoziation von Molekülen	26
2.4	Nichtsequentielle Doppel- und Mehrfachionisation	28
2.4.1	Kick-Out	28
2.4.2	Shake-Off und Shake-Up	28
2.4.3	Kollektives Tunneln	30
2.4.4	Rückstreuung	30
2.5	Experimentelle Methoden	33
3	Numerische Berechnung der Wechselwirkung des Wasserstoffmoleküls mit einem Laserfeld	35
3.1	Einleitung	35
3.2	Überblick über theoretische Ansätze zur Lösung der Schrödingergleichung	37
3.2.1	S-Matrix-Theorie	37
3.2.2	Klassische Näherung	38
3.2.3	Numerische Integration der Schrödingergleichung	38
3.3	Modell für H ₂	39
3.4	Zylindrisches Modell für H ₂	41
3.5	Planares Modell für H ₂	42
3.6	Das Modell des Wasserstoffmolekülions	43

3.7	Numerische Lösung der Schrödingergleichung	44
3.7.1	Gitterparameter	44
3.7.2	Crank-Nicholson-Methode	45
3.7.3	Randbedingungen	47
3.7.4	Crank-Nicholson-Methode in mehreren Dimensionen	48
3.8	Berechnung von Eigenzuständen	48
3.9	Interpretation der Wellenfunktionen	49
4	Mechanismen der Einfach- und Doppelionisation: Zylindrisches Modell	51
4.1	Laserfeldparameter	51
4.2	Numerische Details	53
4.3	Molekülparameter	55
4.4	Eigenzustände	55
4.5	Zeitentwicklung der Ionisation	60
4.6	Einfachionisation	62
4.7	Doppelionisation	65
4.8	Nachweis des Rückstreuungsmechanismus	70
4.9	Abhängigkeit von verschiedenen Parametern	75
4.9.1	Abhängigkeit von der Intensität	75
4.9.2	Abhängigkeit von der Wellenlänge	77
4.9.3	Abhängigkeit vom Kernabstand	79
4.9.4	Abhängigkeit von der Definition der Ionisationsregionen	80
5	Abhängigkeit der Doppelionisation von der molekularen Orientierung: Planares Modell	83
5.1	Numerische Details	83
5.2	Molekülparameter und Eigenzustände	85
5.3	Zeitentwicklung der Ionisation	90
5.4	Mechanismen der Doppelionisation	93
5.4.1	Korrelierte Emission nach Rückstreuung	93
5.4.2	RESI	94
5.4.3	Zerfall doppelt angeregter Zustände	94
5.4.4	Korrelierte Emission nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter	95
5.4.5	Korrelierte Emission nach Rückstreuung mit stark ungleicher Energieaufteilung	96
5.4.6	Nachweis der Mechanismen	102
5.5	Vergleich von korrelierter Emission nach Rückstreuung und RESI	112
6	Zusammenfassung und Ausblick	117
Anhang A	Atomare Einheiten	121
Anhang B	Zeitskalen im Wasserstoffmolekül	123

Anhang C	Klassisches Elektron im oszillierenden elektrischen Feld	125
Anhang D	Nonlinear Processes in Strong Fields Library (NPSFLIB)	131
	Literaturverzeichnis	133

1 Einleitung

Das Verständnis der Wechselwirkung von Materie mit Licht ist seit Beginn des letzten Jahrhunderts eines der Schwerpunktthemen der Forschung in der Physik. Einen Meilenstein setzte Albert Einstein mit seinem bahnbrechenden Werk über den Photoeffekt [1]. Bei diesem Prozess wird ein gebundenes Elektron in das Kontinuum freigesetzt, indem es genau ein Photon der Energie E_ω

$$E_\omega = \hbar\omega \quad (1.1)$$

absorbiert. ω ist die Frequenz des Lichts und \hbar das Plancksche Wirkungsquantum. Einstein sprach von Licht als kleinen Partikeln. Das stand damals im krassen Gegensatz zur Maxwellschen Beschreibung von Licht als elektromagnetischer Welle. Experimentell wurde jedoch gezeigt, dass das Auftreten des Photoeffekts und die kinetische Energie E_{kin} des freigesetzten Elektrons von der Frequenz und nicht von der Intensität des Lichts abhängt und zwar nach der einfachen Relation

$$E_{kin} = \hbar\omega - I_p, \quad (1.2)$$

wobei I_p die Bindungsenergie des Elektrons bezeichnet. Für unterschiedliche Phänomene ist die Beschreibung des Lichts entweder als Welle oder als Teilchen sinnvoll, was den berühmten Begriff des Welle-Teilchen-Dualismus nach sich zog.

Maria Göppert-Mayer sagte 1931 voraus, dass Ionisation auch dann möglich ist, wenn die Energie eines einzelnen absorbierten Photons geringer, die Summenenergie zweier Photonen aber größer als die Bindungsenergie ist [2]. Sie postulierte, dass sich das System nach der Absorption eines Photons in einem virtuellen Zustand mit sehr kurzer Lebensdauer befindet. Wenn innerhalb der Lebensdauer ein weiteres Photon absorbiert wird, ist Ionisation möglich. Jedoch konnten erst nach 1950 Ionisation und elektronische Übergänge durch Absorption mehrerer Photonen mit verschiedenen Lichtquellen experimentell nachgewiesen werden [3–6].

Die Schwierigkeit, Elektronen aus elementaren Strukturen wie Atomen durch die Absorption von mehr als einem Photon zu ionisieren, ist in der hohen Bindungsenergie begründet. Das elektrische Feld E , das von Elektron und Proton im Grundzustand des Wasserstoffatoms erzeugt wird, ist

$$E = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r^2} \approx 5.14 \times 10^9 \frac{\text{V}}{\text{cm}} = 1 \text{ a.u.} \quad (1.3)$$

ϵ_0 bezeichnet die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, e die Elementarladung und r den Bohrschen Radius. Mit der Entwicklung und stetigen Verbesserung der Lasertechnologie ist es nun-

mehr möglich, solche Feldstärken zu erreichen. Dazu wird der Laserstrahl entlang der Strahlrichtung fokussiert und die Pulsdauer soweit wie möglich verkürzt. Inzwischen können so Laserpulse von nur einigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) Länge generiert und experimentell kontrolliert werden [7–9]. Diese Pulse haben noch einen weiteren Vorteil. Durch die geringe Pulsdauer und der Annahme, dass die höchsten Intensitäten etwa in der Pulsmitte erreicht werden, liegt die Wechselwirkungszeit mit dem atomaren oder molekularen System im Attosekundenbereich ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Diese Zeit ist kürzer als alle Vibrationsperioden der Kerne und Rotationsperioden von Molekülen (siehe Anhang B). Somit kann ein Molekül so schnell ionisiert werden, dass die Bewegung der Kerne in dieser Zeit vernachlässigbar ist. Durch die Messung von Orten und Flugzeiten der Fragmente kann dann der ursprüngliche Zustand des Systems vor der Ionisation rekonstruiert werden [10, 11].

Die Möglichkeit der Erzeugung sehr kurzer intensiver Laserpulse führte zur Entdeckung neuer Phänomene, die durch die Eigenschaft der Absorption vieler Photonen in sehr kurzer Zeit begründet sind. Die bekanntesten sind Above-Threshold Ionization (ATI) [12] und die Erzeugung Hoher Harmonischer (HHG, High Harmonic Generation) [13]. Above-Threshold Ionization bedeutet, dass ein Atom mehr Photonen absorbiert, als zur Ionisation nötig sind. Dieser Effekt resultiert im Energiespektrum der freien Elektronen in einer Reihe von Maxima, die einen Abstand der Energie $\hbar\omega$ eines Photons haben. Bei der Erzeugung Hoher Harmonischer rekombiniert ein emittiertes Elektron wieder mit dem Ion unter Aussendung eines Photons der Energie $N\hbar\omega$, wobei N die Zahl der absorbierten Photonen bezeichnet. In Experimenten konnten Hohe Harmonische bis zur Ordnung $N = 300$ nachgewiesen werden [14, 15]. Die Erzeugung Hoher Harmonischer ist darüber hinaus eine Methode zur Erzeugung von Attosekundenpulsen.

Ionisation von Molekülen unterscheidet sich in mehreren Punkten von der Ionisation von Atomen. Moleküle bestehen aus zwei oder mehr Kernen, wodurch die Elektronendichteverteilung in der Regel keine Kugelsymmetrie besitzt. Die unterschiedlichen Symmetrien der Orbitale führen zu einer Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der molekularen Ausrichtung im Laserfeld [16, 17] und der Unterdrückung der Ionisation im Vergleich zu Atomen gleichen Ionisationspotentials [18, 19]. Darüber hinaus kann Ionisation bei größeren Kernabständen erhöht sein [20, 21].

Moleküle können durch Wechselwirkung mit intensiven Laserfeldern nicht nur ionisiert werden sondern auch dissoziieren. Die elektronischen Zustände sind in einem intensiven Laserfeld im Vergleich zum feldfreien Fall modifiziert. Mit Hilfe des Floquetbildes [22] lassen sich eine Reihe von Dissoziationsmechanismen anschaulich erläutern, z.B. Bond-Softening [23, 24], Above-Threshold Dissociation (ATD) [24–26], Below-Threshold Dissociation (BTD) [27, 28] oder Dissoziation ohne Absorption von Photonen (ZPD, Zero-Photon Dissociation) [29, 30].

Während sich die Einfachionisation anhand der Wechselwirkung mit einem aktiven Elektron (single-active-electron-Näherung [31–33]) im Atom oder Molekül relativ genau beschreiben lässt, versagen entsprechende Modelle in der Regel bei der Reproduktion von experimentellen Ergebnissen zur Doppel- und Mehrfachionisation. Bei Messungen an Edelgasatomen in linear polarisierten Laserfeldern erhielt man Doppelionisationswahrscheinlichkeiten, die jene, die bei sequentieller Ionisation erwartet wurden, um mehrere Größenordnungen übertrafen [34–38]. Bei sequentieller Doppelionisation finden die beiden Ionisationsschritte unabhängig voneinander

nacheinander statt. Es ist demzufolge unbedingt notwendig, Elektron-Elektron-Wechselwirkung in die theoretischen Modelle zur Doppel- und Mehrfachionisation einfließen zu lassen.

Zur vollständigen theoretischen Beschreibung von zeitabhängigen Zwei-Elektronen-Prozessen muss eine Schrödingergleichung in sechs Raum- und einer Zeitdimension gelöst werden, was derzeit für die Wechselwirkung mit intensiven Laserfeldern und typischen Parametern (Wellenlänge um 800 nm und Intensität um 10^{14} W/cm²) weit jenseits der computertechnischen Umsetzbarkeit liegt. Zur Beschreibung der nichtsequentiellen Doppelionisation in Atomen gab es im Laufe der Zeit eine Reihe von theoretischen Modellen, die zumindest einige experimentelle Beobachtungen korrekt reproduzieren konnten. Dazu zählen die numerische Lösung der Schrödingergleichung in reduzierten Dimensionen, wobei die Bewegung beider Elektronen in die Richtung der Polarisationsachse des Lasers beschränkt wurde [39–46], die Lösung der vollen elektronischen Schrödingergleichung, allerdings für kürzere Wellenlängen (bis etwa 400 nm) [47–51], *S*-Matrix-Rechnungen [52–58], klassische Monte-Carlo-Simulationen [59], sowie Dichtefunktionalrechnungen [60–62]. Nichtsdestotrotz war die Identifizierung des Mechanismus der Doppelionisation lange Zeit Gegenstand kontroverser Diskussionen. Einige Modelle seien hier genannt. Beim Shake-Off-Prozess [34, 63] wird ein Elektron durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld so schnell emittiert, dass das andere aus dem Ion herausgeschüttelt wird. Hingegen wechselwirkt das hinausgehende Elektron beim Kick-Out-Prozess [64, 65] während des Verlassens des Atoms mit dem zweiten, so dass beide gleichzeitig emittiert werden. Letztendlich hat sich aber das Rückstreumodell [66–68] bei der Wechselwirkung mit linear polarisierten Laserfeldern mit Ti:Sapphire-Wellenlängen (ca. 800 nm) und mittleren Intensitäten (10^{14} bis 10^{15} W/cm²) zur Erklärung der Doppelionisationswahrscheinlichkeiten etabliert. Hierbei wird zunächst ein Elektron emittiert, danach durch das Laserfeld zunächst vom Ion weg- und anschließend wieder zu diesem zurückgetrieben, wo es das verbleibende Elektron heraus schlagen kann. Später wurde auch die Anregung des zweiten Elektrons mit anschließender Feldionisation in Betracht gezogen. Dieser Prozess heißt RESI (Recollision-Excitation with Subsequent Field Ionization) [58, 69, 70].

Molekülspezifische Aspekte der Doppelionisation wurden allerdings bisher nur wenig untersucht. Zeidler et al. [71] beobachteten im Experiment Unterschiede bei der Doppelionisationsausbeute von N₂ bei Ausrichtung der Molekülachse parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsachse. Eremina et al. [72] führten Unterschiede der Impulsverteilungen von N₂ und O₂ auf die Symmetrie der molekularen Orbitale zurück. Bisherige theoretische Modelle liefern unterschiedliche Ergebnisse. Numerische Lösungen der Schrödingergleichung in reduzierten Dimensionen erbrachten keine signifikanten Unterschiede der Doppelionisationswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Ausrichtungen [73], *S*-Matrix-Rechnungen [74] und semiklassische Modelle [75, 76] hingegen zeigten deutliche Unterschiede in Übereinstimmung mit Experimenten.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Zwei-Elektronen-Schrödingergleichung des Wasserstoffmoleküls mit Hilfe eines neuen Modellansatzes gelöst. Dabei wird die Schwerpunktkoordinate der Elektronen auf die Polarisationsachse des Laserfeldes beschränkt, wohingegen die Relativbewegung in voller Dimensionalität erhalten bleibt. Die Kernabstand wird innerhalb dieses Modells als konstant angenommen, die Molekülachse ist parallel zur Polarisationsachse des Laserfeldes ausgerichtet. Die numerischen Simulationen erlauben es, den Rückstreumechanismus als hauptverantwortlichen Prozess für die Doppelionisation zu identifizieren und Details zu charakterisie-

ren. Im zweiten Teil der Arbeit wird ein leicht modifiziertes Modell, bei dem die Relativbewegung der Elektronen auf eine Ebene beschränkt wird, zur Untersuchung der Abhängigkeit der Doppelionisationsprozesse von der molekularen Ausrichtung verwendet.

Das folgende Kapitel 2 gibt einen Überblick über die theoretischen Modelle zur Einfach- und Mehrfachionisation in intensiven Laserfeldern. Nach der Einordnung des Begriffs kurzer starker Laserpuls folgt eine Darstellung der Modelle zur Einfachionisation. Systematisch werden Photoeffekt, Zweiphotonenionisation, Multiphotonenionisation sowie die Tunnelionisation und die Over-The-Barrier-Ionization erläutert. Nach diesen grundlegenden Einführungen zur Ionisation werden einige molekulspezifische Eigenschaften der Ionisation betrachtet. Hierzu zählen die unterdrückte Ionisation von Molekülen gegenüber Atomen mit gleichem Ionisationspotential, die Erhöhung der Ionisationswahrscheinlichkeit bei bestimmten Kernabständen (CREI, Charge-Resonant Enhanced Ionization) und die Abhängigkeit von der molekularen Ausrichtung bezüglich der Polarisationsachse des Laserfeldes. Anschließend wird auf einige Dissoziationsmechanismen wie Bond-Softening und Above-Threshold Dissociation näher eingegangen. Nach den Erläuterungen zur Einfachionisation werden im folgenden Abschnitt die Mechanismen der Doppelionisation beleuchtet. Der Hauptmechanismus, der bei den in dieser Arbeit betrachteten Laserpulsen auftritt, ist die sogenannte Rückstreuung, weshalb deren Konsequenzen ausführlicher behandelt werden. Ein kurzer Überblick über experimentelle Methoden zur Untersuchung der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit intensiven Laserfeldern beschließt das Kapitel.

Die numerischen Rechnungen basieren auf ab-initio Lösungen der Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül in reduzierten Dimensionen. In Kapitel 3 werden daher nach einem Überblick über andere theoretische Ansätze die beiden in den folgenden Kapiteln verwendeten Modelle des Wasserstoffmoleküls eingeführt. Daran anschließend erfolgt eine Darstellung der Crank-Nicholson-Methode, dem in dieser Arbeit verwendeten numerischen Verfahren zur Integration der Schrödingergleichung. Details wie die Ermittlung von Eigenzuständen, das Extrahieren von Informationen über die Ionisationsprozesse aus der Wellenfunktion sowie die Behandlung des Wasserstoffmolekülions im Rahmen der Modelle werden ebenfalls diskutiert.

Einer der Schwerpunkte der Arbeit liegt auf der Identifizierung und Charakterisierung der Mechanismen der Doppelionisation. Dazu werden in Kapitel 4 nach einer Spezifizierung der Laser- und Molekülparameter zunächst die Eigenzustände des Modellsystems diskutiert. Zur Prüfung, inwieweit das Modell Ein- und Zweielektroneneffekte korrekt reproduzieren kann, werden bekannte Charakteristika der Einfachionisation untersucht. Danach folgt eine detaillierte Analyse der Doppelionisationsmechanismen. Der Nachweis, dass Rückstreuung der zugrunde liegende Mechanismus der Doppelionisation ist, wird durch Simulationen mit zusätzlichen zeitabhängigen Absorbern erbracht. Abschließend wird die Abhängigkeit der Stärke dieser Ionisationsmechanismen von verschiedenen Parametern wie Intensität des Laserfeldes (Abschnitt 4.9.1) und Kernabstand (Abschnitt 4.9.3) untersucht.

Kapitel 5 befasst sich mit der Abhängigkeit der Doppelionisationsmechanismen von der Ausrichtung der Molekülachse relativ zur Polarisationsachse des Laserfeldes. Dazu wird ein leicht modifiziertes Modell genutzt, welches zunächst wieder anhand der Eigenzustände charakterisiert wird. Es werden die beiden wesentlichen Fälle der Ausrichtung der Molekülachse, parallel und

senkrecht zur Polarisationsachse des Laserfeldes, betrachtet. Wie in Kapitel 4 erfolgt anschließend eine kurze Analyse und Diskussion der Einfachionisation und eine ausführliche der Doppelionisationsmechanismen. Da die verschiedenen Doppelionisationsprozesse eine unterschiedliche Elektronendynamik senkrecht zur Polarisationsachse des Laserfeldes induzieren, ist es möglich, die Anteile der Prozesse in beiden Ausrichtungen zu separieren und quantitativ zu vergleichen.

Kapitel 6 fasst die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit zusammen, diskutiert offene Fragen und gibt Anregungen, welche Aspekte in Zukunft untersucht werden sollten.

Innerhalb dieser Arbeit werden bis auf wenige Ausnahmen, in denen das explizit angegeben wird, atomare Einheiten verwendet. Es gilt $\hbar = m_e = e = 1$ und $c = 137.036$. Die wichtigsten Größen in atomaren Einheiten sowie einige Umrechnungen von atomaren in SI-Einheiten sind in Anhang A aufgeführt.

2 Ionisation von Atomen und Molekülen mit kurzen intensiven Laserpulsen

In diesem Kapitel erfolgt eine Übersicht über die Ionisation von Atomen und Molekülen in kurzen intensiven Laserpulsen. Nach einer Abgrenzung des Begriffs kurzer intensiver Laserpuls werden die verschiedenen Modelle der Einfachionisation erläutert. Anschließend erfolgt eine Diskussion der Doppelionisationsmechanismen mit dem Schwerpunkt auf dem Rückstreumodell, das in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt. Abschließend wird kurz auf experimentelle Methoden eingegangen.

2.1 Kurze intensive Laserpulse

Für die Analyse von ultraschnellen Prozessen in der Atom- und Molekülphysik hat sich das Ti:Sapphire-Lasersystem [77, 78] etabliert. Gründe dafür sind zum einen die Einstellbarkeit in einem Wellenlängenbereich von 550 bis 1100 nm und zum anderen die Möglichkeit, ultrakurze Laserpulse herzustellen [79–81]. Eine Wellenlänge von 800 nm entspricht einer Photonenenergie von 1.55 eV und einer Periodendauer des Feldes von etwa 2.65 fs. Das Ionisationspotential von H_2 ist etwa 15.5 eV. Für die Ionisation ist somit die Absorption von mindestens zehn Photonen notwendig.

Die Möglichkeit, sehr kurze Pulsdauern zu erreichen, eröffnet vielfältige Anwendungen wie z.B. die zeitaufgelöste Analyse von chemischen Reaktionen. Ahmed H. Zewail erhielt 1999 den Nobelpreis in Chemie für Pump-Probe-Experimente, die die zeitliche Entwicklung chemischer Prozesse in großen Molekülen beobachtbar machten [82]. Typische Pulsdauern zur Untersuchung von Ionisation und Dissoziation liegen heutzutage im Bereich einiger Femtosekunden [7–9]. Diese Zeit ist kürzer als die kürzesten Schwingungsperioden in Molekülen (siehe Anhang B), so dass diese Prozesse mit Hilfe kurzer Laserpulse detailliert charakterisiert werden können. Allerdings sind die Pulse zu lang, um Elektronendynamik innerhalb von Atomen oder Molekülen aufzulösen. Die Umlaufzeit eines Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms innerhalb des Bohrschen Atommodells beträgt etwa 24 as ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Die Möglichkeit, solche Elektronenbewegungen analysieren zu können, ist eine Motivation für die Erzeugung von Attosekundenpulsen. Inzwischen ist es möglich, einzelne Laserpulse mit Pulsdauern in der Größenordnung von 100 as zu erzeugen (siehe z.B. [83]). Mit Hilfe von Attosekundenpulsen kann z.B. die Tunnelionisation von Atomen zeitaufgelöst beobachtet werden [84].

Für Pulslängen von Ti:Sapphire-Laserpulsen im Bereich einiger Femtosekunden sind Intensitäten bis $I = 10^{18} \text{ W/cm}^2$ mit Fluktuationen von weniger als 1% und Phasenfluktuationen

von weniger als 100 a.u. technisch möglich [83, 85]. Die atomare Einheit der Intensität entspricht $3.51 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$. Bei diesem Wert ist die Elektron-Kern-Wechselwirkung im Grundzustand des Wasserstoffatoms genauso groß wie die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Laserfeld. Letztere kann somit nicht im Rahmen der Störungstheorie behandelt werden. Ionisation tritt aber auch schon bei kleineren Intensitäten als 1 a.u. auf, da das Atom oder Molekülpotential durch das Laserfeld modifiziert wird und somit Effekte wie Multiphotonenionisation oder Tunnelionisation möglich sind.

2.2 Ionisationsmodelle

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Modelle entwickelt, welche die Ionisation bei unterschiedlichen Wellenlängen und Feldstärken erklären. Einige werden im Folgenden vorgestellt.

2.2.1 Photoeffekt

Die Emission von Elektronen in einem schwachen Lichtfeld wurde von Albert Einstein anhand des so genannten photoelektrischen Effekts [1] erklärt, der in Abbildung 2.1a) dargestellt ist. Dabei absorbiert das physikalische System genau ein Photon, dessen Energie ω größer als die Bindungsenergie I_p des Elektrons sein muss. Dadurch wird das Elektron emittiert, wobei dessen kinetische Energie durch die Differenz aus Photonenenergie und Bindungsenergie $E = \omega - I_p$ bestimmt ist. Die Energie des Elektrons ist somit unabhängig von der Intensität des Lichtfeldes.

2.2.2 Multiphotonenionisation (MPI)

Maria Göppert-Mayer sagte die Möglichkeit der Ionisation durch nahezu gleichzeitige Absorption zweier Photonen vorher [2]. Schematisch ist dieser Prozess in Abbildung 2.1b) dargestellt. Die durchgezogenen waagerechten schwarzen Linien repräsentieren reale Zustände. Mit naiver Vorstellung erwartet man, dass die Absorption von Photonen das System in immer höher angeregte reale Zustände bringen und schließlich ionisieren kann. Bei dem gezeigten Energieschema benötigt man in diesem Fall zur Ionisation mehr als zwei Photonen der Energie ω , denn durch Absorption eines Photons gelangt man nur in den ersten angeregten Zustand und die Bindungsenergie eines Elektrons in diesem Zustand ist größer als die Photonenenergie. Andererseits ist Summenenergie zweier Photonen größer als das Ionisationspotential I_p . Ionisation durch Absorption von zwei Photonen ist möglich, was mit Hilfe der Energie-Zeit-Unschärferelation erklärt werden kann. Durch Absorption eines Photons wird das System in einen virtuellen Zustand der Energie $-I_p + \omega$ angeregt. Dieser Zustand hat eine Lebensdauer, die näherungsweise umgekehrt proportional zur Energiedifferenz des virtuellen und des nächsten realen Zustandes ist. Durch die Absorption eines weiteren Photons innerhalb der Lebensdauer kann das System ionisiert werden. Experimentell konnte dieser Prozess 1965 erstmals beobachtet werden [6].

Die so genannte Multiphotonenionisation (MPI) ist die Erweiterung dieses Bildes auf mehr als zwei Photonen (siehe Abbildung 2.1c)). Ist die Photonendichte und somit die Intensität des Photonenfeldes groß genug, kann das System mehrere Photonen hintereinander in einem sehr kurzen Zeitintervall absorbieren [86–88]. Multiphotonenionisation bei niedrigen Intensitäten

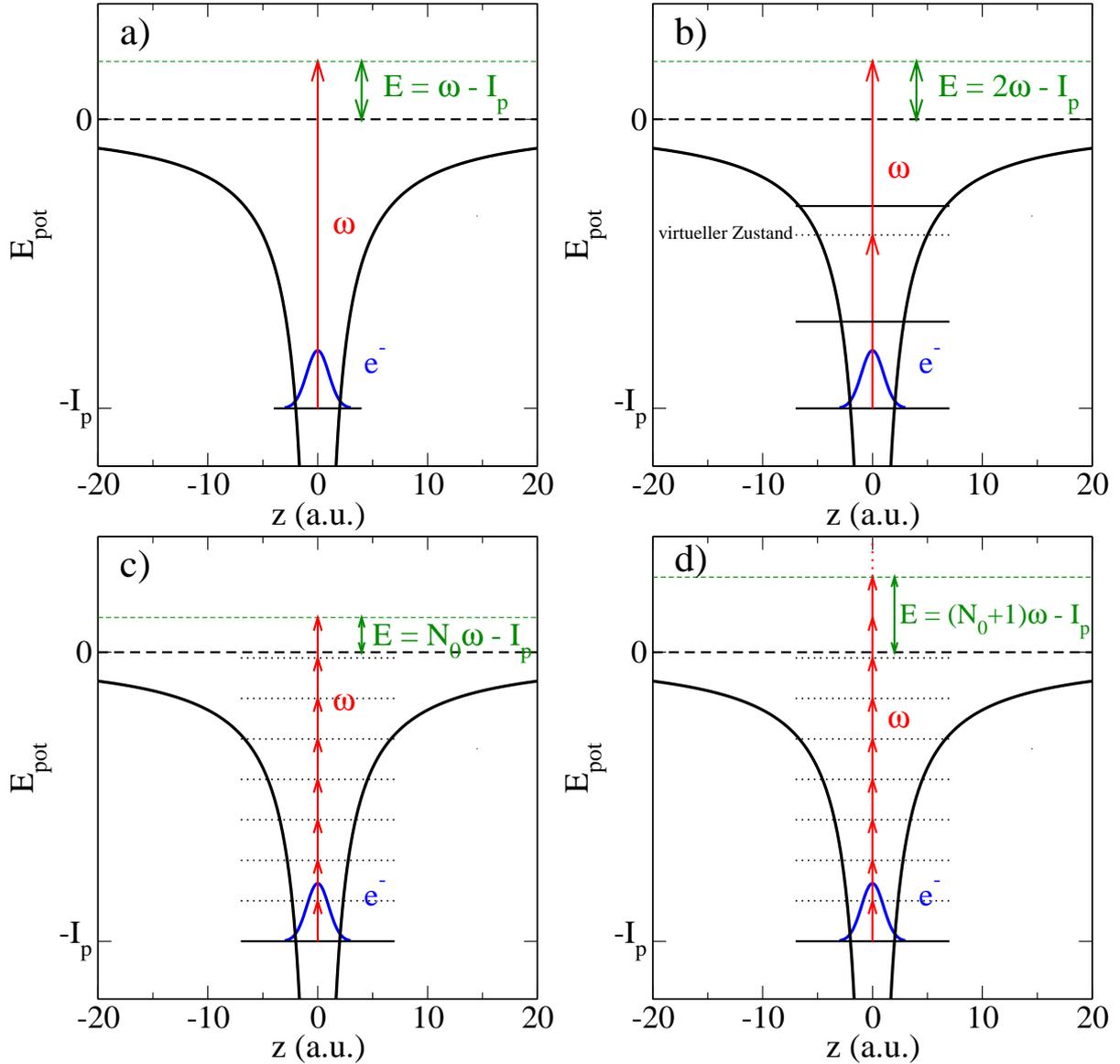


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung a) des Photoeffekts, b) der Zweiphotonenionisation, c) der Multiphotonenionisation (MPI) und d) der Above-Threshold Ionisation (ATI).

kann durch die Störungstheorie in niedrigster Ordnung beschrieben werden. Die Ionisationsrate durch Absorption der Mindestanzahl von N_0 Photonen ist demnach durch

$$\Gamma_{N_0} = \sigma_{N_0} I^{N_0}, \quad (2.1)$$

gegeben [89,90]. σ_{N_0} bezeichnet den Wirkungsquerschnitt für die Absorption von N_0 Photonen. Diese Beziehung wurde experimentell bis zur Ordnung $N_0 = 22$ für Helium bestätigt [91,92]. Solange die Ionisationswahrscheinlichkeit sehr viel kleiner als Eins ist, gilt die gleiche Abhängigkeit von der Intensität auch für die Ionisationswahrscheinlichkeit. Allerdings ist das nicht mehr der Fall, wenn die so genannte Sättigungsintensität erreicht wird, da dann die Änderung der Grundzustandspopulation nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zudem müssen Korrekturen angebracht werden, wenn die Energieniveaus durch den Stark-Effekt [93] signifikant verschoben werden. Bei einer Intensität von etwa $I = 10^{13}$ W/cm² und einer Wellenlänge von 800 nm

sind die Beiträge höherer Ordnung Störungstheorie vergleichbar mit denen der erster Ordnung, so dass andere nichtstörungstheoretische Methoden zur Bestimmung der Ionisationsraten und Ionisationswahrscheinlichkeiten angewendet werden müssen.

2.2.3 Above-Threshold Ionization (ATI)

Above-Threshold Ionization bezeichnet einen Prozess, in dem vom Atom oder Molekül mehr Photonen absorbiert werden, als für die Ionisation notwendig sind [12, 94, 95]. Er kann nicht im Rahmen der Störungstheorie beschrieben werden. Schematisch ist ATI in Abbildung 2.1d) dargestellt. Ein freies Elektron kann aufgrund von Energie- und Impulserhaltung kein Photon absorbieren. Befindet sich das Elektron allerdings noch im Einflussbereich des Potentials des Ions, kann dieses den Elektronenimpuls kompensieren. Die Erweiterung von Gleichung (2.1) für den Fall der ATI ergibt

$$\Gamma_{N_0+S} = \sigma_{N_0+S} I^{N_0+S}, \quad (2.2)$$

mit der Zahl S der Photonen, die über die zur Ionisation notwendige hinausgeht. Diese Beziehung konnte ebenfalls experimentell bestätigt werden. Das Energiespektrum der Elektronen ist somit diskret und benachbarte Maxima haben den Abstand der Energie eines Photons. Die entsprechende kinetische Energie des Elektrons beträgt dann abhängig von der Zahl der absorbierten Photonen

$$E_{kin} = (N_0 + S)\omega - I_p. \quad (2.3)$$

Spätere Messungen ergaben, dass die ATI-Peaks höherer Ordnung überproportional größer werden und sich die Positionen der Maxima im Energiespektrum bei hohen Intensitäten verschieben. Die Maxima niedrigster Energie verschwinden sogar mit steigender Intensität [94, 96–98]. Die Beziehung (2.2) verliert dann ihre Gültigkeit. Der Grund für den ersten Effekt liegt wie bei der Multiphotonenionisation darin, dass Terme höherer Ordnung in der Störungstheorie bei hohen Intensitäten nicht mehr vernachlässigt werden können. Die Verschiebung der Energiespektren folgt aus der Tatsache, dass ein freies Elektron im Laserfeld zusätzlich eine Schwingungsenergie $U_p = E^2/4\omega^2$ (siehe Anhang C, Gleichung (C.23)) besitzt. E bezeichnet die maximale Amplitude des elektrischen Feldes. Durch den Stark-Effekt werden die angeregten Zustände und die Kontinuumszustände im Laserfeld um etwa die Größe der ponderomotiven Energie verschoben, während der Grundzustand nicht verschoben wird. Deshalb werden zur Ionisation mehr Photonen benötigt und die erwarteten niedrigsten Maxima im Energiespektrum verschwinden.

2.2.4 Tunnelionisation

Ist die Laserintensität hoch genug (siehe Abschnitt 2.2.6 für eine Abschätzung), kann das Laserfeld quasistationär behandelt werden. Die Summe aus Kernpotential und dem zeitabhängigen elektrischen Feld formt in der Nähe der Maxima des Feldes eine Potentialbarriere, durch die das Elektron tunneln kann (siehe Abbildung 2.2a)). Die durchgezogene Linie gibt das Gesamtpotential aus Laserfeld und Coulombpotential wieder, die gestrichelte den Anteil der Wechselwirkung mit dem Laserfeld.

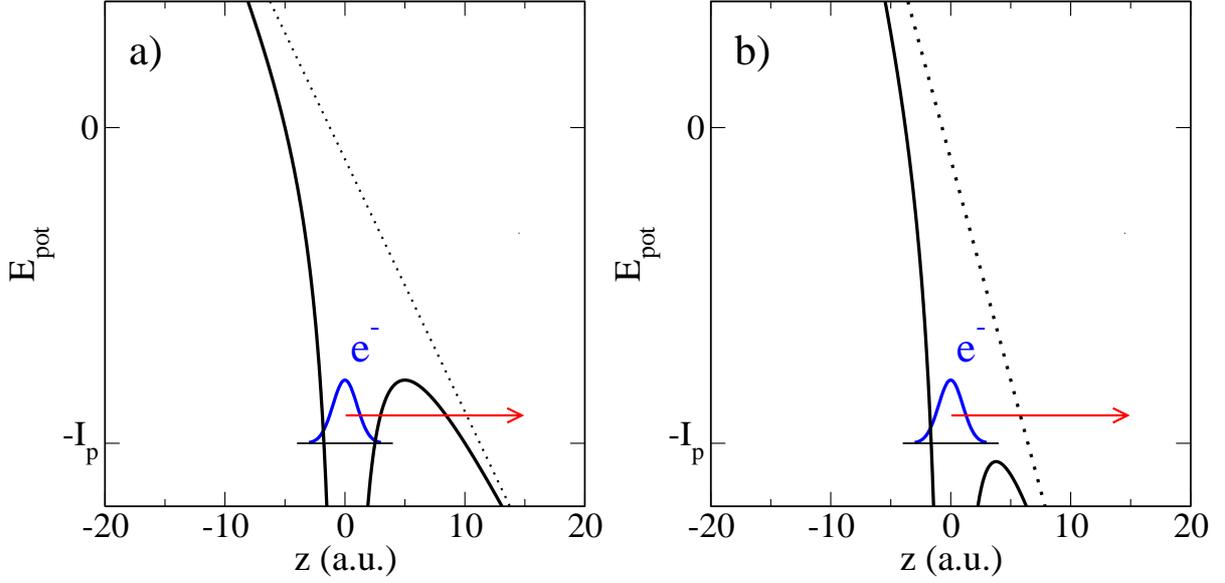


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des a) Tunnelbildes und b) der Over-The-Barrier-Ionization. Die gestrichelte Linie beschreibt den Einfluss des Laserfeldes (zE mit der Feldamplitude E), die durchgezogene Linie repräsentiert das Gesamtpotential aus der Laserwechselwirkung und dem Coulombpotential.

Ionisation ist somit nur in einem Zeitintervall nahe der Feldmaxima zu erwarten, was experimentell bestätigt wurde [99,100]. Unter diesem Gesichtspunkt entwickelten Ammosov, Delone und Krainov (ADK) ein Modell zur Berechnung der Tunnelionisationsraten von Atomen in einem quasistatischen elektrischen Feld [101]. Demnach gilt

$$\Gamma_{tunnel} \propto \exp\left(-\frac{(2I_p)^{\frac{3}{2}}}{3I^{\frac{1}{2}}}\right). \quad (2.4)$$

Die Ionisationsrate ist somit unabhängig von der Wellenlänge, was aus der Annahme eines statischen Feldes folgt. Die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelionisationsrate von der Intensität folgt auch aus anderen Tunnelmodellen, wie z.B. der Keldysh-Theorie [86,102] oder dem Perelomov-Popov-Terent'ev-(PPT-)Modell [103]. Für Edelgasatome in Laserpulsen mit Wellenlängen von $\lambda > 1 \mu\text{m}$ gab es sehr gute Übereinstimmungen mit der ADK-Theorie [104–106]. Sie verliert ihre Gültigkeit, wenn die Intensität über die Schwelle für Over-The-Barrier-Ionization (siehe folgender Abschnitt) steigt. Obwohl die ADK-Theorie für Atome entwickelt wurde, gab es Versuche, sie auch auf Moleküle zu erweitern, indem die Symmetrie und die Asymptotik der Elektronenwellenfunktion im Modell berücksichtigt wurden [107].

Die Elektronenenergiespektren zeigen einen exponentiellen Abfall bei $2U_p$, was der klassischen maximalen Driftenergie des Elektrons entspricht (siehe Gleichung (C.27)).

2.2.5 Over-The-Barrier-Ionization

Ist die Intensität so groß, dass die Potentialbarriere unter die Grundzustandsenergie gesenkt wird, ist das Elektron nicht mehr gebunden und kann das Atom oder Molekül direkt verlassen. Abbildung 2.2b) zeigt diesen Prozess schematisch. Allerdings gibt es teilweise Reflexionen an der

Barriere, so dass die Ionisationswahrscheinlichkeit im Allgemeinen kleiner als Eins bleibt [99]. Die Schwellenintensität kann berechnet werden, indem man die Summe aus Coulombpotential und Laserfeldpotential mit der Bindungsenergie gleichsetzt. Es ergibt sich dann [108]

$$I_{OTB}[\text{W}/\text{cm}^2] = 4 \times 10^9 Z^2 (I_p[\text{eV}])^2, \quad (2.5)$$

mit der Kernladungszahl Z . Die ADK-Theorie muss dann entsprechend modifiziert werden [109].

2.2.6 Keldysh-Parameter

In seiner fundamentalen Arbeit [86] zeigte Keldysh, dass die oben beschriebenen Einfachionisationsmechanismen lediglich verschiedene Erscheinungen des allgemeinen Prozesses der nicht-linearen Ionisation sind. Der Keldysh-Parameter

$$\gamma = \sqrt{\frac{2 \cdot I_p \cdot \omega^2}{E^2}} \propto \frac{t_{\text{tunneln}}}{t_{\text{laser}}} \quad (2.6)$$

mit der elektrischen Feldstärke E liefert ein Kriterium, ob das Tunnelionisations- oder Multiphotonenionisationsbild eine geeignete Beschreibung liefert. Er gibt das Verhältnis von Tunnelzeit t_{tunneln} und Periodendauer des oszillierenden elektrischen Feldes t_{laser} an. Im Fall

$$\gamma \ll 1, \quad (2.7)$$

ist die Tunnelzeit viel kleiner als die Periodendauer eines Laserzyklus. Somit ist das Tunneln möglich und das Tunnelbild ein geeignetes Modell zur Beschreibung der Ionisation. Im entgegengesetzten Fall

$$\gamma \gg 1 \quad (2.8)$$

ist die Periodendauer viel kleiner als die Tunnelzeit. Hier ist das Bild der Multiphotonenionisation geeignet.

2.3 Ionisation und Dissoziation von Molekülen

Die Ionisation von Molekülen unterscheidet sich von der Ionisation von Atomen in mehreren Punkten, die im Folgenden näher betrachtet werden. Im Anschluss werden einige Dissoziationsmechanismen erläutert.

2.3.1 Unterdrückte Ionisation in Molekülen

Ein Phänomen der Ionisation von Molekülen ist, dass deren Sättigungsintensität bei Laserwellenlängen von 800 nm grundsätzlich niedriger ist als bei Atomen mit gleichem Ionisationspotential [18, 19, 110–112]. Gemäß der ADK-Formel (2.4) hängt die Ionisationsrate eines Atoms nur vom Ionisationspotential ab. Daher nahm man zunächst an, dass dies bei Molekülen ebenso sei. Die Unterschiede der Ionisationswahrscheinlichkeiten lassen sich anhand der Elektronenenergiespektren von N_2 und Ar sowie O_2 und Xe anschaulich erklären. Beide Atom-Molekülpaare

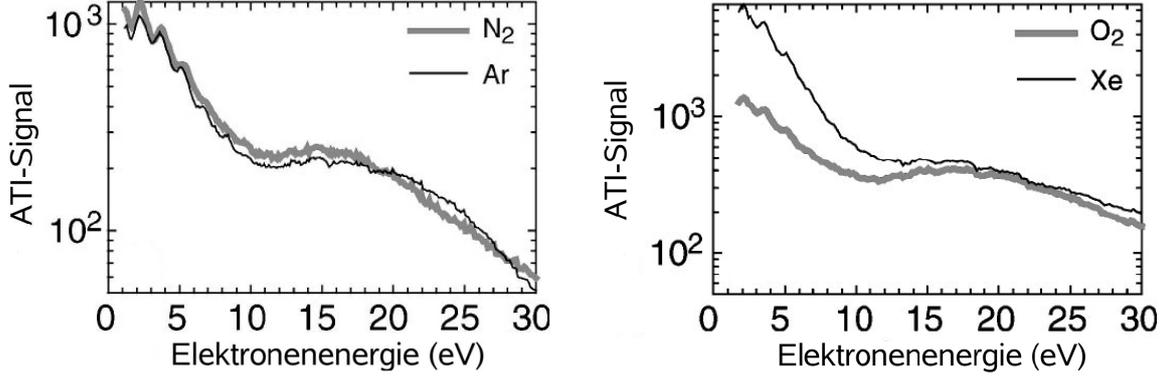


Abbildung 2.3: Gemessene ATI-Spektren bei einer Intensität von $I = 2 \times 10^{14}$ W/cm² für N₂ und Argon (links) und O₂ und Xe (rechts). Aus [113] entnommen.

besitzen jeweils etwa das gleiche Ionisationspotential, jedoch sehen die Energiespektren grundverschieden aus, wie in Abbildung 2.3 gezeigt wird. Während die Spektren von N₂ und Argon nahezu identisch sind, gibt es bei O₂ gegenüber Xenon eine Unterdrückung der niederenergetischen Elektronen. Der Unterschied im ATI-Signal beträgt dort etwa eine Größenordnung. Mit Hilfe der *S*-Matrix-Theorie konnte diese Diskrepanz anschaulich erklärt werden [113,114]. Das ATI-Spektrum eines homonuklearen diatomaren Moleküls erhält man aus dem führenden Term in der *S*-Matrix-Theorie als

$$\Gamma_N^{Mol}(\vec{R}) = \int d\vec{k}_N \Gamma_N^{Atom}(\vec{k}_N) \times \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\vec{k}_N \vec{R}}{2}\right) & : \text{antibindendes Orbital} \\ \cos^2\left(\frac{\vec{k}_N \vec{R}}{2}\right) & : \text{bindendes Orbital} \end{cases} \quad (2.9)$$

mit der Zahl der absorbierten Photonen N , der Molekülachse \vec{R} und dem Impuls des Elektrons \vec{k}_N . Das entsprechende Spektrum des Atoms muss demzufolge je nach Symmetrie des molekularen Orbitals mit einem entsprechenden Faktor multipliziert werden. Nun ist der Unterschied bei kleinen Energien sichtbar. Da im gemessenen Spektrum über alle molekularen Ausrichtungen und alle Impulse gemittelt wurde, hat der zusätzliche Faktor nur dann einen Effekt, wenn der Impulsbetrag des Elektrons klein ist. Die Kosinusfunktion ist etwa Eins, wenn das Argument nahe Null ist, die Sinusfunktion geht hingegen gegen Null. Der Grundzustand von N₂ ist bindend (σ_g), derjenige von O₂ antibindend (π_g). Somit verläuft die Kurve von N₂ in Abbildung 2.3 ähnlich der des entsprechenden Atoms Argon, währenddessen die niedrigen Elektronenenergien bei O₂ im Vergleich zu denen von Xenon unterdrückt sind.

Während Atome eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung besitzen, müssen bei der Ionisation von Molekülen Interferenzeffekte aufgrund der Orbitalstruktur berücksichtigt werden. Da bei komplexeren Molekülen auch destruktive Interferenzen zu erwarten sind, sollte die Ionisation im Vergleich zu einem Atom gleichen Ionisationspotentials für jedes Molekül unterdrückt sein. Explizit gezeigt wurde das für C₂H₂, C₂H₄ und C₆H₆ [114], für lineare Kohlenstoffcluster [115] und für verschiedene Fullerene [116]. Dieses Argument liefert auch eine Erklärung für die gemessenen Sättigungsintensitäten in organischen Molekülen [18].

Frühere Messungen an diatomaren Molekülen mit CO₂-Lasern ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) zeigen dagegen keinen Unterschied in den totalen Ionisationswahrscheinlichkeiten [106,117,118]. In [19] wurde

eine Interpretation mit dem Modell der dissoziativen Rekombination versucht. Dieser Ansatz wurde jedoch nicht weiter verfolgt. Neueste Rechnungen mit S -Matrix-Theorie scheinen dagegen eine Erklärung zu liefern. ATI-Spektren zeigen einen exponentiellen Abfall bei $2U_p = E^2\lambda^2/8\pi^2c^2$ (siehe Gleichung (C.27)). Da die ponderomotive Energie mit λ^2 skaliert, sind die Spektren bei großen Wellenlängen zu sehr hohen Energien ausgedehnt. Daher fällt der Unterschied in den Spektren bei kleinen Energien bei der Messung totaler Ionisationswahrscheinlichkeiten kaum ins Gewicht. Dagegen ist er umso deutlicher zu sehen, je kleiner die Laserwellenlänge ist [119].

Zu erwähnen ist ferner, dass die unterdrückte Ionisation in O_2 auch Einfluss auf das Spektrum bei der Erzeugung Hoher Harmonischer hat [120].

2.3.2 CREI und Zweielektroneneffekte

Ein weiterer molekülspezifischer Aspekt ist die erhöhte Ionisation bei mittleren Kernabständen, die als CREI (Charge-Resonance Enhanced Ionization) bezeichnet wird. Gemessene kinetische Energien von Protonen bei der Coulombexplosion in linear polarisierten Laserfeldern sind kleiner als bei Ionisation in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes von H_2^+ ($R = 2$ a.u.) erwartet [20]. Die Erklärung liefert das Tunnelmodell für ein Potential, das aus zwei Protonen und einem konstanten elektrischen Feld besteht. [121–123]. Abbildung 2.4 zeigt das Potential für verschiedene Kernabstände. Die waagerechten schwarzen Linien repräsentieren die beiden energetisch niedrigsten Zustände. Diese sind durch den Stark-Effekt im Vergleich zum feldfreien Fall verschoben. Im Fall kleiner atomarer Abstände (Abbildung 2.4a)) können sich die Elektronen frei zwischen den beiden Kernen bewegen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit ist etwa genauso groß wie beim Wasserstoffatom, da die äußeren Potentialbarrieren nahezu die gleiche Form haben. Steigt der Kernabstand, wächst auch die Potentialbarriere zwischen den Kernen, so dass eine freie Oszillation der Elektronen zwischen den Kernen nicht mehr möglich ist (Abbildung 2.4b)). Die Zeit des Tunnelns durch diese Barriere ist größer als ein Halbzklus des Laserfeldes, wodurch das Elektron an einem Kern lokalisiert ist. Durch das oszillierende elektrische Feld wird das Energieniveau periodisch gehoben und gesenkt (Stark-Effekt). Somit ist die Besetzungswahrscheinlichkeit beider Zustände etwa gleich. Befindet sich das Elektron an einem Feldmaximum im energetisch höheren Zustand, kann es das Molekül verlassen. Entweder ist die Potentialbarriere niedriger als die Elektronenenergie (Abbildung 2.4b)), so dass das Elektron das Molekül direkt verlassen kann oder die Potentialbarriere liegt höher als die Elektronenenergie, aber das Elektron kann mit hoher Wahrscheinlichkeit hindurch tunneln (Abbildung 2.4c)). Steigt die Barriere zwischen den Kernen weiter (Abbildung 2.4d)) an, wird die Tunnelwahrscheinlichkeit kleiner und nähert sich der des Atoms an. Die genauen Ionisationsraten wurden anhand verschiedener Modelle bestimmt, z.B. durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit festen Kernen [21, 124–127] oder unter Berücksichtigung der Kernbewegung [41, 128–130].

Abbildung 2.5 zeigt die Ionisationsrate von H_2^+ in Abhängigkeit vom Kernabstand bei einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Intensität von 10^{14} W/cm² [21]. Die Ionisationsrate ist im Bereich von $R = 5$ bis 12 a.u. erhöht, wobei es Maxima bei $R = 7$ a.u. und bei $R = 10$ a.u. gibt. Das Maximum bei $R = 10$ a.u. kann mit dem Modell aus Abbildung 2.4 erklärt werden. Die beiden Zustände sind bei großen Kernabständen stark gekoppelt, was in der Literatur als ladungsresonante (charge-resonant) Zustände bekannt ist [131]. Bei $R \approx 10$ a.u. ist die Beset-

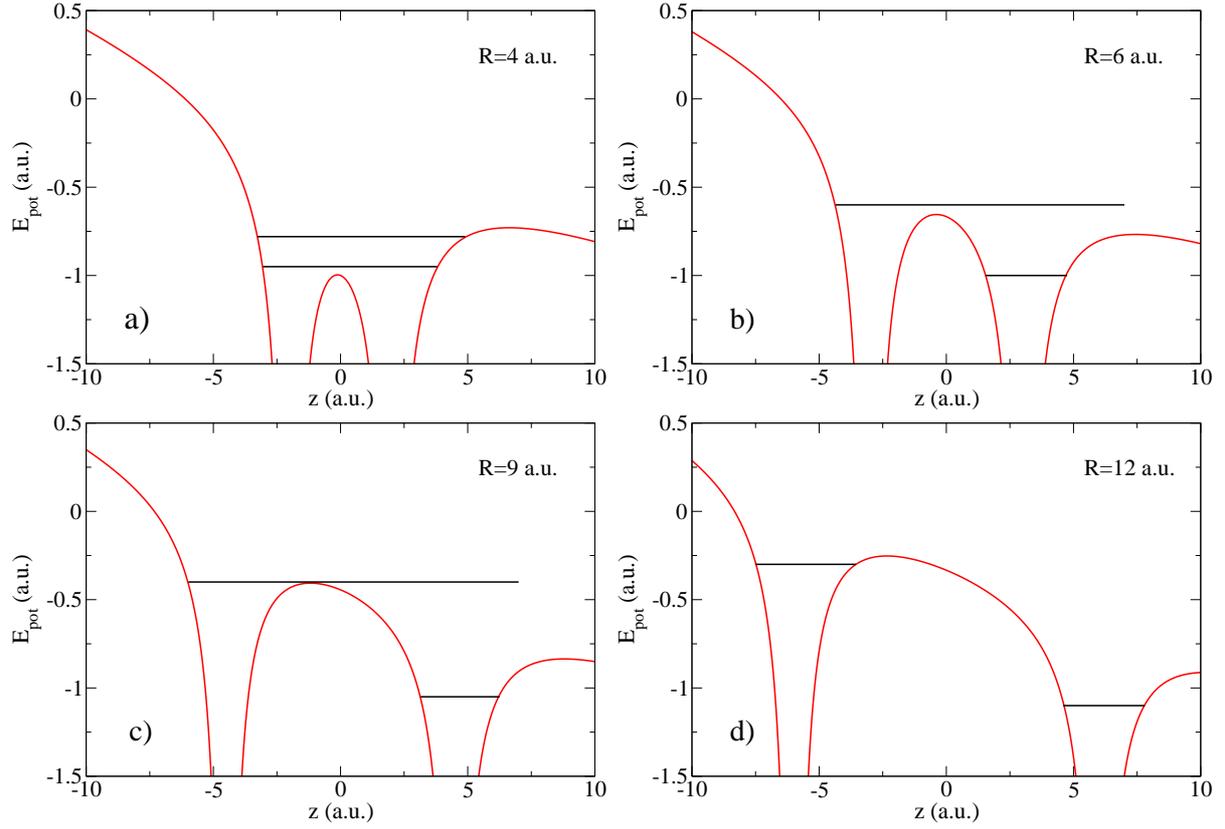


Abbildung 2.4: Potential des Elektrons in H_2^+ bestehend aus dem Potential der beiden Protonen und einem konstanten elektrischen Feld. Die waagerechten schwarzen Linien repräsentieren schematisch die beiden energetisch niedrigsten Zustände. Nach [124].

zung der beiden Zustände etwa gleich groß, was zu einem Maximum der Ionisationsrate führt. Bei kleineren Abständen ist die Besetzung des oberen Zustandes geringer als jene des unteren Zustandes. Somit ist auch die Ionisationsrate kleiner, obwohl das Energieniveau über der inneren Potentialbarriere liegt. Das Maximum bei $R \approx 7$ a.u. ist in der asymmetrischen Elektronenverteilung in den beiden Potentialmulden durch das oszillierende elektrische Feld begründet, was als laserinduzierte Elektronlokalisierung durch Unterdrückung des Tunnelns bezeichnet wird. Die Ionisationsrate wird durch Ionisation aus dem oberen Zustand und das Tunneln durch die Potentialbarriere zwischen den beiden Kernen bestimmt. Bei der in [21] verwendeten Intensität und Wellenlänge ist der größte Unterschied der Besetzung der beiden Zustände bei $R \approx 7$ a.u. Somit ist bei diesem Wert die Elektronlokalisierung am größten, was zu einer erhöhten Ionisationsrate führt. Neueste Rechnungen belegen, dass CREI nur in solchen Molekülen existiert, deren höchste besetzte Orbitale entlang der Molekülachse konzentriert sind [132].

Ein zu CREI ähnlicher Prozess ist auch bei der Einfachionisation von Wasserstoffmolekülen in linear polarisierten Laserfeldern zu beobachten, wenn die Molekülachse parallel zur Polarisationsachse ausgerichtet ist. Allerdings ist der Grundzustand in H_2 nicht entartet. Bei bestimmten Abständen ist aber die Übergangswahrscheinlichkeit in die angeregten Zustände $B^1\Sigma_u^+$ und $EF^1\Sigma_g^+$ aufgrund der Wechselwirkung mit dem Laserfeld maximal, so dass auch dort die Ionisationsraten erhöht sind [133].

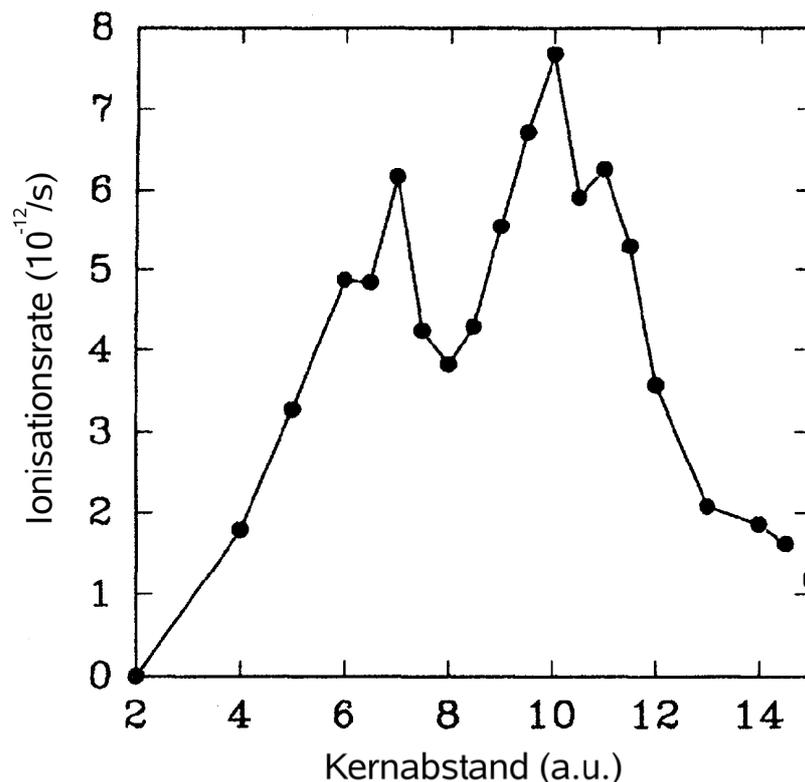


Abbildung 2.5: Ionisationsrate von H_2^+ in Abhängigkeit vom Kernabstand. Die Wellenlänge des Laserfeldes beträgt $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und die Intensität 10^{14} W/cm^2 . Entnommen aus [21].

Ein weiterer molekülspezifischer Aspekt ist die Elektronenlokalisierung in Molekülen. Der Grundzustand von H_2 ($X^1\Sigma_g^+$) ist von dominant kovalenter Natur. Je ein Elektron ist an jedem Kern lokalisiert. In der Nähe der Feldmaxima ist der energetisch niedrigste Zustand jedoch der, bei dem beide Elektronen an einem Kern lokalisiert sind ($\text{H}^+\text{-H}^-$) [133]. Es zeigte sich, dass das Elektron vorzugsweise aus diesem Zustand emittiert wird [133–136]. Dieser Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls reproduziert (siehe Abschnitt 4.6).

2.3.3 Einfluss der molekularen Ausrichtung

Wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt wurde, hat die Symmetrie der molekularen Orbitale Einfluss auf das Ionisationsverhalten. Somit ist es nicht verwunderlich, dass auch die molekulare Ausrichtung bezüglich der Polarisationsachse des Laserfeldes die Ionisationswahrscheinlichkeit beeinflusst. Experimentell ist es seit einigen Jahren möglich, nicht nur Ionisationswahrscheinlichkeiten eines Ensembles von zufällig orientierten Molekülen zu messen, sondern auch die Abhängigkeit von der molekularen Ausrichtung [137, 138].

Erste Messungen in N_2 zeigten ein Ionisationsverhältnis von 4:1 bei paralleler gegenüber senkrechter Ausrichtung der Molekülachse [16]. Qualitativ ähnliche Ergebnisse wurden in CO gemessen [17]. Hingegen ist Ionisation in z.B. O_2 und CO_2 sowohl in paralleler als auch in senkrechter molekularer Ausrichtung unterdrückt. Sie tritt bevorzugt bei einem Winkel von 45° auf [139].

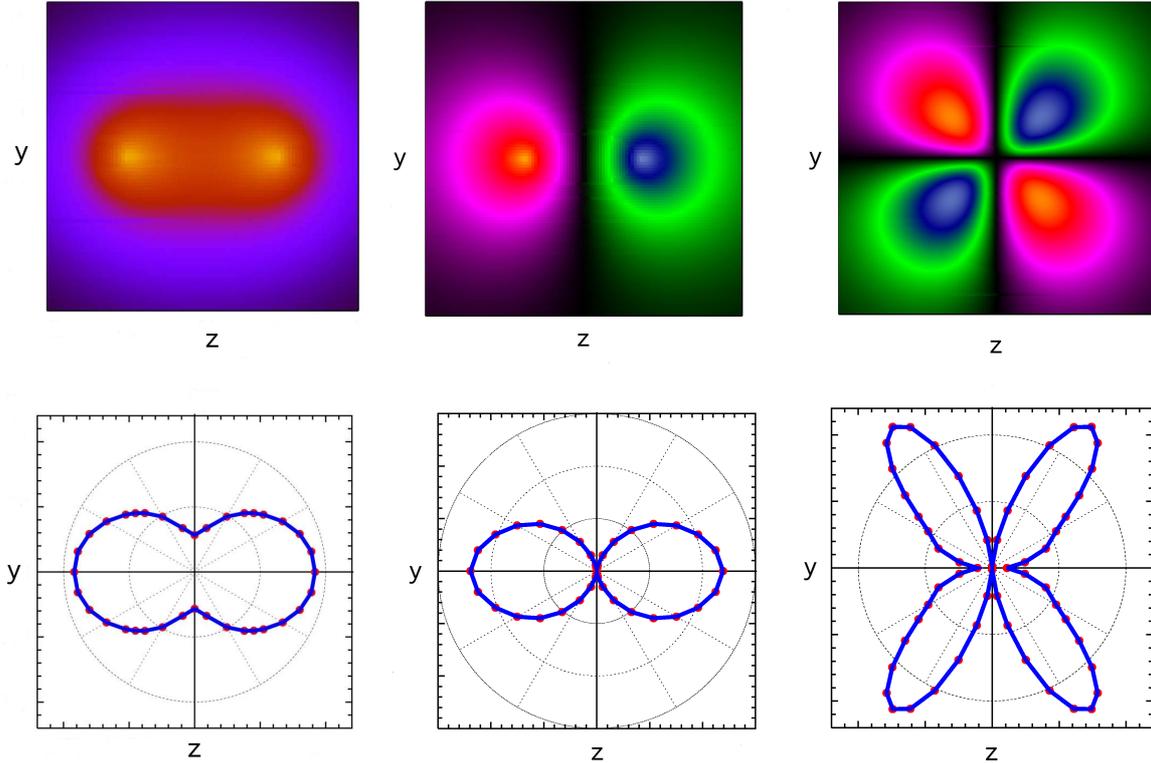


Abbildung 2.6: Elektronendichteverteilungen von H_2^+ (obere Reihe) für die Zustände $1s\sigma_g$ (links) und $1s\sigma_u$ (Mitte) und $2p\pi_g$ (rechts). Die molekulare Achse ist in z -Richtung ausgerichtet. unten: Entsprechende Ionisationswahrscheinlichkeitsverteilungen der drei Zustände als Funktion der Polarisationsrichtung des Laserfeldes innerhalb der y - z -Ebene. Entnommen aus [142].

Rechnungen mit der S -Matrix-Theorie [115, 140], der molekularen ADK-Theorie [141] oder die numerische Lösung der Schrödingergleichung [142] zeigen, dass tatsächlich die elektronische Struktur die Ursache dieser Unterschiede ist. Das sei kurz am Beispiel des $1s\sigma_g^-$, des $1s\sigma_u^-$ und des $2p\pi_g$ -Zustandes des H_2^+ -Ions erläutert. In Abbildung 2.6 sind die Elektronendichteverteilungen (obere Reihe) und die entsprechenden Ionisationswahrscheinlichkeitsverteilungen als Funktion der Polarisationsrichtung des Laserfeldes innerhalb der y - z -Ebene (untere Reihe) dargestellt. Die molekulare Achse ist in z -Richtung ausgerichtet. Der $1s\sigma_g$ -Zustand besitzt eine gerade Symmetrie. Somit ist die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der Orientierung nur schwach. Anders verhält es sich beim $1s\sigma_u$ -Zustand. Dieser ist antibindend, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Kernen einen Knoten besitzt. Ist das Ion parallel zur Polarisationsachse ausgerichtet, interferieren die Anteile der Wellenfunktion an den beiden Kernen konstruktiv. Bei senkrechter Orientierung dagegen ist die Interferenz durch die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion an beiden Kernen destruktiv, so dass Ionisation in diese Richtung unterdrückt ist. Beim $2p\pi_g$ -Zustand gibt es Knoten in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Achsen parallel und senkrecht zur molekularen Orientierung. Demzufolge ist Ionisation entlang dieser Richtungen unterdrückt und bei einem Winkel von etwa 45° maximal.

Entsprechende Schlüsse lassen sich auch auf N_2 und O_2 übertragen. Das höchste besetzte

Molekülorbital (HOMO, highest occupied molecular orbital) in N_2 besitzt σ_g -Symmetrie, jenes in O_2 ist ein π_g -Orbital. Somit übertrifft bei N_2 die Ionisationswahrscheinlichkeit bei paralleler Ausrichtung jene senkrechter Orientierung nur wenig. Beim Sauerstoffmolekül hingegen ist Ionisation entlang dieser Richtungen unterdrückt und bei einem Winkel von etwa 45° maximal [115, 140, 141].

Später wurde auch die Orientierungsabhängigkeit der Doppelionisationswahrscheinlichkeit in N_2 und O_2 gemessen [71, 72, 143, 144]. Die Intensitäten lagen in einem Bereich, in dem die Rückstreuung (siehe Abschnitt 2.4.4) dominiert. Da der erste Schritt in diesem Modell Tunnelionisation eines Elektrons ist, sind die Ergebnisse bezüglich der Abhängigkeit von der molekularen Ausrichtung qualitativ identisch mit denen der Einfachionisation [74]. Die gleichen Argumente erklären auch die orientierungsabhängigen Intensitäten im Spektrum Hoher Harmonischer [145, 146].

2.3.4 Dissoziation von Molekülen

Die Wechselwirkung von Molekülen mit intensiven Laserfeldern kann neben Ionisation auch zur Dissoziation führen. Durch die Modifikation der energetischen Zustände können eine Reihe verschiedener Mechanismen induziert werden, von denen einige näher erläutert werden.

Im Floquetansatz [22, 147] wird der Hamiltonoperator so transformiert, dass er nicht mehr explizit von der Zeit abhängt sondern von der Anzahl der absorbierten Photonen. Die ungestörten Eigenzustände sind im Floquet-Bild um die Energie der absorbierten Photonen verschoben. Durch Kopplung mit dem Laserfeld entstehen vermiedene Kreuzungen, deren Breite von der elektrischen Feldstärke abhängt. Im Fall eines verschwindenden Laserfeldes treten keine Kopplungen auf. Diese ungestörten Zustände heißen diabatisch. Entsprechend werden die gekoppelten Zustände adiabatisch genannt. Abbildung 2.7 zeigt sowohl die diabatischen als auch einige adiabatische Potentialkurven von H_2^+ zusammen mit drei Schwingungszuständen ($v = 2$, $v = 3$ und $v = 12$).

Befindet sich das System in niedrigen vibronisch angeregten Zuständen (z.B. $v = 2$ oder $v = 3$), kann es entlang der $2p\sigma_u - 1\hbar\omega$ -Kurve dissoziieren. Entweder liegt das Niveau energetisch bereits höher als die Potentialbarriere oder das System tunnelt durch diese und dissoziiert durch die Absorption eines Photons. Dieser Effekt wird Bond-Softening [23–26, 149–151] genannt.

Der entgegengesetzte Effekt ist beim Vibrationsniveau $v = 12$ zu sehen. Dieses Niveau liegt über der vermiedenen Kreuzung bei einer Intensität von 10^{13} W/cm^2 . Somit kann das System in der modifizierten Potentialkurve gefangen werden. Der Effekt, dass Dissoziation aus niedrigen vibronisch angeregten Zuständen möglich ist, jene aus höher angeregten aber unterdrückt, heißt Bond-Hardening oder molekulare Stabilisierung [20, 23, 30, 152–157].

Das Kernwellenpaket kann im Laserfeld jedoch auch zunächst drei Photonen absorbieren und sich entlang der $2p\sigma_u - 3\hbar\omega$ -Kurve bewegen. Durch Kopplung mit dem Laserfeld und Emission eines Photons kann es dem adiabatischen Pfad und schließlich der $1s\sigma_g - 2\hbar\omega$ -Kurve folgen. Somit hat es effektiv mehr Photonen absorbiert als zur Dissoziation notwendig sind. Daher wird dieser Effekt ATD (Above-Threshold Dissociation) [24–26] in Analogie zur ATI genannt.

Des Weiteren wurden die Modelle der Dissoziation ohne Photonen (Zero-Photon Dissociation

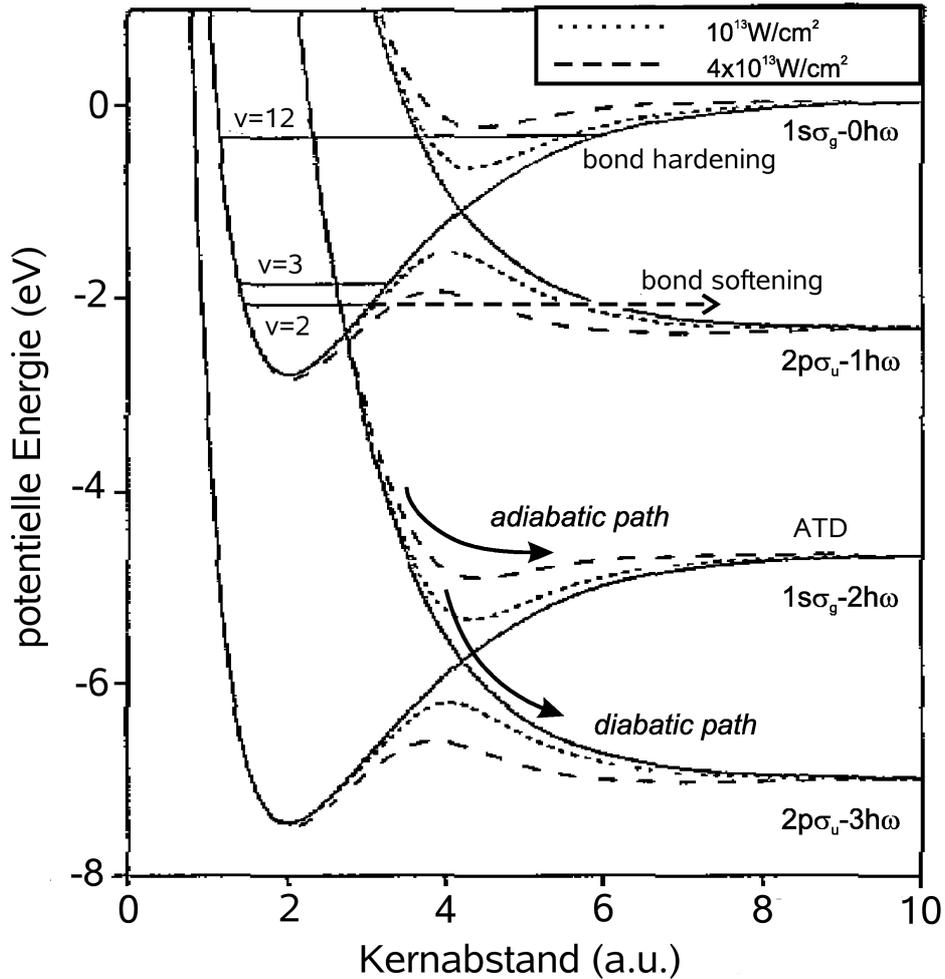


Abbildung 2.7: Darstellung der feldmodifizierten Born-Oppenheimer-Potentialkurven $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ von H_2^+ bei einer Wellenlänge von 532 nm und zwei verschiedenen Intensitäten (nach [148]). Die mit v gekennzeichneten schwarzen Linien repräsentieren ausgewählte vibronische Zustände.

(ZPD)) [29,30] und der Below-Threshold Dissociation (BTD) [27,28] vorgeschlagen. Bei ersterem wird der durch Bond-Hardening gefangene Anteil durch weiter steigende Laserintensität energetisch angehoben, so dass die Dissoziationschwelle des $1s\sigma_g - 0\hbar\omega$ -Zustandes überschritten werden kann. Below-Threshold Dissociation bedeutet, dass die Energie eines Photons normalerweise nicht ausreichend ist, das System entlang der $2p\sigma_u - 1\hbar\omega$ z.B via Bond-Softening zu dissoziieren. Klassisch bewegt sich das Kernwellenpaket zwischen den Potentialwänden des $1s\sigma_g$ -Zustandes. Dabei ändern sich kinetische und potentielle Energie fortlaufend. Durch die schnelle Änderung des Laserfeldes ist es möglich, dass das Wellenpaket der Potentialänderung nicht mehr folgen kann. Ist die kinetische Energie gerade groß und die Potentialbarriere abgesenkt, kann das System daher trotzdem dissoziieren.

Die diskutierten Prozesse gelten für ein Molekül, das parallel zur Polarisationsachse des Laserfeldes ausgerichtet ist. Der Vollständigkeit halber sei noch angemerkt, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit mit steigendem Winkel zwischen Polarisations- und Molekülachse abnimmt [25, 158, 159].

2.4 Nichtsequentielle Doppel- und Mehrfachionisation

Da bei der Einfachionisation die Elektron-Laser-Wechselwirkung bestimmend für das Ionisationsverhalten ist, liegt es zunächst nahe, sich den Mechanismus der Doppel- und Mehrfachionisation als Sequenz von Einfachionisationen vorzustellen. Dabei werden die Elektronen nacheinander durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld emittiert. Dieser Prozess heißt sequentielle Doppel- oder Mehrfachionisation. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung spielt bei diesem Prozess eine untergeordnete Rolle.

Experimente zur Doppelionisation in Atomen und Molekülen zeigten jedoch, dass die tatsächlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten die für sequentielle Ionisation erwarteten um mehrere Größenordnungen übertrafen [37, 160, 161]. Abbildung 2.8 zeigt gemessene Einfach- und Doppelionisationsausbeuten für das Atom Helium (linkes Bild) und für das Molekül N_2 (rechtes Bild). Während die ADK-Theorie und die Berechnungen mit der single-active-electron-Näherung [31–33] die Daten der Einfachionisation relativ gut reproduzieren können, fällt die große Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretisch erwarteten Werten (gemäß dem Modell der sequentiellen Ionisation) bei der Doppelionisation im Bereich von 10^{14} bis 10^{15} W/cm^2 auf. Somit müssen dort Elektronenkorrelationen eine signifikante Rolle spielen. Allerdings dominiert sequentielle Ionisation bei sehr hohen Intensitäten $I > 10^{15}$ W/cm^2 . Diese Kniestruktur in der Doppelionisationskurve wurde auch bei Mehrfachionisation in Edelgasatomen [38, 162] beobachtet.

Alle Mehrfachionisationsprozesse, in denen Elektronenkorrelationen eine wesentliche Rolle spielen, werden als nichtsequentiell bezeichnet. Einige Modelle der nichtsequentiellen Doppelionisation werden im Folgenden dargestellt. Dabei werden mit Kick-Out und Shake-Off zunächst Prozesse betrachtet, die aus der Doppelionisation mit schwachen Feldern bekannt sind.

2.4.1 Kick-Out

Beim Kick-Out-Prozess im schwachen Feld (oft auch Knock-Out-Prozess oder On-The-Way-Out-Prozess genannt) absorbiert zunächst ein Elektron das Photon. Während der Emission des Elektrons aus dem Atom oder Molekül wechselwirkt es mit dem zweiten Elektron und tauscht mit diesem Energie aus. Infolgedessen können beide Elektronen genügend Energie haben, um das Atom oder Molekül gemeinsam zu verlassen [64, 65, 163, 164]. Die Elektronenkorrelation findet bei diesem Prozess nach der Absorption des Photons statt. Dieser Prozess trägt wesentlich zur Doppelionisation bei, wenn die Photonenenergie nur etwas größer als die Schwelle für Doppelionisation ist. Experimente in intensiven Laserfeldern mit einer Wellenlänge von 800 nm [36, 165] belegen, dass der Kick-Out-Prozess die erhöhte Doppelionisationswahrscheinlichkeit nicht erklärt, da diese bei zirkular polarisierten Laserfeldern stark unterdrückt ist [166, 167], was beim Kick-Out-Mechanismus nicht zu erwarten ist.

2.4.2 Shake-Off und Shake-Up

Wird eine Elektron sehr schnell aus dem Atom oder Molekül entfernt, kann das im Ion verbleibende der plötzlichen Änderung des Potentials nicht folgen und befindet sich nicht notwendigerweise

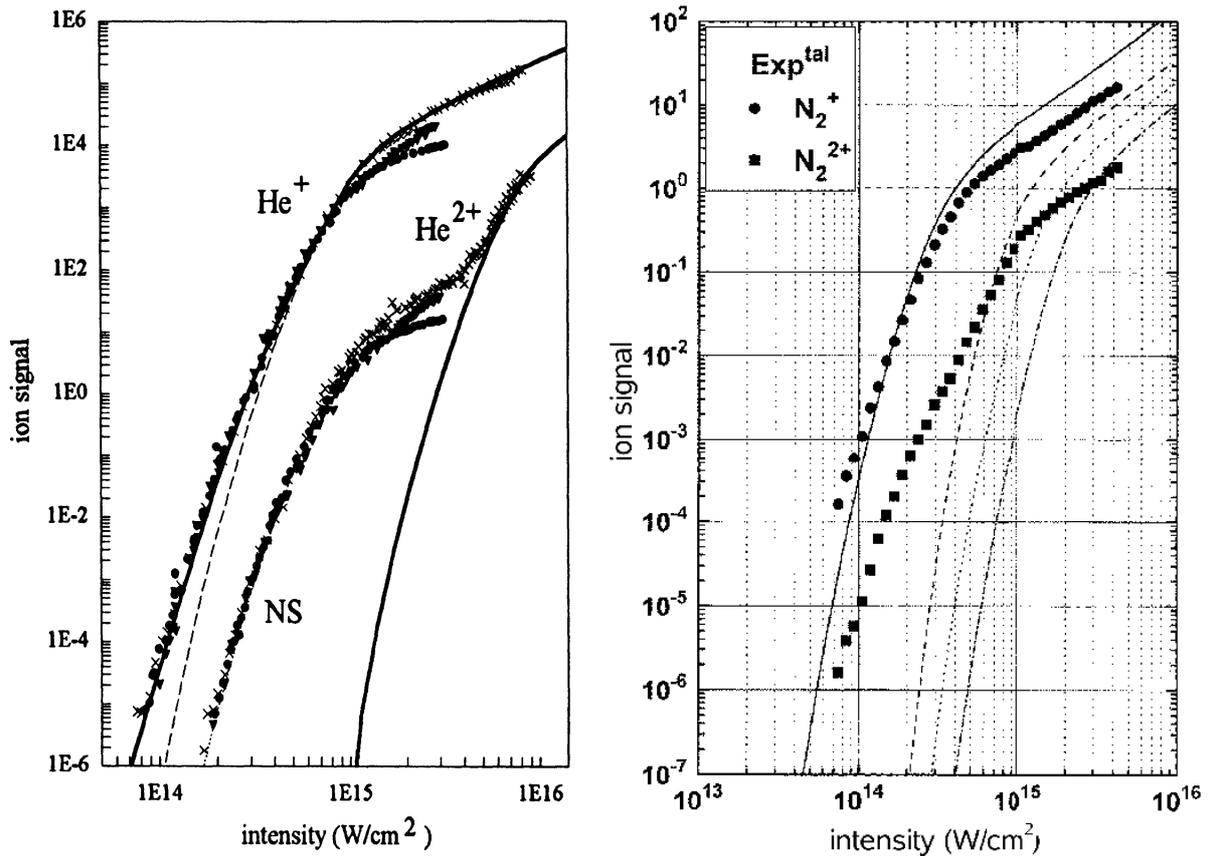


Abbildung 2.8: Links: Gemessene Ionensignale für He^+ und He^{2+} in einem linear polarisierten Laserpuls von 100 fs und einer Wellenlänge von 780 nm als Funktion der Intensität [37]. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Berechnungen mit der single-active-electron-Näherung für Einfachionisation und sequentielle Doppelionisation, die gestrichelte Linie gibt die Resultate der Ionisation gemäß der ADK-Theorie wieder. Die gepunktete Linie repräsentiert die ADK-Kurve multipliziert mit einem Faktor. Dieser bestimmt sich aus dem Verhältnis der gemessenen He^{2+} - zu He^+ -Ionen beim Sättigungspunkt. Rechts: Gemessene Ionensignale für N_2^+ und N_2^{2+} in einem linear polarisierten Laserpuls von 50 fs und einer Wellenlänge von 800 nm als Funktion der Intensität [160]. Die Punkte und Quadrate geben die Messwerte wieder. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert die Modellrechnung nach der atomaren ADK-Theorie. Die anderen Linien beschreiben theoretische Berechnungen für sequentielle Ionisation nach der ADK-Theorie für verschiedene Ionisationspotentiale von N_2^+ .

in einem Eigenzustand des neuen Potentials. Vielmehr besitzt die Wellenfunktion einen nicht-verschwindenden Überlapp mit den Kontinuumszuständen des neuen Potentials. Somit besteht eine entsprechende Wahrscheinlichkeit, dass es ebenfalls freigesetzt wird. Da das zweite Elektron durch die Emission des ersten aus dem Atom oder Molekül herausgeschüttelt wird, spricht man vom Shake-Off-Prozess [34, 63]. Charakteristisch sind die unterschiedlichen Energien der beiden Elektronen. Während das zuerst emittierte Elektron eine hohe kinetische Energie besitzt, ist die des zweiten Elektrons sehr klein [168, 169]. Im Gegensatz zum Kick-Out-Prozess findet nach der Photonenabsorption keine Elektron-Elektron-Wechselwirkung statt. Für den Shake-Off-Prozess ist also die Elektronenkorrelation im Ausgangszustand entscheidend.

Je höher die Energie der absorbierten Photonen oder nur eines einzelnen Photons ist, desto schneller verlässt das erste Elektron das Atom oder Molekül. Entsprechend wird immer weniger Energie transferiert. Somit dominiert Kick-Out bei kleinen Photonenenergien, während die relative Stärke des Shake-Off-Prozesses mit steigender Photonenenergie zunimmt. Dieses Verhalten wurde durch Experimente bestätigt [170, 171].

In [34] wurde der Shake-Off-Prozess auf intensive Laserfelder übertragen. Direkt nach der Tunnelionisation wird das Elektron durch das Laserfeld vom Ion weg beschleunigt, so dass sich das Potential des verbleibenden Elektrons schlagartig ändert, infolgedessen es hinaus geschüttelt werden kann. Theoretische Untersuchungen im Rahmen der S -Matrix-Theorie [57] zeigen, dass der Shake-Off-Prozess in intensiven Laserfeldern mit Wellenlängen im Bereich von 800 nm keine Rolle spielt, da die maximale kinetische Energie eines Elektrons nach Ionisation in einem solchen Laserfeld nur $2U_p$ (siehe Abschnitt 2.2.4) beträgt, was bei einer Intensität von 3×10^{14} W/cm² etwa 36 eV entspricht.

Shake-Up [172] bezeichnet einen ähnlichen Mechanismus. Im Unterschied zu Shake-Off verbleibt das zweite Elektron in einem angeregten Zustand des Ions. Anschließend könnte es durch weitere Photonenabsorption das Ion verlassen. Aus den gleichen Gründen wie für Shake-Off spielt er bei den hier verwendeten Laserpulsen für die Doppelionisation keine Rolle [102].

2.4.3 Kollektives Tunneln

Kollektives Tunneln benennt einen Prozess, in dem zwei oder mehr Elektronen gemeinsam durch die Potentialbarriere tunneln. In [173] wurde analog der ADK-Theorie ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Tunnelns zweier Elektronen entwickelt. Numerische Berechnungen für Helium in einem statischen Feld zeigen, dass dieser Prozess prinzipiell existiert, wenn die Elektronen im dynamischen Gleichgewicht etwa den gleichen Abstand zum Kern haben [174]. Allerdings sind die berechneten Ionisationsraten zu klein, um die experimentellen Daten zu erklären.

2.4.4 Rückstreuung

Das Modell der Rückstreuung [66–68, 175] erklärt die Doppelionisationsraten in linear polarisierten intensiven Laserfeldern in einem semiklassischen Bild. Der Prozess läuft in drei Schritten ab. Zunächst wird ein Elektron durch Tunnelionisation emittiert. Durch das oszillierende Laserfeld wird es erst vom verbleibenden Ion weg- und später zu diesem zurückgetrieben. Dort kann es elastisch oder inelastisch streuen oder rekombinieren. Tunnelionisation ist im Bereich des Feldmaximums am wahrscheinlichsten. Die anschließende Bewegung des freien Elektrons im Laserfeld kann näherungsweise klassisch beschrieben werden. Die entsprechenden Bewegungsgleichungen sind in Anhang C aufgeführt. Die Rückkehr zum Ion findet in der Nähe eines Feldnulldurchgangs statt, wobei die maximale Rückkehrenergie des Elektrons $E = 3.17U_p$ beträgt [68]. Das ponderomotive Potential U_p ist mit der Intensität und der Frequenz des Laserfeldes über die Relation $U_p = E_0^2/4\omega^2$ verknüpft (siehe Gleichungen (C.23) und (C.24)).

Im Falle der Rekombination emittiert das Atom oder Molekül ein Photon. Dieser Effekt wird Erzeugung Hoher Harmonischer genannt (siehe z.B. [13, 108, 176, 177]). Das Rückstreu-

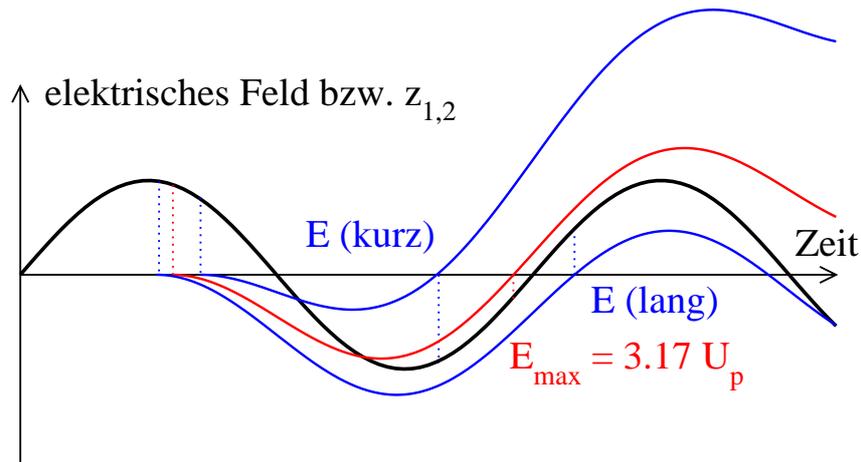


Abbildung 2.9: Amplitude des oszillierenden Laserfeldes (schwarze Linie) und einige klassische Elektronentrajektorien. Die rote Kurve repräsentiert die Trajektorie des Elektrons mit maximaler Rückkehrenergie und die beiden blauen Kurven Elektronen mit gleicher Rückkehrenergie. Liegt die Emissionszeit vor dem Zeitpunkt des durch die rote Linie repräsentierten Elektrons, wird die entsprechende Trajektorie als lange Trajektorie bezeichnet, liegt die Emissionszeit danach, wird sie als kurze Trajektorie bezeichnet.

modell erklärt den exponentiellen Abfall im Energiespektrum der emittierten Photonen bei $E = 3.17U_p + I_p$, wobei I_p das Ionisationspotential bezeichnet.

Der zweite mögliche Prozess ist die elastische Streuung am Ion. In diesem Fall findet ein Impuls- aber kein Energieübertrag statt. Die gemessenen Energiespektren der Elektronen zeigen neben einem exponentiellen Abfall bei $2U_p$ einen weiteren bei etwa $10U_p$ [178]. Ersterer folgt aus der maximalen Driftenergie der Elektronen nach der Ionisation (siehe Gleichungen (C.5) und (C.27)). Der Abfall bei $10U_p$ folgt aus der elastischen Rückstreuung der Elektronen am Ion (siehe Herleitung zu Gleichung (C.36)) und lässt sich mit Hilfe des Rückstreumodells erklären [179].

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Doppelionisation und damit auf dem dritten möglichen Prozess, der inelastischen Streuung. Durch Wechselwirkung mit einem im Ion verbliebenen Elektron kann das zurückkehrende Elektron dieses herausschlagen oder anregen. Im weiteren Zeitverlauf kann das angeregte Elektron dann durch Tunnelionisation freigesetzt werden. Beide Prozesse werden im Folgenden näher erläutert.

Korrelierte Emission nach Rückstreuung

Damit nach der Rückstreuung beide Elektronen im Rahmen des semiklassischen Bildes freigesetzt werden, muss die Energie des zurückkehrenden Elektrons größer als die Bindungsenergie des verbleibenden Elektrons im Ion sein. In Abbildung 2.9 sind einige Elektronentrajektorien zusammen mit der Amplitude des Laserfeldes (schwarze Kurve) schematisch dargestellt. Die rote Kurve repräsentiert die Trajektorie des Elektrons mit maximaler Rückkehrenergie. Ein solches Elektron wird kurz nach dem Feldmaximum emittiert und kehrt kurz vor dem übernächsten Feldnulldurchgang zum Ion zurück. Die blauen Kurven repräsentieren Trajektorien, bei denen die Elektronen in beiden Fällen die gleiche Rückkehrenergie haben. Die Emissionszeit liegt einmal nach und einmal vor der des Elektrons mit maximaler Rückkehrenergie. Zu jeder Rück-

kehrenergie gibt es somit zwei Elektronentrajektorien. Die entsprechenden Wellenpakete können interferieren, was in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (siehe Kapitel 4) zu sehen ist.

Innerhalb dieses semiklassischen Rückstreumodells erwartet man einen plötzlichen Abfall der Doppelionisationswahrscheinlichkeit, wenn die Intensität kleiner als die Schwellenintensität für die Doppelionisation und somit die maximale Rückkehrenergie des Elektrons kleiner als das Ionisationspotential des Ions ist. Die Experimente an Helium [37, 180] zeigen aber kein solches Verhalten, was zunächst dahingehend interpretiert wurde, dass das Rückstreumodell zur Erklärung der Doppelionisationsraten nicht geeignet ist. Durch hochaufgelöste Messungen der Impulsverteilungen von Ne^{2+} - und Ne^{3+} -Ionen [181] bzw. He^{2+} -Ionen [182] konnte jedoch der Zeitpunkt der Doppel- bzw. Dreifachionisation (Feldnulldurchgang) identifiziert werden. Dieser lässt sich nur innerhalb des Rückstreumodells erklären. Bei anderen Mechanismen wie z.B. Shake-Off ist dagegen Ionisation an den Feldmaxima zu erwarten. Allerdings berücksichtigt das Rückstreumodell nicht das zeitliche Verhalten des Ionisationspotentials. Durch das Laserfeld wird nämlich die Potentialbarriere verändert (siehe Abbildung 2.2), womit auch das Ionisationspotential sinkt. Die Energie und der Zeitpunkt des streuenden Elektrons müssen also immer gekoppelt mit dem zeitabhängigen Ionisationspotential betrachtet werden. Zudem vernachlässigt das Rückstreumodell nach der Ionisation die Coulombwechselwirkung des emittierten Elektrons mit dem Ion. Diese beiden Effekte erklären, warum es keinen plötzlichen Abfall der Doppelionisationswahrscheinlichkeit unterhalb der klassischen Intensitätsschwelle gibt [183–185].

Experimentell und theoretisch ermittelte Impulsverteilungen der Elektronen bzw. Ionen zeigen, dass die die Elektronen bezüglich der Polarisationsrichtung bevorzugt in eine Richtung und mit derselben Impulskomponente [55, 57, 186], senkrecht zur Polarisationsrichtung in entgegengesetzte Richtungen emittiert werden [102, 187]. In den Kapiteln 4 und 5 werden in numerischen Rechnungen diese Charakteristika ebenfalls gefunden und explizit gezeigt, dass der Rückstreumechanismus der hauptverantwortliche für die Doppelionisation ist.

Anregung nach Rückstreuung gefolgt von Feldionisation (RESI)

Analog zum Shake-Off/Shake-Up-Prozess ist es möglich, dass das nach der Ionisation zurückkehrende Elektron das im Ion verbleibende nicht hinausschlägt sondern anregt. Anschließend kann das Elektron durch Tunnelionisation aus dem angeregten Zustand freigesetzt werden. Letzteres erfolgt vorzugsweise in der Nähe des darauffolgenden Feldmaximums. Diesen Prozess nennt man RESI (Recollision-Excitation and Subsequent Ionization) [58, 69, 70, 183, 184, 188–192]. Dabei spielt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur beim Streuprozess eine Rolle. Die Elektronen werden in diesem Fall in Polarisationsrichtung in unterschiedliche Richtungen emittiert und bewegen sich aufgrund der geringen Korrelation untereinander entlang der Polarisationsachse des Laserfeldes [193]. In den Zweielektronenimpulsverteilungen parallel zur Polarisationsachse werden die Anteil im zweiten und vierten Quadranten als RESI identifiziert [71]. Die Ergebnisse der numerischen Rechnungen (siehe Kapitel 4 und 5) zeigen, dass dieser Prozess existiert und einen signifikanten Beitrag zur Doppelionisationsausbeute leistet.

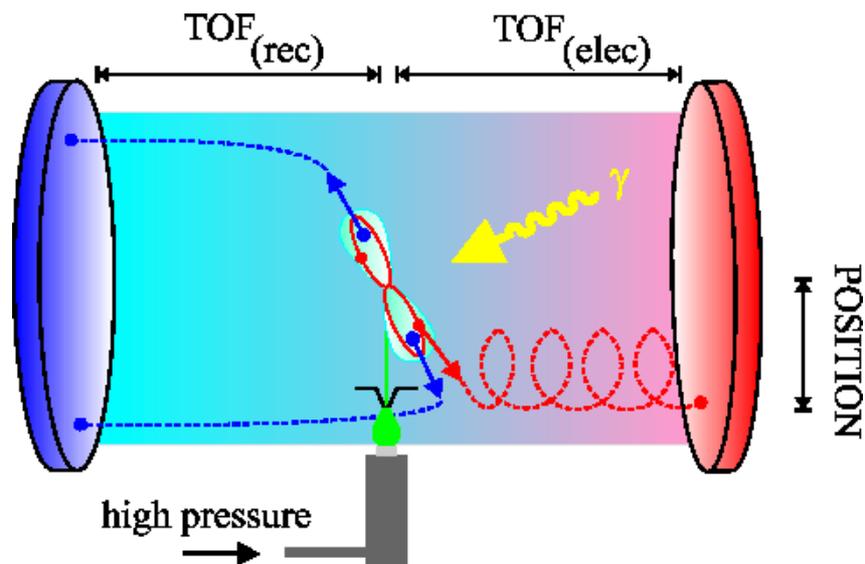


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der COLTRIMS-Methode [196]. Ein Targetstrahl (grün) wird mit dem Laserstrahl (gelb) gekreuzt. Die aus der Reaktion entstehenden Elektronen (rot) und Ionen (blau) werden mit Hilfe elektrischer und magnetischer Felder zu den Detektoren geführt. Anhand der Flugzeiten (time of flight - TOF) und der Positionen auf den Detektoren können Rückschlüsse auf die Reaktionen gezogen werden.

2.5 Experimentelle Methoden

Heutzutage ist es möglich, Impulse und Energien der auftretenden Teilchen bei Ionisations- und Dissoziationsreaktionen in Laserfeldern oder Stoßexperimenten mit Elektronen und Ionen zu analysieren. Bei der COLTRIMS-Technik (COLd-Target-Recoil-Ion-Momentum-Spectroscopy) [10, 11, 181, 182, 186, 194, 195] wird ein Targetstrahl (mit den zu untersuchenden Atomen oder Molekülen) mit einem Projektilstrahl (z.B. Photonen) gekreuzt. Die durch die Reaktion entstehenden Elektronen und Ionen werden durch angelegte elektrische und magnetische Felder auf zwei Detektoren gelenkt (siehe Abbildung 2.10). Aus der Messung der Flugzeiten und der Auftrefforte der Teilchen auf dem Detektor lassen sich die Anfangsimpulse der Teilchen direkt nach dem Stoßprozess und somit weitere Größen wie Energien und Winkelverteilungen der Teilchen bestimmen. Da nur die Rohdaten der Reaktion gespeichert werden, können nach dem Experiment verschiedene Bedingungen wie bestimmte Energiebereiche oder die Stellung der Molekülachse extrahiert werden. Zur vollständigen Analyse der Dynamik müssen alle Reaktionsfragmente in Koinzidenz gemessen werden. Das heißt, ein Signal wird nur dann verarbeitet, wenn innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne alle Fragmente gemessen werden. Mit COLTRIMS können stoßinduzierte Ionisationsreaktionen mit Protonen im Energiebereich von keV bis hin zu U^{92+} mit Energien von einigen GeV/u sowie Photoabsorptionsreaktionen und Comptonstreuung mit Photonen bis zu 100 keV durchgeführt werden [11].

Eine etwas anders gearteter Aufbau wird in der Gruppe um Louis DiMauro genutzt. Abbildung 2.11 zeigt schematisch das Koinzidenz-Spektrometer. Laser- und Targetstrahl werden in dem mit Interaction Region bezeichneten Bereich gekreuzt. Die Elektronen werden durch das Laserfeld und durch die Öffnungen der Metallplatten 6, 8 und 9 zum Detektor auf der rechten

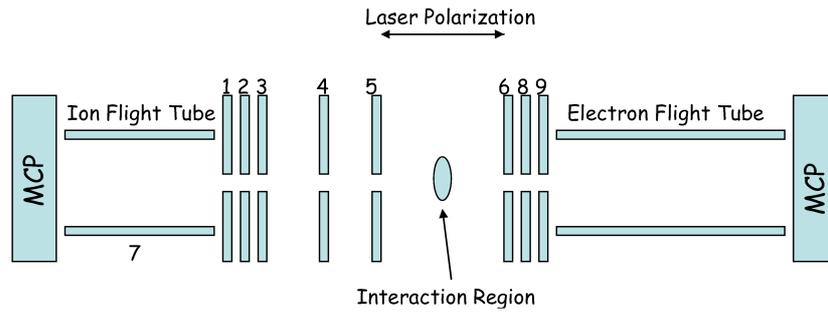


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Koinzidenz-Spektrometers [197]. MCP bezeichnen die Detektoren für die Ionen (links) und die Elektronen (rechts). In der Interaction Region werden Laserstrahl und Targetstrahl gekreuzt. Die mit 1 bis 8 gekennzeichneten Platten dienen zur Steuerung der Reaktionsfragmente zu den Detektoren.

Seite gelenkt, wobei die Flugzeit gemessen wird. Anschließend werden die Ionen durch Anlegen einer geeigneten Kombination von Spannungen an allen Platten zum Ionendetektor auf der linken Seite getrieben, während die restlichen Elektronen absorbiert werden. Eine detaillierte Beschreibung dieses Spektrometers wird in [198, 199] gegeben.

3 Numerische Berechnung der Wechselwirkung des Wasserstoffmoleküls mit einem Laserfeld

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der numerischen Berechnungen erläutert. Beginnend mit der allgemeinen Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül in einem zeitabhängigen äußeren Potential werden verschiedene Näherungen eingeführt und begründet. Anschließend wird dargestellt, wie die Wellenfunktion numerisch propagiert wird und aus ihr experimentell messbare Größen erhalten werden.

Um die komplette Dynamik des Wasserstoffmoleküls beschreiben zu können, muss dessen allgemeine Schrödingergleichung (im Schwerpunktsystem der Kerne)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = H(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \Psi(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3.1)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = T_{\vec{R}_k} + T_{\vec{r}_1} + T_{\vec{r}_2} + V_{\vec{R}_k} + V_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} + V_{\vec{R}_k, \vec{r}_1} + V_{\vec{R}_k, \vec{r}_2} + V(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (3.2)$$

gelöst werden. Dabei bezeichnen \vec{R}_k und $\vec{r}_{1,2}$ die relativen Kernkoordinaten und die Koordinaten der beiden Elektronen. Der allgemeine Hamiltonoperator besteht aus den kinetischen Komponenten der Kerne

$$T_{\vec{R}_k} = -\frac{1}{2\mu_k} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_k^2} \quad (3.3)$$

mit der reduzierten Kernmasse $\mu_k = 918$ a.u. und den kinetischen Komponenten der beiden Elektronen $T_{\vec{r}_1}$ und $T_{\vec{r}_2}$,

$$T_{\vec{r}_i} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2}, \quad (3.4)$$

der Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Kernen

$$V_{\vec{R}_k} = \frac{1}{|\vec{R}_k|}, \quad (3.5)$$

der Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Elektronen

$$V_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (3.6)$$

den Coulombwechselwirkungen zwischen den Kernen und den beiden Elektronen

$$V_{\vec{R}_k, \vec{r}_i} = -\frac{1}{\left|\frac{1}{2}\vec{R}_k - \vec{r}_i\right|} - \frac{1}{\left|-\frac{1}{2}\vec{R}_k - \vec{r}_i\right|} \quad (3.7)$$

sowie einem äußeren möglicherweise zeitabhängigen Potential $V(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$. Letzteres wird im Folgenden die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Laserfeld sein. Die Wechselwirkung der Kerne mit dem Laserfeld kann gegenüber der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Laserfeld vernachlässigt werden, da der entsprechende Wechselwirkungsterm die Masse der Kerne im Nenner enthält. Die Kernmasse ist um drei Größenordnungen größer als die Elektronenmasse. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Laserfeld wird in minimaler Kopplung und Geschwindigkeitseichung dargestellt. Das ergibt

$$T_{\vec{r}_1} + T_{\vec{r}_2} + V(\vec{R}_k, \vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\vec{A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)}{c} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\vec{A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)}{c} \right)^2 \quad (3.8)$$

mit dem Vektorpotential

$$\vec{A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = -c \int_0^t \vec{E}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t') dt' \quad (3.9)$$

und der Amplitude des elektrischen Feldes $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t')$.

Da die Ausdehnung des Systems im Vergleich zur Wellenlänge des Laserfeldes von 800 nm um mehr als eine Größenordnung kleiner ist, kann die Amplitude des elektrischen Feldes zu jeder Zeit näherungsweise als konstant über den gesamten Raumbereich angenommen werden, so dass sie nur noch von der Zeit abhängt:

$$\vec{E}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \longrightarrow \vec{E}(t). \quad (3.10)$$

Das führt unmittelbar zu

$$\vec{A}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \longrightarrow \vec{A}(t). \quad (3.11)$$

Diese Näherung wird als Dipolnäherung bezeichnet.

Die Lösung der Schrödingergleichung (3.1) umfasst die Propagation einer neundimensionalen Wellenfunktion. Die Elektronen haben je drei Freiheitsgrade, die Relativbewegung der Kerne ebenfalls. Eine vollständige numerische Lösung ist nicht möglich, wie an folgendem Beispiel deutlich wird. Die Wellenfunktion sei durch die Funktionswerte auf einem neundimensionalen Gitter repräsentiert, wobei die Zahl der Gitterpunkte 100 in jeder Dimension beträgt. Bei einem typischen Abstand benachbarter Gitterpunkte von 0.5 a.u. ergibt sich eine Gittergröße von 50 a.u. in jeder Dimension. In diesem Fall benötigt eine einzige Wellenfunktion einen Speicherbedarf von etwa 16×100^9 Byte, was etwa dem Speicherplatz von 3 Millionen handelsüblichen DVD entspricht. Außerdem skalieren die Verfahren zur Propagation der Wellenfunktion im günstigsten Fall linear mit der Anzahl der Gitterpunkte. Die Propagation der Wellenfunktion um einen einzigen Zeitschritt würde so auf einer Ein-Prozessor-Maschine mehrere 10000 Jahre beanspruchen.

Somit ist man gezwungen, Näherungen einzuführen. Wie aus Anhang B hervorgeht, ist die Bewegung der Kerne aufgrund der um drei Größenordnungen größeren Masse viel langsamer als die der Elektronen. Während die typische Zeitskala der Elektronen, etwa die Umlaufzeit eines Elektrons um den Kern im Grundzustand eines Wasserstoffatoms, einige 10 Attosekunden beträgt, sind typische Rotationszeiten eines kleinen Moleküls einige Pikosekunden und die Vibrationsperiode einige 10 Femtosekunden lang. Somit liegen die kürzesten Schwingungsdauern in der Größenordnung der längsten in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse (≈ 19 fs). Zudem ist die Auslenkung bei einer Schwingung wesentlich kleiner als der Abstand der Kerne selbst. Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere das Verhalten der Elektronen untersucht wird, ist die Näherung, die Kerne innerhalb der Elektronenpropagation konstant am Gleichgewichtsabstand festzuhalten, sinnvoll. Das reduziert die Anzahl der Dimensionen des Problems auf sechs, je drei für die beiden Elektronen. Die resultierende Schrödingergleichung

$$\begin{aligned}
H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = & \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} - \frac{\vec{A}(t)}{c} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} - \frac{\vec{A}(t)}{c} \right)^2 + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right. \\
& \left. - \frac{1}{\left| \frac{1}{2}\vec{R}_k - \vec{r}_1 \right|} - \frac{1}{\left| \frac{1}{2}\vec{R}_k + \vec{r}_1 \right|} - \frac{1}{\left| \frac{1}{2}\vec{R}_k - \vec{r}_2 \right|} - \frac{1}{\left| \frac{1}{2}\vec{R}_k + \vec{r}_2 \right|} \right) \\
& \times \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

hat genau die Struktur der Schrödingergleichung für die Elektronen innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung [200].

Auch die Lösung der Schrödingergleichung mit sechs Freiheitsgraden ist ein anspruchsvolles Unterfangen. Im folgenden Abschnitt werden einige Lösungsansätze vorgestellt, danach erfolgt die Diskussion der in dieser Arbeit verwendeten Modelle.

3.2 Überblick über theoretische Ansätze zur Lösung der Schrödingergleichung

3.2.1 *S*-Matrix-Theorie

Innerhalb der *S*-Matrix-Theorie [55, 102, 201] werden Übergangsamplituden zwischen bestimmten Anfangs- und Endzuständen unter der Wechselwirkung eines Streupotentials berechnet. Eine *S*-Matrix-Reihe besteht dann aus einer Summe von verschiedenen Übergangsamplituden. In der ersten Ordnung wird der Übergang aus einem Anfangszustand in einen Endzustand durch ein Streupotential beschrieben. Der Term zweiter Ordnung beschreibt den Übergang durch zwei zeitlich aufeinander folgende Wechselwirkungen. Entsprechend sind die Terme höherer Ordnung zu interpretieren. Die nichtsequentielle Doppelionisation im Rückstreumodell beinhaltet zwei Wechselwirkungen, zunächst diejenige eines Elektrons mit dem Laserfeld und anschließend die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die zur Doppelionisation führt. Somit kann man die nichtsequentielle Doppelionisation mit der *S*-Matrix-Theorie in zweiter Ordnung beschreiben. Das wurde erfolgreich für verschiedene Atome und Moleküle getan, z.B. in [55, 57, 74, 102, 187, 201–203].

Auch die Mehrfachionisation durch Rückstreuung konnte mit der S -Matrix-Theorie beschrieben werden [204].

3.2.2 Klassische Näherung

Statt die Schrödingergleichung zu lösen, gab es auch Bemühungen, das Phänomen der nichtsequentiellen Doppelionisation klassisch zu lösen. Vorreiter war die Gruppe um Eberly [44,205,206]. Dabei wird die Schrödingergleichung durch gekoppelte Newtongleichungen für die beiden Elektronen mit den gleichen Potentialen ersetzt. Man startet die Simulationen mit einem Ensemble von 10^5 - 10^6 verschiedenen Elektronenkonfigurationen und wertet die Trajektorien statistisch aus. Tatsächlich lassen sich einige Charakteristika der Doppelionisation wie z.B. der Mechanismus der korrelierten Emission nach Rückstreuung identifizieren. Der numerische Aufwand ist durch die große Anzahl der möglichen Anfangsbedingungen vergleichbar mit quantenmechanischen Rechnungen in reduzierten Dimensionen (siehe nächster Abschnitt).

Andere klassische Rechnungen betrachten nur einzelne Schritte der nichtsequentiellen Doppelionisation. So wird in [73,207] nur der letzte Schritt, nämlich der Zerfall des hochangeregten Atomzustandes nach der Rückstreuung klassisch behandelt. Durch Analyse der Sattelpunkte des kombinierten Laser-, Kern- und Elektronenpotentials können die Vorzugsrichtungen der Elektronen nach der Rückstreuung und somit die Mechanismen identifiziert werden. Diese Analyse wurde auch auf die Dreifachionisation von Atomen angewandt [208].

3.2.3 Numerische Integration der Schrödingergleichung

Im Gegensatz zu den oben diskutierten Verfahren hat die numerische Integration der Schrödingergleichung den Vorteil, dass alle Wechselwirkungen in allen Ordnungen in der Rechnung enthalten sind. Die Lösung der sechsdimensionalen Schrödingergleichung (3.12) ist sehr aufwendig. Für den Fall der Wechselwirkung von Atomen mit linear polarisierten Laserfeldern reduziert sich die Zahl der Freiheitsgrade durch die Zylindersymmetrie der Schwerpunktkoordinate auf fünf.

Im letzten Jahrzehnt gelang es in der Gruppe um Taylor, solche quantenmechanischen Rechnungen für Heliumatome durchzuführen [48,51,209–212]. Dabei wurde die Elektronenwellenfunktion durch ein Gitter für die Elektronenabstände r_1 und r_2 und durch Basisfunktionen für die individuellen Elektronendrehimpulse l_1 und l_2 sowie für den Gesamtdrehimpuls L repräsentiert. Experimentelle Daten wie Impulsverteilungen konnten sehr gut reproduziert, die physikalischen Mechanismen jedoch nicht extrahiert werden. Zudem sind erst seit kurzer Zeit Ergebnisse für eine Wellenlänge von 800 nm veröffentlicht worden [212,213].

Um in relativ kurzer Rechenzeit Ergebnisse und eine Vorstellung der Ionisationsmechanismen zu erhalten, wurde vielfach die Elektronenbewegung auf wenige Dimensionen beschränkt. Sogenannte 1D-Modelle, bei denen die Bewegung der Elektronen auf eine Dimension entlang der Polarisationsachse des Laserfeldes reduziert wurde, waren sehr erfolgreich in der Beschreibung von Einelektronenprozessen wie z.B. für die Above-Threshold Ionization [39]. Somit lag es nahe, diese Näherung auch für Doppelionisation [42,214,215] und Mehrfachionisation [43] zu verwenden. Die Kniestruktur in der Doppelionisationsausbeute (siehe Abbildung 2.8) konnte dabei

reproduziert werden, nicht jedoch die typischen Strukturen der Impulsverteilungen. Die Ursache dafür lag in der Beschränkung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf eine Dimension. Während die Elektronenbewegung durch Wechselwirkung mit dem linear polarisierten Laserfeld vorzugsweise entlang der Polarisationsachse verläuft, wodurch die Reduzierung der Dimensionen der Elektronenbewegung motiviert ist, besitzt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung keine Vorzugsrichtung. In Experimenten in Argon [186] wurde festgestellt, dass bei der Doppelionisation beide Elektronen bevorzugt zur gleichen Seite des Kerns bezüglich der Polarisationsachse und mit gleicher Impulskomponente entlang der Polarisationsachse emittiert werden. Im 1D-Modell ist das jedoch aufgrund der Coulombabstoßung der Elektronen nicht möglich. Das eindimensionale Modell wurde kürzlich auch durch Einbeziehung von bewegten Kernen [216, 217] erweitert. Es zeigte sich, dass die relative Stärke verschiedener Doppelionisationsmechanismen untereinander vom Kernabstand abhängen.

Ein sehr interessantes modifiziertes eindimensionales Modell für die Elektronen wurde in [45] präsentiert. Dabei wurde die Elektronenbewegung allerdings nicht in Richtung der Polarisationsachse beschränkt. Die Elektronen konnten sich stattdessen auf eindimensionalen Bahnen in einem bestimmten Winkel zueinander bewegen. Dieser Winkel ergab sich aus einer klassischen Sattelpunktrechnung [73, 207, 218]. Damit ist es möglich, die gleichzeitige Emission beider Elektronen qualitativ korrekt zu modellieren. Allerdings werden Mechanismen wie Einfachionisation und RESI, deren Elektronenbewegungen parallel zur Polarisationsachse verlaufen, nicht korrekt beschrieben.

Außer den hier besprochenen Ansätzen zur Beschreibung der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit intensiven Laserfeldern und insbesondere der Doppelionisation gibt es noch weitere wie z.B. die Dichtefunktionaltheorie [60–62] oder semiklassische Modelle [75, 76, 219], bei denen der erste Schritt, die Ionisation des Atoms oder Moleküls, mit Hilfe der ADK-Theorie bestimmt wird und die anschließende Propagation klassisch erfolgt.

3.3 Modell für H_2

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde, ist der numerische Aufwand zur Lösung der vollen elektronischen Schrödingergleichung sehr groß. Ziel der vorliegenden Arbeit war es dennoch, akkurate quantenmechanische Berechnungen durchzuführen. Dabei sollten die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen in allen Ordnungen erfasst bleiben. Um die folgende Reduzierung der Dimensionalität zu motivieren, wird der Zwei-Elektronen-Hamiltonoperator aus Gleichung (3.12) in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten der beiden Elektronen transformiert. Die Schwerpunktkoordinate der beiden Elektronen ist durch

$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{2} \quad (3.13)$$

und die Relativkoordinate durch

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad (3.14)$$

gegeben. Damit folgen unmittelbar der Schwerpunktimpuls

$$\vec{P} = M\dot{\vec{R}} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \quad (3.15)$$

und der Relativimpuls

$$\vec{p} = \mu \dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}_1 - \vec{p}_2}{2} \quad (3.16)$$

mit der Gesamtmasse der Elektronen $M = 2$ a.u. und deren reduzierter Masse $\mu = \frac{1}{2}$ a.u. Der modifizierte Hamiltonoperator lautet dann

$$\begin{aligned} H(\vec{R}, \vec{r}, t) = & -\frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} + \frac{i\vec{A}(t)}{c} \frac{\partial}{\partial \vec{R}} - \frac{1}{\left| \vec{R} + \frac{1}{2}\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}_k \right|} - \frac{1}{\left| \vec{R} + \frac{1}{2}\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}_k \right|} \\ & - \frac{1}{\left| \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}_k \right|} - \frac{1}{\left| \vec{R} - \frac{1}{2}\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}_k \right|} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Hierbei koppelt das Laserfeld über den Term $\frac{i\vec{A}(t)}{c} \frac{\partial}{\partial \vec{R}}$ nur an die Schwerpunktkoordinate der Elektronen, während die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch die Relativkoordinate über den Term $\frac{1}{r}$ beschrieben wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf die Wechselwirkung mit linear polarisierten Laserfeldern

$$\vec{A}(t) = (0, 0, A_z(t)) \quad (3.18)$$

eingegangen. Wie aus früheren Arbeiten bekannt (z.B. [39, 102]), sind die Elektron-Laser-Wechselwirkung und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die beiden dominierenden Wechselwirkungen im Prozess der Doppelionisation. Das motiviert die folgende Näherung. Der Schwerpunkt der beiden Elektronen bewegt sich vornehmlich eindimensional entlang der Polarisationsrichtung des Laserfeldes. Somit dürfte die Beschränkung der Schwerpunktkoordinate der Elektronen auf eine Dimension entlang der Polarisationsrichtung [220]

$$\vec{R} \longrightarrow Z \quad (3.19)$$

sinnvoll sein, womit sich die Komplexität des Hamiltonoperators (3.17) auf vier Dimensionen reduziert. Diese Näherung beeinflusst weder die Elektron-Laser-Wechselwirkung noch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Letztere bleibt in voller Dimensionalität erhalten. Genähert wird lediglich die Elektron-Kern-Wechselwirkung. Einige weitere Konsequenzen seien bereits hier erläutert, obwohl darauf noch näher in Kapitel 4 eingegangen wird. Durch die Beschränkung des Schwerpunktes auf die Polarisationsachse ist die Bewegung der Elektronen bezüglich der Polarisationsachse immer symmetrisch. Wird ein einzelnes Elektron emittiert, so geschieht das in dieser Näherung immer entlang der Polarisationsachse. Selbst wenn dieses Elektron weit vom verbleibenden Ion entfernt ist, bleibt seine Bewegung durch die starke Bindung des verbleibenden Elektrons an die beiden Kerne auf die Polarisationsachse beschränkt. Zudem wird eine gleichzeitige Emission beider Elektronen unabhängig von den Energien beider Elektronen immer symmetrisch bezüglich der Polarisationsachse erfolgen. Die Frage der Gültigkeit dieser Näherung lässt sich im Vergleich mit experimentellen Daten ermitteln. Die Reduzierung der Dimensionalität ist wie in den in Abschnitt 3.2.3 besprochenen 1D-Modellen motiviert. Allerdings wurde die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht beschränkt, so dass z.B. die gleichzeitige Emission beider Elektronen zu einer Seite der Kerne mit gleicher Impulskomponente entlang der Polarisationsachse möglich ist. In diesem Fall wird durch die Coulombabstoßung der Abstand senkrecht zur Polarisationsachse größer.

Die numerischen Ergebnisse dieser Arbeit sind in zwei große Abschnitte geteilt. Der Schwerpunkt von Kapitel 4 liegt auf der Identifizierung und Charakterisierung der Hauptmechanismen, die zur Doppelionisation von molekularem Wasserstoff beitragen. In Kapitel 5 wird eine quantitative Untersuchung vorgenommen. Dabei werden zwei verschiedene Modelle des Wasserstoffmoleküls angewendet, die auf der oben angeführten Näherung der Schwerpunktbewegung basieren.

3.4 Zylindrisches Modell für H_2

Für die Identifizierung der Mechanismen der Doppelionisation in Kapitel 4 wird nur der Spezialfall betrachtet, dass die Molekülachse parallel zur Polarisationsrichtung des Laserfeldes ausgerichtet ist. In diesem Fall besitzt das System eine Rotationssymmetrie bezüglich der gemeinsamen Molekül- und Laserpolarisationsachse. Die Wahl von Zylinderkoordinaten für die Relativkoordinaten der Elektronen ist somit zweckmäßig, da sowohl der Hamiltonoperator als auch der Grundzustand des Wasserstoffmoleküls nicht vom Polarisationswinkel abhängen. Die Transformation in Zylinderkoordinaten lautet

$$x = \rho \cos \theta, \quad (3.20)$$

$$y = \rho \sin \theta, \quad (3.21)$$

$$z = z. \quad (3.22)$$

ρ bezeichnet den Abstand der Elektronen senkrecht zur Polarisationsachse und θ gibt den Winkel in der x - y -Ebene zu einer festen, frei wählbaren Achse in dieser Ebene an. Setzt man diese Transformation in Gleichung (3.17) unter Berücksichtigung der Näherung (3.19) ein, ergibt sich

$$\begin{aligned} H(Z, \rho, z, t) = & -\frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{iA_z(t)}{c} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \\ & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z + \frac{R_k}{2} + \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4} + a^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(Z - \frac{R_k}{2} + \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4} + a^2}} \\ & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z + \frac{R_k}{2} - \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4} + a^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(Z - \frac{R_k}{2} - \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4} + a^2}} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Durch die Einführung des Parameters a^2 kann man die Grundzustandsenergie des Systems variieren. Dieses Potential wird Soft-Coulomb-Potential genannt und wurde erstmals in [39] eingeführt, um die auftretenden Effekte bei der Wechselwirkung von Wasserstoffatomen mit starken Laserfeldern zu untersuchen. In dieser Form wird der Hamiltonoperator in den numerischen Simulationen verwendet.

Das verwendete Elektronenkoordinatensystem ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Die beiden Kerne (blaue Punkte) liegen fest im Abstand R_k entlang der Laserpolarisationsachse $\vec{\epsilon}$. Als Koordinatenursprung wurde der Schwerpunkt der beiden Kerne gewählt. Die beiden Elektronen (rote Punkte) haben den Abstand z entlang und ρ senkrecht zur Polarisationsrichtung. Der Schwerpunkt (CM) der Elektronen ist auf die Polarisationsachse beschränkt und hat vom Ursprung den Abstand Z .

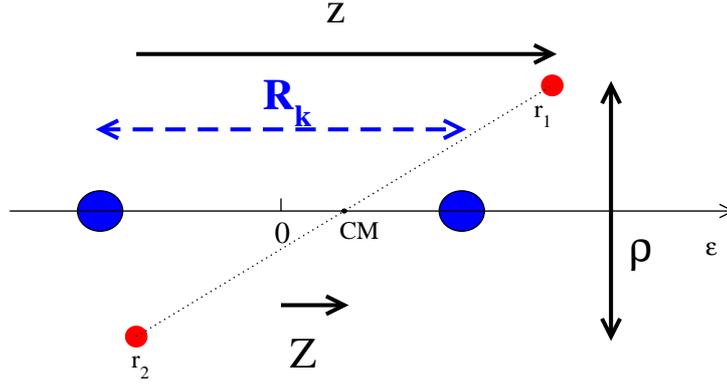


Abbildung 3.1: Illustration der verwendeten Koordinaten für das zylindrische Modell: Die blauen Punkte geben die Positionen der Kerne wieder, r_1 und r_2 sind die Koordinaten der Elektronen (rote Punkte). Die Schwerpunktbewegung der Elektronen (CM) ist auf die Polarisationsachse des Laserfeldes $\vec{\epsilon}$ beschränkt. Auf dieser Achse liegen auch die Kerne. Z bezeichnet die Schwerpunktkoordinate der Elektronen, z die Relativkoordinate der Elektronen parallel und ρ die Relativkoordinate der Elektronen senkrecht zur Polarisationsachse.

3.5 Planares Modell für H_2

In Kapitel 5 werden die Doppelionisationsmechanismen für zwei Ausrichtungen der Molekülachse zur Laserpolarisationsachse, nämlich parallel und senkrecht, miteinander verglichen. Bei senkrechter Ausrichtung liegt keine Zylindersymmetrie vor, so dass die Wellenfunktion innerhalb des zylindrischen Modells zusätzlich vom relativen Polarwinkel der Elektronen θ abhängt. Da jedoch der numerische Aufwand vergleichbar groß mit dem des zylindrischen Modells sein sollte, wurde ein alternatives Modell genutzt. Hierbei wird die Bewegung der Elektronen auf eine Ebene und wie im zylindrischen Modell die Schwerpunktkoordinate der Elektronen auf eine Dimension entlang der Laserpolarisationsrichtung beschränkt. Die entsprechenden Koordinatensysteme für die Orientierungen der Molekülachse parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsachse sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Der entsprechende Hamiltonoperator für das planare H_2 -Modell lautet

$$\begin{aligned}
 H(Z, x, z, t) = & -\frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{iA_z(t)}{c} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + z^2}} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z + \frac{z}{2} + \frac{R_k \cos \Theta}{2}\right)^2 + \frac{(x + R_k \sin \Theta)^2}{4}} + a_{\text{planar}}^2} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z - \frac{z}{2} + \frac{R_k \cos \Theta}{2}\right)^2 + \frac{(x + R_k \sin \Theta)^2}{4}} + a_{\text{planar}}^2} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z + \frac{z}{2} - \frac{R_k \cos \Theta}{2}\right)^2 + \frac{(x - R_k \sin \Theta)^2}{4}} + a_{\text{planar}}^2} \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\left(Z - \frac{z}{2} - \frac{R_k \cos \Theta}{2}\right)^2 + \frac{(x - R_k \sin \Theta)^2}{4}} + a_{\text{planar}}^2}.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Allerdings ist zu beachten, dass die Eigenzustände dieses Systems Produktzustände zweier H_2^+ -Eigenzustände eines einzelnen Elektrons sind und daher auch Kombinationen zweier Orbitale unterschiedlicher Symmetrie auftreten können (z.B. ein Elektron in einem σ_g - und das andere in einem σ_u -Zustand). Die Beschreibung (3.25) zur Analyse der Ionisation von H_2^+ -Ionen ist zudem nur sinnvoll, solange die (sequentielle) Doppelionisationswahrscheinlichkeit gegenüber der Einfachionisationswahrscheinlichkeit vernachlässigbar klein ist, da im realen H_2^+ -Ion nur ein Elektron emittiert werden kann. Bei sämtlichen Betrachtungen wurden die Ergebnisse dieser Berechnungen auf ein Elektron skaliert, um Vergleiche mit dem realen Wasserstoffmolekülion zu erhalten. Weitere Konsequenzen des Modells werden in den folgenden beiden Kapiteln 4 und 5 behandelt.

3.7 Numerische Lösung der Schrödingergleichung

In diesem Abschnitt wird die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Lösung der Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{l}, t) = H(\vec{l}, t) \Psi(\vec{l}, t) \quad (3.26)$$

mit einem beliebigen Satz \vec{l} unabhängiger Koordinaten erläutert.

3.7.1 Gitterparameter

Die Wellenfunktion Ψ in der Gleichung (3.1) hängt in den beiden beschriebenen Modellen für das Wasserstoffmolekül von den drei unabhängigen Koordinaten Z , z und ρ bzw. x ab. Verwendet wird daher ein endliches dreidimensionales Gitter, wobei jede Dimension eine Koordinate repräsentiert. Für jede Dimension l gibt es die Parameter Anzahl der Gitterpunkte N_l und Abstand benachbarter Gitterpunkte Δl . Für die numerischen Rechnungen in dieser Arbeit waren diese Parameter während der zeitlichen Propagation konstant. Die Größe dieser Parameter wird im Wesentlichen durch die Dynamik des Systems bestimmt. Die Anzahl der Gitterpunkte muss groß genug sein, um die wesentlichen physikalischen Prozesse zu erfassen. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist die Rückstreuung der Hauptmechanismus für die Doppelionisation in H_2 bei den hier verwendeten Laserparametern. Dabei wird ein Elektron emittiert, das später zum verbleibenden Ion zurückkehrt. Zwischen Emission und Rückkehr bewegt es sich nahezu frei im oszillierenden Laserfeld. Um den Mechanismus vollständig analysieren zu können, muss das Gitter so groß gewählt werden, dass die auslaufenden und anschließend wieder zum Ion zurückkehrenden Elektronenwellenpakete die gesamte Zeit bis zur Rückstreuung vollständig auf dem Gitter bleiben. Als ausreichend hat sich eine Gittergröße vom doppelten Quiverradius ($2E_0/\omega^2$, siehe Gleichung (C.25)) erwiesen.

Der nötige Gitterpunktabstand wird durch die auftretenden Elektronenimpulse bestimmt. Die größte Frequenz, die durch das Gitter noch eindeutig beschrieben werden kann, wird wie folgt ermittelt. In der Funktion $\sin(p \cdot \text{freq})$ mit dem Impuls p ist freq noch dann eindeutig, wenn die Werte an den Gitterpunkten abwechselnd 1 und -1 sind. Das heißt, eine Periode ist

$2\Delta l$ lang. Daraus folgt

$$p_{max,l} = \frac{\pi}{\Delta l}. \quad (3.27)$$

Die tatsächlich auftretenden Impulse werden, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird, durch eine Differenzgleichung genähert. Der Impulsoperator angewandt auf die Wellenfunktion an einem Gitterpunkt m ist definiert durch

$$p_l \Psi_m = i \frac{\partial}{\partial l} \Psi_m \approx \frac{\Psi_{m+1} - \Psi_{m-1}}{2\Delta l}. \quad (3.28)$$

Es zeigt sich, dass der tatsächlich auftretende maximale Impuls wegen der numerischen Genauigkeit etwa um einen Faktor zwei kleiner als der maximal auf dem Gitter darstellbare sein sollte. Den relevanten maximalen Impuls kann man anhand der maximalen Rückkehrenergie (Gleichungen (C.23) und (C.24)) und der maximalen Driftgeschwindigkeit (Gleichung (C.27)) aus dem Rückstreumodell abschätzen. Die Parameter in dieser Arbeit sind so gewählt, dass der Impuls diese Bedingung erfüllt.

Um numerische Probleme wie Reflexionen an den Gitterrändern zu vermeiden, müssen Teile der Wellenfunktion, die den Rand des Gitters erreichen, geeignet absorbiert werden. Um diese Anteile zu erfassen, wurde die Wellenfunktion nach einer bestimmten Zahl von Zeitschritten für alle Koordinaten l während der Simulationen mit einer Funktion der Art

$$M(l) = \cos^{a_l} \left(\frac{\pi(l - l_0)}{2(l_{max} - l_0)} \right) \quad \text{für } l_0 < l < l_{max} \quad (3.29)$$

multipliziert. Dabei ist l_{max} der Punkt am Gitterrand und a_l ein frei wählbarer Koeffizient, wobei sich $a_l = \frac{1}{2}$ als sinnvoll erwies und daher verwendet wurde. Die Ausdehnung der Maskenfunktion $l_{max} - l_0$ betrug jeweils 10% der Gitterausdehnung. Fortlaufend wurde nach je 20 Zeitschritten (=1 a.u.) die Wellenfunktion mit dieser Maskenfunktion multipliziert. Innerhalb dieser Zeitspanne traten keine signifikanten Reflexionen an den Gitterrändern auf. Durch einen Vergleich der Wellenfunktionen vor und nach der Multiplikation mit der Maskenfunktion lässt sich der absorbierte Teil ortsabhängig bestimmen.

3.7.2 Crank-Nicholson-Methode

Die numerische Propagation der Wellenfunktion wurde mit der Crank-Nicholson-Methode [221, 222] durchgeführt. Die wesentlichen Punkte werden im Folgenden anhand eines allgemeinen Hamiltonoperators erläutert. Die Crank-Nicholson-Methode ist eine unitäre, norm- und energierhaltende, stabile Methode zur Lösung der Schrödingergleichung mit einer Genauigkeit der zweiten Ordnung in Zeit und Raum. Für kleine Zeitschritte Δt lässt sich die formale Lösung der Schrödingergleichung

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-i \int_t^{t+\Delta t} H(t') dt'} \Psi(t) \quad (3.30)$$

als

$$\Psi(t + \Delta t) \approx e^{-iH(t)\Delta t} \Psi(t) \quad (3.31)$$

annähern. Der Zeitentwicklungsoperator lässt sich dann in folgender Form (Cayley-Form) schreiben:

$$U(t) = e^{-iH(t)\Delta t} \approx \frac{1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t}{1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t}. \quad (3.32)$$

Man erhält diese Relation aus einer Taylorreihenentwicklung. Daraus ergibt sich

$$\left(1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t\right) \Psi(t + \Delta t) = \left(1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t\right) \Psi(t). \quad (3.33)$$

Betrachtet wird nun ein Hamiltonoperator H , der von der Ortskoordinate x sowie deren erster und zweiter Ableitung gemäß

$$H = A(x, y) \frac{\partial^2}{\partial x^2} + B(x, y) \frac{\partial}{\partial x} + V(x, y), \quad (3.34)$$

abhängt. Die mögliche Zeitabhängigkeit des Potentials V wird der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. y bezeichnet dabei alle anderen Ortskoordinaten. Einsetzen in Gleichung (3.33) ergibt

$$\begin{aligned} & \Psi_n(t + \Delta t) + i \frac{\Delta t}{2} \left(A_n(y) \frac{\Psi_{n+1}(t + \Delta t) - 2\Psi_n(t + \Delta t) + \Psi_{n-1}(t + \Delta t)}{(\Delta x)^2} \right. \\ & \left. + B_n(y) \frac{\Psi_{n+1}(t + \Delta t) - \Psi_{n-1}(t + \Delta t)}{2\Delta x} + V_n(y) \Psi_n(t + \Delta t) \right) \\ = & \Psi_n(t) - i \frac{\Delta t}{2} \left(A_n(y) \frac{\Psi_{n+1}(t) - 2\Psi_n(t) + \Psi_{n-1}(t)}{(\Delta x)^2} \right. \\ & \left. + B_n(y) \frac{\Psi_{n+1}(t) - \Psi_{n-1}(t)}{2\Delta x} + V_n(y) \Psi_n(t) \right). \end{aligned} \quad (3.35)$$

n ist der Index des Gitterpunktes in x -Richtung. Gleichung (3.35) führt zu folgendem linearem Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} {}_2X_1 & {}_3X_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ {}_1X_2 & {}_2X_2 & {}_3X_2 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & {}_1X_3 & {}_2X_3 & {}_3X_3 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & {}_1X_{N-1} & {}_2X_{N-1} & {}_3X_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & {}_1X_N & {}_2X_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1(t + \Delta t) \\ \Psi_2(t + \Delta t) \\ \Psi_3(t + \Delta t) \\ \vdots \\ \Psi_{N-1}(t + \Delta t) \\ \Psi_N(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \quad (3.36)$$

$$\begin{pmatrix} {}_2Y_1 & {}_3Y_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ {}_1Y_2 & {}_2Y_2 & {}_3Y_2 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & {}_1Y_3 & {}_2Y_3 & {}_3Y_3 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & {}_1Y_{N-1} & {}_2Y_{N-1} & {}_3Y_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & {}_1Y_N & {}_2Y_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \vdots \\ \Psi_{N-1}(t) \\ \Psi_N(t) \end{pmatrix},$$

wobei N die Gesamtzahl der Gitterpunkte in x -Richtung bezeichnet und

$${}_1X_n = \frac{i\Delta t}{2(\Delta x)^2}A_n(y) - \frac{i\Delta t}{4\Delta x}B_n(y), \quad (3.37)$$

$${}_2X_n = 1 - \frac{i\Delta t}{(\Delta x)^2}A_n(y) + \frac{i\Delta t}{2}V_n(y), \quad (3.38)$$

$${}_3X_n = \frac{i\Delta t}{2(\Delta x)^2}A_n(y) + \frac{i\Delta t}{4\Delta x}B_n(y), \quad (3.39)$$

$${}_1Y_n = -\frac{i\Delta t}{2(\Delta x)^2}A_n(y) + \frac{i\Delta t}{4\Delta x}B_n(y), \quad (3.40)$$

$${}_2Y_n = 1 + \frac{i\Delta t}{(\Delta x)^2}A_n(y) - \frac{i\Delta t}{2}V_n(y), \quad (3.41)$$

$${}_3Y_n = -\frac{i\Delta t}{2(\Delta x)^2}A_n(y) - \frac{i\Delta t}{4\Delta x}B_n(y) \quad (3.42)$$

für $n = 1, \dots, N$. Dieses lässt sich sehr effizient mit dem Substitutions-/Rücksubstitutionsalgorithmus lösen [223, 224]. Aus der ersten Zeile von (3.36) erhält man $\Psi_1(t + \Delta t)$ in Abhängigkeit von $\Psi_2(t + \Delta t)$. Nach Einsetzen dieser Relation in die zweite Zeile erhält man $\Psi_2(t + \Delta t)$ in Abhängigkeit von $\Psi_3(t + \Delta t)$. Nach weiterem sukzessiven Einsetzen erhält man aus der vorletzten Zeile $\Psi_{N-1}(t + \Delta t)$ in Abhängigkeit von $\Psi_N(t + \Delta t)$. Nach Einsetzen in die letzte Zeile erhält man das Ergebnis für $\Psi_N(t + \Delta t)$. Durch sukzessive Rücksubstitution erhält man dann alle anderen $\Psi_i(t + \Delta t)$. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass prinzipiell bei der Substitution ein Nenner der Größe Null auftauchen kann. Dieses Problem trat bei den numerischen Rechnungen in dieser Arbeit aber nicht auf. Durch Algorithmen mit Pivottisierung lässt sich dieses Problem umgehen [224]. Die entsprechenden Werte der Koeffizienten A , B und V im allgemeinen Hamiltonoperator (3.34) können aus den Hamiltonoperatoren für die Modelle des Wasserstoffmoleküls (Gleichungen (3.23) bzw. (3.24)) ermittelt werden.

Die Crank-Nicholson-Methode ist unitär für hermitesche Hamiltonoperatoren, da

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t + \Delta t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle &\approx \left\langle e^{-iH(t)\Delta t} \Psi(t) \middle| e^{-iH(t)\Delta t} \Psi(t) \right\rangle \\ &\approx \left\langle \frac{1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t}{1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t} \Psi(t) \middle| \frac{1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t}{1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t} \Psi(t) \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi(t) \middle| \frac{1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t}{1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t} \frac{1 - \frac{i}{2}H(t)\Delta t}{1 + \frac{i}{2}H(t)\Delta t} \Psi(t) \right\rangle \\ &= \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Analog folgt die Energieerhaltung.

3.7.3 Randbedingungen

An den Endpunkten des Gitters müssen einige Modifikationen bei der Crank-Nicholson-Methode vorgenommen werden. Für $x \rightarrow \pm\infty$ soll die Wellenfunktion verschwinden. Somit gilt für die Wellenfunktion mit kartesischer Koordinate x die Randbedingung

$$\Psi_0^x = \Psi_{N+1}^x = 0. \quad (3.44)$$

Zu implementieren ist das am einfachsten durch die Erweiterung des Gitters um einen Punkt an beiden Enden, wobei die Wellenfunktion dort immer Null gesetzt wird. Der Hamiltonoperator (3.23) ist symmetrisch bezüglich der Transformation $\rho \rightarrow -\rho$. Die entsprechende Randbedingung in dieser Koordinate ist somit

$$\Psi_0^\rho = \Psi_1^\rho, \quad (3.45)$$

was unmittelbar zu

$${}_2X_1^\rho = 1 - \frac{i\Delta t}{2(\Delta\rho)^2}A_1^\rho(y) - \frac{i\Delta t}{4\Delta\rho}B_1^\rho(y) + \frac{i\Delta t}{2}V_1^\rho(y), \quad (3.46)$$

$${}_2Y_1^\rho = 1 + \frac{i\Delta t}{2(\Delta\rho)^2}A_1^\rho(y) + \frac{i\Delta t}{4\Delta\rho}B_1^\rho(y) - \frac{i\Delta t}{2}V_1^\rho(y), \quad (3.47)$$

$$(3.48)$$

führt.

3.7.4 Crank-Nicholson-Methode in mehreren Dimensionen

Zur Lösung der Schrödingergleichung in zwei Dimensionen muss der Hamiltonoperator in die Form

$$H = H_x + H_y \quad (3.49)$$

aufgespalten werden, wobei die Potentialterme, die von mehreren Koordinaten abhängen, am besten symmetrisch aufgespalten werden. Die Aufspaltung bei mehr als zwei Dimensionen ist analog. Die Zeitentwicklung wird gemäß

$$U(\Delta t) = U_y\left(\frac{\Delta t}{2}\right)U_x(\Delta t)U_y\left(\frac{\Delta t}{2}\right), \quad (3.50)$$

durchgeführt. Die Genauigkeit ist von der Ordnung $(\Delta t)^3$, wie man anhand der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel [225]

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} e^{-\frac{1}{12}([A,[A,B]]+[B,[B,A]])} \dots \quad (3.51)$$

sehen kann. Die Gesamtheit der Terme $e^{-\frac{1}{2}[A,B]}$ ergibt bei der Aufspaltung (3.50) mit $A = T_x + \frac{1}{2}V(x, y)$ und $B = T_y + \frac{1}{2}V(x, y)$ Null.

3.8 Berechnung von Eigenzuständen

Werden Experimente mit Atomen oder Molekülen in intensiven Laserfeldern durchgeführt, startet man im Allgemeinen mit dem Grundzustand des betreffenden Systems, da dieser energetisch am niedrigsten und das System damit leicht in diesem Zustand zu präparieren ist. Für eine theoretische Simulation benötigt man deshalb den Grundzustand des Modellsystems. Im Folgenden wird kurz die Methode beschrieben, mit der sukzessive die energetisch niedrigsten Eigenzustände eines Systems erhalten werden können.

Sind die Energieeigenzustände eines Systems diskret, lässt sich die Wellenfunktion nach diesen Eigenzuständen entwickeln:

$$|\Psi\rangle = \sum_n \langle \Psi_n | \Psi \rangle |\Psi_n\rangle. \quad (3.52)$$

Die Zeitentwicklung für kurze Zeitschritte Δt lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n \Delta t} \langle \Psi_n | \Psi(t)\rangle |\Psi_n\rangle. \quad (3.53)$$

Jeder Eigenzustand $|\Psi_n(t)\rangle$ besitzt eine entsprechende Energie E_n . Geht man nun zu imaginären Zeiten über ($\Delta t \rightarrow -i\Delta t$) und propagiert $|\Psi(-it)\rangle$, so werden die Anteile der einzelnen Eigenzustände exponentiell kleiner. Der Exponent $e^{-E_n t}$ hängt von der entsprechenden Energie des Eigenzustandes ab. Der Anteil mit der niedrigsten Energie (Grundzustand) verschwindet am langsamsten. Renormiert man nun nach jedem Zeitschritt die Wellenfunktion gemäß

$$|\Psi'(t)\rangle = \frac{|\Psi(t)\rangle}{\sqrt{\langle \Psi(t) | \Psi(t)\rangle}}, \quad (3.54)$$

bleibt im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ genau der Anteil des Grundzustands übrig. Somit wählt man zur Berechnung des Grundzustandes ein geeignetes Wellenpaket (z.B. gaußartig) und propagiert es in der imaginären Zeit wie oben beschrieben. Als Abbruchkriterium wählt man eine Schwelle der Energiedifferenz der berechneten Zustände nach aufeinander folgenden Zeitschritten. Die Berechnung angeregter Zustände verläuft vollkommen analog. In diesem Fall müssen in Gleichung (3.53) die entsprechenden Anteile aller energetisch tieferen Zustände abgezogen werden. Für den k -ten angeregten Zustand muss dann entsprechend

$$|\Psi(t)\rangle - \sum_{i=0}^{k-1} \langle \Psi_i | \Psi(t)\rangle |\Psi_i\rangle \quad (3.55)$$

mit imaginärer Zeit ($t \rightarrow -it$) propagiert und renormiert werden [226]. Für Kontinuumseigenzustände ist die Summe in Gleichung (3.52) durch ein Integral zu ersetzen. In diesem Fall kann man diese Methode nicht anwenden, da die Energie nach Ende der Berechnung durch das Abbruchkriterium nur eine bestimmte numerische Genauigkeit besitzt und immer noch unendlich viele Eigenzustände eine Energie innerhalb dieses Intervalls besitzen, womit der erhaltene Zustand eine Überlagerung all dieser Zustände ist.

3.9 Interpretation der Wellenfunktionen

Im Laufe der numerischen Propagation enthält die Wellenfunktion $\Psi(Z, \rho, z, t)$ alle physikalisch relevanten Informationen. Da die Wellenfunktion selbst keine Messgröße darstellt, müssen zur Interpretation der physikalischen Prozesse geeignete Observablen wie Erwartungswerte und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten berechnet werden. Die Definition eines Erwartungswertes eines explizit zeitunabhängigen Operators A lautet

$$\langle A \rangle (t) = \frac{\langle \Psi(t) | A | \Psi(t)\rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t)\rangle}. \quad (3.56)$$

Die entsprechende Umsetzung in der numerischen Simulation ist im Fall des zylindrischen Modells

$$\langle A \rangle (t) = \frac{\int \rho d\rho dz dZ \Psi^*(Z, \rho, z, t) A \Psi(Z, \rho, z, t)}{\int \rho d\rho dz dZ \Psi^*(Z, \rho, z, t) \Psi(Z, \rho, z, t)}, \quad (3.57)$$

wobei das Integrationsvolumen je nach Art des Problems gewählt werden kann. Die Umsetzung im planaren Modell erfolgt analog. Einige Beispiele für Erwartungswerte sind die Norm, die Energie und die Abstände der Elektronen parallel ($\langle |z| \rangle$) und senkrecht ($\langle \rho \rangle$ bzw. $\langle |x| \rangle$) zur Polarisationsachse.

Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten berechnen sich analog, indem man entsprechende Integrationen in Gleichung (3.57) weglässt. Zum Beispiel lautet der Ausdruck für die zweidimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $D(Z, z, t)$ im zylindrischen Modell

$$D(Z, z, t) = \frac{\int \rho d\rho \Psi^*(Z, \rho, z, t) \Psi(Z, \rho, z, t)}{\int \rho d\rho dz dZ \Psi^*(Z, \rho, z, t) \Psi(Z, \rho, z, t)}. \quad (3.58)$$

4 Mechanismen der Einfach- und Doppelionisation: Zylindrisches Modell

In diesem Kapitel werden anhand der Ergebnisse von numerischen Simulationen die wesentlichen Mechanismen, die zu Einfach- und nichtsequentieller Doppelionisation von H_2 in linear polarisierten Laserfeldern führen, identifiziert und charakterisiert. Dabei ist das Molekül parallel zur Polarisationsachse ausgerichtet. Es wird das in Abschnitt 3.4 vorgestellte zylindrische Modell für das Wasserstoffmolekül verwendet.

4.1 Laserfeldparameter

Experimentelle Ergebnisse und theoretische Modelle (z.B. [55, 57, 182, 187]) zeigen, dass Rückstreuung bei den in dieser Arbeit betrachteten Laserparametern der Hauptmechanismus für Doppelionisation in Atomen und Molekülen darstellt. Um diesen Mechanismus möglichst klar identifizieren zu können, wurde der Laserpuls so gewählt, dass mindestens ein Rückstreueignis stattfindet. Ein weiteres Feldmaximum ist notwendig, um RESI zu identifizieren. Um Überlagerungen von aufeinander folgenden Rückstreueignissen zu vermeiden, wurde ein Laserpuls der Form

$$E(t) = E_0 \sin^2\left(\frac{\omega t}{2n}\right) \sin(\omega t - n\pi) \quad (4.1)$$

mit der Zyklenzahl

$$n = 3 \quad (4.2)$$

und der Frequenz

$$\omega = 0.057 \text{ a.u.}, \quad (4.3)$$

die einer Wellenlänge von 800 nm entspricht, gewählt. Die Intensität des Laserfeldes für den ersten Teil der Berechnungen ist

$$I = 3.0 \times 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}. \quad (4.4)$$

Sie liegt somit in dem Bereich, wo die experimentellen Daten nichtsequentielle Doppelionisation vorhersagen. Schematisch zeigt Abbildung 4.1 die Amplitude des Laserfeldes als Funktion der Zeit (schwarze Kurve). Die rote und blaue Kurve symbolisieren je eine Elektronentrajektorie. Diese wurden durch numerische Integration der Newtongleichung für ein Elektron im Laserfeld

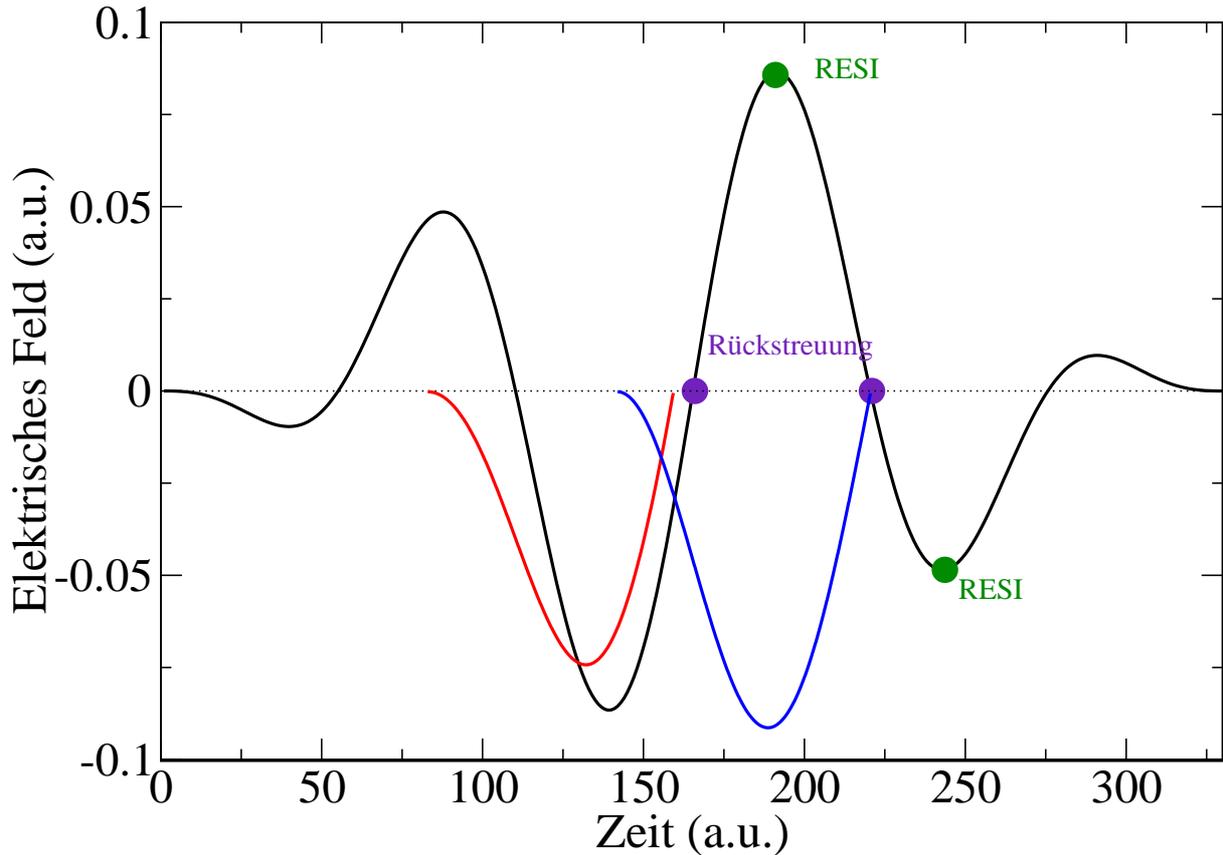


Abbildung 4.1: Laserfeld nach Gleichung (4.1) als Funktion der Zeit (schwarze Linie). Die blaue und rote Linie markieren typische Elektronentrajektorien vom Zeitpunkt der Emission bis zur Rückstreuung. Die violetten Punkte repräsentieren die Zeitpunkte der korrelierten Emission beider Elektronen nach Rückstreuung und die grünen die Zeitpunkte, zu denen RESI zu erwarten ist.

(4.1) erhalten. Das in der Nähe des Feldmaximums bei $t = 88$ a.u. emittierte Elektron kehrt in der Nähe des Feldnulldurchgangs bei $t = 166$ a.u. zum verbleibenden H_2^+ -Ion zurück (rote Linie) und kann die gleichzeitige Emission beider Elektronen bzw. die Anregung des Elektrons im Ion auslösen. Die Emission des angeregten Elektrons erfolgt dann mit großer Wahrscheinlichkeit beim folgenden Feldmaximum $t = 191$ a.u. (grüner Punkt). Analog kann ein beim Feldmaximum $t = 138$ a.u. emittiertes Elektron in der Nähe des übernächsten Feldnulldurchgangs ($t = 221$ a.u.) am Ion streuen. Das geschieht allerdings in entgegengesetzter Richtung, da das Vorzeichen der Laserfeldamplitude zum Zeitpunkt der Ionisation entgegengesetzt im Vergleich zum vorherigen Feldmaximum ist. RESI ist somit am folgenden Maximum $t = 242$ a.u. zu erwarten. Da diese Mechanismen jeweils nur zweimal und zwar bei unterschiedlichen Vorzeichen der Laserfeldamplitude auftreten, sollte eine genaue Analyse der Mechanismen ohne den Einfluss vorheriger Rückstreuereignisse möglich sein.

4.2 Numerische Details

In diesem Abschnitt werden numerische Details und einige Definitionen eingeführt. Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung (3.26) mit dem Hamiltonoperator (3.23) wurden die folgenden Gitterpunktabstände und Gitterpunktzahlen verwendet.

$$\Delta Z = \Delta \rho = \Delta z = 0.5 \text{ a.u.}, \quad (4.5)$$

$$\Delta t = 0.05 \text{ a.u.}, \quad (4.6)$$

$$N_Z = 250, \quad (4.7)$$

$$N_z = 500, \quad (4.8)$$

$$N_\rho = 150. \quad (4.9)$$

Die Dimensionen entlang der Polarisationsachse erstrecken sich symmetrisch um deren Ursprung. Numerische Probleme an den Singularitäten des Elektron-Elektron-Coulomb-Potentials werden von vornherein umgangen, indem der Koordinatenursprung zwischen zwei Gitterpunkten liegt. Die Ausmaße des Gitters wurden so gewählt, dass der Quiverradius eines Elektrons (siehe Gleichung (C.25)) deutlich kleiner als die Ausmaße des Gitters ist. Somit sind Effekte, die durch Rückkehr eines Elektronenwellenpaketes nach dessen Emission verursacht werden, vollständig beschreibbar.

Um Ionisationswahrscheinlichkeiten zu beschreiben, wird eine Definition von Einfach- und Doppelionisation benötigt. Der exakte Weg wäre eine Projektion auf alle H_2 - bzw. H_2^+ -Zustände im Laserfeld. Allerdings ist es äußerst schwierig, diese Zustände zu bestimmen, und zudem benötigt diese Analyse sehr viel Speicherplatz, da sämtliche Zustände des neutralen Moleküls und des einfach geladenen Ions im Laserfeld für jede Amplitude abgespeichert werden müssten. Deshalb wird in dieser Arbeit eine einfache Definition gebraucht, die sich an [48] orientiert. Diese lautet

$$\text{H}_2 : r_1 < 17.3 \text{ a.u. und } r_2 < 17.3 \text{ a.u.} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2^+ : \text{entweder } r_1 < 14.0 \text{ a.u. und } r_2 > 17.3 \text{ a.u.} \\ \text{oder } r_1 > 17.3 \text{ a.u. und } r_2 < 14.0 \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\text{H}_2^{2+} : \text{Rest des Gitters} \quad (4.12)$$

mit

$$r_1 = \sqrt{\left(Z + \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4}}, \quad (4.13)$$

$$r_2 = \sqrt{\left(Z - \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{\rho^2}{4}}. \quad (4.14)$$

Das System ist somit als neutral definiert, wenn sich beide Elektronen nahe an den Kernen befinden und als doppelt ionisiert, wenn beide Elektronen einen großen Abstand zu den Kernen haben. Befindet sich eines nahe an den Kernen und eines weit entfernt, wird dieser Teil als einfach ionisiert betrachtet. Die gewählten Abstände sind im Prinzip frei wählbar und wurden so gewählt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Vergleich zum Maximum des jeweiligen

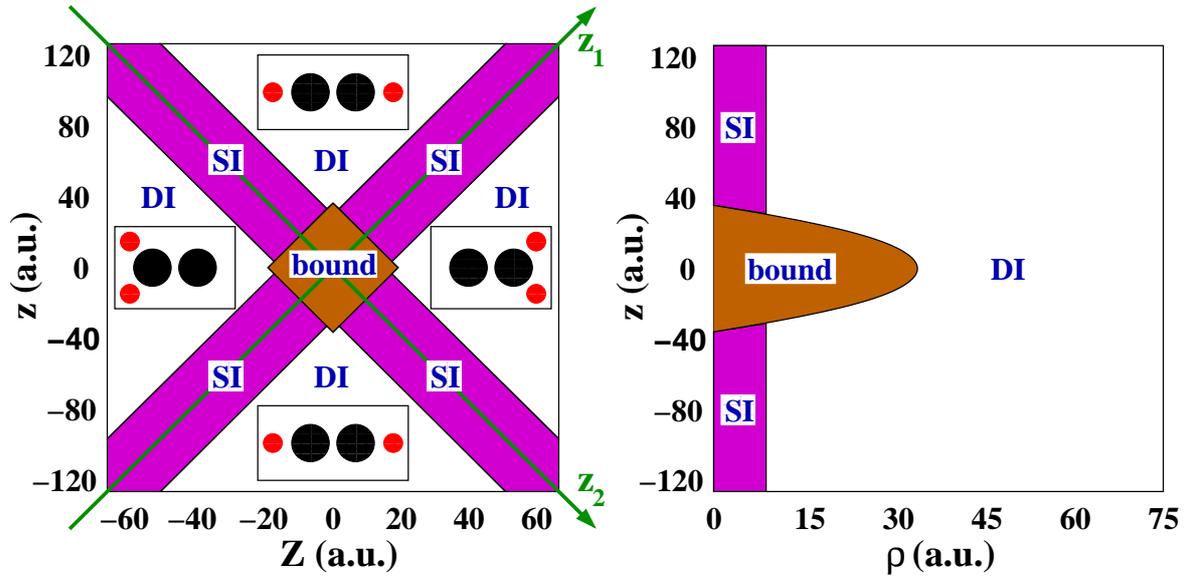


Abbildung 4.2: Illustration der verschiedenen Bereiche, in denen das System nicht (bound, H_2), einfach (SI, H_2^+) oder doppelt ionisiert (DI, H_2^{2+}) ist.

Grundzustandes um 13 Größenordnungen kleiner ist. Die Wahl zweier verschiedener Abstände führt dazu, dass Teile der Wellenfunktion direkt aus der gebundenen Region die doppelt ionisierte erreichen können, ohne die einfach ionisierte passieren zu müssen. Somit lässt sich die Natur der gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung (Abschnitt 2.4.4) geeignet beschreiben. In Abbildung 4.2 sind diese Regionen verdeutlicht. Zur Interpretation sei an dieser Stelle an Abbildung 3.1 erinnert, in der das Koordinatensystem graphisch dargestellt ist. Im linken Bild sind die Regionen für $\rho = 0$ und im rechten für $Z = 0$ dargestellt. Die mit bound bezeichneten Regionen repräsentieren den Bereich des neutralen H_2 -Moleküls (Relation (4.10)), die mit SI bezeichneten den Bereich des H_2^+ -Ions (Relation (4.11)) und die mit DI bezeichneten den Bereich des H_2^{2+} -Ions (Relation (4.12)). In den numerischen Simulationen wurde über ρ bzw. Z integriert, so dass Doppelionisationsanteile auch in den Bereichen, die in der Abbildung als SI bzw. bound bezeichnet wurden, auftreten können. Das hat jedoch keinen Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse. Zunächst wird das linke Bild (z - Z -Verteilung) in Abbildung 4.2 erläutert. Über die Relationen $z_1 = Z + z/2$ und $z_2 = Z - z/2$ sind die Koordinaten Z und z mit den Koordinaten Z der einzelnen Elektronen entlang der Laserpolarisationsachse z_1 und z_2 verknüpft. Diese erstrecken sich entlang der Diagonalen. Sind beide Elektronenkoordinaten vom Betrag klein, werden sie als gebunden (bound) definiert. Daher befindet sich dieser Teil im Zentrum der Abbildung. Der Bereich der Einfachionisation (SI) erstreckt sich entlang der Diagonalen, da dort ein Elektron sehr nah bei den Kernen und eines weit entfernt ist. Der übrige Bereich enthält die Doppelionisationsanteile (DI). Dieser lässt sich noch weiter charakterisieren. Im linken Dreieck sind beide Elektronenkoordinaten kleiner als Null. Demzufolge befinden sich beide Elektronen auf derselben (in diesem Fall linken) Seite der Kerne. Analog ist der Fall des rechten Dreiecks. Anteile der Wellenfunktion, die im oberen und unteren Dreieck erscheinen, bedeuten, dass eine Elektronenkoordinate ein positives und eine ein negatives Vorzeichen hat. Diese repräsentieren somit den Fall, dass sich die Elektronen auf gegenüberliegenden Seiten der

Kerne befinden. Die drei Bereiche bound, SI und DI sind ebenfalls im rechten Bild dargestellt. Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in dieser Darstellung zeigen die Dynamik senkrecht zur Polarisationsachse. Beide Darstellungen müssen auf Grund der Symmetrien von Wellenfunktion und Hamiltonoperator symmetrisch bezüglich der Achse $z = 0$ sein.

4.3 Molekülparameter

Die Eigenzustände wurden durch Propagation eines Gaußschen Wellenpaketes mit imaginärer Zeit und stetiger Renormierung durchgeführt. Die Details wurden bereits in Abschnitt 3.8 diskutiert. Der Gleichgewichtsabstand des H_2 -Moleküls in dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Modell ist

$$R_k = 2.042 \text{ a.u.} \quad (4.15)$$

Dieser ist größer als der Literaturwert 1.4 a.u., was aber keinen Einfluss auf die qualitative Analyse der Doppelionisationsmechanismen hat. Die Abhängigkeit der im Folgenden erhaltenen Ergebnisse vom internuklearen Abstand wird in Abschnitt 4.9.3 diskutiert. Der gewählte Kernabstand ist nahe dem des Literaturwertes für den Gleichgewichtsabstand des H_2^+ -Ions (2.0 a.u.), so dass dessen Ionisations- und Anregungsdynamik akkurat modelliert sein dürfte. Der Parameter a^2 in Gleichung (3.23) wurde so gewählt, dass sich die Born-Oppenheimer-Energie des Gleichgewichtsabstandes für H_2 [227] ergibt. Für

$$a^2 = 0.415 \quad (4.16)$$

folgt eine H_2 -Grundzustandsenergie von

$$E_{gz} = -1.1745 \text{ a.u.} \quad (4.17)$$

4.4 Eigenzustände

Vor den numerischen Simulationen im Laserfeld werden zunächst anhand von integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten die energetisch niedrigsten Eigenzustände des Wasserstoffmoleküls innerhalb des zylindrischen Modells diskutiert. Diese sind für die ersten drei Eigenzustände in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand ($X^1\Sigma_g^+$), jene in der mittleren den ersten angeregten ($b^3\Sigma_u^+$) und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand ($B^1\Sigma_u^+$) des H_2 -Moleküls. Sie wurden über ρ (obere Reihe), z (mittlere Reihe) bzw. Z (untere Reihe) integriert.

Zunächst wird der Grundzustand diskutiert. Die Elektronenwolke ist um $Z = 0$ zentriert. Die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit befinden sich etwa bei $|z| = 2$ (oberes und unteres Bild), was etwa dem Abstand der beiden Kerne untereinander entspricht, und bei kleinen ρ . Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte keine Knoten aber ein Minimum bei $z = 0$ besitzt, lässt sich folgern, dass der Grundzustand eine starke kovalente Natur mit gerader Parität aufweist. Das stimmt mit den in der Literatur [228] beschriebenen Charakteristika zum H_2 -Grundzustand überein. Der erste angeregte Zustand (mittlere Spalte) hat Knoten entlang $z = 0$ und ist somit

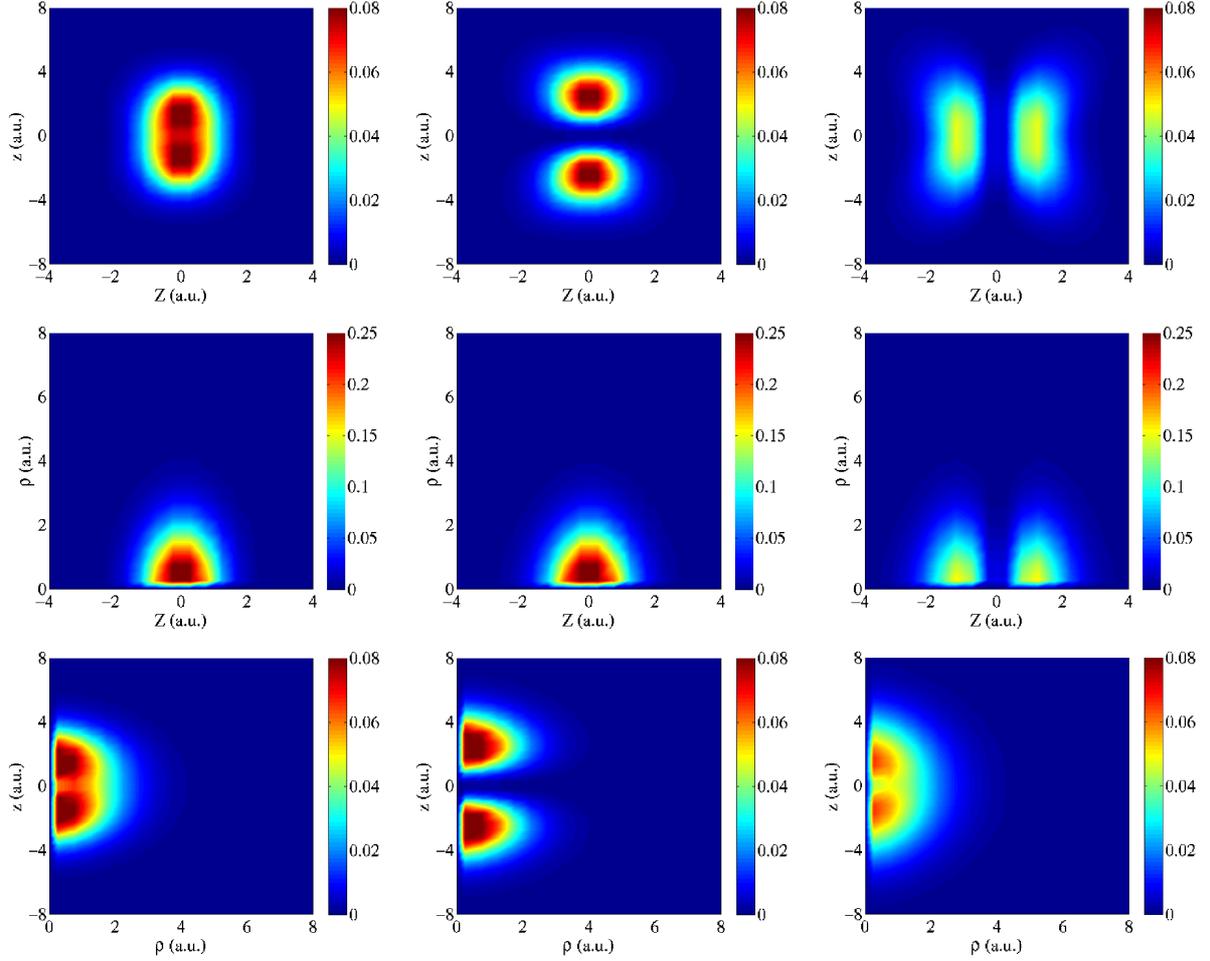


Abbildung 4.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der drei energetisch niedrigsten Eigenzustände von H_2 im Rahmen des zylindrischen Modells. Die Abbildungen in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand ($X^1\Sigma_g^+$), jene in der mittleren den ersten angeregten ($b^3\Sigma_u^+$) und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand ($B^1\Sigma_u^+$). In der oberen Reihe wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte über die Koordinate ρ , in der mittleren über z und in der unteren über Z integriert.

von ungerader Parität und rein kovalent. Die Elektronenverteilung ist entlang der Polarisationsachse (kleine ρ) konzentriert. Je ein Elektron befindet sich in der Potentialmulde eines Kerns, aber die Wellenfunktion ist antisymmetrisch bezüglich des Austauschs beider Elektronen. Das entspricht den Charakteristika des $b^3\Sigma_u^-$ -Zustandes, der gemäß [228] der erste angeregte Zustand von H_2 ist. Der zweite angeregte Zustand (rechte Spalte) besitzt einen Knoten entlang $Z = 0$. Das entspricht einer rein ionischen Komponente, bei der beide Elektronen an einem Kern lokalisiert sind. Die Elektronenverteilung ist bei kleinen ρ lokalisiert. Das stimmt mit den Eigenschaften des zweiten angeregten ($B^1\Sigma_u^+$)-Zustandes überein. Somit beschreibt das zylindrische Modell die drei energetisch niedrigsten Zustände qualitativ korrekt. Die Energien dieser Zustände werden nach der Interpretation der Zweielektronen- H_2^+ -Eigenzustände diskutiert.

Die analogen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten für das H_2^+ -Modellsystem zeigt Abbildung 4.4. Deren Interpretation ist etwas anspruchsvoller, da sie Zweielektronenverteilungen zeigt,

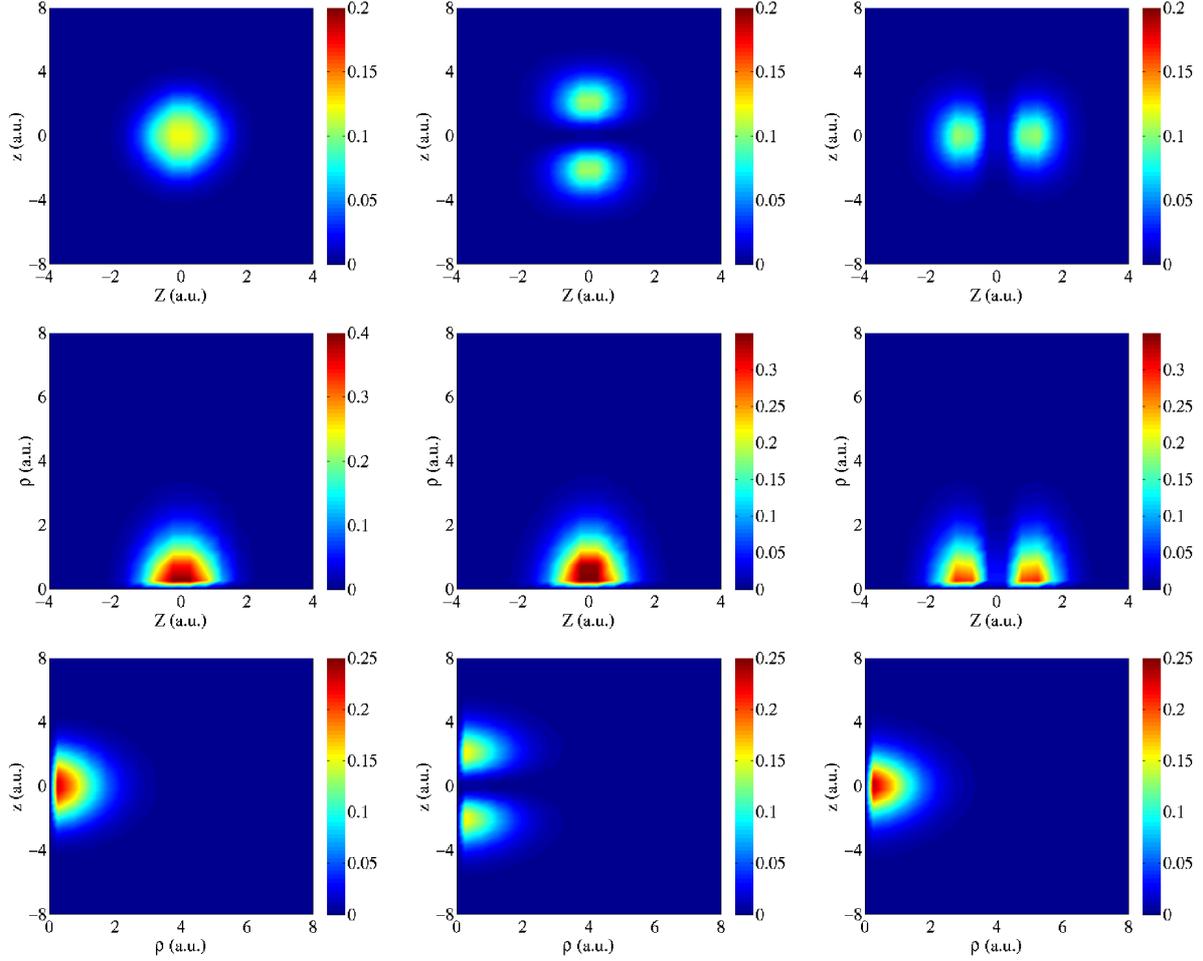


Abbildung 4.4: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten analog Abbildung 4.3, aber für das H_2^+ -Modellmolekül. Die dargestellten Eigenzustände wurden durch Propagation eines Gaußschen Wellenpaketes mit dem Hamiltonoperator (3.25) und imaginärer Zeit ermittelt. Die Abbildungen in der linken Spalte repräsentieren innerhalb des zylindrischen Modells die Überlagerung zweier Elektronen im H_2^+ -Grundzustand ($1s\sigma_g$), die in der mittleren und rechten die niedrigsten angeregten Zustände. Bei letzteren handelt es sich um Überlagerungen von je einem Elektron im $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ -Orbital.

diese jedoch mit Einelektronenzuständen in Verbindung gebracht werden müssen. Die Interpretation des H_2^+ -Ions innerhalb des zylindrischen Modells wurde in Abschnitt 3.6 beschrieben. Es handelt sich hierbei um zwei Elektronen, die nur das Kernpotential (und das Laserfeld) spüren. Zur besseren Erläuterung sind in Abbildung 4.5 schematisch Einelektronenverteilungen des Grundzustandes ($1s\sigma_g$) und des ersten angeregten Zustandes ($2p\sigma_u$) dargestellt. Die linke Abbildung zeigt die Elektronenverteilungen parallel zur Molekülachse und die rechte jene senkrecht zur Molekülachse. In letzterem Fall sind die Verteilungen beider Zustände identisch. Im Rahmen der LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)-Näherung werden die Molekülzustände als Linearkombination von atomaren Zuständen angenommen. Die atomaren $1s$ -Radialwellenfunktionen des Wasserstoffatoms haben die Struktur

$$\Psi_H = n_1 e^{-n_2 r} \quad (4.18)$$

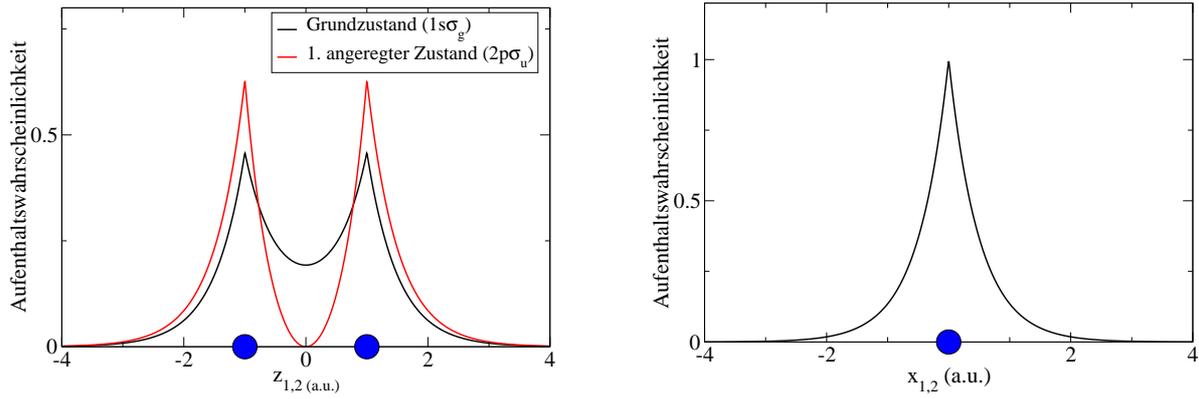


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der LCAO-Einelektronenverteilungen des Grundzustandes (σ_g) und des ersten angeregten Zustandes (σ_u) von H_2^+ . Die linke Abbildung repräsentiert die Verteilungen entlang der Molekülachse, die rechte senkrecht zur Molekülachse. Die blauen Punkte symbolisieren die Kerne.

mit Konstanten $n_1 > 0$ und $n_2 > 0$ sowie dem Abstand r des Elektrons vom Kern.

Zunächst werden die Verteilungen senkrecht zur Molekülachse (Koordinate x) diskutiert. Sie sind symmetrisch bezüglich $x = 0$, besitzen bei $x = 0$ ein Maximum und fallen zu größeren $|x|$ hin exponentiell ab. Die in diesem Modell verwendete senkrechte Koordinate ρ ist $\rho = |x_1 - x_2|$. Eine Überlagerung dieser Verteilungen führt zu einem Maximum bei $\rho = 0$ und zu einem exponentiellen Abfall bei größeren ρ , denn die Gesamtverteilung $P(\rho)$ ergibt sich aus

$$\begin{aligned} P(\rho(x_1, x_2)) &= |\Psi(x_1)\Psi(x_2)|^2 \\ &= N_1 e^{-N_2(|x_1|+|x_2|)} \end{aligned} \quad (4.19)$$

mit Konstanten $N_1 > 0$ und $N_2 > 0$. Die Transformation in Schwerpunkts- (X) und Relativkoordinaten (ρ) ergibt

$$P(\rho) = N_1 e^{-N_2(|X+\frac{\rho}{2}|+|X-\frac{\rho}{2}|)}. \quad (4.20)$$

Da die Schwerpunktskoordinate in diesem Modell immer auf $X = 0$ beschränkt ist, vereinfacht sich die Elektronenverteilung zu

$$P(\rho) = N_1 e^{-N_2 \rho}, \quad (4.21)$$

was genau der Form der Einelektronenverteilungen entspricht. Erwartet wird somit, dass sämtliche Zustände, die sich aus der Kombination von atomaren $1s$ -Wellenfunktionen zusammensetzen, bei kleinen ρ lokalisiert sind. Die Bilder der mittleren und unteren Reihe in Abbildung 4.4 zeigen, dass genau das der Fall ist.

Die Schlussfolgerungen für die Verteilungen parallel zur Molekülachse sind analog. Die Einelektronenverteilungen (linkes Bild in Abbildung 4.5) haben Maxima bei beiden Kernen, und fallen zu großen $z_{1,2}$ hin exponentiell ab. Beide Verteilungen besitzen ein Minimum zwischen den beiden Kernen. Während die Verteilung im Fall des ersten angeregten Zustandes bei $z = 0$ exakt Null ist und somit einen Knoten besitzt, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grund-

zustand bei $z = 0$ größer als Null. Die auf die Richtung der Molekülachse z projizierten LCAO-Wellenfunktionen lauten für den Grundzustand (Kernabstand R)

$$\Psi_0 = M_0 e^{-N_0|z+\frac{R}{2}|} + M_0 e^{-N_0|z-\frac{R}{2}|} \quad (4.22)$$

und für den angeregten Zustand

$$\Psi_1 = M_1 e^{-N_1|z+\frac{R}{2}|} - M_1 e^{-N_1|z-\frac{R}{2}|} \quad (4.23)$$

mit neuen Konstanten $M_i > 0$ und $N_i > 0$. Der Grundzustand ist somit eine symmetrische Überlagerung der atomaren $1s$ -Zustände, der erste angeregte eine antisymmetrische. Das Betragsquadrat der Wellenfunktionen führt zu den Verteilungen, die in Abbildung 4.5 gezeigt wurden. In Abbildung 4.4 sind allerdings Zweielektronenverteilungen dargestellt. Im Zweielektronengrundzustand befinden sich beide Elektronen im molekularen Grundzustand. Somit ist der H_2^+ -Grundzustand im Rahmen dieses Modells näherungsweise

$$\Psi_{0, \text{zyl.}} = \Psi_0(\text{Elektron 1})\Psi_0(\text{Elektron 2}). \quad (4.24)$$

Das Betragsquadrat dieser Wellenfunktion führt zu je zwei Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang der Achsen $Z = 0$ und $z = 0$, wobei der Wert des Minimums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $(Z = 0, z = 0)$ größer als Null ist. Das linke obere Bild in Abbildung 4.4 zeigt ein breites Maximum um $(Z = 0, z = 0)$. Die erwarteten vier Maxima sind zu einem verschmolzen, was auf die Beschränkung des Elektronenschwerpunktes und der damit verbundenen verstärkten Elektronenkorrelation zurückzuführen ist. Testrechnungen haben gezeigt, dass die vier Maxima bei größeren internuklearen Abständen sichtbar sind.

Der erste angeregte Zustand des Zweielektronensystems besteht aus einer Überlagerung zweier Eielektronenwellenfunktionen, wobei sich ein Elektron im molekularen Grundzustand und eines im ersten angeregten Zustand befindet. Je nachdem, welches Elektron sich in welchem Zustand befindet, erhält man zwei entartete Zustände, nämlich

$$\Psi_{0,1, \text{zyl.}} = \Psi_0(\text{Elektron 1})\Psi_1(\text{Elektron 2}), \quad (4.25)$$

$$\Psi_{1,0, \text{zyl.}} = \Psi_1(\text{Elektron 1})\Psi_0(\text{Elektron 2}). \quad (4.26)$$

Durch antisymmetrische bzw. symmetrische Linearkombination dieser beiden Zustände ergeben sich Zweielektronenverteilungen mit Maxima bei $(Z = 0, z = R)$ bei antisymmetrischer und Maxima bei $(Z = R/2, z = 0)$ bei symmetrischer Linearkombination. Genau diese Verteilungen sind im mittleren und rechten Bild der oberen Reihe in Abbildung 4.4 zu sehen. π -Zustände können in diesem Modell nicht beschrieben werden, da die Schwerpunktkoordinate der Elektronen auf die Laserpolarisationsachse und somit auf die Molekülachse beschränkt ist.

Somit repräsentiert das Modell mit dem Hamiltonoperator (3.25) zwar nicht exakt ein Wasserstoffmolekülion, jedoch befindet sich in den beiden vorgestellten angeregten Zuständen je ein Elektron in einem σ_u -Zustand, der dem tatsächlichen Anregungszustand von H_2^+ entspricht, so dass Eigenschaften und Prozesse, die auf diesen σ_u -Zustand zurückgehen, innerhalb des zylindrischen Modells ebenfalls analysiert werden können.

In Tabelle 4.1 sind die Energien der Zustände von H_2 und H_2^+ zusammen mit den Born-Oppenheimer-Energien beim experimentellen Gleichgewichtsabstandes von H_2 ($R_{GG} = 1.4$ a.u.)

	H ₂	H ₂ ⁺
E ₀	-1.1743 (-1.1745)	-0.623 (-0.6)
E ₁	-0.952 (-0.785)	-0.416 (-0.39)
E ₂	-0.794 (-0.7)	-0.412 (-0.39)

Tabelle 4.1: Energien in a.u. der ersten drei Eigenzustände von H₂ und dem Zweielektronen-H₂⁺ im zylindrischen Modell. In Klammern stehen die Werte in der Born-Oppenheimer-Näherung für die Gleichgewichtsabstände von H₂ [227, 229] und H₂⁺ [228]. Die Literaturwerte für die beiden angeregten H₂⁺-Zustände ergeben sich als Mittelwert von Grundzustand und erstem angeregten Zustand.

aufgeführt [228]. Die Grundzustandsenergie des Wasserstoffmoleküls stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein. Die Energien der angeregten Zustände sind im Modell etwas höher als die Literaturwerte, jedoch dürften diese für die Dynamik der Doppelionisation keine wesentliche Rolle spielen. Die Grundzustandsenergie des Modell-H₂⁺ liegt ebenfalls nahe dem Literaturwert, der für den H₂⁺-Gleichgewichtsabstand ($R = 2.0$ a.u.) angegeben ist. Die Werte der beiden angeregten Zustände des Zweielektronen-H₂⁺ liegen sehr nahe beieinander, wie es bei der Entartung zu erwarten war. Die in Klammern angegebene Energie ist der Mittelwert der Literaturwerte für den Grundzustand und den ersten angeregten Zustand ($E(1. \text{ ang.}) = -0.18$ a.u.). Die Energie innerhalb des zylindrischen Modells ist diesem Literaturwert sehr nahe.

Es können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden. Die drei energetisch niedrigsten Zustände des Wasserstoffmoleküls sind akkurat im zylindrischen Modell wiedergegeben. Der Grundzustand des Zweielektronen-Wasserstoffmoleküls zeigt qualitative Übereinstimmung mit dem H₂⁺-Grundzustand der Literatur. Bei den niedrigsten angeregten Zuständen befindet sich ein Elektron in einem σ_u -Orbital. Die Energien der diskutierten Eigenzustände liegen nahe den Literaturwerten. Nach Einfachionisation des Moleküls verbleibt das Ion im Modell des Rückstreumechanismus im Grundzustand. Somit sollten die wesentlichen Eigenschaften des Prozesses der gleichzeitigen Emission beider Elektronen nach Rückstreuung in diesem zylindrischen Modell sichtbar sein. RESI beinhaltet die Anregung des H₂⁺-Ions. Die beiden niedrigsten angeregten Zustände des Zweielektronen-Wasserstoffmoleküls belegen, dass der erste angeregte Zustand von H₂⁺ (ein Elektron) innerhalb dieses Modells in Übereinstimmung mit der Literatur ein σ_u -Zustand ist. Somit ist zu erwarten, dass die qualitativen Eigenschaften von RESI korrekt wiedergegeben werden.

4.5 Zeitentwicklung der Ionisation

Die numerischen Propagationen starteten mit dem Grundzustand von H₂ und dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen 3-Zyklen-Laserpuls der Intensität $I = 3.0 \times 10^{14}$ W/cm² und der Wellenlänge 800 nm. Die Regionen für Einfach- und Doppelionisation wurden in den Relationen (4.10) bis (4.14) definiert. Eine Diskussion der Abhängigkeiten der Ionisationswahrscheinlichkeiten von Wellenlänge, Intensität und Definition dieser Regionen wird separat in Abschnitt 4.9 vorgenommen. Die Zeitentwicklung von Einfach- und Doppelionisation zeigt Abbildung 4.6. Hier-

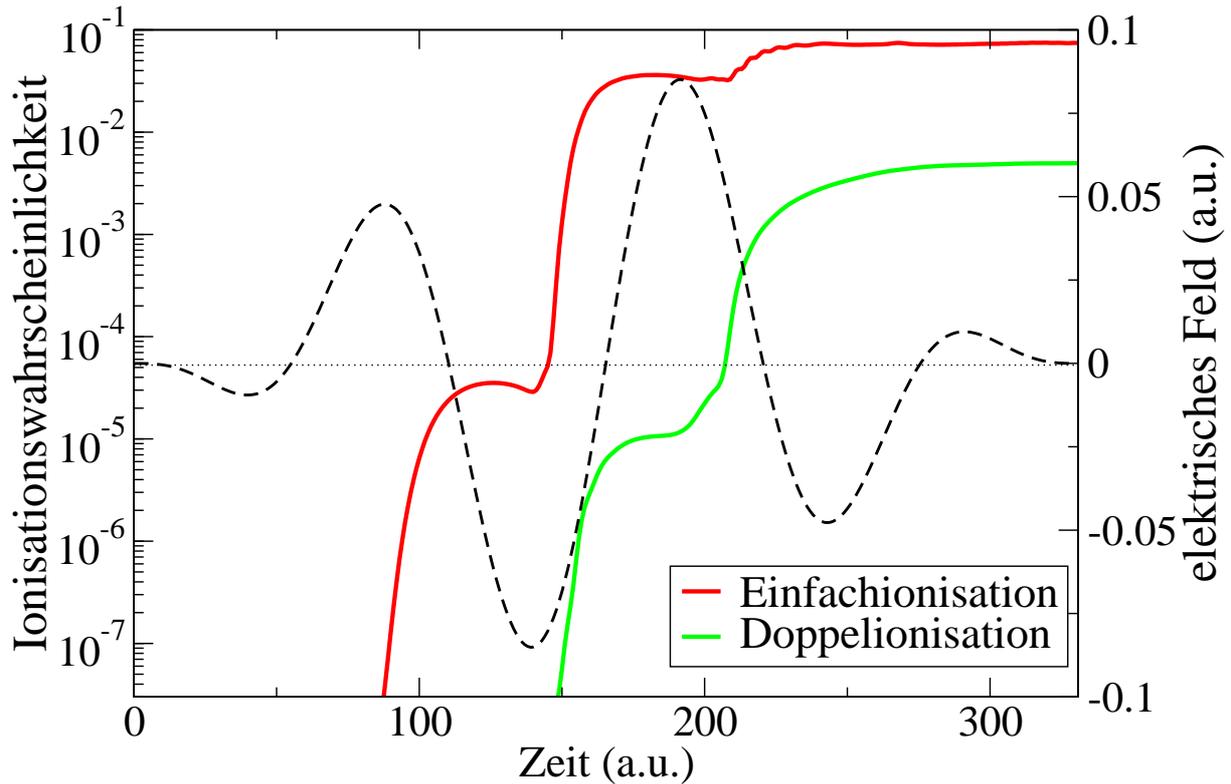


Abbildung 4.6: Einfachionisations- (rote Linie) und Doppelionisationswahrscheinlichkeit (grüne Linie) als Funktion der Zeit. Die schwarze gestrichelte Linie symbolisiert die Amplitude des Laserfeldes.

bei wurden die am Rand des Gitters absorbierten Anteile berücksichtigt. Dargestellt sind die Einfachionisations- (rote Linie) und die Doppelionisationswahrscheinlichkeit (grüne Linie) als Funktion der Zeit zusammen mit der Amplitude des Laserfeldes (schwarze gestrichelte Linie).

Die Kurve der Einfachionisationsausbeute steigt jeweils kurz nach den Feldmaxima deutlich an und fällt danach leicht ab. Ersteres folgt aus dem Tunnelionisationsmodell (siehe Abschnitt 2.2.4), nach dem die Ionisationswahrscheinlichkeit am größten bei den Feldmaxima ist. Die Kurve ist im Vergleich zur Erwartung nach dem Tunnelionisationsmodell zu etwas späteren Zeiten verschoben ist. Das ist auf die Definition der Einfachionisationsregion (Relation (4.11)) zurückzuführen. Das emittierte Elektronenwellenpaket muss sich zunächst genügend weit von den Kernen entfernen, damit das Wellenpaket als einfach ionisiert erfasst wird. Der leichte Abfall vor den Anstiegen ist in der Rückkehr eines Teils des emittierten Elektronenwellenpaketes begründet. Hierbei wird dieses Elektron durch das das Vorzeichen wechselnde elektrische Feld wieder in die Region, die als H_2 definiert ist, zurückgetrieben.

Die Doppelionisationskurve steigt jeweils bei den Feldnulldurchgängen sehr stark an, jedoch ist auch bei den Feldmaxima ein Anstieg zu verzeichnen. Diese Anstiege entsprechen den Erwartungen für die beiden Hauptmechanismen. Ersteres ist ein deutliches Anzeichen für die gleichzeitige Emission beider Elektronen nach der Rückstreuung (siehe Abschnitt 2.4.4), welche um die Feldnulldurchgänge herum erwartet wird. RESI (Abschnitt 2.4.4) ist dagegen bei oder kurz nach den Feldmaxima zu erwarten.

In den folgenden Abschnitten werden die Mechanismen der Einfach- und Doppelionisation

genauer untersucht.

4.6 Einfachionisation

Der Mechanismus der Einfachionisation im H_2 -Molekül ist komplexer als das Tunnelmodell für Atome, wie Abbildung 4.7 zeigt. Dargestellt ist die über ρ integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Zeitpunkte $t = 0$ (links oben), $t = 138$ a.u. (Feldmaximum, rechts oben) und $t = 166$ a.u. (Feldnulldurchgang, links unten) in linearer und für $t = 138$ a.u. in logarithmischer Skala (rechts unten). Zum Zeitpunkt $t = 0$ befindet sich das System im Grundzustand. Dieser wurde anhand der Abbildung 4.3 diskutiert. Für die weitere Diskussion sind die Positionen der beiden Maxima der Elektronenverteilung mit weißen Kreisen markiert. Interessant ist die Verteilung beim Feldmaximum $t = 138$ a.u. (rechtes oberes Bild). Wie zu erwarten ist die gesamte Verteilung durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld zu positiven Z verschoben, da das elektrische Feld zu diesem Zeitpunkt ein negatives Vorzeichen hat. Das Maximum der Verteilung liegt bei $z = 0$ und $Z \approx 0.7$ a.u. (weißer Pfeil), das heißt, beide Elektronen befinden sich in der Nähe desselben Kerns. Schematisch zeigt das die Skizze im weißen Rechteck. Die schwarzen Punkte markieren die Kerne, die roten die Elektronen. Somit bildet sich in der Nähe der Feldmaxima ein ionischer H^+H^- -Zustand. Beim darauf folgenden Feldnulldurchgang (Bild links unten) ist die Verteilung ähnlich der des Grundzustands von dominant kovalenter Natur. Insbesondere sind die Maxima der Verteilung wieder an denselben Positionen wie im Grundzustand. Allerdings ist die Verteilung etwas breiter in Z -Richtung, was auf Anregungen hindeutet. Zur Identifikation des Mechanismus der Einfachionisation ist es anschaulicher, sich die Elektronenverteilung in der Nähe des Feldmaximums in logarithmischer Skala anzusehen (Bild rechts unten). Wie aus Abbildung 4.2 hervorgeht, sind einfach ionisierte Elektronenwellenpakete entlang der Diagonalen der z - Z -Verteilungen zu sehen. Ionisation aus einem kovalentem Zustand erwartet man daher entlang der gestrichelten weißen Linie. Bei näherer Betrachtung stellt sich allerdings heraus, dass sich das Maximum der Einfachionisation entlang der durchgezogenen Linie aus dem ionischen Zustand heraus verläuft. Somit wird das Elektron vorzugsweise aus diesem Zustand emittiert. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren theoretischen Arbeiten überein [134, 135] und ist ein Indikator für die Eignung des zylindrischen Modells zur Analyse der Ionisation von Wasserstoffmolekülen.

Bevor die Analyse der Doppelionisation folgt, wird hier noch kurz auf die Dynamik der Einfachionisation eingegangen. Abbildung 4.8 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten integriert über ρ (linke Spalte) und z (rechte Spalte). Der Anteil, bei dem beide Elektronen gebunden sind, befindet sich in dem Bereich um $Z = 0$, $z = 0$ und $\rho = 0$. Einfach ionisierte Wellenpakete bewegen sich entlang der Diagonalen in der z - Z -Verteilung und entlang kleiner ρ . Die Beiträge werden in der Reihenfolge ihres zeitlichen Auftretens besprochen.

Die Beiträge der Ionisation beim Feldmaximum bei $t = 88$ a.u. (Anstieg im Zeitintervall $t = 85$ bis 120 a.u. in der Einfachionisationskurve in Abbildung 4.6) sind gegenüber denen folgender Feldmaxima vernachlässigbar klein und somit in Abbildung 4.8 nicht dargestellt. Zum Zeitpunkt des Feldmaximums bei $t = 138$ a.u. besitzt die Laserfeldamplitude ein negatives Vorzeichen, so dass sich die ionisierten Wellenpakete zu positiven Z bewegen. Diese sind in der

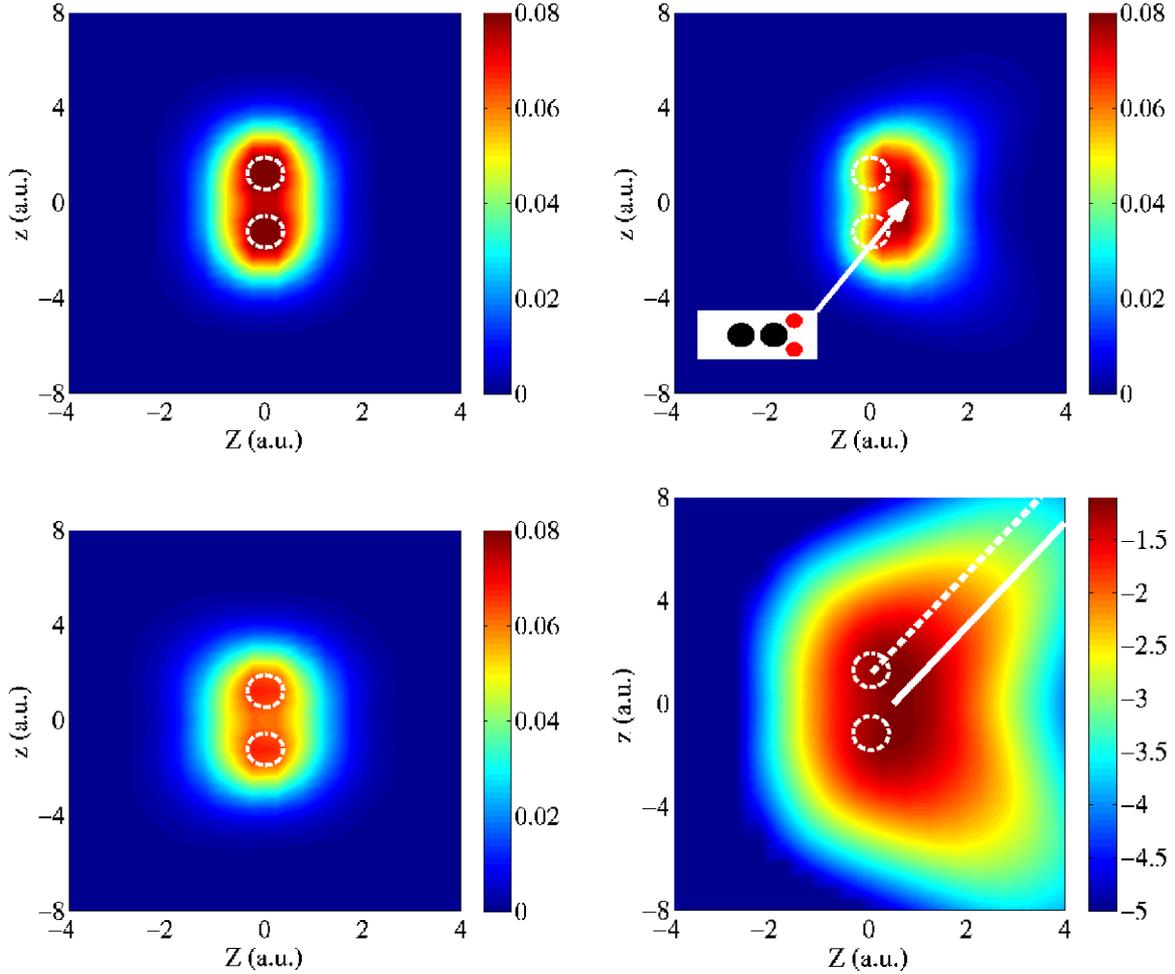


Abbildung 4.7: Über ρ integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 0$ (links oben), $t = 138$ a.u. (rechts oben) und $t = 166$ a.u. (links unten). Die Kreise markieren die Positionen der beiden Maxima der Elektronenverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$. Das Bild rechts unten (ebenfalls $t = 138$ a.u.) besitzt eine logarithmische Skala. Die weißen Linien markieren die Richtung der auslaufenden einfach ionisierten Anteile aus kovalentem (gestrichelte Linie) und ionischem Anteil (durchgezogene Linie).

oberen Reihe der Abbildung 4.8 zu sehen und korrespondieren zum Anstieg im Zeitintervall $t = 140$ bis 175 a.u. in der Einfachionisationskurve in Abbildung 4.6. Ein Teil wird anschließend durch das wechselnde Vorzeichen der Laserfeldamplitude zum Ion zurück und zu negativen Z getrieben.

Beim nächsten Feldmaximum zur Zeit $t = 191$ a.u. entstehen neue Beiträge zur Einfachionisation in Richtung negativer Z . Diese sind bereits zum Zeitpunkt $t = 201$ a.u. (obere Reihe), deutlicher aber bei $t = 230$ a.u. (untere Reihe) entlang der Diagonalen der z - Z -Verteilung bei negativen Z zu sehen. Sie korrespondieren zum dritten Anstieg (Zeitraum $t = 210$ bis 240 a.u.) der Einfachionisationskurve in Abbildung 4.6. Die Interferenzstruktur entsteht durch Überlagerung zweier Beiträge. Einer ist das bei $t = 138$ a.u. ionisierte und dann durch das Laserfeld zurückgetriebene Wellenpaket, der andere Beitrag entstammt dem beim folgenden Feldmaximum ($t = 191$ a.u.) ionisierten Elektronenwellenpaket. Durch den vernachlässigbar kleinen Anteil des

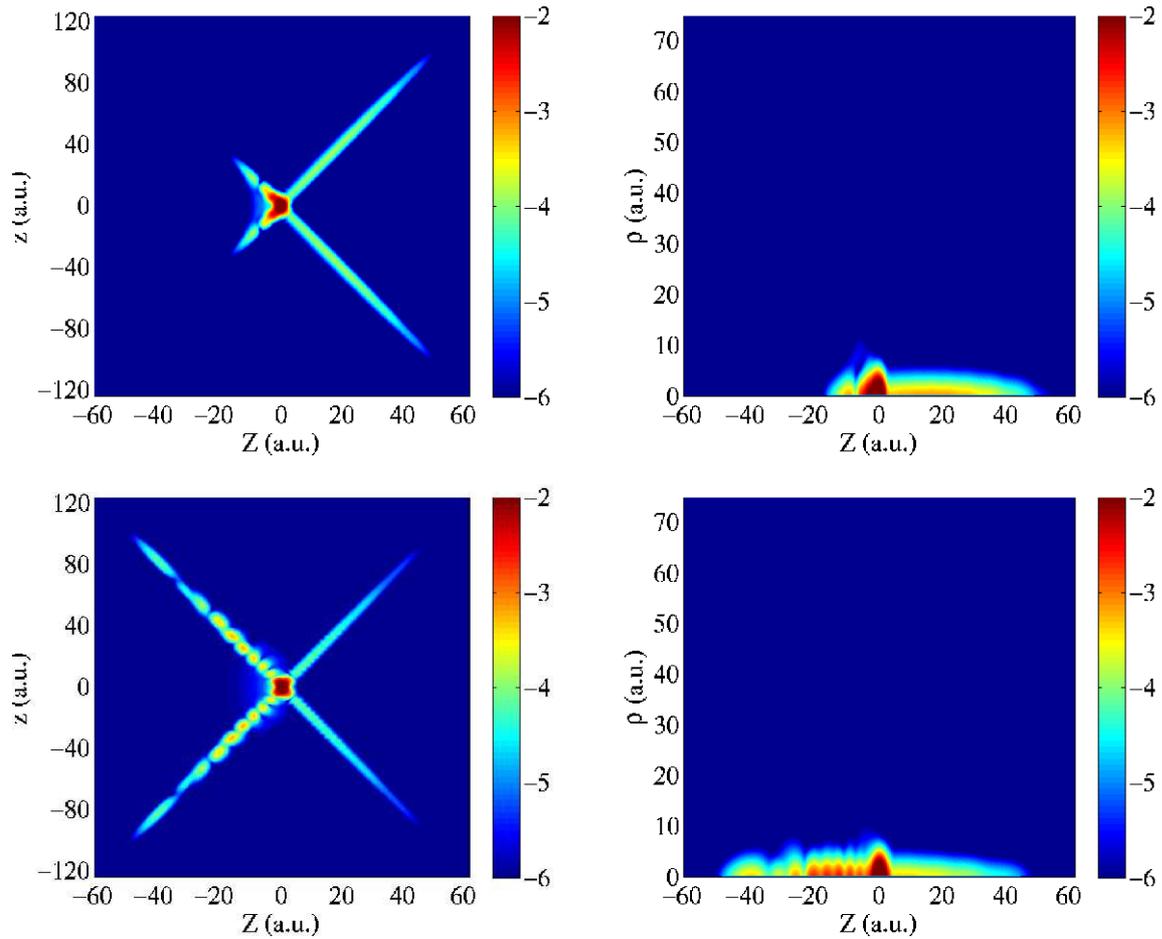


Abbildung 4.8: Über ρ (linke Spalte) bzw. über z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 201$ a.u. (obere Reihe) und $t = 230$ a.u. (untere Reihe). Die einfach ionisierten Wellenpakete bewegen sich entlang der Diagonalen der z - Z -Verteilung sowie entlang kleiner ρ .

um $t = 88$ a.u. ionisierten Anteils sind entsprechende Interferenzstrukturen im Bereich positiver Z zum Zeitpunkt $t = 201$ a.u. (obere Reihe) unterdrückt. Allerdings ist zum Zeitpunkt $t = 230$ a.u. ebenfalls eine Interferenzstruktur im Bereich positiver Z -Werte zu erkennen. Diese entsteht durch die Überlagerung von einfach ionisierten Wellenpaketen, die zu verschiedenen Zeitpunkten entstanden. Der Nachweis der Ursache dieser Interferenzen folgt in Abschnitt 4.8.

Wie aus den Bildern in der rechten Spalte ersichtlich ist, bewegen sich die Wellenpakete zur Einfachionisation entlang der Polarisationsachse, also bei sehr kleinen ρ -Werten. Das geschieht in Übereinstimmung mit theoretischen und experimentellen Daten. Hier jedoch wird dieser Prozess auch durch die Beschränkung des Elektronenschwerpunktes auf die Polarisationsachse des Laserfeldes begründet. Da das im Ion verbleibende Elektron stark gebunden ist und somit nahe den Kernen bleibt, beeinflusst es auch die Bewegung des freien Elektrons, welche daher auf die Polarisationsachse beschränkt ist.

4.7 Doppelionisation

Die Doppelionisation wird anhand von Zeitserien von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den beiden Mechanismen direkte Emission beider Elektronen nach Rückstreuung und RESI (siehe Abschnitt 2.4.4). In diesem Abschnitt werden zunächst die Charakteristika der Doppelionisation anhand der numerischen Simulationen bestimmt und mit den Erwartungen, die aus den beiden Mechanismen resultieren, verglichen. Der eigentliche Nachweis der Mechanismen erfolgt gesondert in Abschnitt 4.8.

Direkte Emission nach Rückstreuung ist bei den Feldnulldurchgängen zu erwarten. Zur Analyse wurde das Rückstreueignis beim Feldnulldurchgang $t = 230$ a.u. gewählt, da die Doppelionisationswahrscheinlichkeit zu diesem Zeitpunkt am größten ist. Ein dort zum Ion zurückkehrendes Elektron wurde zum Zeitpunkt der größten Feldamplitude ($t = 138$ a.u.) emittiert. Abbildung 4.9 zeigt eine Serie von integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten. Die Zeitpunkte sind $t = 210$ a.u. (erste Reihe), $t = 220$ a.u. (zweite Reihe), $t = 230$ a.u. (dritte Reihe) und $t = 240$ a.u. (vierte Reihe). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten wurden über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) bzw. über Z (rechte Spalte) integriert. Der Zeitentwicklung in den z - Z -Verteilungen (linke Spalte) folgend, erscheint ein Wellenpaket aus dem gebundenen Bereich im linken Dreieck des Doppelionisationsbereichs (siehe Abbildung 4.2 für die Interpretation). Dieses bewegt sich weiter zu negativen Z . Somit wurden beide Elektronen zur selben Seite der Kerne in Bezug auf die Polarisationsachse emittiert. Zum Zeitpunkt $t = 240$ a.u. hat ein Teil des Wellenpaketes bereits den Rand des Gitters erreicht und wurde absorbiert. Die Dynamik des Prozesses senkrecht zur Polarisationsachse zeigt sich anhand der Koordinate ρ (mittlere und rechte Spalte). Unmittelbar nach der Emission ist die Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen in dieser Richtung die dominierende Kraft. Somit wird der Abstand in ρ -Richtung sehr schnell größer. Bei der Betrachtung der z - ρ -Verteilungen (rechte Spalte) ist zu erkennen, dass die Elektronenverteilung eine gaußartige Struktur besitzt. Je kleiner der Abstand der Elektronen parallel zur Polarisationsachse ist, desto größer ist er in Richtung senkrecht zur Polarisationsachse.

Obwohl der Hauptanteil der Doppelionisation im linken Dreieck der z - Z -Verteilungen erscheint, sind auch Beiträge in den anderen Dreiecken zu erkennen. Anteile im oberen und unteren Dreieck bedeuten, dass sich die Elektronen in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Ein Grund dafür kann ein so genannter Rückstoß am Kern sein. Dabei wechselwirkt das zurückkehrende Elektron zunächst mit dem verbleibenden und ionisiert es, anschließend wird es aber an einem der Kerne gestreut. Dabei sind sämtliche Streuwinkel möglich und somit auch Streuung in die entgegengesetzte Richtung [230]. Die Beiträge im rechten Dreieck sind sehr gering. Die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung beider Elektronen ist sehr klein, so dass der Anteil dieses Prozesses vernachlässigbar ist. Die Ursache dürfte darin liegen, dass bei dieser Intensität die Rückkehrenergie der Elektronen nur wenig über der Doppelionisationsschwelle liegt. Ein Teil der korrelierten Elektronenwellenpakete hat dann eine so geringe kinetische Energie, dass er zum Teil durch das wechselnde Vorzeichen des Laserfeldes bereits in die entgegengesetzte Richtung (positive Z -Richtung) getrieben wird.

Weiterhin ist in den Doppelionisationsanteilen in den z - Z -Verteilungen eine Interferenzstruk-

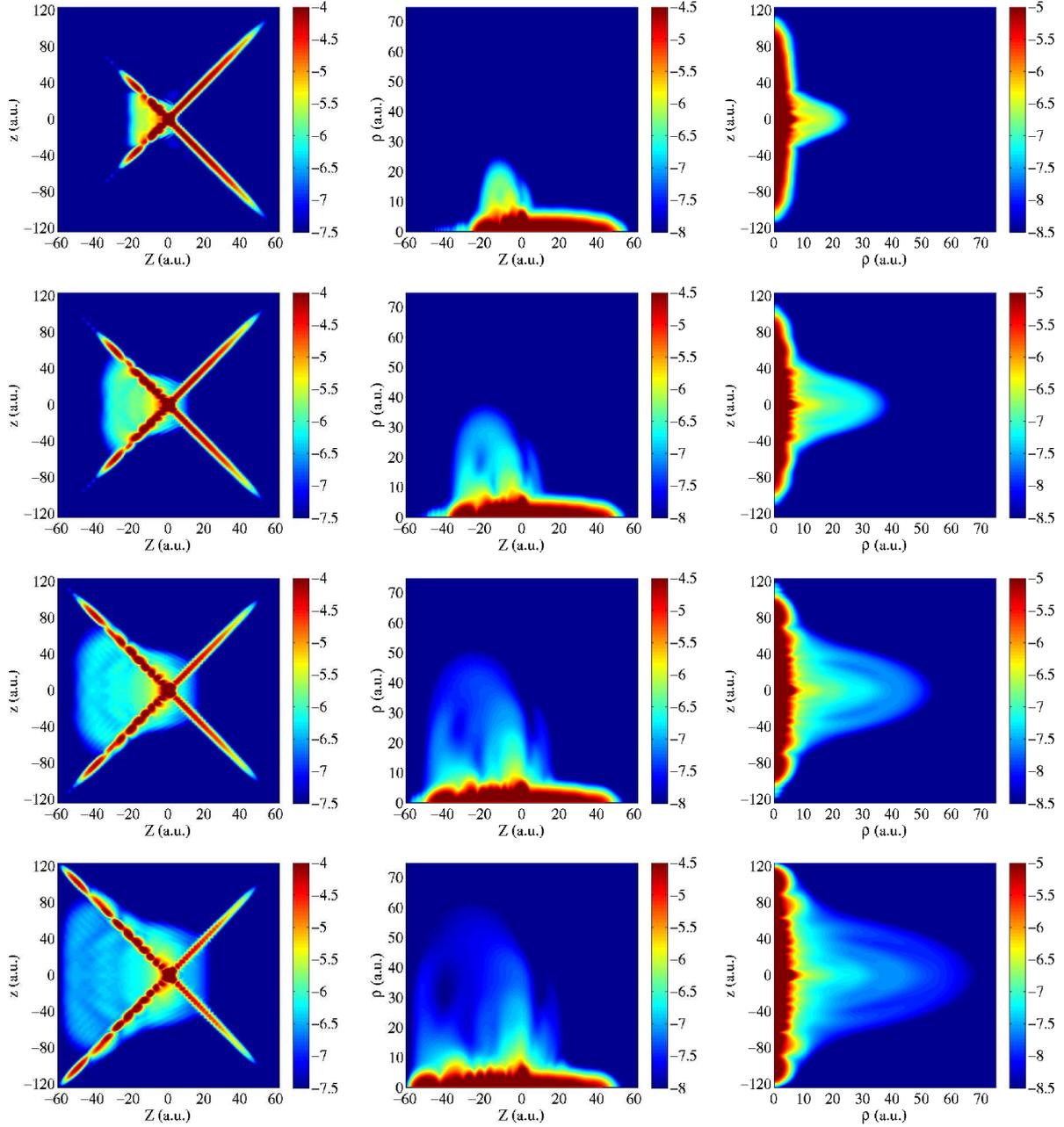


Abbildung 4.9: Über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) bzw. über Z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 210$ a.u. (erste Reihe), $t = 220$ a.u. (zweite Reihe), $t = 230$ a.u. (dritte Reihe) und $t = 240$ a.u. (vierte Reihe). Die Beiträge zur Doppelionisation korrespondieren zum Anstieg der Doppelionisationswahrscheinlichkeit im Zeitintervall $t = 200$ bis 240 a.u. in Abbildung 4.6. Die Elektronen werden vorzugsweise gleichzeitig und in dieselbe Richtung in Bezug auf die Polarisationsachse emittiert. Dabei bewegen sie sich durch die Coulomb-Abstoßung voneinander weg, was zu einer starken Dynamik senkrecht zur Polarisationsachse (ρ -Richtung) führt.

tur zu erkennen. Diese entsteht durch die Überlagerung von Elektronenwellenpaketen gleicher Energie. In Abbildung 2.9 wurde gezeigt, dass zu jeder Rückkehrenergie eines Elektrons (bis auf die maximale) zwei Elektronentrajektorien gehören. Die zu diesen Trajektorien korrespondie-

renden Wellenpakete führen zu diesen Interferenzen. Der Nachweis erfolgt ebenfalls in Abschnitt 4.8.

Der zweite Prozess, der zur Doppelionisation führt, ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Analog zu Abbildung 4.9 sind Zeitserien der über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) bzw. über Z (rechte Spalte) integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten dargestellt, hier aber zu den Zeitpunkten $t = 185$ a.u. (erste Reihe), $t = 195$ a.u. (zweite Reihe), $t = 205$ a.u. (dritte Reihe) und $t = 215$ a.u. (vierte Reihe). Außerdem zeigen die Bilder in der mittleren und rechten Spalte nur den doppelt ionisierten Anteil, da dieser bei Betrachtung der kompletten Verteilung durch die Einfachionisation verdeckt wäre. In der Nähe des Feldmaximums ($t = 191$ a.u.) erscheint ein Beitrag zur Doppelionisation im oberen und unteren Dreieck des Doppelionisationsbereichs in den z - Z -Verteilungen. Das bedeutet, dass beide Elektronen entlang der Polarisationsachse in entgegengesetzte Richtungen in Bezug auf die Kerne emittiert werden. Dieser Anteil erscheint aus dem einfach ionisierten Bereich. Somit werden beide Elektronen zeitversetzt emittiert. Wie aus den Bildern der mittleren und rechten Spalte hervorgeht, befinden sich diese Beiträge zur Doppelionisation bei relativ kleinen ρ -Werten. Insbesondere ist keinerlei Dynamik senkrecht zur Polarisationsachse zu erkennen. Das ist zu erwarten, da die Coulombabstoßung der beiden Elektronen durch die unterschiedliche Emissionsrichtung und durch den vorhandenen Abstand bei der Emission des zweiten Elektrons sehr gering ist. Wie in Abschnitt 4.8 gezeigt wird, kann es sich nicht um sequentielle Ionisation handeln, da dieser Prozess auf der Rückstreuung basiert. Zudem lässt sich anhand der dortigen Resultate schlussfolgern, dass das zweite Elektron aus einem angeregten H_2^+ -Zustand emittiert wird. Somit handelt es sich bei diesem Mechanismus um RESI (siehe Abschnitt 2.4.4). Der Doppelionisationsbeitrag bei $z = 0$ in der unteren Reihe gehört zur gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung, die anhand von Abbildung 4.9 besprochen wurde.

Wie in Abbildung 4.9 ist in den z - Z -Verteilungen in Abbildung 4.10 (linke Spalte) eine Interferenzstruktur zu erkennen. Diese ist ebenfalls auf die Überlagerung von Elektronenwellenpaketen, resultierend aus kurzen und langen Elektronentrajektorien beim Rückstreuprozess, zurückzuführen.

Durch das Vorhandensein zweier Rückstreueignisse wiederholt sich Doppelionisation durch die beiden diskutierten Prozesse. In Abbildung 4.11 sind Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 175$ a.u. (erste Reihe) und $t = 252$ a.u. (zweite Reihe) dargestellt. Die ρ - Z - und z - ρ -Darstellungen der unteren Reihe zeigen nur den doppelt ionisierten Anteil. Elektronenwellenpakete, die beim Feldmaximum $t = 88$ a.u. emittiert werden, kehren etwa beim Feldnulldurchgang $t = 166$ a.u. zum Ion zurück und können dort für die gleichzeitige Emission beider Elektronen nach Rückstreuung oder für die Anregung des H_2^+ -Ions sorgen. Letzterer Prozess kann zu RESI (siehe Abbildung 4.10) führen. Der Prozess der gleichzeitigen Emission beider Elektronen ist in der oberen Reihe von Abbildung 4.11 zu sehen. Der Hauptanteil des doppelt ionisierten Wellenpakets liegt im rechten Dreieck der z - Z -Verteilung, so dass beide Elektronen vorzugsweise zur selben Seite der Kerne in Bezug auf die Polarisationsachse emittiert wurden. Da das Vorzeichen des elektrischen Feldes im Vergleich zu Abbildung 4.9 entgegengesetzt ist, befindet sich der Hauptteil der Doppelionisation bei positiven Z . Durch die Coulombabstoßung bewegen sie sich von der Polarisationsachse weg, was sich in Beiträgen bei großen Abständen

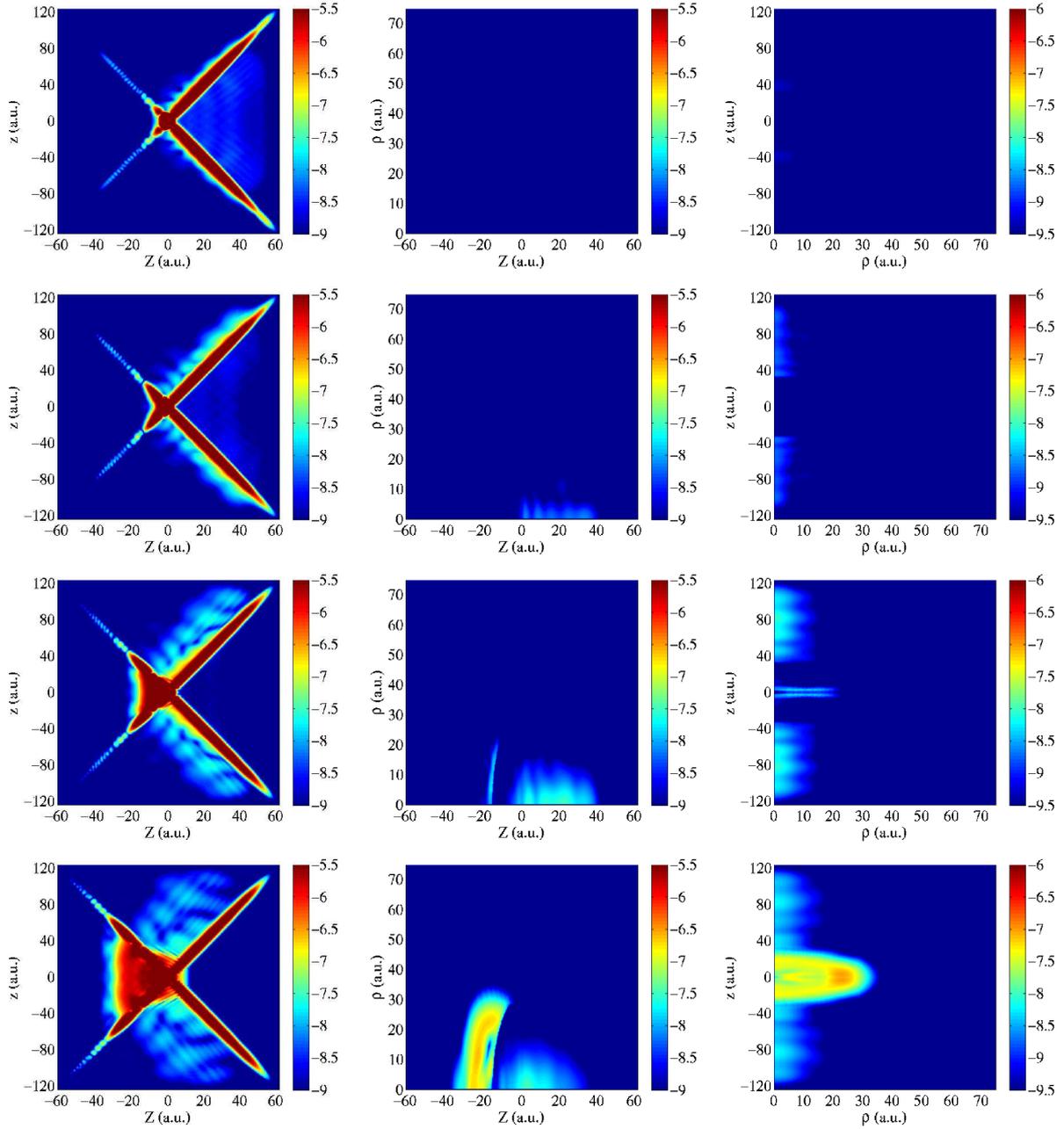


Abbildung 4.10: Über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) und über Z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 185$ a.u. (erste Reihe), $t = 195$ a.u. (zweite Reihe), $t = 205$ a.u. (dritte Reihe) und $t = 215$ a.u. (vierte Reihe). Die Verteilungen in der mittleren und rechten Spalte zeigen nur den doppelt ionisierten Anteil. Doppelionisation erscheint im oberen und unteren Dreieck aus dem einfach ionisierten Gebiet in den z - Z -Verteilungen. Die Elektronen werden entlang der Polarisationsachse in entgegengesetzten Richtungen bezüglich der Kerne emittiert. Das H_2^+ -Ion ist vor der Emission des zweiten Elektrons angeregt. Durch die geringe Coulombabstoßung bewegen sich die Elektronen entlang der Polarisationsachse (siehe Koordinate ρ in der mittleren und rechten Spalte).

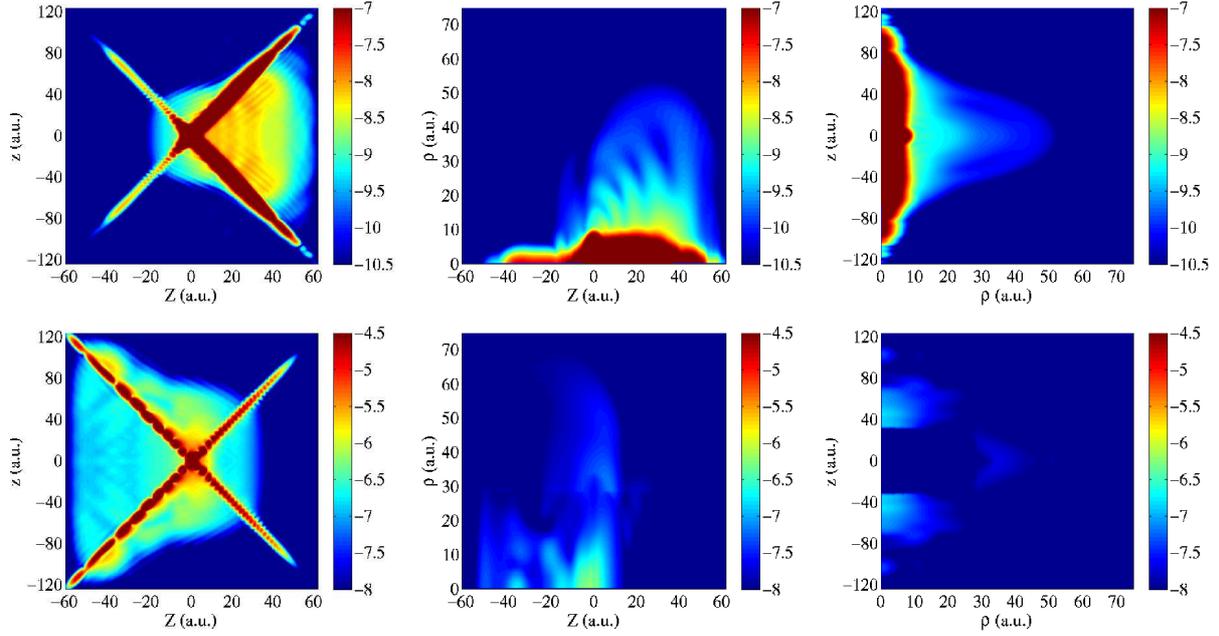


Abbildung 4.11: Über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) bzw. über Z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 175$ a.u. (erste Reihe) und $t = 252$ a.u. (zweite Reihe). Das mittlere und rechte Bild in der unteren Reihe zeigt nur den doppelt ionisierten Anteil. Die Verteilungen in der oberen Reihe repräsentieren die korrelierte gleichzeitige Emission beider Elektronen nach dem ersten Rückstreueignis (Feldnulldurchgang bei $t = 166$ a.u.). In der unteren Reihe ist das RESI-Ereignis nach dem Feldmaximum bei $t=244$ a.u. dargestellt.

senkrecht zur Polarisationsachse (mittleres und rechtes Bild in der oberen Reihe) widerspiegelt. Weiterhin sind die Interferenzstrukturen in der z - Z -Verteilung zu sehen. Die kleineren Anteile in den anderen Doppelionisationsregionen (Rückstreuung mit anschließender Streuung an einem Kern) treten ebenso auf. Durch die deutlich geringere Feldamplitude bei $t = 88$ a.u. ist der Anteil an Einfachionisation und damit der Anteil an Doppelionisation im Vergleich zum darauf folgenden Feldnulldurchgang deutlich geringer. Analoges lässt sich auch über den zweiten Mechanismus (untere Reihe in Abbildung 4.11) sagen. Dieser korrespondiert zu dem in Abbildung 4.10 diskutierten. Im oberen und unteren Dreieck der Doppelionisationsbereiche in der z - Z -Verteilung (linkes Bild) erscheint ein Beitrag zur Doppelionisation aus dem einfach ionisierten Bereich heraus. Allerdings ist dieser im Vergleich zu den in Abbildung 4.10 sichtbaren weit weniger deutlich, da die Laserfeldamplitude und zudem der zeitliche Abstand des Maximums im Vergleich zum vorherigen Feldnulldurchgang geringer sind. Das führt dazu, dass das einfach ionisierte Wellenpaket nach dem Rückstreueignis weniger weit hinauslaufen kann und die Wahrscheinlichkeit der Ionisation kleiner ist. Zudem gibt es Überlagerungen mit Anteilen des Mechanismus, bei dem die Elektronen gleichzeitig emittiert werden, eines jedoch zusätzlich an einem Kern streut. Somit ist auch die Interferenzstruktur verwischt. Nichtsdestotrotz ist dieser Mechanismus sichtbar und auf Grund des entgegengesetzten Vorzeichens der Feldamplitude im Vergleich zu Abbildung 4.10 bewegt sich das doppelt ionisierte Wellenpaket in positive Z -Richtung.

Anhand einer Reihe von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten konnten somit die zwei Mechanismen zur Doppelionisation von H_2 identifiziert und charakterisiert werden. Die Ergebnisse stimmen mit denen überein, die durch die in Abschnitt 2.4.4 vorgestellten Modelle (korrelierte Emission nach Rückstreuung und RESI) erwartet werden. Der eigentliche Nachweis wird nun im folgenden Abschnitt erbracht.

4.8 Nachweis des Rückstreuungsmechanismus

Der Nachweis, dass Rückstreuung für die diskutierten Beiträge zur Doppelionisation verantwortlich ist, beruht auf folgenden Überlegungen. Der Rückstreumechanismus besteht, wie in Abschnitt 2.4.4 deutlich gemacht wurde, aus drei Schritten. Im ersten wird ein Elektron durch die Wechselwirkung mit dem Laserfeld emittiert. Dieses wird anschließend vom verbleibenden Ion weg beschleunigt und kehrt anschließend wieder zu diesem zurück, so dass es im dritten Schritt streuen kann. Dabei wird das zweite Elektron durch Wechselwirkung mit dem zurückkehrenden entweder direkt emittiert oder angeregt und anschließend durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld ionisiert. Verhindert man die Rückkehr dieses Elektrons während der Propagation im Laserfeld, ist eine Streuung am Ion nicht möglich. Sollte also der Rückstreumechanismus tatsächlich Bestandteil der Doppelionisationsprozesse sein, müssten sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten signifikant verändern bzw. dürfte gar keine Doppelionisation auftreten, wenn das emittierte Elektron nicht zurückkehrt. Damit ist ein indirekter Nachweis möglich.

Der größte Abstand des Elektronenwellenpaketes vom Ion in Abhängigkeit von der Emissionszeit des Elektrons lässt sich ebenfalls durch die numerische Integration der Newtongleichung für ein freies Elektron im Laserfeld (4.1) abschätzen. Die Coulombwechselwirkung wurde dabei vernachlässigt. Die so berechneten Trajektorien der emittierten Elektronen zeigt Abbildung 4.12. Dargestellt ist der Abstand des Elektrons vom Schwerpunkt der Kerne entlang der Polarisationsachse des Laserfeldes in Abhängigkeit von der Zeit und für ein Intervall von Emissionszeiten. Hierbei wurden solche Elektronentrajektorien betrachtet, die eine Rückkehrenergie haben, die oberhalb der Schwelle für die Anregung von H_2^+ innerhalb des zylindrischen Modells liegt. Im linken Bild sind die Trajektorien dargestellt, die zur Rückstreuung um den Feldnulldurchgang bei $t = 166$ a.u. beitragen. Analog zeigt das rechte Bild alle relevanten Trajektorien für das zweite Rückstreueignis um $t = 221$ a.u. Ein zur Zeit $t = 78$ a.u. emittiertes Elektronenwellenpaket (linkes Bild) wird im Laserfeld zirka 52 a.u. von den Kernen weggetrieben, um danach zurückzukehren und zu streuen. Die Zeit der Rückkehr ist ungefähr bei $t = 182$ a.u. Die schwarze Linie symbolisiert die Elektronentrajektorie mit maximaler Rückkehrenergie. Wird das Elektronenwellenpaket früher emittiert, beschreibt es eine lange, anderenfalls eine kurze Trajektorie. Die Farbskala gibt die Ionisationswahrscheinlichkeit des Elektrons und somit die relative Wahrscheinlichkeit der Elektronentrajektorien an. Diese wurden mit S -Matrix-Rechnungen ermittelt [74,231]. Durch die asymmetrische Pulsform besitzen die kurzen Trajektorien eine größere relative Häufigkeit beim ersten und die langen beim zweiten Rückstreueignis.

Um die Rückstreuung nachzuweisen, wurden eine Reihe von Simulationen mit zusätzlichen Absorbern durchgeführt. Diese haben wie die Absorber am Gitterrand die Form

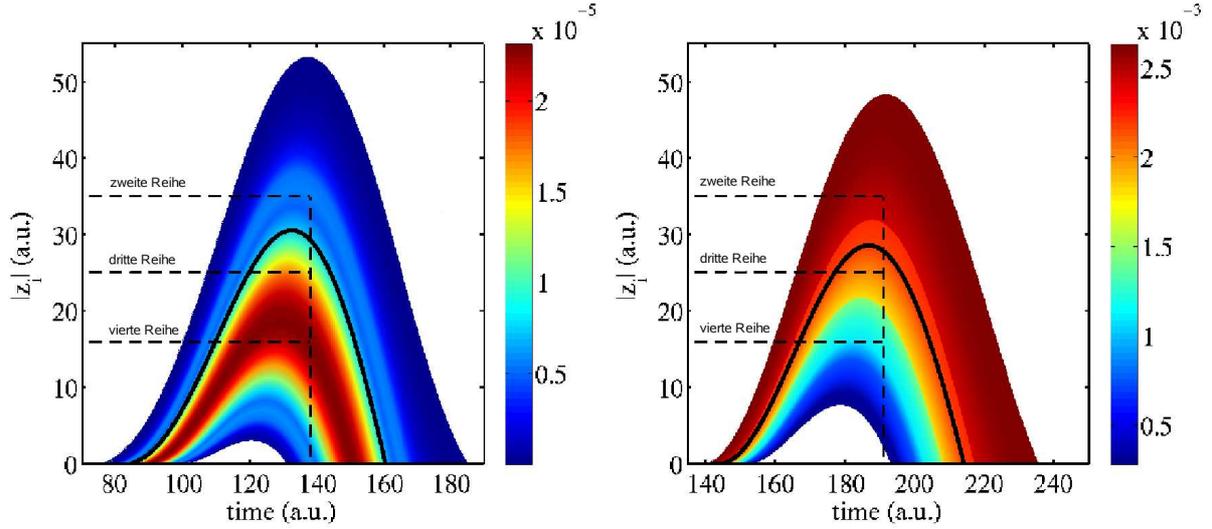


Abbildung 4.12: Elektronentrajektorien für die beiden Rückstreueignisse um die Feldnulldurchgänge bei $t = 166$ a.u. (linkes Bild) und $t = 221$ a.u. (rechtes Bild) anhand der individuellen Elektronenkoordinaten entlang der Polarisationsachse (z_1, z_2). Dargestellt sind diejenigen Trajektorien, deren Elektronenwellenpakete eine genügend große Rückstreueenergie haben, um das verbleibende Elektron in den ersten angeregten Zustand des verbleibenden H_2^+ -Ions anzuregen. Die schwarze Linie repräsentiert die Elektronentrajektorie mit maximaler Rückstreueenergie. Die Farbskala gibt die Ionisationswahrscheinlichkeiten und somit die relative Häufigkeit des jeweiligen Streueignisses an. Diese wurden mit der S -Matrix-Theorie [74, 231] berechnet. Die gestrichelten Linien symbolisieren die Grenzen der zusätzlichen zeitabhängigen Absorber (siehe Abbildungen 4.13 und 4.14.)

$$M(l) = \cos^{a_l} \left(\frac{\pi(l - l_0)}{2(l_{max} - l_0)} \right), \quad (4.27)$$

wobei l die Koordinate repräsentiert und der Exponent $a_l = \frac{1}{2}$ gewählt wurde. Die Länge $l_{max} - l_0$ der Maskenfunktion ist 10 a.u. Die Wellenfunktion wurde für $l < l_0$ mit Eins, für $l > l_{max}$ mit Null und dazwischen mit der Maskenfunktion multipliziert. Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.12 geben l_{max} an. Für die drei Rechnungen haben die zusätzlichen Absorber jeweils die äußeren Grenzen $z_{i,max} = 35$ a.u., 25 a.u. bzw. 16 a.u. Die zusätzlichen Absorber wurden zu den Feldmaxima bei $t = 138$ a.u. (linke Teilabbildung) bzw. $t = 191$ a.u. (rechte Teilabbildung) ausgeschaltet, um sicherzustellen, dass keine anderen Prozesse wie z.B. sequentielle Ionisation unterdrückt werden. Bei dem Absorber mit der räumlichen Grenze $z_{i,max} = 35$ a.u. wird nur ein Teil der Elektronenwellenpakete mit langen Trajektorien absorbiert, beim Absorber mit $z_{i,max} = 25$ a.u. das gesamte Elektronenwellenpaket mit langen Trajektorien. Bei $z_{i,max} = 16$ a.u. bleiben nur noch Anteile mit sehr kurzen Trajektorien und geringer Rückkehrenergie übrig. Im Folgenden werden die Auswirkungen der zusätzlichen Absorber auf die Doppelionisationsprozesse diskutiert.

Zunächst wird der Prozess der korrelierten gleichzeitigen Emission beider Elektronen betrachtet. Abbildung 4.13 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zum Zeitpunkt $t = 230$ a.u. Die erste Reihe repräsentiert die Simulation ohne zusätzlichen Absorber, jene in der zweiten

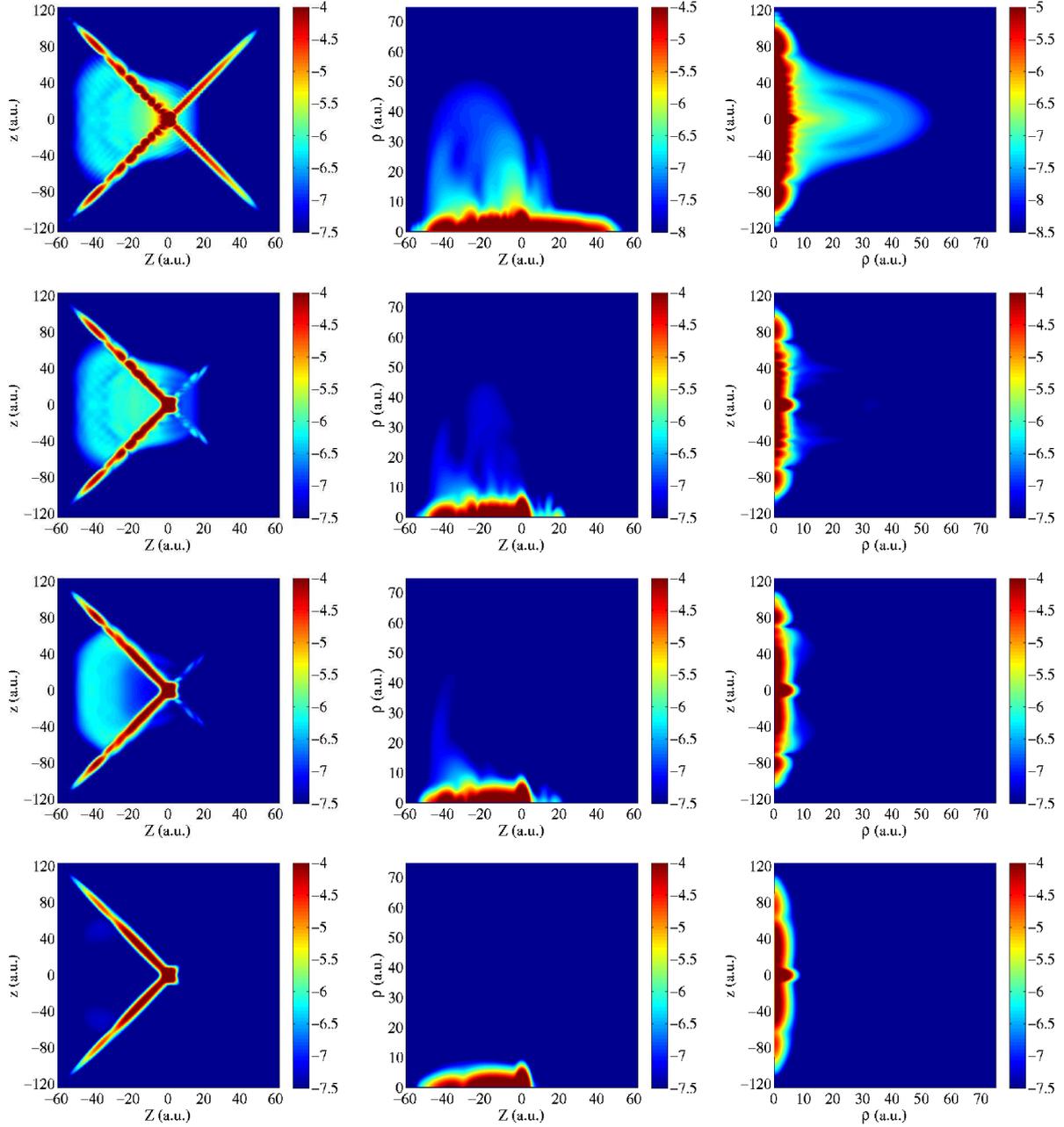


Abbildung 4.13: Über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) und über Z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zum Zeitpunkt $t = 230$ a.u. Dabei werden die Ergebnisse ohne Absorber (erste Reihe) mit denen mit zusätzlichem Absorber in der Polarisations Ebene (siehe Abbildung 4.12) ab $z_i = 35$ a.u. (zweite Reihe), $z_i = 25$ a.u. (dritte Reihe) und $z_i = 16$ a.u. (vierte Reihe) verglichen. Die Absorber wurden zum Zeitpunkt $t = 191$ a.u. abgeschaltet.

Reihe die mit zusätzlichem Absorber mit $z_{i,max} = 35$ a.u. und entsprechend wurden für die Ergebnisse in der dritten und vierten Reihe die Absorber $z_{i,max} = 25$ a.u. bzw. $z_{i,max} = 16$ a.u. gewählt. Wie schon erwähnt, erscheinen die doppelt ionisierten Wellenpakete zu diesem Zeitpunkt in der z - Z -Verteilung (linke Spalte) vornehmlich im linken Dreieck. Die Elektronen werden also zur selben Seite der Kerne in Bezug zur Polarisationsachse emittiert. Durch die Coulombab-

stoßung entfernen sie sich schnell voneinander, was in einem Anstieg der senkrechten relativen Koordinaten ρ (mittleres und linkes Bild in der ersten Reihe) zu sehen ist. Zudem ist ein Interferenzmuster in der z - Z -Verteilung zu beobachten. Vergleicht man nun dieses Ergebnis mit denen mit zusätzlichem Absorber, so stellt man folgendes fest. Wenn nur ein kleiner Teil des einfach ionisierten ausgehenden Elektronenwellenpaketes mit langen Trajektorien (zweite Reihe) absorbiert wird, ist das gesamte Doppelionisationssignal schwächer, aber alle Charakteristika bleiben erhalten. Interessant ist der Fall, bei dem der ganze Anteil mit langen aber nur ein kleiner mit kurzen Elektronentrajektorien (dritte Reihe) absorbiert wird. Zum einen ist in der z - Z -Verteilung das Interferenzmuster verschwunden. Weiterhin ist die Stärke der Doppelionisation im Bereich $Z = 30$ bis 50 a.u. etwa gleich der ohne zusätzlichen Absorber, bei kleineren z jedoch deutlich schwächer. Letzteres ist einleuchtend, da Elektronenwellenpakete mit kurzen Trajektorien zeitlich vor denen mit langen Trajektorien zurückkehren und somit die Emission der beiden Elektronen eher erfolgt. Das Verschwinden der Interferenzmuster lässt darauf schließen, dass die Elektronenwellenpakete mit kurzen und solche mit langen Trajektorien miteinander interferieren. Durch das Fehlen des Anteils mit langen Trajektorien bei den Ergebnissen in der dritten Reihe sind keine Interferenzen möglich. Ist der Absorber noch näher bei den Kernen, wird ein noch größerer Anteil des auslaufenden Elektronenwellenpaketes absorbiert. Da die relative Wahrscheinlichkeit der Emission von Elektronenwellenpaketen mit sehr kurzen Trajektorien sehr viel kleiner als die mit langen Trajektorien ist (siehe rechtes Bild in Abbildung 4.12), verschwindet der Doppelionisationsanteil nahezu vollständig. Die zusätzlichen Absorber beeinflussen nicht direkt die Mechanismen in unmittelbarer Nähe der Kerne. Da sich aber die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten beim Vorhandensein zusätzlicher Absorber trotzdem signifikant verändern, muss das zuerst emittierte und dann absorbierte Elektronenwellenpaket dafür verantwortlich sein. Die Analyse zeigt also eindeutig, dass der Rückstreumechanismus bei den hier verwendeten Laserparametern der hauptverantwortliche Mechanismus für die korrelierte Emission beider Elektronen ist. Zusätzlich konnten Interferenzmuster in den Doppelionisationsverteilungen als Überlagerung von Elektronenwellenpaketen mit kurzen und langen zurückkehrenden Trajektorien identifiziert werden.

Weiterhin ist in der z - Z -Verteilung ohne zusätzlichen Absorber eine Interferenzstruktur im Bereich der Einfachionisation bei negativen Z zu sehen. Mit den zusätzlichen Absorbern verschwindet dieses Muster immer mehr, je näher der Absorber bei den Kernen ist. Im Falle des am nächsten zu den Kernen platzierten Absorbers (linkes unteres Bild) ist nur noch ein Knoten zu sehen. Dieser stammt aus der Überlagerung des bei $t = 191$ a.u. ionisierten Elektronenwellenpaketes und eines zurückkehrenden, welches auf einer so kurzen Trajektorie verläuft, dass es den Absorber nicht erreicht. Zudem liegt der Knoten genau dort, wo die verbleibenden Doppelionisationsanteile zu sehen sind, so dass die Veränderungen der Ionisationsverteilungen im Vergleich zu den Rechnungen ohne zusätzlichen Absorber die gleiche Ursache haben.

Analoge Rechnungen wurden für den zweiten Mechanismus der Doppelionisation, RESI, durchgeführt. Das linke Bild in Abbildung 4.12 zeigt die Trajektorien derjenigen Elektronen, deren Rückstreuenergie groß genug ist, um das H_2^+ -Ion anzuregen. Die Elektronen, die lange Trajektorien beschreiben, haben eine viel größere Emissionswahrscheinlichkeit als solche mit kurzen Trajektorien. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zum Zeitpunkt $t = 205$ a.u. sind

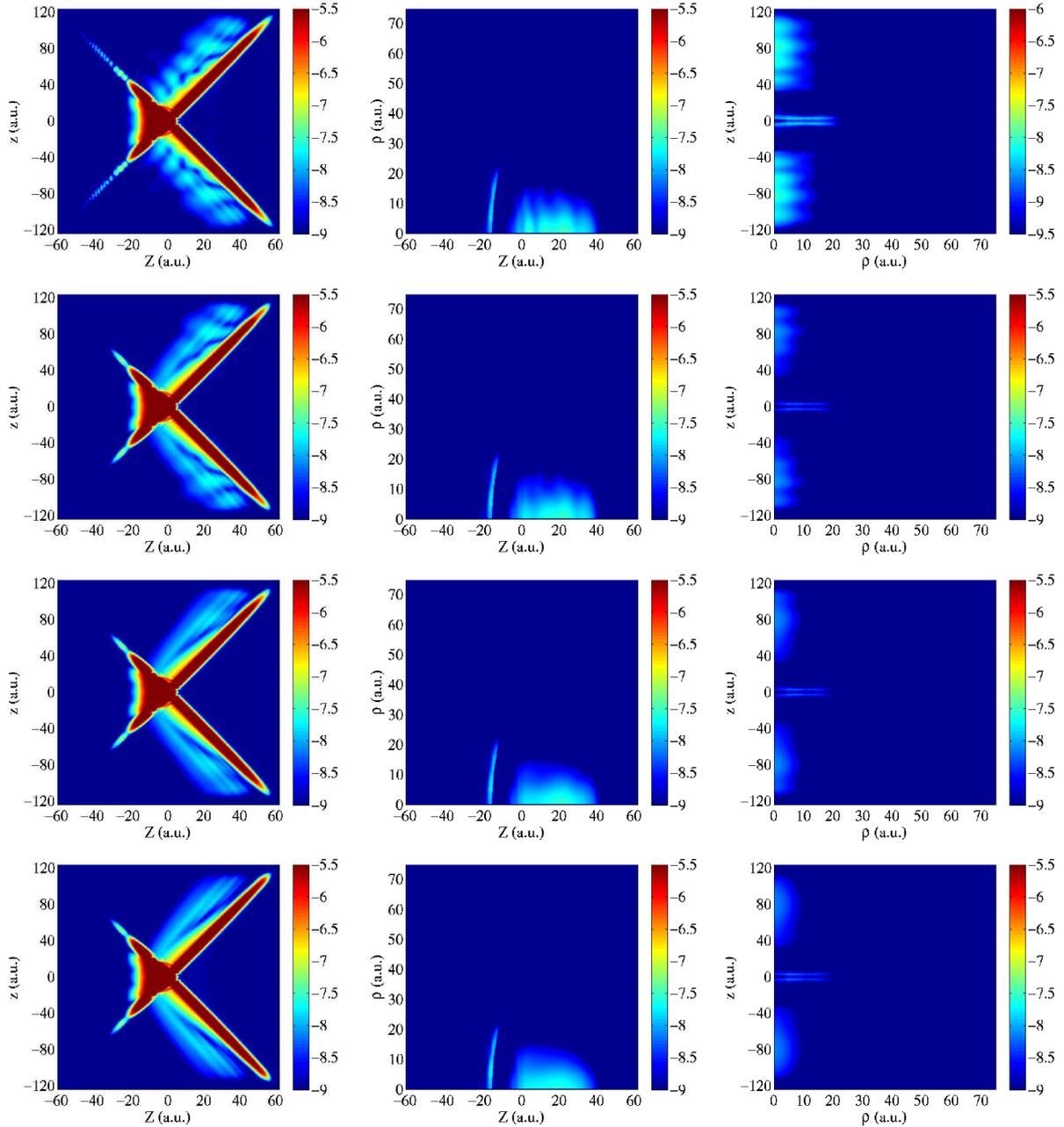


Abbildung 4.14: Über ρ (linke Spalte), über z (mittlere Spalte) und über Z (rechte Spalte) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zum Zeitpunkt $t = 205$ a.u. Dabei werden die Ergebnisse ohne Absorber (erste Reihe) mit denen mit zusätzlichem Absorber in der Polarisationssebene (siehe Abbildung 4.12) ab $z_i = 35$ a.u. (zweite Reihe), $z_i = 25$ a.u. (dritte Reihe) und $z_i = 16$ a.u. (vierte Reihe) verglichen. Die Absorber wurden zum Zeitpunkt $t = 138$ a.u. abgeschaltet.

in Abbildung 4.14 zu sehen. In der ersten Reihe sind wiederum die Ergebnisse der Rechnung ohne zusätzlichen Absorber dargestellt. Die anderen Resultate (zweite bis vierte Reihe) wurden mit den gleichen Absorbern wie in Abbildung 4.13 ermittelt. Allerdings wurden diese bereits beim vorherigen Maximum ($t = 138$ a.u.) abgeschaltet. Die Dichten in der mittleren und rechten Spalte repräsentieren nur den doppelt ionisierten Anteil.

In der z - Z -Verteilung ohne zusätzlichen Absorber erscheint der Doppelionisationsanteil im oberen und unteren Dreieck aus dem Bereich der Einfachionisation heraus. Es handelt sich somit um die Ionisation eines zuvor bereits einfach ionisierten Wasserstoffmoleküls. Durch die zeitlich versetzte Emission beider Elektronen ist die Coulombabstoßung gering und somit die Dynamik senkrecht zur Polarisationsachse vernachlässigbar. Das manifestiert sich darin, dass sich die Doppelionisationsbeiträge nahe der Polarisationsachse (bei kleinen ρ) befinden. Wie auch bei der korrelierten Emission sind Interferenzstrukturen zu erkennen. Diese sind ebenfalls in den anderen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (mittleres und rechtes oberes Bild) zu erkennen. Der Anteil bei $Z = -10$ a.u. und $z = 0$ gehört zur korrelierten Emission nach dem folgenden bereits in Abbildung 4.13 diskutierten Rückstreueignis. Wird nur ein Teil des Elektronenwellenpaketes mit langen Trajektorien absorbiert (zweite Reihe), wird lediglich der Kontrast des Interferenzmusters schwächer. Wird dagegen das gesamte Wellenpaket mit langen Trajektorien absorbiert, verschwindet das Interferenzmuster vollständig. Da der relative Anteil des Elektronenwellenpaketes mit kurzen Trajektorien am größten ist, gelingt es nicht, den Doppelionisationsanteil mit dem räumlich nächsten Absorber (untere Reihe) vollständig zu unterdrücken. Ein Absorber, der noch näher an den Kernen platziert werden würde, verursacht numerische Probleme, da in diesem Fall wesentliche Anteile des gebundenen H_2 -Moleküls fortwährend absorbiert würden. Nichtsdestotrotz lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen. Die deutliche Veränderung der Doppelionisationsstruktur (Verschwinden der Interferenzmuster) bei den gewählten zusätzlichen Absorbern lässt sich nur so erklären, dass das zuerst emittierte, im Laserfeld getriebene und anschließend am Ion streuende Elektron für diesen Doppelionisationsprozess verantwortlich ist. Es handelt sich deshalb nicht um sequentielle Ionisation. Weiterhin kann man folgern, dass das zweite Elektron aus einem angeregten Zustand emittiert wurde. Aufgrund der Veränderung des Doppelionisationsmusters muss eine Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen stattgefunden haben. Dafür kommt nur die Anregung in Frage. Zudem müsste im Fall der Emission aus dem Grundzustand Doppelionisation bereits beim vorherigen Feldmaximum ($t = 138$ a.u.) in der gleichen Form wie hier gezeigt auftreten. Das ist aber nicht der Fall. Man kann daher schlussfolgern, dass Rückstreuung mit Anregung und anschließender Tunnelionisation zu dieser Art von Doppelionisation führt. Diesen Prozess bezeichnet man als RESI (vgl. Abschnitt 2.4.4).

4.9 Abhängigkeit von verschiedenen Parametern

In diesem abschließenden Abschnitt wird die Abhängigkeit der Einfach- und Doppelionisation von verschiedenen Parametern untersucht. Diese sind die Intensität des Laserfeldes, die Wellenlänge, der Kernabstand und die Definition der Regionen für Einfach- und Doppelionisation.

4.9.1 Abhängigkeit von der Intensität

Zunächst wird die Abhängigkeit der Einfach- und Doppelionisation von der Intensität untersucht. Alle anderen Parameter bleiben konstant. Abbildung 4.15 zeigt die Werte der Einfach- und Doppelionisation am Ende des Laserpulses in Abhängigkeit von der Intensität. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Einfachionisations- und die gestrichelte die Doppelionisationswahrscheinlichkeit. Beide Kurven haben über das gesamte betrachtete Intensitätsintervall einen monotonen

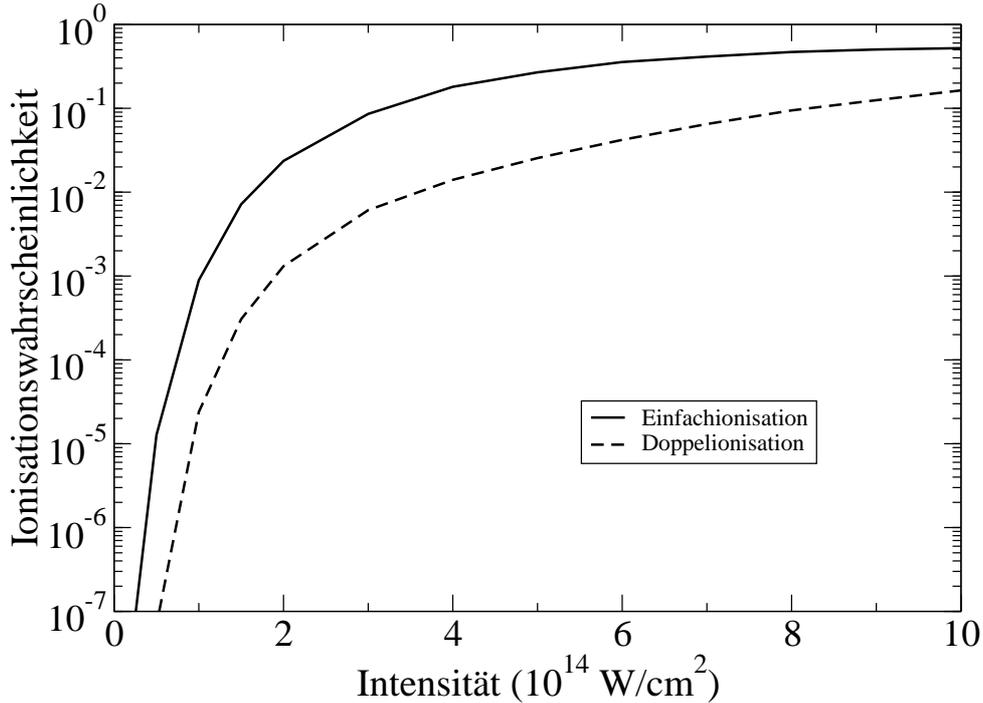


Abbildung 4.15: Einfach- (durchgezogene Linie) und Doppelionisationswahrscheinlichkeit (gestrichelte Linie) als Funktion der Intensität für einen Dreizyklenlaserpuls mit der einer Wellenlänge von 800 nm.

Anstieg, der aber mit steigender Intensität geringer wird. Letzteres ist in der Sättigungsintensität begründet, die innerhalb dieses Modells etwa bei $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ liegt. In einem Modell, bei dem die Bewegung der Elektronen auf eine Dimension entlang der Polarisationsrichtung des Laserfeldes beschränkt wurde, beträgt die Sättigungsintensität etwa $I = 4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ [232].

Die Doppelionisationsmechanismen bei mittleren Intensitäten wie die in diesem Kapitel verwendeten $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ bestehen aus der gleichzeitigen Emission beider Elektronen nach Rückstreuung und RESI. Abbildung 4.16 zeigt beispielhaft die Ionisationswahrscheinlichkeiten bei einer Intensität von $I = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Während die Einfachionisation die schon bekannte stufenartige Zeitentwicklung besitzt, ist die Doppelionisationskurve im Vergleich zu kleineren Intensitäten modifiziert. Der Anstieg bei $t = 150$ a.u. ist auf die korrelierte Emission nach Rückstreuung zurückzuführen, beim nachfolgenden Feldmaximum steigt die Ionisationswahrscheinlichkeit aber viel deutlicher als bei kleineren Intensitäten an. Der Grund ist sequentielle Ionisation, die in diesem Intensitätsbereich bereits eine signifikante Rolle spielt. Testrechnungen mit zusätzlichen Absorbern, die in Abbildung 4.12 dargestellt wurden (Abschalten bei $t = 138$ a.u.), zeigen, dass die Doppelionisationsanteile im oberen und unteren Dreieck der z - Z -Verteilungen im Zeitverlauf die gleiche Stärke unabhängig vom gewählten Absorber haben und aus dem Bereich der einfach ionisierten Wellenpakete stammen. Da RESI im Fall zusätzlicher Absorber zumindest teilweise unterdrückt ist, muss es sich hierbei um Beiträge aus sequentieller Ionisation handeln, wobei die Ionisation an den Feldmaxima $t = 138$ a.u. und $t = 191$ a.u. erfolgt. Überlagert wird der Beitrag der sequentiellen Ionisation im Zeitintervall $t = 210$ bis 230 a.u. durch die korrelierte Emission beider Elektronen. Beide Mechanismen

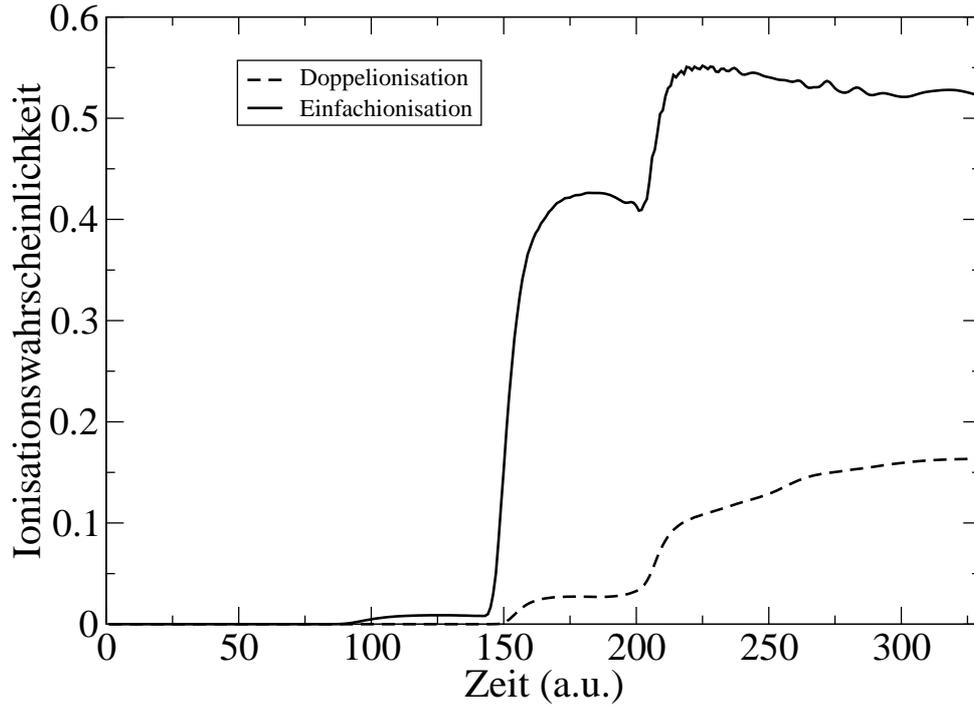


Abbildung 4.16: Einfach- und Doppelionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der Zeit. Die Intensität beträgt $I = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$.

tragen etwa gleich stark zur Doppelionisation bei. Für die Betrachtung von sequentieller Ionisation bei noch größeren Intensitäten müsste das Gitter wesentlich vergrößert werden, damit sich der einfach ionisierte Anteil noch auf dem Gitter befindet, wenn das zweite Elektron emittiert wird. Ist das einfach ionisierte Wellenpaket bereits absorbiert, wird sequentielle Ionisation unterdrückt. Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Doppelionisation in Atomen und Molekülen (siehe z.B. [37,232]) zeigen die in Abschnitt 2.4 beschriebene Kniestruktur. Diese tritt aber bei H_2 erst bei Intensitäten von $I > 10^{15} \text{ W/cm}^2$ auf [232] und ist daher in Abbildung 4.15 nicht zu sehen.

4.9.2 Abhängigkeit von der Wellenlänge

In diesem Abschnitt wird die Zeitentwicklung der Ionisation bei verschiedenen Wellenlängen verglichen. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass der Umkehrpunkt des Elektrons im Laserfeld, die ponderomotive Energie

$$U_p = \frac{E_0^2}{4\omega^2} \quad (4.28)$$

und somit die Energie bei der Rückstreuung quadratisch von der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (4.29)$$

abhängen. Je kleiner die Wellenlänge des Laserfeldes ist, desto kleiner wird auch die Rückstreuung, und Rückstreuung als Mechanismus der Doppelionisation mehr und mehr unterdrückt.

Abbildung 4.17 zeigt die Einfach- (durchgezogene Linien) und Doppelionisationswahrscheinlichkeiten (gestrichelte Linien) als Funktion der Zeit für drei verschiedene Wellenlängen: 800 nm

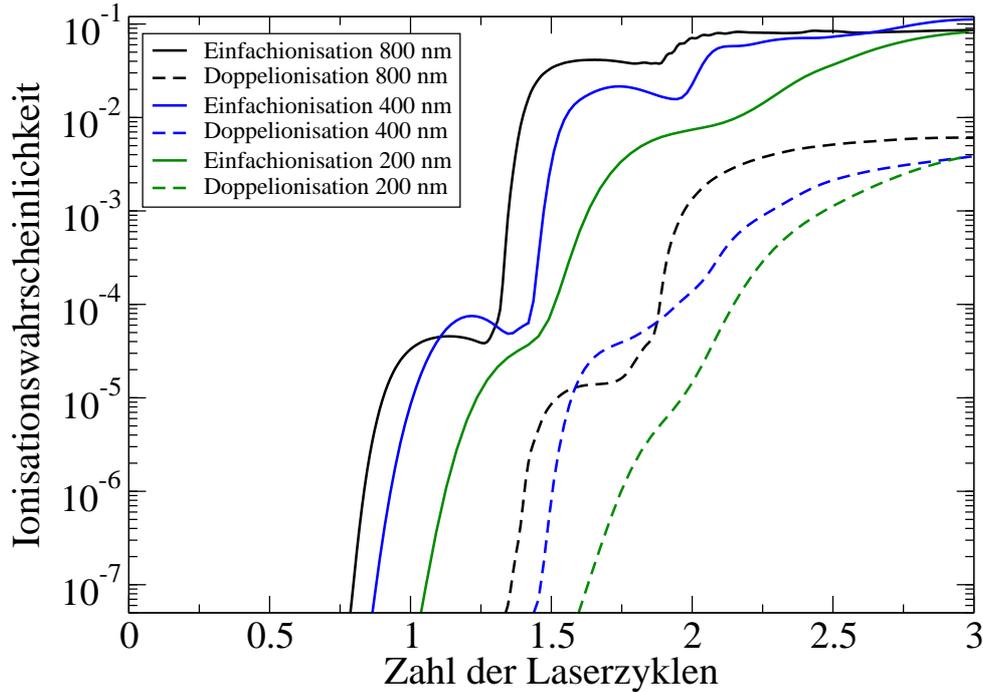


Abbildung 4.17: Einfach- (durchgezogene Linien) und Doppelionisationswahrscheinlichkeiten (gestrichelte Linien) als Funktion der Zeit für verschiedene Wellenlängen: 800 nm (schwarze Kurven), 400 nm (blaue Kurven) und 200 nm (grüne Kurven). Die Intensität beträgt jeweils $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und die Zahl der Feldzyklen ist 3.

(schwarze Kurven), 400 nm (blaue Kurven) und 200 nm (grüne Kurven). Die stufenartige Struktur der Einfachionisationskurve mit Anstiegen jeweils kurz nach den Feldmaxima ist bei Wellenlängen bis 200 nm noch gut sichtbar. Der geringe Abfall der Einfachionisationskurven vor dem jeweils nächsten Anstieg hat die Ursache darin, dass ein Teil des Elektronenwellenpaketes durch das Laserfeld zum Ion zurückgetrieben wird und somit die definierte Region der Einfachionisation wieder verlässt. Dieser Abfall ist in der Einfachionisationskurve bei 200 nm nicht zu sehen, da die Driftenergie der Elektronen geringer ist und diese daher länger benötigen, die einfach ionisierte Region überhaupt zu erreichen. Zudem ist die Zeitachse auf die Anzahl der Laserzyklen skaliert. Je größer die Wellenlänge ist, desto größer ist auch die Periodendauer. Die Photonenenergie wird mit fallender Wellenlänge größer. Somit wird Ionisation in diesem Fall immer wahrscheinlicher. Das erklärt das Verhalten der Kurven zum Ende des Laserpulses. Während die Einfachionisationsausbeute bei einer Wellenlänge von 800 nm konstant bleibt, steigen jene bei 400 und 200 nm weiter an, so dass die Ionisationswahrscheinlichkeiten am Ende des Laserpulses schon größer als bei 800 nm sind. Der Anstieg letzterer Kurve ist nach drei Zyklen deutlich größer als jener der Kurve, die eine Wellenlänge von 400 nm repräsentiert, so dass zu erwarten ist, dass die Ionisationsausbeute bei 200 nm im weiteren Zeitverlauf übertreffen wird.

Ein analoges Verhalten ist auch bei den Doppelionisationskurven zu erkennen. Bei 800 nm steigt sie um die Feldnulldurchgänge herum stark an, da zu diesen Zeitpunkt die korrelierte Emission nach Rückstreuung stattfindet. Bei 400 nm (blaue gestrichelte Kurve) und 200 nm (grüne gestrichelte Kurve) ist dieses Verhalten ebenso noch erkennbar. Mit kleiner werdender

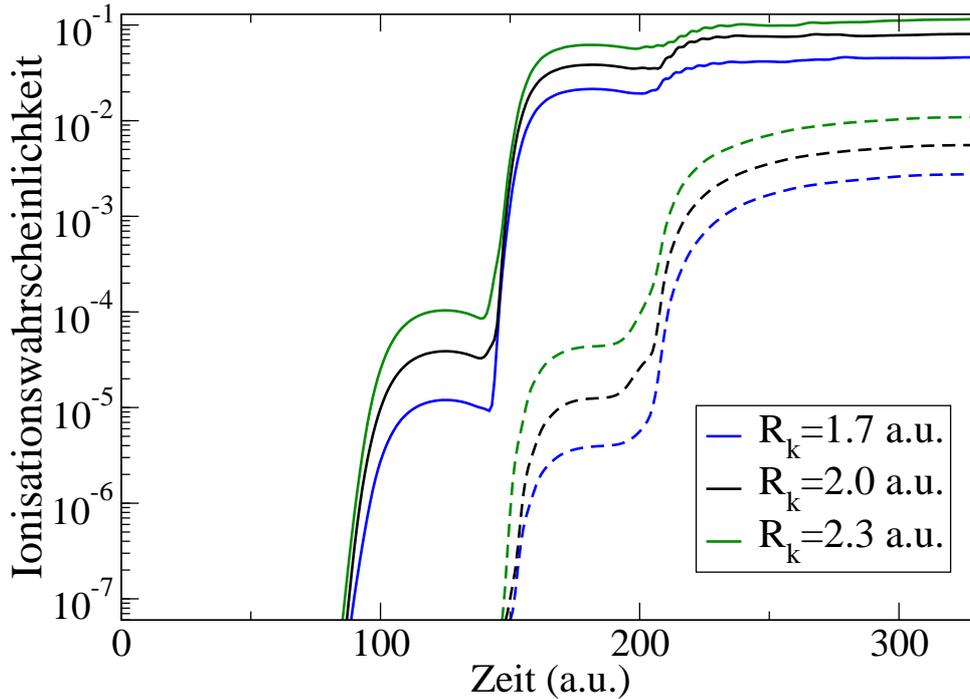


Abbildung 4.18: Einfach- (durchgezogene Linien) und Doppelionisationswahrscheinlichkeiten (gestrichelte Linien) als Funktion der Zeit für verschiedene feste Kernabstände. Die Intensität beträgt jeweils $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Wellenlänge wird auch die Rückstreueenergie geringer. Da sich jedoch die Photonenenergie erhöht, wird Anregung wahrscheinlicher. Somit sollte das Verhältnis von RESI zu korrelierter Emission mit kleiner werdender Wellenlänge immer größer werden. Genau das ist in den Doppelionisationskurven in Abbildung 4.17 zu sehen. Der Anstieg der Kurven zu den Feldmaxima, bei denen korrelierte Emission zu erwarten ist, wird umso flacher, je kleiner die Wellenlänge ist. Jedoch wird dabei der Anstieg an den Feldmaxima größer, da RESI die Ionisation aus einem angeregten Zustand beinhaltet.

4.9.3 Abhängigkeit vom Kernabstand

Die bisherigen numerischen Simulationen erfolgten bei einem festen Kernabstand von 2.034 a.u. Das entspricht dem Gleichgewichtsabstand des Wasserstoffmoleküls im Rahmen des zylindrischen Modells. In den folgenden Rechnungen wurde der feste Kernabstand variiert. Da alle anderen Parameter (insbesondere der Parameter a^2) gleich bleiben, modifizieren sich die Ionisationsenergien. Sie werden bei kleineren Kernabständen größer. Berechnet wurden die Wahrscheinlichkeiten von Einfach- und Doppelionisation als Funktion der Zeit im Intervall von $R_k = 1.7$ bis 2.3 a.u.

Abbildung 4.18 zeigt die Ergebnisse für die obere und untere Grenze sowie für den Gleichgewichtsabstand. Sowohl die Kurven der Einfachionisation als auch jene der Doppelionisation haben jeweils die gleichen charakteristischen Eigenschaften. Die Einfachionisationskurven steigen jeweils kurz nach den Feldmaxima in Übereinstimmung mit dem Tunnelionisationsmodell. Die Doppelionisationskurven haben starke Anstiege bei den Feldnulldurchgängen, da dort die

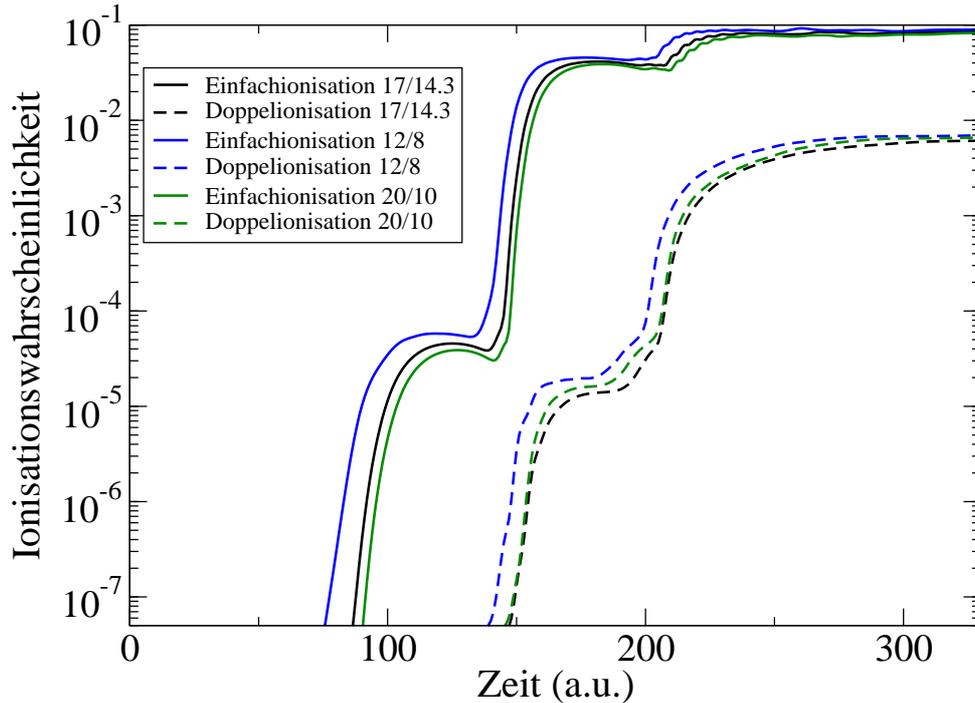


Abbildung 4.19: Einfach- (durchgezogene Linien) und Doppelionisationswahrscheinlichkeiten (gestrichelte Linien) als Funktion der Zeit für verschiedene Bereiche von Einfachionisation und Doppelionisation (siehe Relationen (4.10)-(4.14)). Die Intensität beträgt $I = 3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

gleichzeitige Emission beider Elektronen nach Rückstreuung stattfindet. Sie steigen aber auch bei den Feldmaxima, an denen RESI auftritt. Die quantitativen Unterschiede der beiden Doppelionisationsmechanismen sowohl in der absoluten als auch in der relativen Stärke sind in den unterschiedlichen Ionisationsenergien begründet.

Da qualitativ aber keinerlei Unterschiede bei verschiedenen Kernabständen zu sehen sind, kann man schlussfolgern, dass das Auftreten der besprochenen Doppelionisationsmechanismen nicht vom gewählten Kernabstand abhängt und dass eine Bewegung der Kerne die Ergebnisse nur quantitativ beeinflussen würde.

4.9.4 Abhängigkeit von der Definition der Ionisationsregionen

Die Definitionen der Regionen für Einfach- und Doppelionisation (4.10)-(4.14) sind im Prinzip frei wählbar. Die Schlussfolgerungen dürfen somit nicht von der Wahl der Abstände der Elektronen von den Kernen für die einzelnen Regionen abhängen. Abbildung 4.19 zeigt die Zeitentwicklung von Einfachionisation (durchgezogene Linien) und Doppelionisation (gestrichelte Linien) für den in diesem Kapitel überwiegend betrachteten Laserpuls für drei Parameterpaare. Die schwarzen Linien korrespondieren zu den Grenzen 17 a.u. und 14.3 a.u. in den Relationen (4.10)-(4.12), die blauen zu den Grenzen 12 a.u. und 8 a.u. und die grünen zu den Grenzen 20 a.u. und 10 a.u. Erstere wurden für die bisherigen numerischen Berechnungen in diesem Kapitel verwendet und dienen hier als Referenz. Sowohl qualitativ als auch quantitativ weisen die Kurven kaum Unterschiede auf. Im Fall des Tupels (12 a.u. / 8 a.u.) tritt die Einfachionisation etwas

eher auf, da sich das emittierte Elektronenwellenpaket weniger weit von den Kernen entfernen muss, bevor es die Einfachionisationsregion erreicht. Entsprechend geschieht das beim Parameterpaar (20 a.u. / 10 a.u.) etwas später. Ebenso sind die Doppelionisationskurven nur zeitlich ein wenig verschoben. Der wesentliche Beitrag der Doppelionisation erfolgt durch gleichzeitige Emission beider Elektronen nach Rückstreuung. Im Fall des Parameterpaares (12 a.u. / 8 a.u.) müssen beide Elektronen eine geringere Distanz zu den Kernen überwinden, um in den doppelt ionisierten Bereich zu gelangen. Deshalb erscheint Doppelionisation zu einem früheren Zeitpunkt als bei den beiden anderen Parameterpaaren. Im Falle der Paare (20 a.u. / 10 a.u.) und (17 a.u. / 14.3 a.u.) hängt das Erreichen des Doppelionisationsbereichs vom relativen Abstand der Elektronen entlang der Polarisationsrichtung $|z|$ ab. Während im ersten Fall die Region gebundener Elektronen größer ist, ist der Einfachionisationsbereich kleiner. Elektronenpaare mit geringem Abstand $|z|$ erreichen die Doppelionisationsregion eher beim Parameterpaar (17 a.u. / 14.3 a.u.). Andererseits benötigen Elektronenpaare in diesem Fall länger, die Doppelionisationsregion zu erreichen, wenn der Abstand $|z|$ groß ist, da zunächst noch die Region der Einfachionisation durchquert werden muss. Deshalb tritt die Doppelionisation im Bereich der Feldmaxima (RESI) etwas eher beim Tupel (20 a.u. / 10 a.u.) auf, währenddessen die Anteile der korrelierten Emission in diesem Fall ein wenig später sichtbar werden.

Abbildung 4.19 zeigt deutlich, dass die Wahl der Parameter für die Definition der Einfach- und Doppelionisationsregionen die Zeitentwicklung von Einfach- und Doppelionisation nicht signifikant beeinflusst.

5 Abhängigkeit der Doppelionisation von der molekularen Orientierung: Planares Modell

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Hauptmechanismen zur Doppelionisation in Wasserstoffmolekülen identifiziert und charakterisiert werden konnten, erfolgt in diesem Kapitel die quantitative Analyse abhängig von der Orientierung der Molekülachse relativ zur Polarisationsachse des Laserfeldes.

5.1 Numerische Details

Wie bereits in Abschnitt 3.5 kurz dargestellt wurde, ist es numerisch aufwendig, das zylindrische Modell für Untersuchungen in Abhängigkeit von der molekularen Ausrichtung zu verwenden, da die Wellenfunktion auch vom Rotationswinkel der Relativkoordinate abhängt. Um den numerischen Aufwand nicht zu groß werden zu lassen, wurde als Modellsystem ein planares Wasserstoffmolekül gewählt. Damit wird die Anzahl der Dimensionen der Elektronenbewegung auf insgesamt vier reduziert. Da der numerische Aufwand in diesem Fall trotzdem noch etwa einhundertmal so groß wie bei den Rechnungen im letzten Kapitel wäre (entsprechend der Gitterpunktzahl der vierten Dimension), wurde die Schwerpunktkoordinate wie im zylindrischen Modell auf die Dimension entlang der Polarisationsachse beschränkt. Die Elektronen besitzen daher in diesem Modell drei Freiheitsgrade, womit der rechnerische Aufwand etwa genauso groß wie im zylindrischen Modell ist. Das gewählte Koordinatensystem wurde bereits in Abbildung 3.2 gezeigt. Es unterscheidet sich vom zylindrischen Modell nur durch die Beschränkung der Relativkoordinate senkrecht zur Polarisationsachse auf eine Dimension. Damit ist sowohl die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als auch die Elektron-Kern-Wechselwirkung auf eine Ebene beschränkt, was zu einer Verstärkung der Wechselwirkungen und damit zu einer höheren Ionisationswahrscheinlichkeit führt (vgl. Diskussion in Abschnitt 5.3).

Für die folgenden Rechnungen wurde ein Rampenpuls (siehe Abbildung 5.1) der Form

$$E(t) = E_0 f(t) \sin(\omega t) \quad (5.1)$$

mit der einhüllenden Funktion

$$f(t) = \begin{cases} \frac{\omega}{2\pi n_1} t & : 0 \leq t < t_1 \\ 1 & : t_1 \leq t \leq t_2 \\ \frac{\omega}{2\pi n_2} (t_{end} - t) & : t_2 < t \leq t_{end}, \end{cases} \quad (5.2)$$

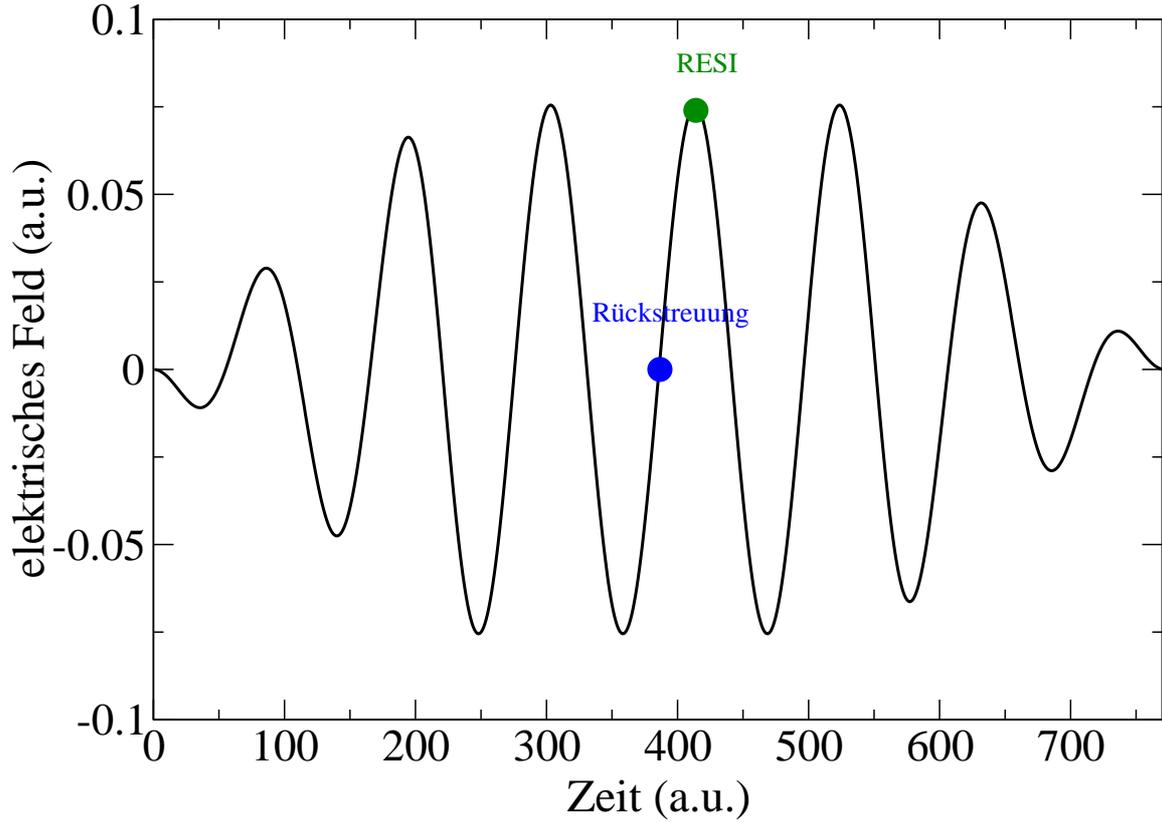


Abbildung 5.1: Laserfeld (5.1) als Funktion der Zeit. Die Intensität beträgt $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Der blaue Punkt gibt den Zeitpunkt des später analysierten Rückstreueereignisses an, der grüne das darauf folgende Feldmaximum, an dem RESI zu erwarten ist.

$$t_1 = \frac{2\pi n_1}{\omega}, \quad (5.3)$$

$$t_2 = \frac{2\pi(n - n_2)}{\omega} \quad (5.4)$$

gewählt. Die Zahl der Zyklen beim Anschalten beträgt $n_1 = 2$, der Zahl der Zyklen beim Abschalten $n_2 = 2$ und der Gesamtzyklenzahl $n = 7$. Als Wellenlänge wurde wieder $\lambda = 800 \text{ nm}$ gewählt. Der Vorteil dieser Pulsform gegenüber der des 3-Zyklen-Pulses mit \sin^2 -Einhüllender liegt darin, dass nach dem Anschalten von zwei Zyklen Länge die Amplitude der Feldmaxima über einige Zyklen hinweg konstant ist. Somit lassen sich die Beiträge verschiedener Mechanismen wie z.B. gleichzeitige Emission beider Elektronen nach Rückstreuung und RESI quantitativ vergleichen.

Die Gitterparameter zur Lösung der Schrödingergleichung (3.26) mit dem Hamiltonoperator (3.24) lauten

$$\Delta Z = \Delta x = \Delta z = 0.5 \text{ a.u.}, \quad (5.5)$$

$$\Delta t = 0.05 \text{ a.u.}, \quad (5.6)$$

$$N_Z = 250, \quad (5.7)$$

$$N_z = 500, \quad (5.8)$$

$$N_x = 300. \quad (5.9)$$

Orientierung	Zustand	H ₂	H ₂ ⁺
parallel	E ₀	-1.1745	-0.6257
	E ₁	-0.9450	-0.3430
	E ₂	-0.7721	-0.3354
senkrecht	E ₀	-1.1297	-0.5809
	E ₁	-0.8310	-0.2858
	E ₂	-0.8179	-0.2652
Literatur	E ₀	-1.1745	-0.6
	E ₁	-0.785	-0.39
	E ₂	-0.7	-0.39

Tabelle 5.1: Energien der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände von H₂ und dem Zweielektronen-H₂⁺-Molekül im planaren Modell für die beiden molekularen Ausrichtungen. Die Literaturwerte wurden aus [227, 229] für H₂ und aus [228] für H₂⁺ entnommen. Der Literaturwert der angeregten H₂⁺-Zustände ist der Mittelwert des $1s\sigma_g$ - (-0.6 a.u.) und des $2p\sigma_u$ -Zustandes (-0.18 a.u.).

Diese sind identisch mit denen des zylindrischen Modells mit Ausnahme der Gitterpunktzahl für x . Diese ist hier doppelt so hoch, um die gleichen Ausmaße des Gitters zu gewährleisten. Ebenso wurden die Definitionen der Regionen für H₂, H₂⁺ und H₂²⁺ (Relationen (4.10)-(4.14)) beibehalten.

5.2 Molekülparameter und Eigenzustände

Wie in den bisherigen Experimenten [16, 71] werden im Rahmen dieses Kapitels die beiden wesentlichen Orientierungen der Molekülachse, nämlich senkrecht und parallel zur Polarisationsachse, betrachtet. Die Schwierigkeit, aussagekräftige Ergebnisse zu erlangen, bestand zunächst darin, geeignete Werte für den Kernabstand und den Parameter a^2 zu bestimmen, so dass die Ionisationsenergie und Doppelionisationsenergie in H₂ sowie die Anregungsenergie in H₂⁺ für die beiden Orientierungen etwa übereinstimmen. Ist das nicht der Fall, ist ein quantitativer Vergleich nicht sinnvoll, da die Ionisations- und Anregungswahrscheinlichkeiten von der jeweiligen Ionisations- bzw. Bindungsenergie abhängen. Die Eigenzustände und Eigenenergien wurden für den Kernabstand

$$R_k = 1.4 \text{ a.u.} \quad (5.10)$$

und den Parameter

$$a_{planar}^2 = 0.622 \quad (5.11)$$

bestimmt. Die Eigenenergien von H₂ und H₂⁺ sind in Tabelle 5.1 für beide Orientierungen zusammengefasst. Die Grundzustandsenergie des Wasserstoffmoleküls in paralleler Orientierung stimmt exakt mit dem Wert aus der Born-Oppenheimer-Näherung [227] überein. Etwa eine Photonenenergie kleiner ist sie im Falle senkrechter Orientierung. Die Grundzustandsenergie des

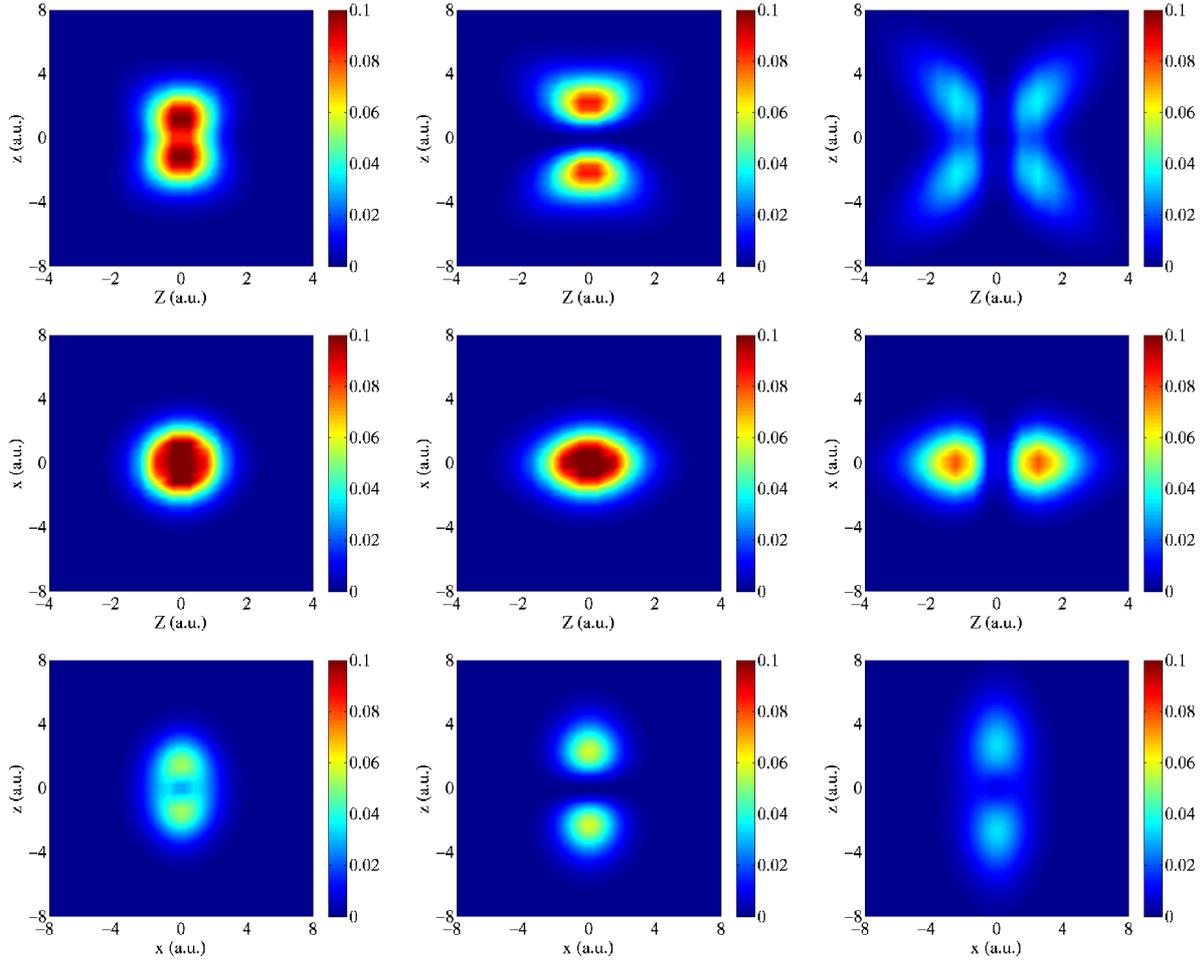


Abbildung 5.2: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände des planaren H_2 -Modellsystems für den Fall der Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse des Laserpulses. Die Bilder in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand, die in der mittleren den ersten angeregten und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand. In der oberen Reihe wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte über die Koordinate x , in der mittleren über z und in der unteren über Z integriert.

Zweielektronen- H_2^+ ist in beiden Fällen etwa gleich weit vom Literaturwert -0.6 a.u. entfernt. Man beachte, dass die Ionisationsenergie $E_0(\text{H}_2) - E_0(\text{H}_2^+)$ für beide Orientierungen nahezu identisch sind. Des Weiteren ist die Anregungsenergie von des Zweielektronen- H_2^+ im Falle paralleler Orientierung etwas kleiner als im senkrechten Fall.

Die entsprechenden drei Eigenzustände zeigen die Abbildungen 5.2 (H_2 in paralleler Orientierung), 5.3 (H_2 in senkrechter Orientierung), 5.4 (Zweielektronen- H_2^+ in paralleler Orientierung) und 5.5 (Zweielektronen- H_2^+ in senkrechter Orientierung). Dargestellt sind die über x (obere Reihe), z (mittlere Reihe) bzw. Z (untere Reihe) integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten. Die Diskussion der Eigenzustände von H_2 im Falle paralleler Orientierung (Abbildung 5.2) ist analog zum zylindrischen Modell, bei dem die Molekülachse ebenfalls parallel zur Polarisationsachse ausgerichtet war. Der Kernabstand ist zwar etwas geringer als im zylindrischen

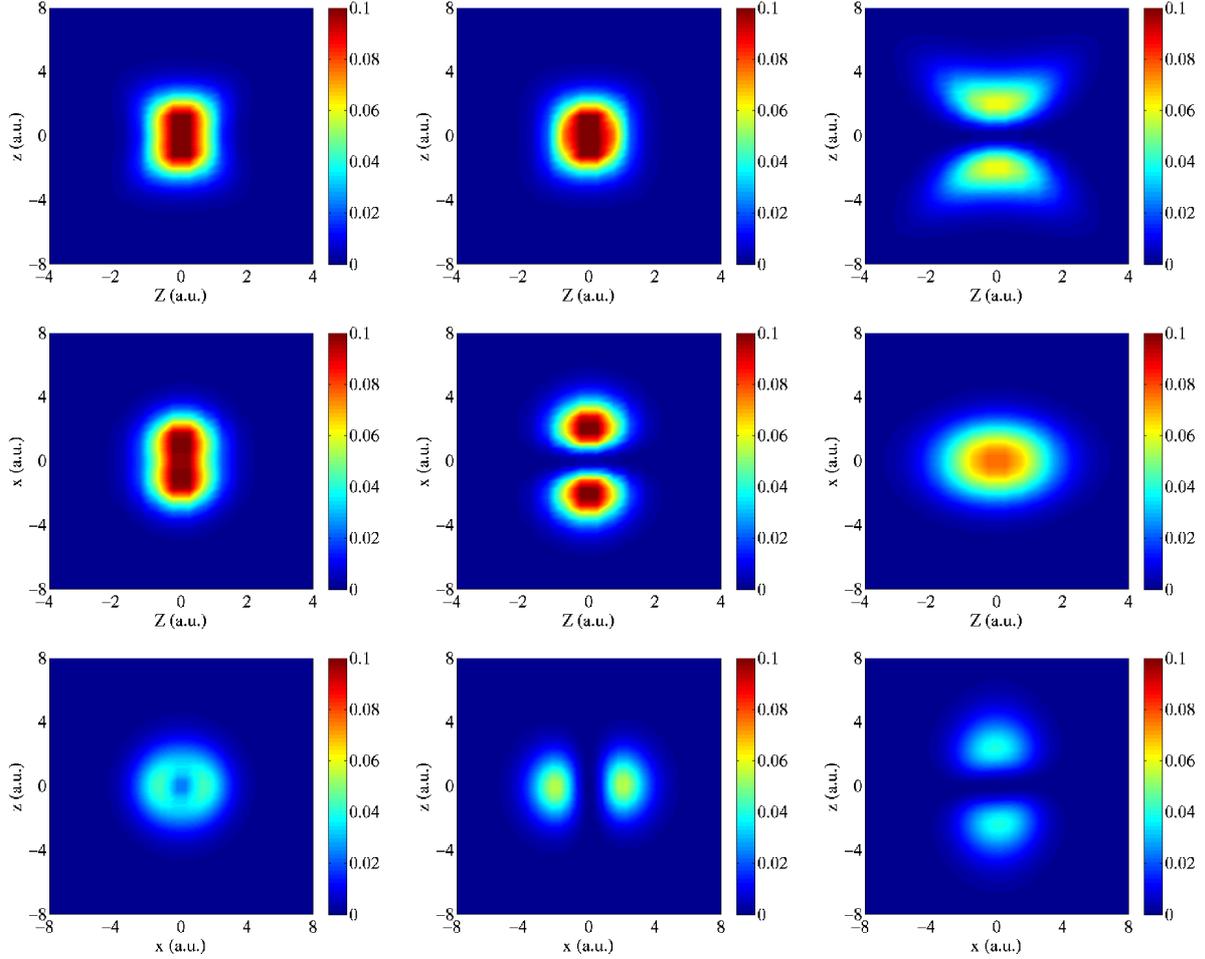


Abbildung 5.3: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände des planaren H_2 -Modellsystems für den Fall der Orientierung der Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse des Laserpulses. Die Bilder in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand, die in der mittleren den ersten angeregten und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand. In der oberen Reihe wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte über die Koordinate x , in der mittleren über z und in der unteren über Z integriert.

Modell, das beeinflusst die qualitative Form der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten aber nicht. Der Grundzustand zeigt Maxima der Elektronenverteilung bei $Z = 0$ und $|z| \approx \pm R_k$ und Maxima bei $x = 0$. Somit befindet sich je ein Elektron bei einem der Kerne, was der dominant kovalenten Struktur des Grundzustands $X^1\Sigma_g^+$ entspricht. Die Dichte des ersten angeregten Zustandes (mittlere Spalte) besitzt einen Knoten bei $z = 0$. Dieser ist somit rein kovalent, was mit dem ersten angeregten Zustand in der Literatur ($b^3\Sigma_u^+$) übereinstimmt. Der zweite angeregte Zustand (rechte Spalte) ist rein ionisch. Er besitzt einen Knoten bei $Z = 0$. Somit sind beide Elektronen am gleichen Kern lokalisiert. Im Vergleich zum zylindrischen Modell ist der relative Abstand sowohl in Richtung parallel zur Polarisationsachse ($|z|$) als auch senkrecht dazu ($|x|$) größer, was durch die Beschränkung der Relativkoordinate auf eine Ebene begründet ist.

Der Fall senkrechter Orientierung (Abbildung 5.3) ist analog, jedoch sind die Rollen der

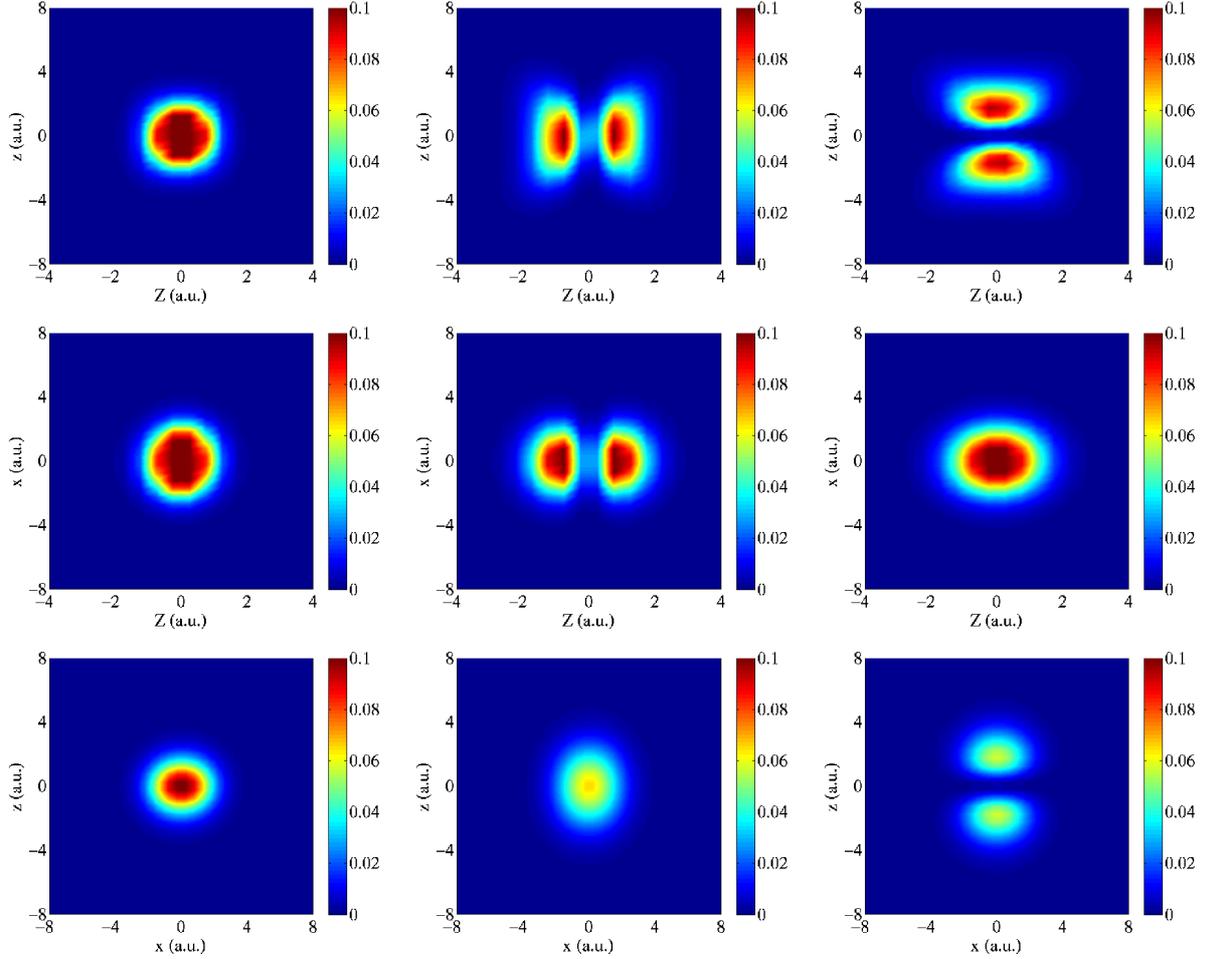


Abbildung 5.4: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände des planaren Zweielektronen- H_2^+ -Modellsystems für den Fall der Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse des Laserpulses. Die Bilder in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand, die in der mittleren den ersten angeregten und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand. In der oberen Reihe wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte über die Koordinate x , in der mittleren über z und in der unteren über Z integriert.

beiden Relativkoordinaten x und z vertauscht. Die x - z -Verteilung des Grundzustandes (linkes unteres Bild) zeigt ebenfalls zwei Maxima bei $|x| \approx \pm R_k$ und bei $z = 0$. Somit liegt auch hier der $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand vor. Ganz analog ist die Interpretation des ersten angeregten Zustandes, welcher hier ebenfalls den $b^3\Sigma_u^+$ -Zustand repräsentiert. Ein ionischer Zustand (beide Elektronen an einem Kern) kann im Falle senkrechter Orientierung der Molekülachse zur Polarisationsachse aufgrund der Beschränkung der Schwerpunktkoordinate der Elektronen auf die Achse zwischen den beiden Kernen nicht beschrieben werden. Der zweite angeregte Zustand zeigt eine Konfiguration, bei der beide Elektronen auf der Achse zwischen den beiden Kernen ($x = 0$) liegen und einen Abstand von etwa $z = 2$ a.u. haben. Bei $z = 0$ befindet sich ein Knoten, der Schwerpunkt liegt bei $Z = 0$. Das sind Eigenschaften eines Π -Zustandes. Die Eigenschaften dieser Konfiguration sind konform mit denen des $C^1\Pi_u$ -Zustandes.

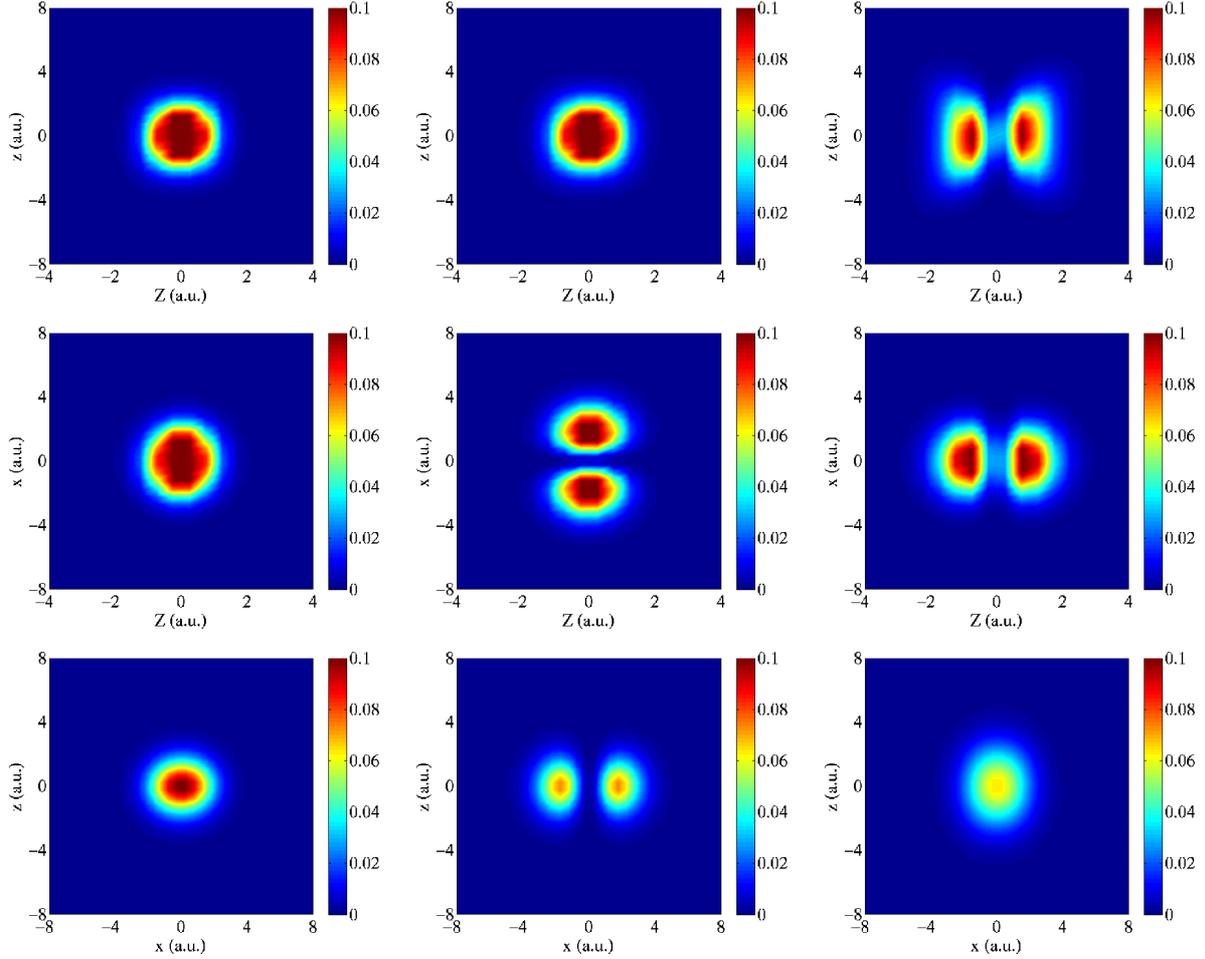


Abbildung 5.5: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände des planaren Zweielektronen- H_2^+ -Modellsystems für den Fall der Orientierung der Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse des Laserpulses. Die Bilder in der linken Spalte repräsentieren den Grundzustand, die in der mittleren den ersten angeregten und die in der rechten Spalte den zweiten angeregten Zustand. In der oberen Reihe wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte über die Koordinate x , in der mittleren über z und in der unteren über Z integriert.

Nun folgt die Diskussion der Eigenzustände des Zweielektronen-Wasserstoffmoleküliions für beide Orientierungen. Hierbei ist wieder zu beachten, dass Zweielektronenverteilungen gezeigt werden, wobei die Elektronen nicht miteinander wechselwirken. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten im Falle paralleler Molekülorientierung (Abbildung 5.4) sollten qualitativ mit denen des zylindrischen Modells (Abbildung 4.4) übereinstimmen. Im Falle des Grundzustandes (linke Spalte) trifft das zu. Die Elektronenverteilung ist bei $Z = 0$, $z = 0$ und $x = 0$ lokalisiert. Durch den geringen Kernabstand ist nur ein Maximum zu sehen. Der Grundzustand kann daher als Überlagerung zweier σ_g -Zustände charakterisiert werden. Die beiden entarteten angeregten Zustände sind im Vergleich zum zylindrischen Modell vertauscht. Die Elektronenverteilung des ersten angeregten Zustandes (mittlere Spalte) besitzt Maxima der Elektronenverteilung bei $|z| = 0$, $|Z| \approx R_k/2$ und $x = 0$ mit einem Knoten bei $Z = 0$ und die Elektronenverteilung

des zweiten angeregten Zustandes (rechte Spalte) Maxima bei $Z = 0$, $|z| \approx R_k$ und $x = 0$ mit einem Knoten bei $z = 0$. Wie bereits in Abschnitt 4.4 beschrieben, befindet sich beim ersten angeregten Zustand ein Elektron in einem σ_g - und eines in einem σ_u -Orbital. Dieser Zustand ist entartet, was genau zu den in der mittleren und rechten Spalte diskutierten Verteilungen führt. Die Energien dieser beiden Zustände (siehe Tabelle 5.1) liegen nahe beieinander, was die Interpretation der Entartung stützt.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der ersten drei Zustände des Zweielektronen- H_2^+ -Modellmoleküls im Fall senkrechter Orientierung der Molekülachse zur Laserpolarisationsachse zeigt Abbildung 5.5. Der Grundzustand (linke Spalte) hat genau die gleichen Eigenschaften wie in paralleler Orientierung. Er kann somit als Überlagerung zweier σ_g -Zustände interpretiert werden. Auch die beiden angeregten Zustände, in denen sich je ein Elektron im σ_g - bzw. σ_u -Orbital befindet, sind analog zu denen paralleler Orientierung, wobei die Reihenfolge gegenüber dieser vertauscht ist. Jedoch sind auch hier die Energien beider Zustände sehr nahe beieinander, so dass diese auch im Fall senkrechter molekularer Ausrichtung als entartete Zustände interpretiert werden können.

Somit lassen sich folgende Erwartungen bezüglich der Ionisationseigenschaften formulieren. Da die Einfachionisationsenergien in beiden Ausrichtungen gleich sind, dürfte die Einfachionisationsausbeute ebenfalls etwa gleich für beide Orientierungen sein. Der Prozess der gleichzeitigen Emission beider Elektronen hängt im Wesentlichen vom Ionisationspotential des Wasserstoffmoleküls ab. Dieses ist im Fall senkrechter Ausrichtung etwas geringer. Damit sollte die Ionisationswahrscheinlichkeit in dieser Orientierung etwas größer als in paralleler sein. RESI hingegen besteht aus den beiden Teilprozessen Anregung des H_2^+ -Ions und anschließende Ionisation. Letztere geschieht aus Symmetriegründen aus dem σ_u -Zustand bevorzugt in paralleler Ausrichtung [113, 142] (siehe auch die Ausführungen in Abschnitt 2.3.3). Somit ist zu erwarten, dass die auf RESI zurückzuführende Doppelionisationsausbeute in paralleler Orientierung größer als in senkrechter ist.

5.3 Zeitentwicklung der Ionisation

Vor der quantitativen Analyse erfolgt zunächst ein qualitativer Vergleich der Einfach- und Doppelionisationswahrscheinlichkeiten bei unterschiedlichen Molekülausrichtungen sowohl untereinander als auch zum zylindrischen Modell. Dabei wurde auch für das zylindrische Modell ein internuklearer Abstand von $R_k = 1.4$ a.u. gewählt. Die schon in Abschnitt 4.4 gezeigten Eigenzustände sind analog auch für den kleineren Kernabstand gültig. Der entsprechende Parameter im Elektronen-Kernpotential im Hamiltonoperator (3.23) ist $a^2 = 0.366$, womit die Energie der H_2 -Grundzustandsenergie innerhalb des zylindrischen Modells mit dem Literaturwert (-1.1745 a.u.) übereinstimmt. Die Modellrechnungen starteten wie im vorangegangenen Kapitel mit dem Grundzustand in der jeweiligen Konfiguration.

Abbildung 5.6 zeigt die Ionisationswahrscheinlichkeiten der drei Modelle in Abhängigkeit von der Zeit zusammen mit der Amplitude des Laserfeldes (gepunktete schwarze Linie). Die grünen Linien symbolisieren die Einfachionisations- und die schwarzen die Doppelionisationswahrscheinlichkeiten. Durchgezogene Linien repräsentieren den Fall der planaren parallelen Konfiguration,

gestrichelte Linien senkrechte Orientierung und die Strichpunktlinien Ionisationswahrscheinlichkeiten im zylindrischen Modell. Im unteren Bild sind die beiden Einfachionisationskurven im Rahmen des planaren Modells auf einer linearen Skala wiedergegeben. Die blauen Linien korrespondieren zum gebundenen (H_2^-)Anteil.

Zunächst kann man feststellen, dass die Einfachionisationskurven in den drei Modellen qualitativ gleich aussehen. Sie steigen jeweils kurz nach den Feldmaxima an, was in Übereinstimmung mit dem Tunnelmodell ist. Die zeitliche Verzögerung der Anstiege folgt wie im letzten Kapitel bereits diskutiert aus der Definition der Region für Einfachionisation. Das Wellenpaket braucht eine gewisse Zeit, um aus der gebundenen in die einfach ionisierte Region zu gelangen. Der leichte Abfall vor jedem starken Anstieg entsteht aufgrund der Rückkehr von Teilen des einfach ionisierten Wellenpaketes in den gebundenen Bereich. Das ist anhand der Abbildung 5.6b) zu sehen. Die Kurven, die die gebundenen Anteile repräsentieren, steigen immer dann stark an, wenn die Einfachionisationskurven stark abfallen. Weiterhin ist anhand des unteren Bildes zu erkennen, dass die Einfachionisationskurve kurz nach den Feldmaxima immer etwa um den gleichen Wert ansteigt. Es werden demzufolge bei jedem Feldmaximum etwa gleich große Anteile von H_2^+ durch Ionisation erzeugt. Dieses Verhalten bleibt bis zur abfallenden Rampe der Einhüllenden des Laserfeldes (etwa $t = 550$ a.u.) konstant, erst danach sind die Anstiege deutlich kleiner. Das heißt, eine Sättigung in der Einfachionisation tritt bis zu diesem Zeitpunkt nicht auf.

Interessant ist ein quantitativer Vergleich der Ionisationskurven. Wie erwartet liegen die Einfachionisationskurven der beiden planaren Modelle sehr dicht beieinander, da das Ionisationspotential gleich groß ist. Jedoch ist die Ionisationswahrscheinlichkeit um mehr als eine Größenordnung größer als im zylindrischen Modell, was, wie bereits in Abschnitt 3.5 erläutert wurde, auf die Reduzierung der Dimensionen der Elektronen auf eine Ebene zurückzuführen ist.

Analoges kann man auch den Doppelionisationskurven entnehmen. Diese steigen monoton an, wobei die Anstiege im Bereich der Rückstreueignisse (etwa Feldnulldurchgänge) größer als in der Nähe der Feldmaxima sind. Im Fall paralleler Orientierung ist die Doppelionisationswahrscheinlichkeit am Ende des Pulses etwas höher als bei senkrechter Orientierung. Auch die Doppelionisationswahrscheinlichkeit ist im Fall planarer Moleküle mehr als eine Größenordnung größer als im zylindrischen Modell, was auf die Ergebnisse der Einfachionisation zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist das Verhältnis von doppelt ionisiertem zu einfach ionisiertem Anteil. Es beträgt am Ende des Laserpulses 0.37 für die parallele Ausrichtung, 0.27 bei senkrechter und 0.21 im Fall des zylindrischen Modells. Das ist jeweils fast eine Größenordnung größer als die experimentellen Daten für D_2 vorhersagen [189]. Der Grund dürfte die Beschränkung des Schwerpunkts der Elektronen auf eine Dimension sein. Diese führt zu einer Überbewertung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung insbesondere bei großen $|z|$ -Abständen.

Im Folgenden wird anhand eines ausgewählten Rückstreueignisses geprüft, inwieweit die im Kapitel 4 beschriebenen Doppelionisationsmechanismen im planaren Molekül existent sind und ob es noch weitere gibt. Dazu werden Zeitserien von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten interpretiert. Der Nachweis, dass alle folgenden Mechanismen auf die Rückstreuung zurückzuführen sind, erfolgt analog zum vorherigen Kapitel mit zusätzlichen Absorbern in Abschnitt 5.4.6.

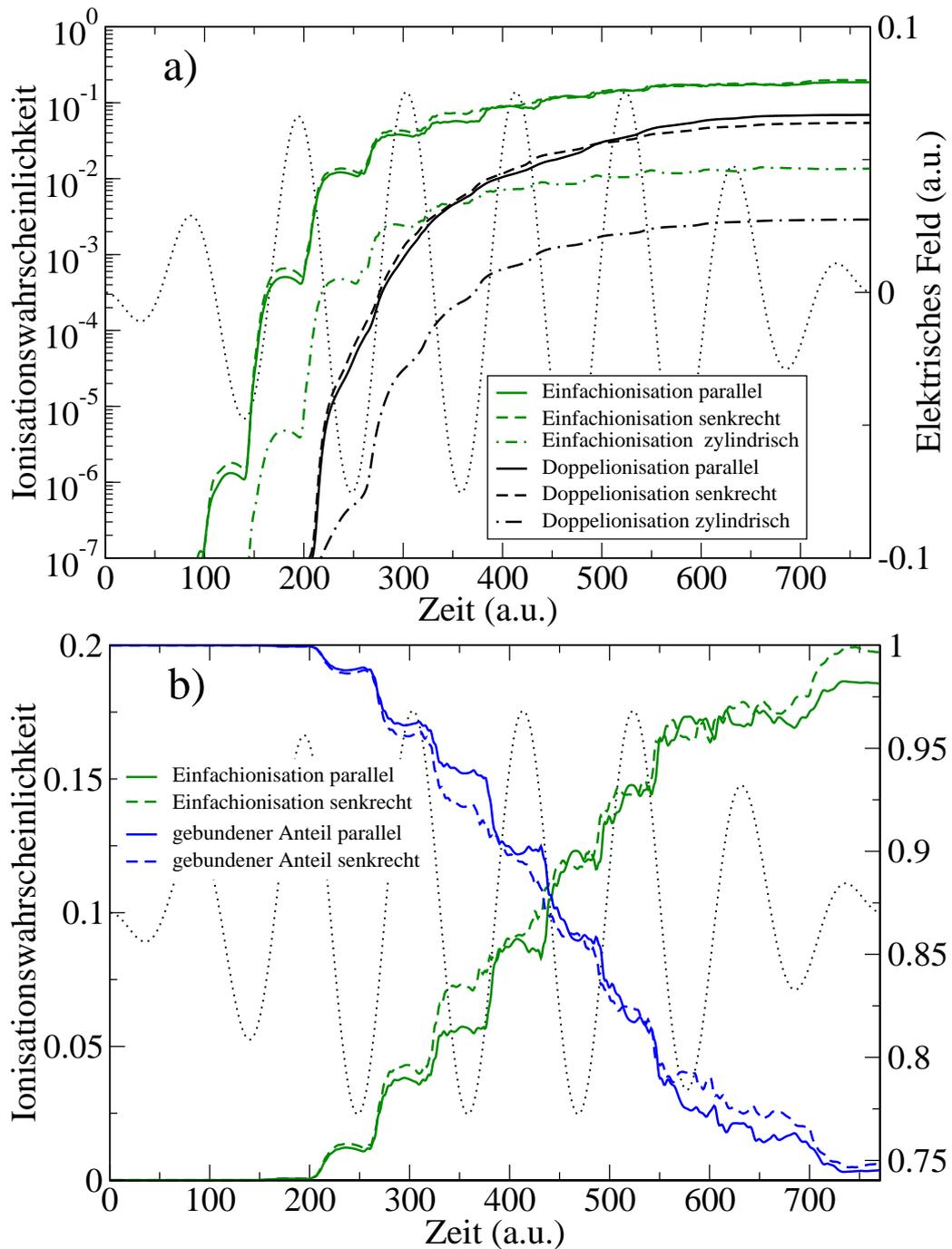


Abbildung 5.6: a) Einfachionisation (grüne Linien) und Doppelionisation (schwarze Linien) als Funktion der Zeit. Die durchgezogenen Kurven repräsentieren die Konfiguration molekularer Orientierung parallel zur Polarisationsachse des Laserfeldes, die gestrichelten die senkrechte Ausrichtung und die Strichpunktlinien das zylindrische Modell. Die gepunktete schwarze Linie symbolisiert die Amplitude des Laserfeldes. In b) sind die beiden Einfachionisationskurven des planaren Moleküls in linearer Skala zusätzlich zu den Kurven, die den gebundenen H_2 -Anteil repräsentieren (blaue Linien), wiedergegeben. Die Intensität ist $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Mechanismus	Abschnitt	Auftreten	$ z $	$ x $
Korrelierte Emission	5.4.1	Feldnulldurchgang	0	schnell ansteigend
RESI	5.4.2	Feldmaximum	groß, konstant	0
Zerfall ang. Zustände	5.4.3	Feldmaximum	10-15 a.u.	10-15 a.u.
Korrelierte Emission; großer Stoßparameter	5.4.4	Feldmaximum	groß, konstant	10 a.u.
Korrelierte Emission; asymm. Energieauft.	5.4.5	Feldmaximum	langsam ansteigend	ansteigend

Tabelle 5.2: Eigenschaften der identifizierten Mechanismen der nichtsequentiellen Doppelionisation.

5.4 Mechanismen der Doppelionisation

Elektronenwellenpakete, die um das Feldmaximum $t = 303$ a.u. emittiert werden, kehren nach dem Rückstreumodell beim übernächsten Feldnulldurchgang ($t = 386$ a.u.) zum Ion zurück. Somit ist in diesem Bereich die korrelierte Emission beider Elektronen zu erwarten. RESI sollte demnach beim darauf folgenden Maximum ($t = 413$ a.u.) erscheinen. In den folgenden Abschnitten werden die auftretenden Mechanismen der Doppelionisation identifiziert, charakterisiert und anschließend interpretiert. Neben der gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung und RESI konnten zwei weitere Mechanismen identifiziert werden. Diese werden als Zerfall doppelt angeregter Zustände hervorgerufen durch Rückstreuung und als korrelierte Emission nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter interpretiert. Zur besseren Übersichtlichkeit sind in Tabelle 5.2 die wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Mechanismen zusammengefasst.

5.4.1 Korrelierte Emission nach Rückstreuung

Die korrelierte (gleichzeitige) Emission nach Rückstreuung wurde bereits anhand des zylindrischen Modells (siehe Abschnitt 4.7) ausführlich erläutert. Durch den etwas anders gearteten Laserpuls sind aber einige Details modifiziert. Abbildung 5.7 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu verschiedenen Zeitpunkten. Die oberen drei Reihen repräsentieren die Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die unteren drei Reihen jene für die senkrechte Ausrichtung. Die Verteilungen zeigen nur den doppelt ionisierten Anteil und sind über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integriert. Die gewählten Zeitpunkte sind $t = 378$ a.u. (erste Spalte), $t = 388$ a.u. (zweite Spalte), $t = 398$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 418$ a.u. (vierte Spalte). Die Verteilungen in der zweiten Spalte sind nahe dem Feldnulldurchgang. Die Pfeile markieren den Anteil, der der korrelierten Emission beider Elektronen nach Rückstreuung entspricht. Dieser Doppelionisationsanteil taucht im rechten Dreieck der z - Z -Verteilung auf und bewegt sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung schnell zu großen Abständen senkrecht zur Polarisationsrichtung (Koordinate x). Die Energieverteilung des Wellenpaketes bei der Rückstreuung sorgt für eine entsprechende Energieverteilung des doppelt ionisierten Elektronenwellenpaketes. Somit zerfließt dieses Wellenpaket (siehe insbesondere Abbildungen in der dritten Spalte). Während ein Teil am

Rand des Gitters bei großen Z oder $|x|$ absorbiert wird, wird jener, der auf geringe Rückstreuung zurückgeht, durch das Laserfeld zu negativen Z getrieben, wo er anschließend absorbiert wird. Qualitativ sind keinerlei Unterschiede für diesen Mechanismus bei den beiden gewählten Orientierungen zu erkennen.

Die anderen in Abbildung 5.7 auftretenden Doppelionisationsbeiträge sind dem vorherigen Rückstreueignis zuzuordnen. Die entsprechenden Beiträge werden in den folgenden Abschnitten identifiziert.

5.4.2 RESI

Auch der RESI-Prozess wurde bereits in Abschnitt 4.7 charakterisiert. Bei der Rückstreuung wird das im Ion verbleibende Elektron nicht wie bei der korrelierten Emission direkt ionisiert sondern angeregt. Es wird anschließend mit hoher Wahrscheinlichkeit beim nächsten Feldmaximum durch Wechselwirkung mit dem Laserfeld emittiert. Bei dem hier betrachteten RESI-Ereignis wurde das erste Elektron zum Zeitpunkt $t = 303$ a.u. in Richtung negativer Z -Werte emittiert. Nach der Rückkehr zum Ion geschieht die korrelierte Emission daher in Richtung positiver Z -Werte. Somit ist zu erwarten, dass die RESI-Anteile aus dem einfach ionisierten Bereich in Richtung negativer Z erscheinen. Abbildung 5.8 zeigt die gleiche Anordnung von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der doppelt ionisierten Anteile der Wellenfunktion wie Abbildung 5.7, allerdings für die Zeitpunkte $t = 405$ a.u. (erste Spalte), $t = 415$ a.u. (zweite Spalte; Feldmaximum), $t = 425$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 435$ a.u. (vierte Spalte). Die Pfeile markieren die Teile der Doppelionisation, die im Folgenden als RESI identifiziert werden. Beim Feldmaximum erscheint der markierte Teil der Doppelionisation im oberen Dreieck der z - Z -Verteilungen aus dem einfach ionisierten Bereich heraus und bewegt sich in Richtung negativer Z -Werte. Der relative Abstand senkrecht zur Polarisationsachse $|x|$ bleibt konstant nahe Null, was auf die vernachlässigbare Korrelation der Elektronen zurückzuführen ist. Diese Charakteristika entsprechen daher jenen des RESI-Prozesses. Der Nachweis, dass die Emission tatsächlich aus einem angeregten H_2^+ -Zustand erfolgt, wird in Abschnitt 5.4.6 erbracht. Ein Teil von RESI ist aufgrund der Definition des gebundenen und des Doppelionisationsbereichs eine Zeit lang nicht sichtbar, da die Elektronen noch einen zu geringen Abstand von den Kernen haben. Dieser wird durch das Laserfeld durch den gebundenen (H_2 -)Bereich hindurch getrieben, so dass er schließlich in den doppelt ionisierten Bereich (rechte Spalte, Anteil bei $Z = -30$ a.u. und $x = 0$ a.u.) gelangt. Qualitativ gibt es ebenfalls keinen Unterschied zwischen den beiden Orientierungen.

5.4.3 Zerfall doppelt angeregter Zustände

Mit den beiden oben genannten Mechanismen sind allerdings nicht alle auftauchenden Beiträge, die in der Zeitentwicklung der Doppelionisation zu erkennen sind, erklärt. Die folgenden Ausführungen charakterisieren die fehlenden Prozesse und geben mögliche Interpretationen. In der Literatur wurden diese Prozesse bislang nicht diskutiert.

Abbildung 5.9 zeigt die zu den Abbildungen 5.7 und 5.8 analogen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 425$ a.u. (erste Spalte), $t = 430$ a.u. (zweite Spalte), $t = 435$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Die Pfeile markieren die in die-

sem Abschnitt diskutierten Teile der Doppelionisation. Diese erscheinen im linken Dreieck der z - Z -Verteilung und bewegen sich in negative Z -Richtung, allerdings etwas langsamer als die RESI-Anteile. Das ist mit der größeren Nähe zu den Kernen und der damit verbundenen größeren Coulomb-Anziehung zu erklären. Der Abstand senkrecht zur Polarisationsachse beträgt etwa $|x| = 10$ a.u. und bleibt im Zeitverlauf nahezu konstant. Entlang der Polarisationsachse nimmt der Abstand im Vergleich zur gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung viel langsamer zu. Eine mögliche Erklärung ist, dass das zurückkehrende Elektron wieder eingefangen wird und beide Elektronen hoch angeregt werden. In diesem Zustand sind die Elektronen stark korreliert. Beim Feldmaximum zerfällt dieser Zustand langsam. Der Prozess tritt sowohl bei paralleler als auch bei senkrechter molekularer Orientierung auf. Dieser Mechanismus war im Rahmen des zylindrischen Modells nicht zu erkennen. Das liegt zum einen daran, dass durch das Volumenelement bei der Integration $\rho d\rho$ Anteile bei sehr kleinen Abständen stärker hervortreten als solche bei großen Abständen senkrecht zur Polarisationsachse, zum anderen führt die Reduzierung um eine Dimension im planaren Modell zu einer Beschränkung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und somit zu einer verstärkten Korrelation in den verbleibenden Dimensionen. Somit ist zu erwarten, dass dieser Prozess existiert, die relative Stärke im Rahmen dieses Modells jedoch falsch wiedergegeben wird. Die auf diesen Prozess zurückgehende Doppelionisationsausbeute dürfte im Experiment deutlich kleiner als innerhalb des planaren Modells sein.

5.4.4 Korrelierte Emission nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter

In Abbildung 5.10, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 420$ a.u. (erste Spalte), $t = 425$ a.u. (zweite Spalte), $t = 430$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 440$ a.u. (vierte Spalte) zeigt, markieren die Pfeile einen weiteren bisher nicht diskutierten Doppelionisationsbeitrag. Dieser scheint RESI sehr ähnlich zu sein. Er erscheint etwa zeitgleich wie RESI und ebenfalls im oberen Dreieck der z - Z -Verteilungen aus dem einfach ionisierten Bereich heraus. Allerdings ist der relative Abstand z größer als beim RESI-Prozess, nämlich etwa 60 a.u. beim Erscheinen in der Region der Doppelionisation. Der relative Abstand der beiden Elektronen senkrecht zur Polarisationsachse beträgt etwa $|x| = 10$ a.u. und bleibt zeitlich konstant. Es kann sich bei diesem Prozess daher nicht um RESI handeln, da für letzteren Prozess der $|x|$ -Abstand nahe Null liegt. Folgende Erklärung ist möglich. Das zurückkehrende Elektronenwellenpaket zerfließt während der Propagation im Laserfeld in x -Richtung. Somit trifft ein Teil des Wellenpaketes das im Ion verbleibende Elektron nicht direkt, sondern streut mit einem größeren Stoßparameter, so dass nur wenig Energie und Impuls auf dieses übertragen wird. Dieser Übertrag reicht aber aus, damit das Elektron das Ion (sehr langsam) verlassen kann. Während sich das streuende Elektron sehr schnell vom Ion entfernt, ist das andere sehr langsam und wird durch das Laserfeld in die entgegengesetzte Richtung gezogen. Somit erscheint das betreffende Wellenpaket zunächst im einfach ionisierten Bereich und erst, wenn das zweite Elektron weit genug von den Kernen entfernt ist, im doppelt ionisierten Bereich. Dieser Prozess ist qualitativ für beide Orientierungen gleich. Aus den gleichen Gründen wie der Beitrag des Zerfalls doppelt angeregter Zustände dürfte dieser Beitrag im zylindrischen Modell unterdrückt sein.

5.4.5 Korrelierte Emission nach Rückstreuung mit stark ungleicher Energieaufteilung

Der verbleibende Anteil der Doppelionisation ist in Abbildung 5.11 mit weißen Pfeilen markiert. Dargestellt sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten zu den Zeitpunkten $t = 425$ a.u. (erste Spalte), $t = 430$ a.u. (zweite Spalte), $t = 435$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Dieser Prozess zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus. Die Anteile erscheinen ebenfalls im linken Dreieck der z - Z -Verteilung, etwa zur gleichen Zeit wie die aus dem Zerfall angeregter Zustände. Der Abstand senkrecht zur Polarisationsachse $|x|$ wird mit der Zeit größer, allerdings langsamer als im Fall der korrelierten Emission nach Rückstreuung. Zudem wird der Abstand parallel zur Polarisationsachse $|z|$ mit der Zeit ebenfalls größer.

Eine mögliche Erklärung für diesen Prozess ist eine unsymmetrische Energieaufteilung während des Stoßprozesses. Frühere Arbeiten (z.B. [233,234]) zeigen, dass bei einer Rückkehrenergie, die nur wenig größer als die Ionisationsschwelle des Ions ist, alle möglichen Energieüberträge etwa mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Somit ist es möglich, dass das zurückkehrende Elektron nur wenig Energie auf das im Ion verbleibende Elektron überträgt. Diese genügt aber, damit dieses Elektron das Ion verlassen kann. Durch die steigende Amplitude des Laserfeldes erfahren die Elektronen eine Kraft in negative Z -Richtung. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten beider Elektronen nach der Rückstreuung bewirken, dass sich deren Abstand sowohl in paralleler wie auch in senkrechter Richtung bezüglich der Polarisationsachse vergrößert. Das Wellenpaket erreicht die Doppelionisationsregion erst in der Nähe des darauffolgenden Feldmaximums. Der Unterschied zum in Abschnitt 5.4.4 beschriebenen Prozess besteht in einem kleinen Stoßparameter, der zu stärkerer Coulombabstoßung und somit zu einer signifikanten Drift senkrecht zur Polarisationsachse führt. Dieser Mechanismus tritt ebenfalls bei beiden Orientierungen auf. Dieser Prozess unterscheidet sich von dem in Abschnitt 5.4.1 besprochenen nur durch die unterschiedliche Energieaufteilung beim Stoßprozess. Daher werden diese beiden Beiträge bei der quantitativen Analyse in Abschnitt 5.5 zusammengefasst. Dieser Beitrag sollte innerhalb der Analyse in Kapitel 4 ebenfalls auftauchen. Allerdings ist der dort verwendete Laserpuls von einer \sin^2 -Einhüllenden überlagert. Daher verschieben sich die Zeitpunkte der Rückstreuung, so dass dieser Doppelionisationsanteil von den Beiträgen des nachfolgenden Rückstreueignisses überlagert ist und daher nicht getrennt untersucht werden kann.

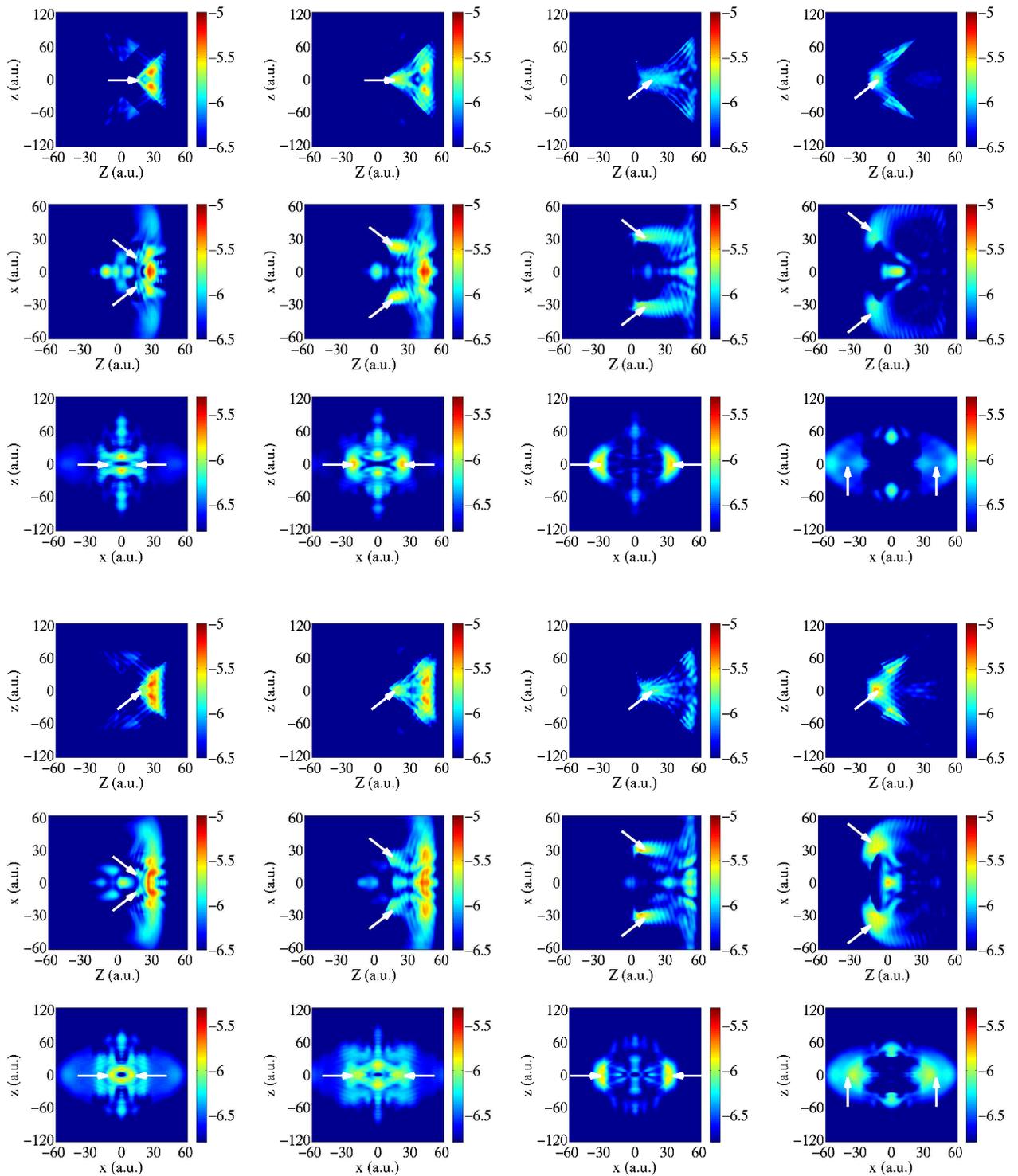


Abbildung 5.7: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 378$ a.u. (erste Spalte), $t = 388$ a.u. (zweite Spalte), $t = 398$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 418$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Die Pfeile markieren die Anteile der gleichzeitigen Emission beider Elektronen nach Rückstreuung.

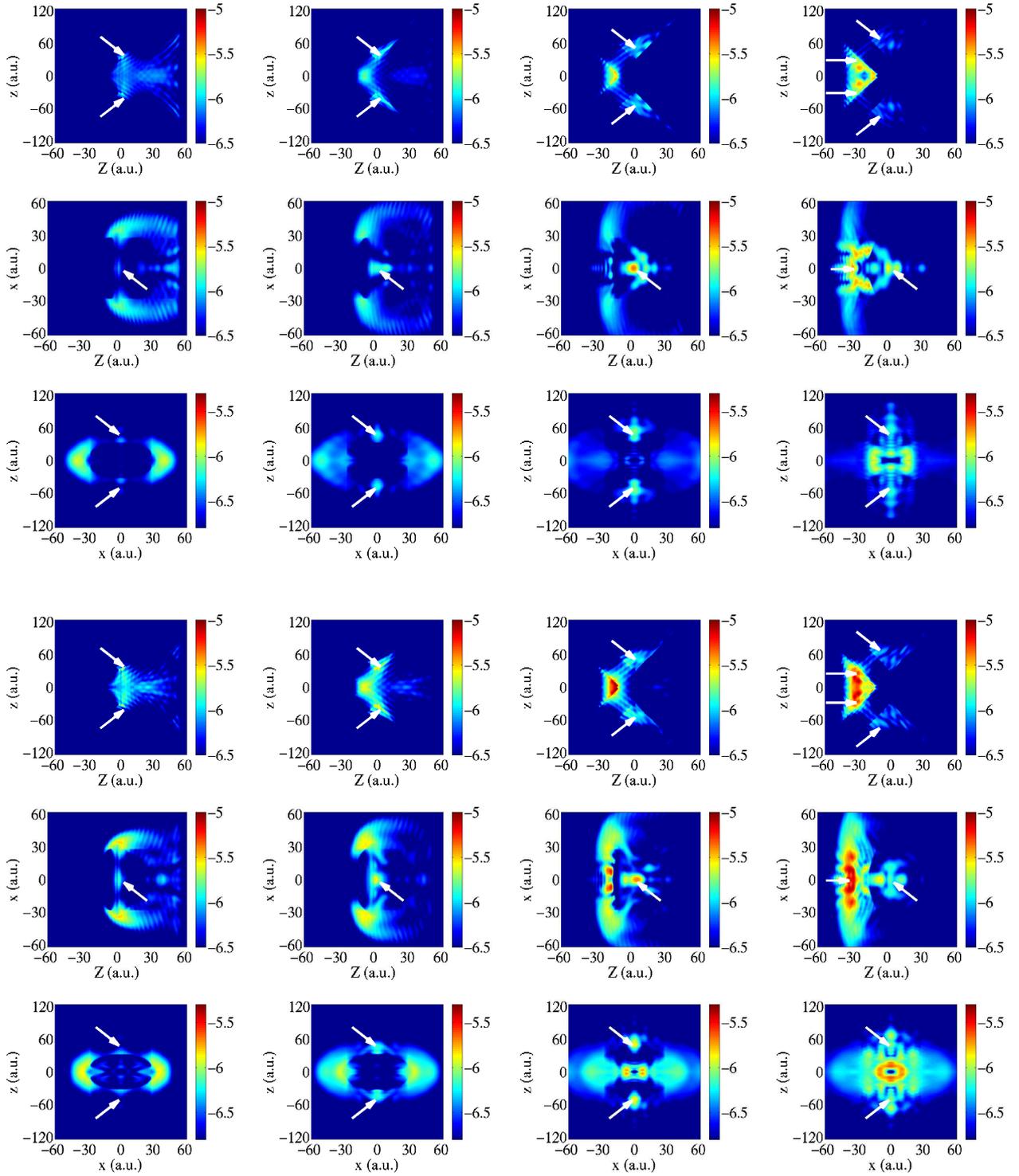


Abbildung 5.8: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 405$ a.u. (erste Spalte), $t = 415$ a.u. (zweite Spalte), $t = 425$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 435$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Die Pfeile markieren die Anteile von RESI.

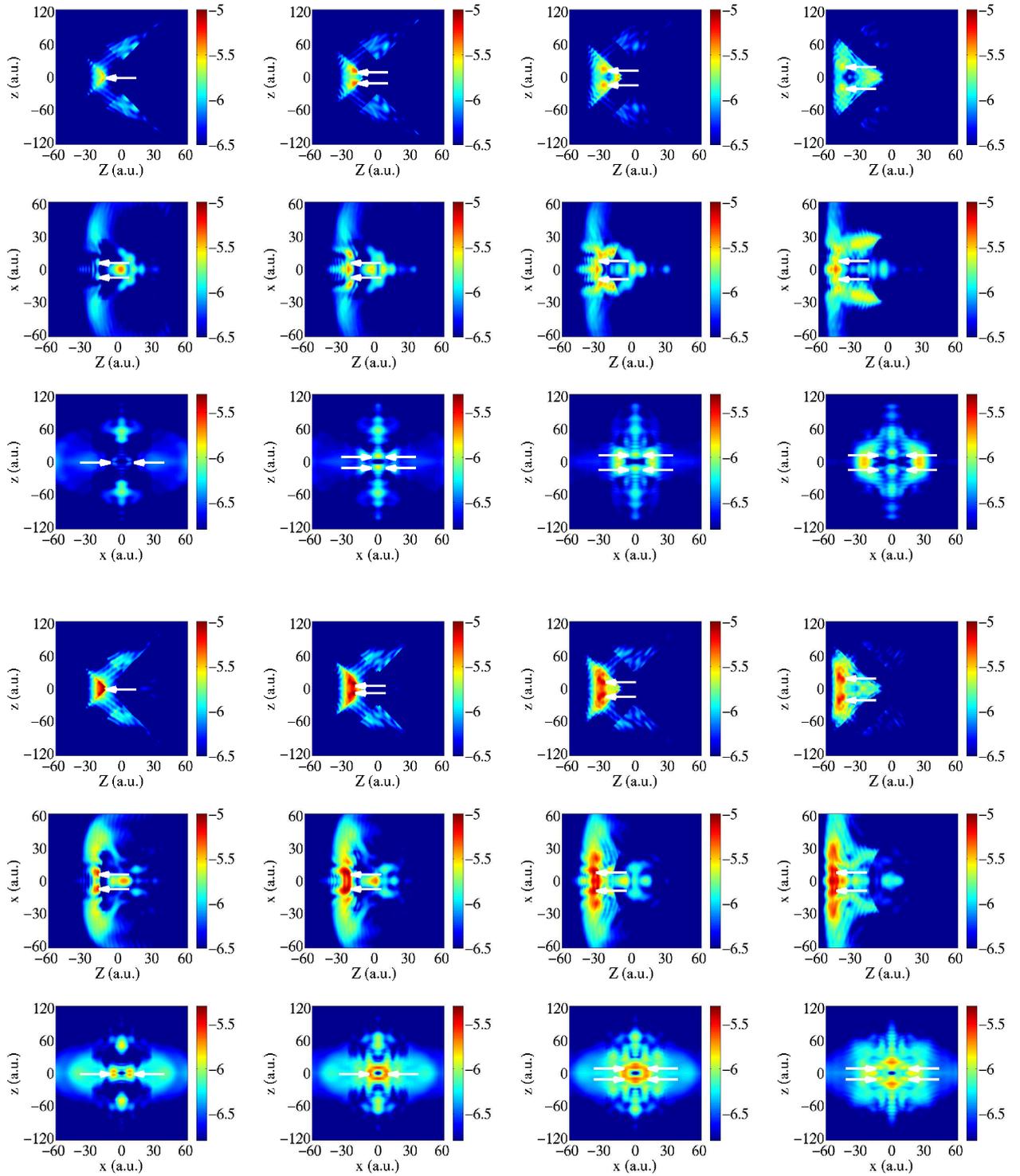


Abbildung 5.9: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 425$ a.u. (erste Spalte), $t = 430$ a.u. (zweite Spalte), $t = 435$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Die Pfeile markieren die Anteile des Zerfalls angeregter Zustände mit Emission beider Elektronen nach Rückstreuung.

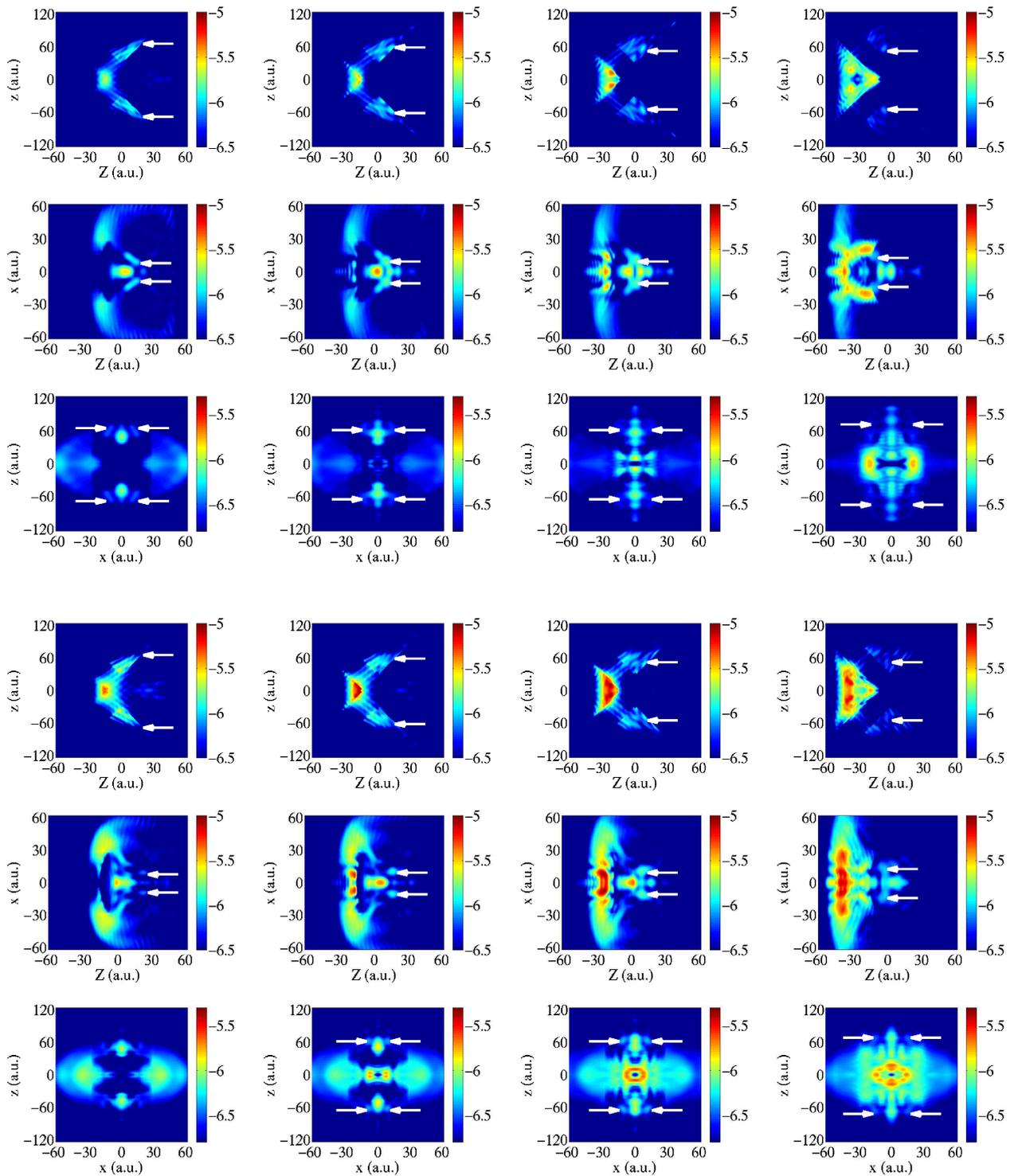


Abbildung 5.10: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 420$ a.u. (erste Spalte), $t = 425$ a.u. (zweite Spalte), $t = 430$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 440$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Die Pfeile markieren die Anteile der Emission beider Elektronen nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter.

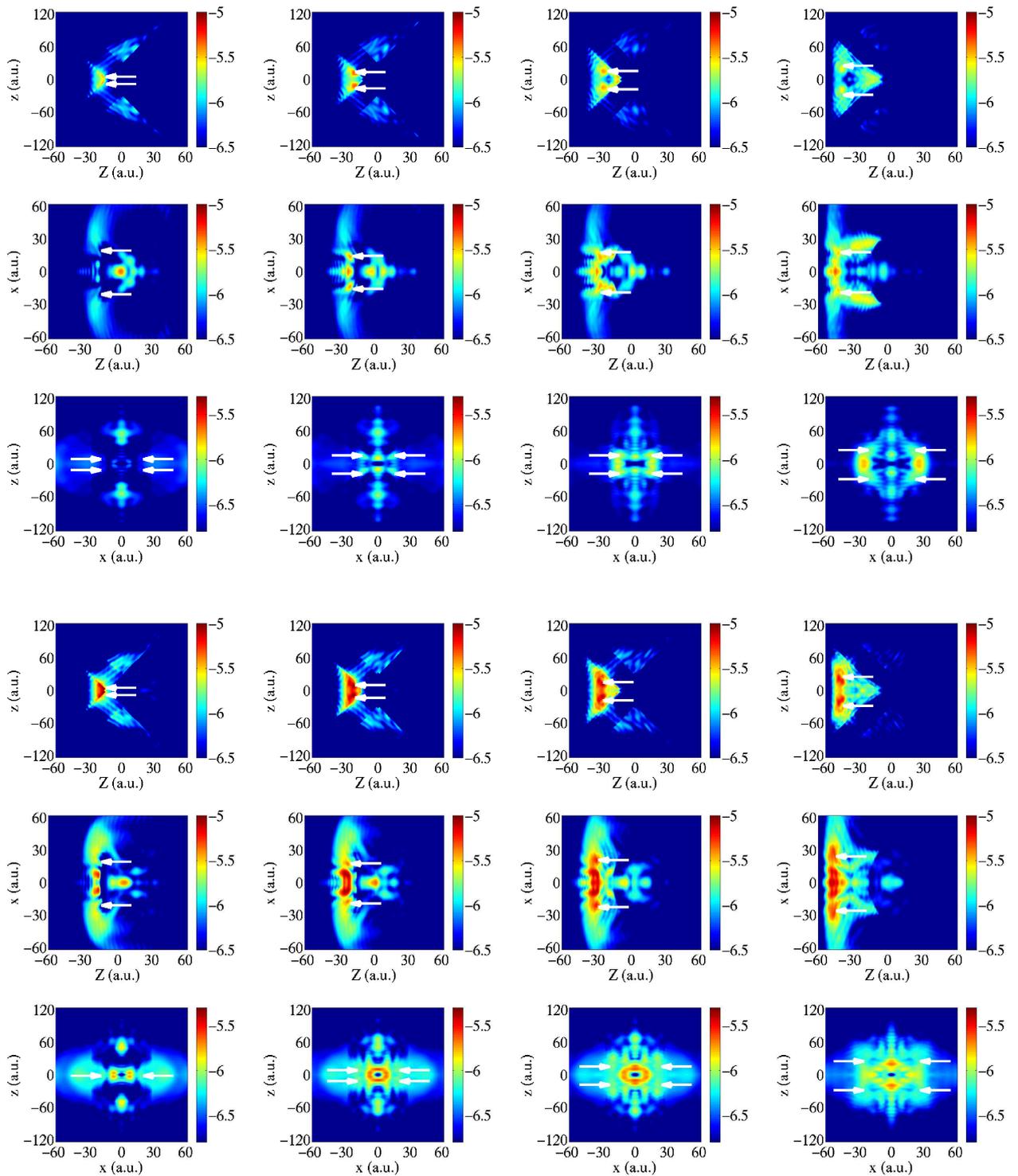


Abbildung 5.11: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 425$ a.u. (erste Spalte), $t = 430$ a.u. (zweite Spalte), $t = 435$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Die Pfeile markieren die Anteile der korrelierten Emission beider Elektronen nach Rückstreuung mit ungleicher Energieaufteilung.

5.4.6 Nachweis der Mechanismen

In diesem Abschnitt erfolgt der Nachweis, dass alle Doppelionisationsmechanismen, die in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurden, auf Rückstreuung basieren. Im Rahmen des zylindrischen Modells wurde der Nachweis mit Hilfe eines zusätzlichen zeitabhängigen Absorbers erbracht. Dieser absorbierte ausgehende Elektronenwellenpakete, die eine bestimmte Distanz zu den Kernen erreicht hatten (siehe Abbildung 4.12). Da in diesem Abschnitt jedoch mehrere Rückstreuevents betrachtet werden sollen, wurde ein modifizierter Absorber verwendet. Dieser hat die Form

$$M = \begin{cases} 0 & : r_1 > abs_1 + \Delta \text{ und } r_2 < abs_2 \\ 0 & : r_2 > abs_1 + \Delta \text{ und } r_1 < abs_2 \\ \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{r_1 - abs_1 - 0.5}{\Delta} \right) \right) & : abs_1 < r_1 < abs_1 + \Delta \text{ und } r_2 < abs_2 \\ \frac{1}{2} \left(1 - \tanh \left(\frac{r_2 - abs_1 - 0.5}{\Delta} \right) \right) & : abs_1 < r_2 < abs_1 + \Delta \text{ und } r_1 < abs_2 \\ \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{r_1 - abs_2 - 0.5}{\Delta} \right) \right) & : abs_2 < r_1 < abs_2 + \Delta \text{ und } r_2 > abs_1 + \Delta \\ \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{r_2 - abs_2 - 0.5}{\Delta} \right) \right) & : abs_2 < r_2 < abs_2 + \Delta \text{ und } r_1 > abs_1 + \Delta \end{cases} \quad (5.12)$$

mit

$$r_1 = \sqrt{\left(Z + \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}, \quad (5.13)$$

$$r_2 = \sqrt{\left(Z - \frac{z}{2}\right)^2 + \frac{x^2}{4}} \quad (5.14)$$

sowie $abs_1 = 14.0$ a.u., $abs_2 = 17.3$ a.u. und $\Delta = 10$ a.u. In den numerischen Simulationen wurde der Absorber nur entweder für den Bereich $Z > 0$ oder den Bereich $Z < 0$ angewendet. Das hat zur Folge, dass Elektronenwellenpakete nur auf einer Seite der Kerne absorbiert werden. Abbildung 5.12 zeigt diesen Absorber schematisch für $x = 0$ und $Z > 0$. In den Bereichen der Doppelionisation und der Region, die gebundene Wellenpakete enthält, werden keine Beiträge absorbiert. Die Wellenpakete in der Einfachionisationsregion bei $Z > 0$ (violett) werden vollständig absorbiert. Der schraffierte Bereich stellt die Übergangsregion dar, in der die Absorberfunktion von Eins auf Null abfällt. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich auf diesen Absorber. Ein in positive Z -Richtung emittiertes Elektronenwellenpaket wird absorbiert. Es kann daher nicht zum Ion zurückkehren. Somit sind alle Doppelionisationsmechanismen, die auf Rückstreuung basieren, unterdrückt. Wird das Elektronenwellenpaket allerdings in negative Z -Richtung emittiert, kann es zum Ion zurückkehren und dort streuen. Somit erwartet man korrelierte Emission nach Rückstreuung bei jedem zweiten Feldnulldurchgang und den Zerfall angeregter Zustände bei den unmittelbar folgenden Feldmaxima. RESI und die korrelierte Emission nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter sind nahezu vollständig unterdrückt, da sich das zurückkehrende Elektronenwellenpaket nach der Rückstreuung weiter in positive Z -Richtung bewegt und dort absorbiert wird. Ein weiterer Vorteil dieser Art Absorber besteht zudem darin, dass eine mehrfache Rückkehr des Elektronenwellenpaketes zum Ion ausgeschlossen ist.

In Abbildung 5.13 sind die zeitlichen Verteilungen der über z und Z integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils der Wellenfunktion für die parallele

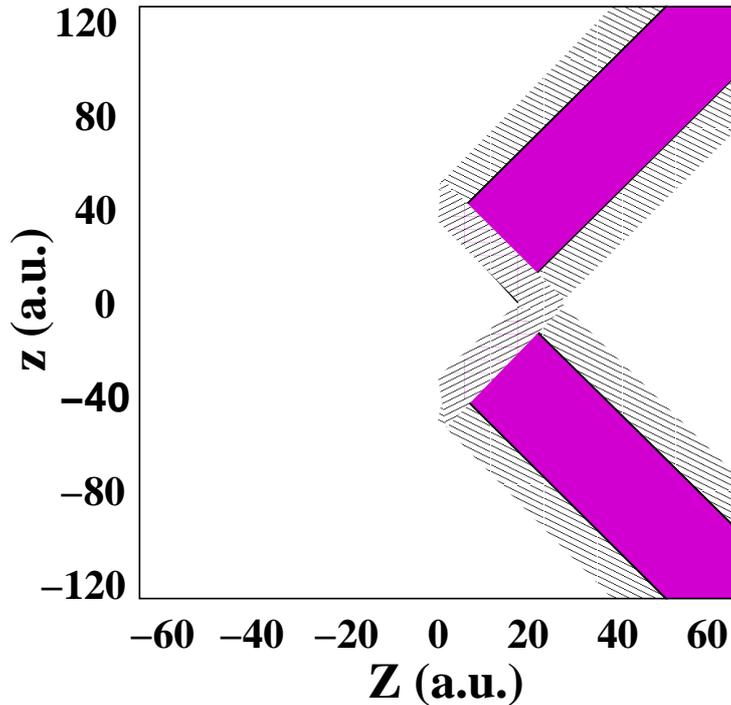


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des Absorbers (5.12)-(5.14) (vgl. Abbildung 4.2) für $x = 0$ und $Z > 0$. In der Region der Einfachionisation (violett) hat die Absorberfunktion den Wert Null, so dass diese Wellenpakete komplett absorbiert werden. In den Bereichen, die gebundene und doppelt ionisierte Wellenpakete (weiß) enthalten, ist der Wert 1 (keine Absorption). In den schraffierten Übergangsregionen werden die Wellenpakete teilweise absorbiert.

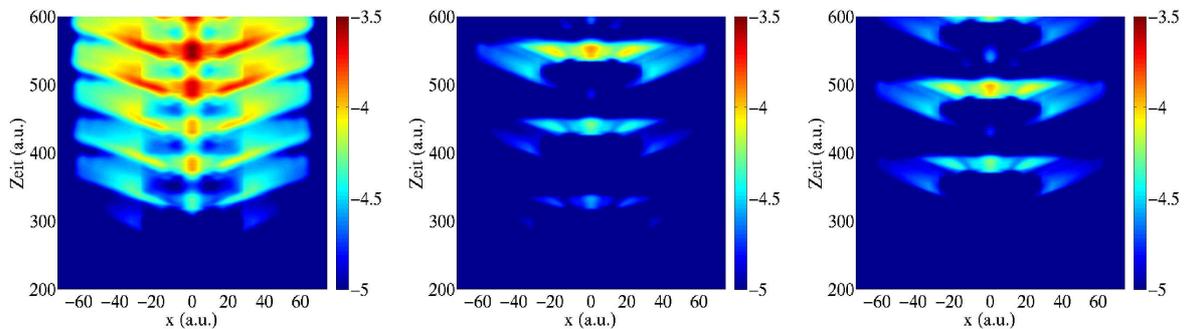


Abbildung 5.13: Über z und Z integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils in Abhängigkeit von der Zeit für die molekulare Orientierung parallel zur Polarisationsachse. Für die numerischen Ergebnisse im linken Bild wurde kein zusätzlicher Absorber verwendet, für jene im mittleren Bild wurde der in Relation (5.12) beschriebene Absorber bei positiven Z und für diejenige im rechten Bild bei negativen Z verwendet.

molekulare Orientierung dargestellt. Der zusätzliche Absorber wurde bei positiven Z (mittleres Bild) bzw. bei negativen Z (rechtes Bild) eingesetzt. Das linke Bild zeigt die Verteilung ohne zusätzlichen Absorber. Zunächst erfolgt die Diskussion der Verteilung ohne Absorber.

Im linken Bild ist ein sich periodisch wiederholendes Muster zu erkennen. Der zeitliche Ab-

stand entspricht genau einem halben Laserzyklus. Deshalb genügt die Diskussion eines Rückstreueignisses. Das erste Feldmaximum innerhalb des Bereichs konstanter Einhüllender des Laserfeldes befindet sich etwa bei $t = 250$ a.u. Ein zu diesem Zeitpunkt emittiertes Elektronenwellenpaket kann nach dem Rückstreumodell beim übernächsten Feldnulldurchgang ($t = 330$ a.u.) zum Ion zurückkehren. Zu diesem Zeitpunkt erscheint ein Anteil im Bereich $|x| > 25$ a.u., der sich zu größeren $|x|$ bewegt und zum Teil am Gitterrand absorbiert wird. Das ist der in Abschnitt 5.4.1 diskutierte Anteil der korrelierten Emission nach Rückstreuung. Beim folgenden Feldmaximum (etwa $t = 360$ a.u.) erscheint ein Doppelionisationsanteil bei sehr kleinen $|x|$, der RESI zuzuordnen ist. Der Beitrag im Bereich $|x| = 15$ bis 25 a.u. bewegt sich ebenfalls zu größeren $|x|$. Es handelt sich hierbei um den Anteil der korrelierten Emission mit ungleicher Energieaufteilung (siehe Abschnitt 5.4.5). Die beiden anderen Doppelionisationsmechanismen treten ebenfalls bei diesem Feldmaximum auf. Die resultierenden Wellenpakete sind im Bereich $|x| = 8$ bis 15 a.u. zu erkennen.

Wird das ausgehende einfach ionisierte Wellenpaket auf einer Seite der Kerne absorbiert, ist jedes zweite Rückstreueignis unterdrückt. Im Falle eines Absorbers bei positiven Z ist das Rückstreueignis beim Feldnulldurchgang $t = 385$ a.u. nicht unterdrückt, so dass dort eine korrelierte Emission stattfinden kann. Deren Anteil ist im mittleren Bild bei $|x| > 20$ a.u. zu erkennen. Beim nachfolgenden Feldmaximum treten die Prozesse (Zerfall der angeregten Zustände und korrelierte Emission mit ungleicher Energieaufteilung) auf. Auch der RESI-Prozess findet statt, allerdings im Vergleich zur Rechnung ohne zusätzlichen Absorber etwas später. Es handelt sich hierbei nur um die Anteile, die aus der Rückstreuung von Elektronenwellenpaketen mit sehr kurzen Trajektorien und geringer kinetischer Energie herrühren. In Abbildung 5.8 sind diese in der rechten Spalte im linken Dreieck der z - Z -Verteilung sichtbar. Die Doppelionisationsbeiträge im rechten Bild (Abbildung 5.13) sind zeitlich um einen halben Laserzyklus versetzt, da der Absorber bei negativen Z verwendet wurde.

Um die Interpretationen noch weiter zu stützen, werden im Folgenden die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Berechnungen mit den zusätzlichen Absorbern gezeigt. Die Zeitpunkte entsprechen denen der Abbildungen 5.7-5.11. Die Abbildungen 5.14-5.16 zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten mit dem Absorber (5.12) im Bereich $Z < 0$ und die Abbildungen 5.17-5.19 für den Absorber im Bereich $Z > 0$.

Im Falle des zusätzlichen Absorbers im Bereich $Z < 0$ ist das Rückstreueignis beim Feldnulldurchgang $t = 385$ a.u. unterdrückt. Die in Abbildung 5.14 sichtbaren Doppelionisationsanteile sind Folge des vorherigen Rückstreueignisses, welche anschließend am Gitterrand absorbiert werden. Im Zeitraum von $t = 405$ a.u. (rechte Spalte von Abbildung 5.14) bis $t = 425$ a.u. (rechten Spalte von Abbildung 5.15) sind keine doppelt ionisierten Wellenpakete zu sehen. Erst ab $t = 435$ a.u. (zweite Spalte in Abbildung 5.16) ist der Anteil der gleichzeitigen Emission nach dem folgenden nicht unterdrückten Rückstreueignis zu erkennen.

Eine analoge Interpretation ist für die Verteilungen der Abbildungen 5.17-5.19 möglich. Hier wurde der zusätzliche Absorber im Bereich $Z > 0$ eingesetzt. In Abbildung 5.17 ist nur der Anteil der gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung beim Feldnulldurchgang $t = 330$ a.u. zu sehen. Ab $t = 415$ a.u. (erste Spalte in Abbildung 5.18) werden die unter Abschnitt 5.4.5 besprochenen Wellenpakete aus der verzögerten korrelierten Emission nach Rückstreuung sichtbar. Ab etwa

$t = 425$ a.u (rechte Spalte) sind die Anteile des Zerfalls angeregter Zustände und ab $t = 430$ a.u. (linke Spalte in Abbildung 5.19) jene von RESI zu erkennen. Das nachfolgende Rückstreueignis ist wiederum unterdrückt.

In den numerischen Simulationen mit zusätzlichen Absorbern werden daher sämtliche Doppelionisationsanteile zumindest teilweise unterdrückt. Die Ursache muss also in der Absorption der auslaufenden einfach ionisierten Wellenpakete liegen. Somit kann man schlussfolgern, dass der Rückstreumechanismus Bestandteil aller beschriebenen Doppelionisationsprozesse ist. Der Anteil der sequentiellen Ionisation ist vernachlässigbar. Sie ist bei Berechnungen mit zusätzlichen Absorbern ebenfalls bei jedem zweiten Feldmaximum zu erwarten. Die entsprechenden Anteile müssten im oberen und unteren Dreieck der z - Z -Verteilungen und bei $x = 0$ erscheinen.

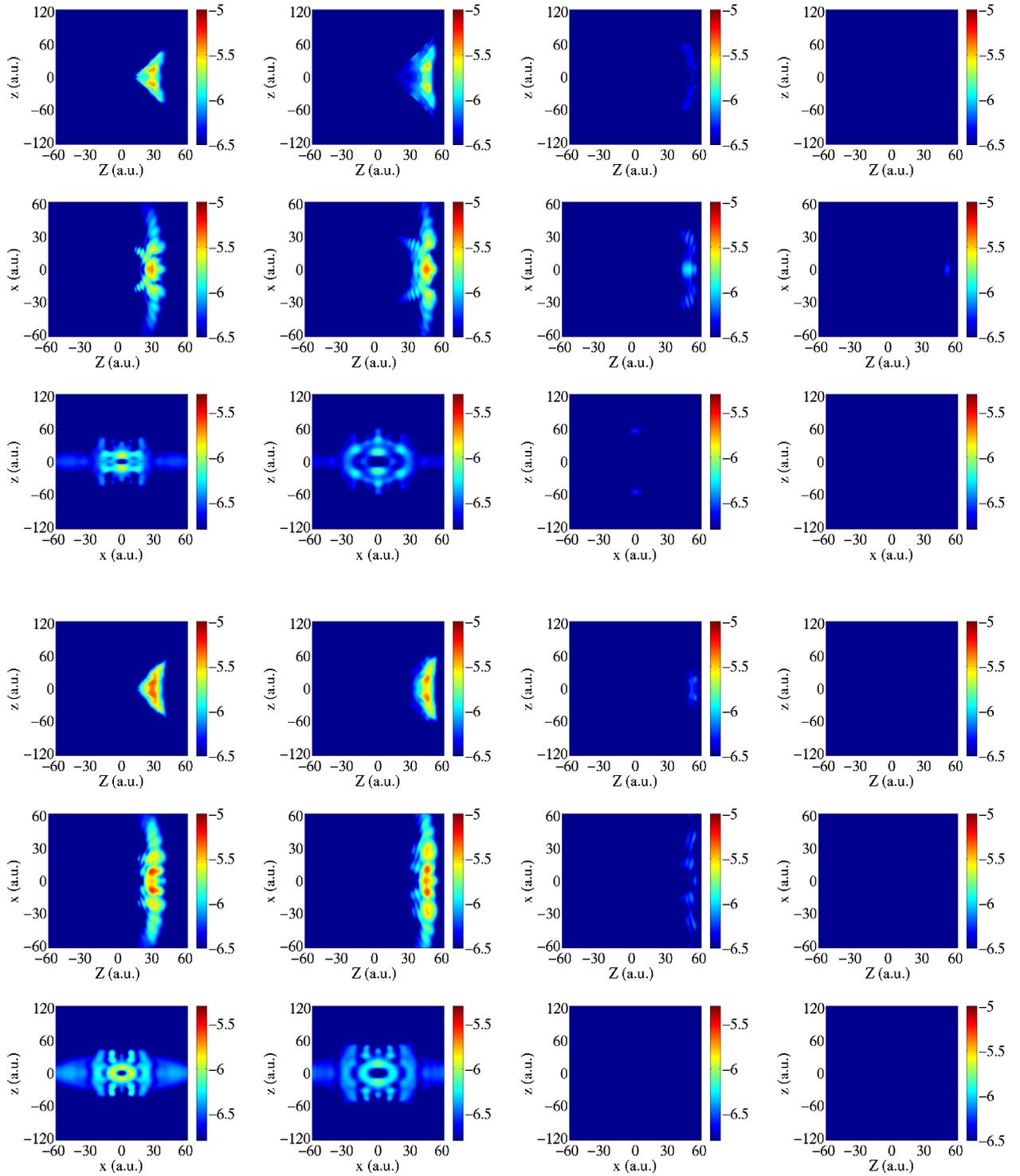


Abbildung 5.14: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 378$ a.u. (erste Spalte), $t = 388$ a.u. (zweite Spalte), $t = 398$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 405$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z < 0$ eingesetzt.

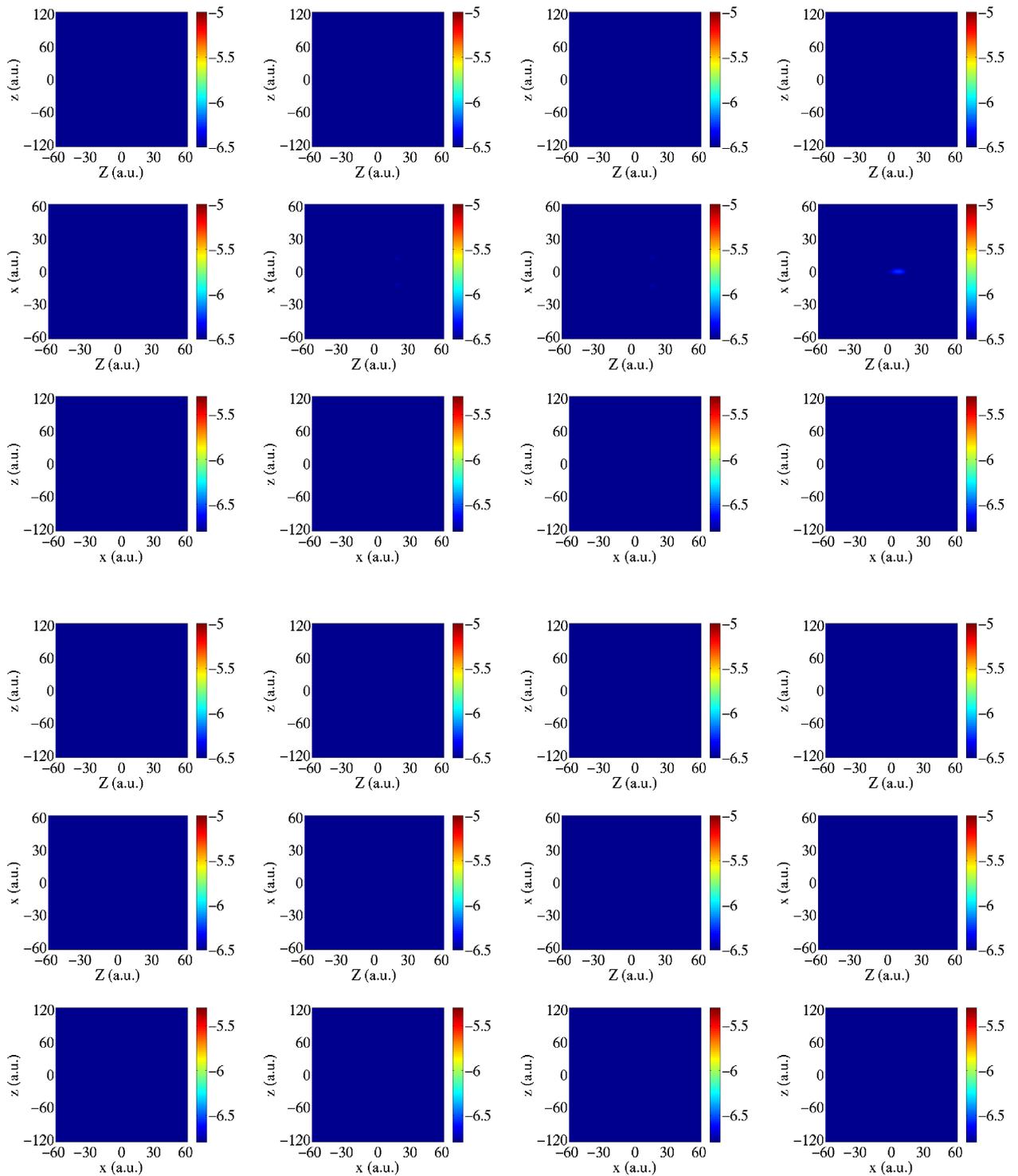


Abbildung 5.15: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 415$ a.u. (erste Spalte), $t = 418$ a.u. (zweite Spalte), $t = 420$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 425$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z < 0$ eingesetzt.

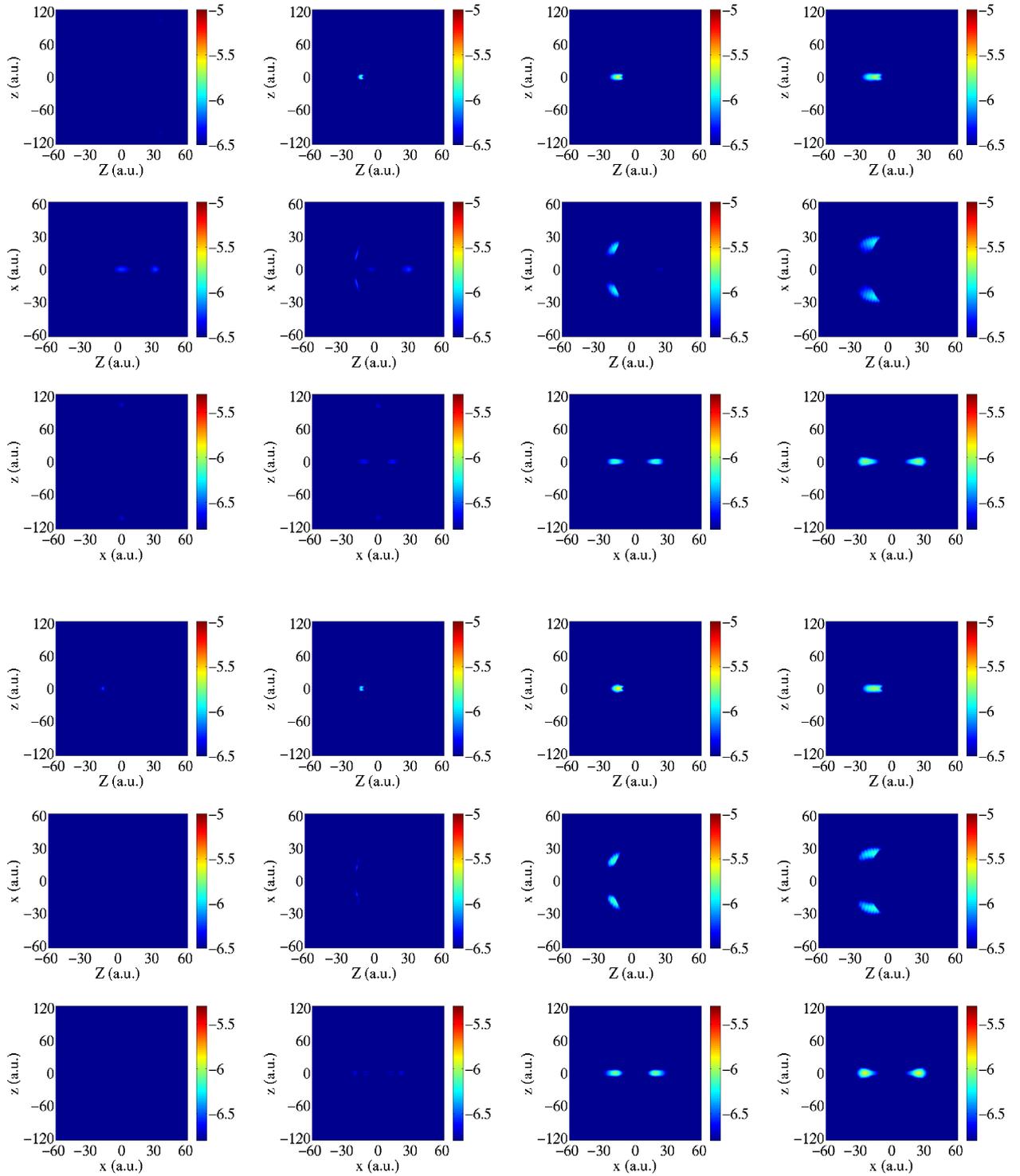


Abbildung 5.16: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 430$ a.u. (erste Spalte), $t = 435$ a.u. (zweite Spalte), $t = 440$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z < 0$ eingesetzt.

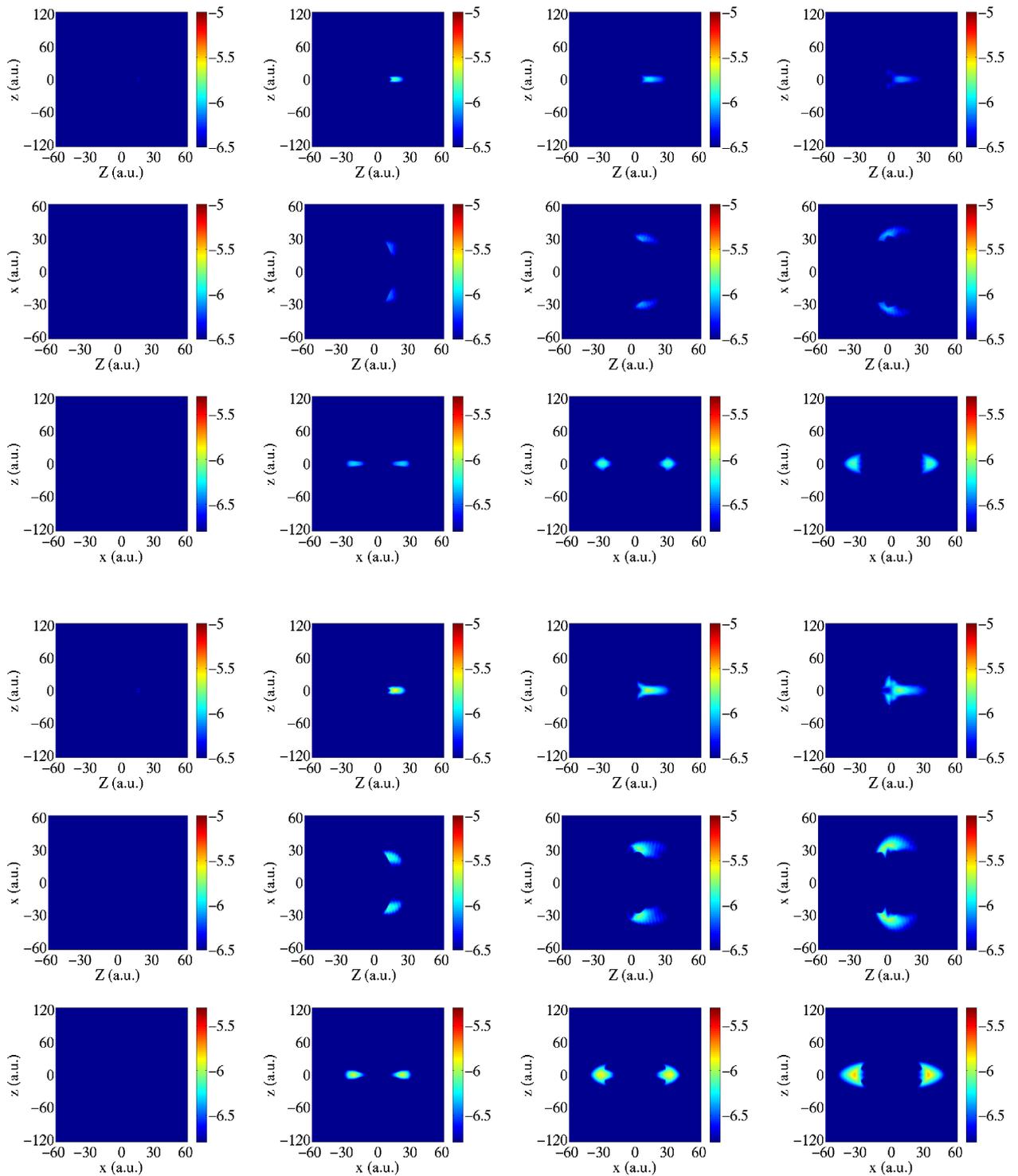


Abbildung 5.17: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 378$ a.u. (erste Spalte), $t = 388$ a.u. (zweite Spalte), $t = 398$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 405$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z > 0$ eingesetzt.

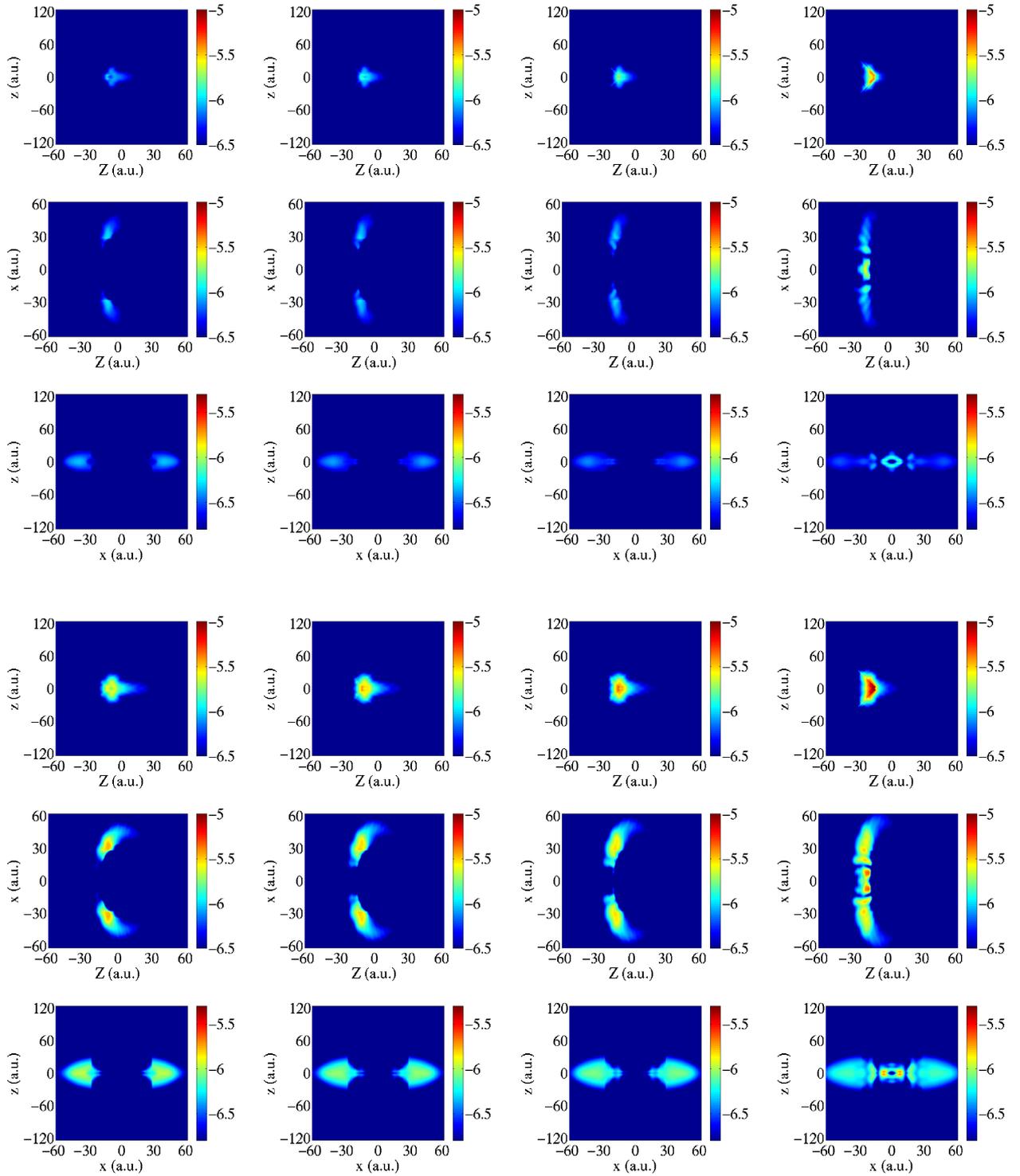


Abbildung 5.18: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 415$ a.u. (erste Spalte), $t = 418$ a.u. (zweite Spalte), $t = 420$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 425$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z > 0$ eingesetzt.

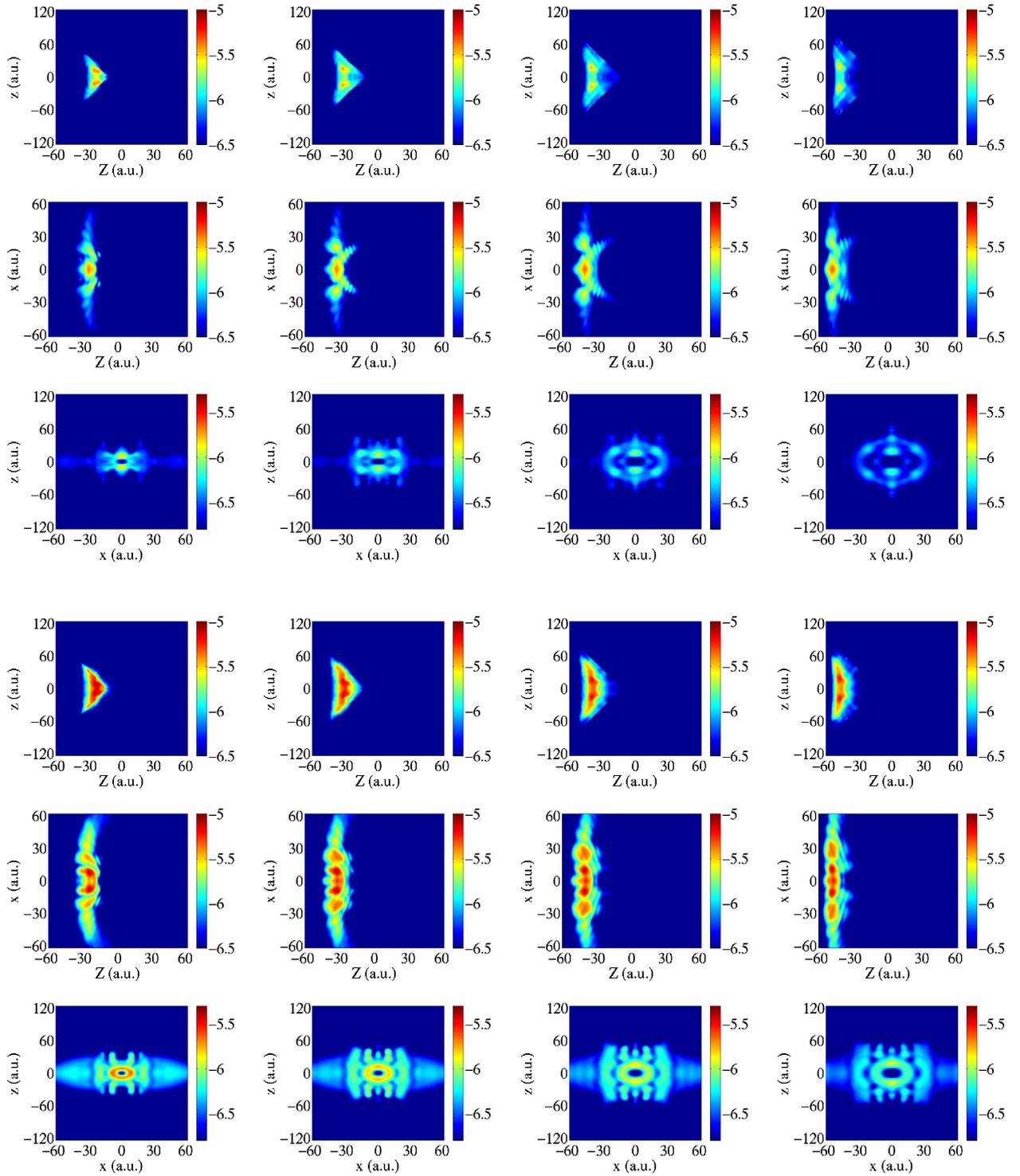


Abbildung 5.19: Über x (erste und vierte Reihe), über z (zweite und fünfte Reihe) bzw. über Z (dritte und sechste Reihe) integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils zu den Zeitpunkten $t = 430$ a.u. (erste Spalte), $t = 435$ a.u. (zweite Spalte), $t = 440$ a.u. (dritte Spalte) und $t = 445$ a.u. (vierte Spalte). Die Bilder in den ersten drei Reihen zeigen Ergebnisse für die Orientierung der Molekülachse parallel zur Polarisationsachse, die Bilder der unteren drei Reihen jene für senkrechte Ausrichtung. Ein zusätzlicher Absorber (Gleichung (5.12)) wurde im Bereich $Z > 0$ eingesetzt.

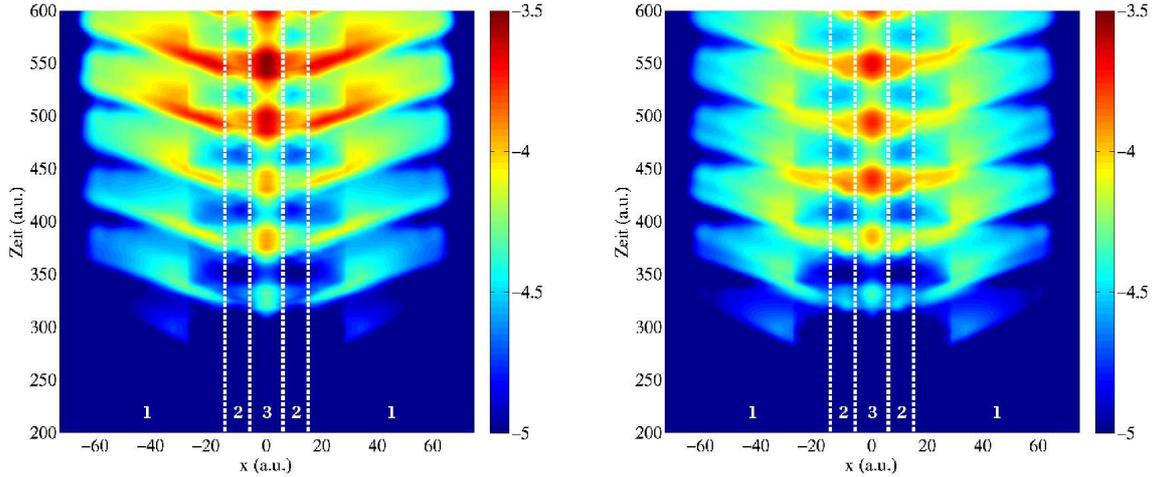


Abbildung 5.20: Über z und Z integrierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten des doppelt ionisierten Anteils in Abhängigkeit von der Zeit für die beiden molekularen Orientierungen parallel (linkes Bild) und senkrecht (rechtes Bild) zur Polarisationsachse. Die durch die gestrichelten weißen Linien definierten Bereiche sind die Regionen, in denen gleichzeitige Emission nach Rückstreuung (Bereich 1), RESI (Bereich 3) und die beiden anderen Mechanismen (Bereich 2) auftreten.

5.5 Vergleich von korrelierter Emission nach Rückstreuung und RESI

Die in Abschnitt 5.4 vorgestellten Mechanismen und deren Eigenschaften lassen eine einfache Methode zur quantitativen Analyse der Doppelionisation zu, da sich die verschiedenen Beiträge durch deren Elektronenabstände senkrecht zur Polarisationsachse unterscheiden. Die gleichzeitige Emission beider Elektronen nach der Rückstreuung erscheint im Doppelionisationsbereich bereits bei relativ großen Abständen senkrecht zur Polarisationsachse ($|x| > 10$ a.u.). Dieser Abstand wird im Zeitverlauf größer. Die durch RESI freigesetzten Elektronen verbleiben dagegen aufgrund der geringen Coulombabstoßung sehr nahe an der Polarisationsachse. Die beiden anderen identifizierten Mechanismen sind durch einen zeitlich nahezu konstanten Elektronenabstand senkrecht zur Polarisationsrichtung von $|x| = 8$ bis 15 a.u. gekennzeichnet. Somit lassen sich zumindest RESI und gleichzeitige Emission nach Rückstreuung anhand dieses Abstandes extrahieren. Abbildung 5.20 zeigt die Separation. Dargestellt sind die über z und Z integrierten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in Abhängigkeit von der Zeit. Das linke Bild repräsentiert den Fall paralleler Orientierung und das rechte den Fall senkrechter Orientierung. Die Diskussion der einzelnen Doppelionisationsbeiträge erfolgte bereits detailliert anhand Abbildung 5.13. Anteile des RESI-Prozesses sind bei kleinen $|x|$ lokalisiert. Alle Anteile im Bereich 3 ($|x| < 6.5$ a.u.) werden daher RESI zugeordnet. Da das aus gleichzeitiger Emission nach Rückstreuung entstandene Wellenpaket erst bei $|x| > 15$ a.u. die Doppelionisationsregion erreicht, wird der Bereich 1 ($|x| > 15$ a.u.) diesem Prozess zugeordnet. Die verbliebenen Anteile, die die beiden anderen Doppelionisationsmechanismen repräsentieren, werden im Bereich 2 erfasst. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf diese Unterteilungen.

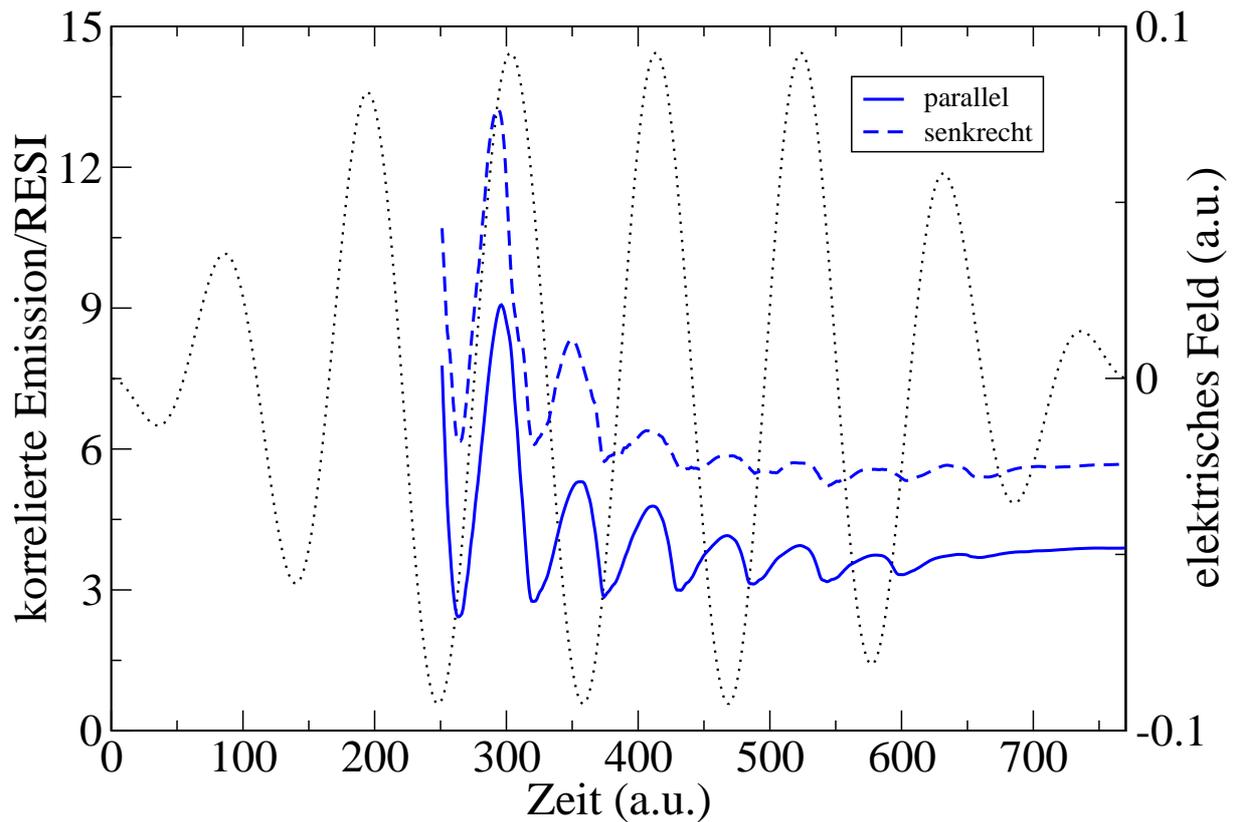


Abbildung 5.21: Verhältnis der Beiträge aus der gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung und RESI als Funktion der Zeit für die beiden molekularen Ausrichtungen. Die Intensität beträgt $I = 3 \times 10^{14}$ W/cm². Die schwarze gepunktete Linie repräsentiert die Amplitude des Laserfeldes.

Abbildung 5.21 zeigt das Verhältnis der Beiträge aus der gleichzeitigen Emission nach Rückstreuung und RESI als Funktion der Zeit für die beiden molekularen Ausrichtungen (parallel: durchgezogene Linie; senkrecht: gestrichelte Linie). Wie aus Abbildung 5.20 hervorgeht, ist Doppelionisation erst ab $t = 250$ a.u. signifikant vorhanden, so dass eine Betrachtung erst dann sinnvoll ist. Beide Kurven zeigen ein analoges oszillierendes Verhalten. Dabei gibt es lokale Maxima kurz nach den Feldnulldurchgängen und Minima kurz nach den Feldmaxima. Das entspricht den Erwartungen, da RESI bei den Feldmaxima und korrelierte Emission nach Rückstreuung in der Nähe der Feldnulldurchgänge auftritt. Die Amplituden der Oszillationen werden kleiner, da der Gesamtanteil an Doppelionisation immer größer wird und Schwankungen der gleichen Größe somit immer weniger ins Gewicht fallen. Das Verhältnis bleibt zum Ende des Laserpulses hin konstant bei etwa 3.9 bei paralleler und 5.7 bei senkrechter Orientierung. Der Unterschied deutet auf eine unterschiedliche Stärke zumindest eines der beiden Mechanismen bei Änderung der molekularen Ausrichtung hin.

Um Schlussfolgerungen aus der relativen Stärke zu ziehen, wird in Abbildung 5.22 die Abhängigkeit der Stärken der verschiedenen Doppelionisationsmechanismen von der Intensität gezeigt. Dabei stehen die durchgezogenen Linien für den Fall paralleler und die gestrichelten für den Fall senkrechter molekularer Orientierung. Die schwarzen Linien repräsentieren RESI, die blauen die korrelierte Emission nach Rückstreuung und die grünen die anderen Mechanismen.

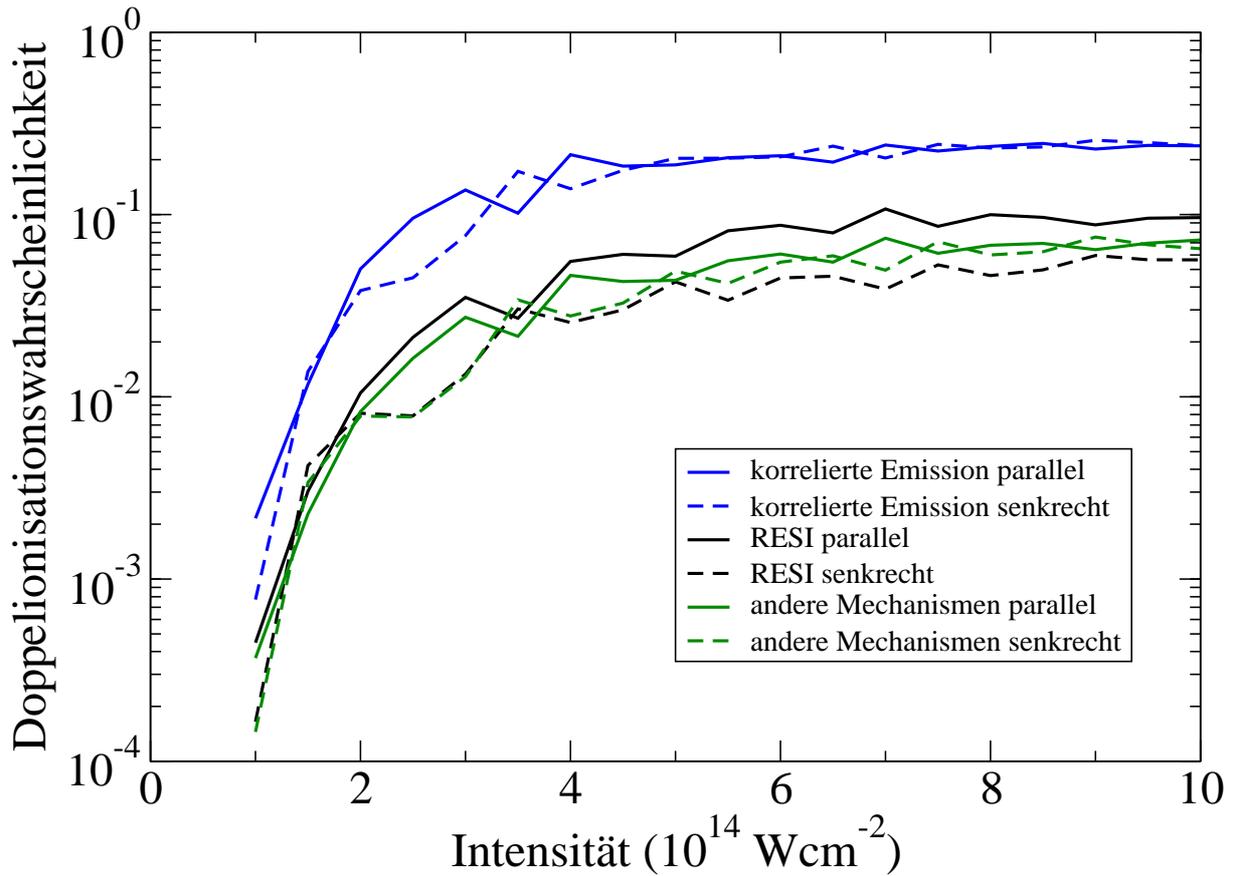


Abbildung 5.22: Nach Mechanismen aufgegliederte Doppelionisationswahrscheinlichkeiten: korrelierte Emission (blaue Linien), RESI (schwarze Linien) und andere Mechanismen (grüne Linien) entsprechend Abbildung 5.20 als Funktion der Intensität für die beiden molekularen Ausrichtungen (parallel: durchgezogene Linien; senkrecht: gestrichelte Linien).

Das allgemeine Verhalten ist ein monotoner Anstieg aller Doppelionisationskurven. Eine Kniestruktur in der Doppelionisation [37, 232] ist wie beim zylindrischen Modell nicht zu sehen, da diese erst bei Intensitäten von $I > 10^{15} \text{ W/cm}^2$ auftritt.

Die Anteile aller Mechanismen außer RESI haben etwa die gleiche Stärke für beide Orientierungen. Dies lässt sich für die gleichzeitige Emission wie folgt erklären. Das Ionisationspotential von H_2^+ ist etwas geringer bei senkrechter Ausrichtung, was Ionisation in paralleler Ausrichtung bevorzugt. Allerdings ist im Fall senkrechter Ausrichtung die Elektronenverteilung senkrecht zur Polarisationsachse etwas weiter ausgedehnt, da die Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse ausgerichtet ist. Somit ist der Wirkungsquerschnitt der Rückstreuung in diesem Fall kleiner als bei paralleler Molekülausrichtung. Diese beiden Effekte gleichen sich etwa aus. Der Unterschied der Beiträge im Bereich von 2×10^{14} bis $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ konnte nicht detailliert aufgelöst werden. Der Grund liegt aber in der Einfachionisation. Innerhalb der ersten drei Zyklen gibt es keine signifikanten Unterschiede der Einfachionisationswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden Orientierungen. Danach ist Einfachionisation in paralleler Ausrichtung jedoch bevorzugt. Diese Unterschiede spiegeln sich in den Doppelionisationskurven wider. Bei Intensitäten außerhalb dieses Bereichs tritt dieser Effekt nicht auf.

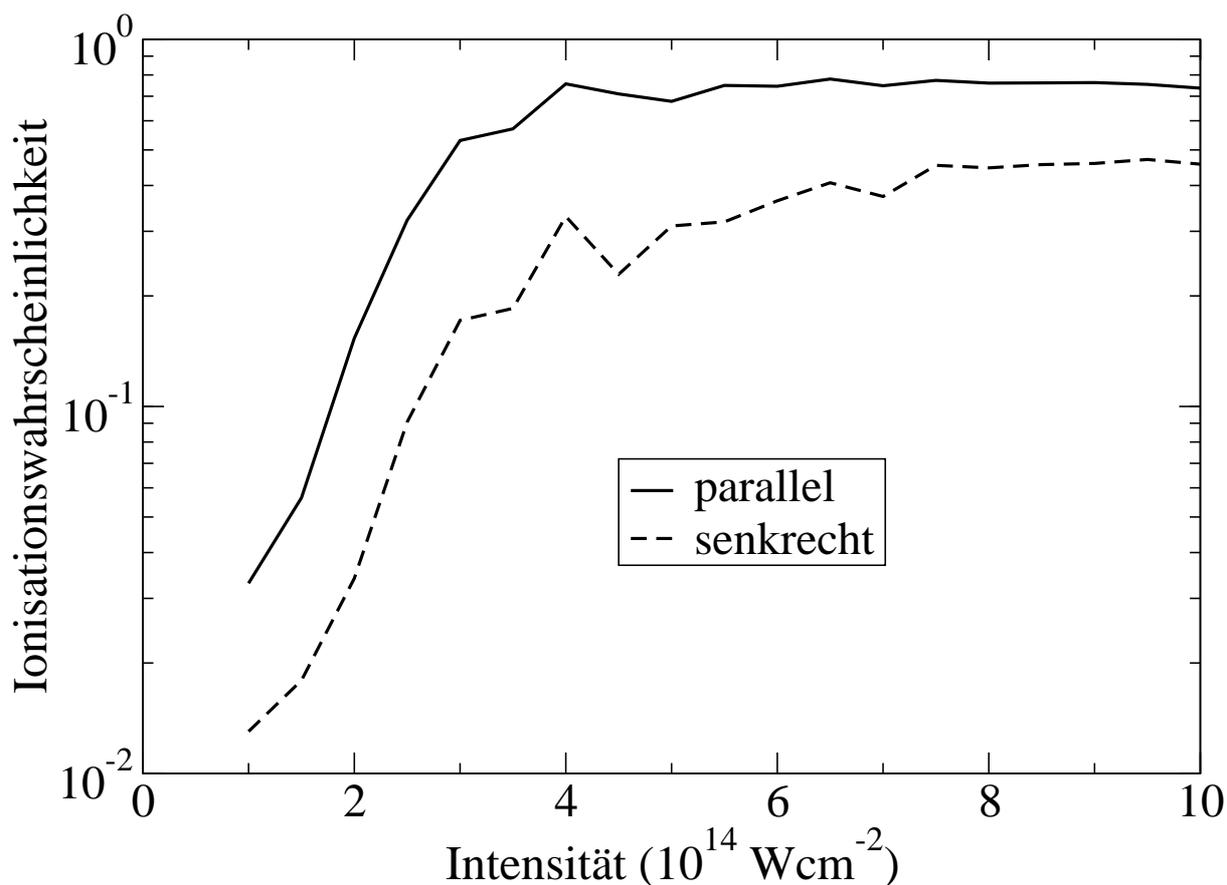


Abbildung 5.23: Ionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Intensität in beiden molekularen Ausrichtungen für die Zustände des Zwei-Elektronen- H_2^+ -Modellmoleküls, bei denen sich ein Elektron im $1s\sigma_g$ - und ein Elektron im $2p\sigma_u$ -Orbital befindet.

Demgegenüber gibt es signifikante Unterschiede bei RESI. Die entsprechenden Doppelionisationsausbeuten sind um den Faktor 1.5 bis 2.5 größer für parallele gegenüber senkrechter Ausrichtung. Während der Anregungsprozess während der Rückstreuung nicht wesentlich von der Ausrichtung abhängen sollte, ist ein Unterschied der Ionisation des H_2^+ -Ions bei verschiedenen Ausrichtungen zu sehen. Abbildung 5.23 zeigt die Ionisationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Intensität für die angeregten Zustände des Zweielektronen- H_2^+ -Modellmoleküls in beiden Orientierungen. Da die energetisch niedrigsten beiden angeregten Zustände entartet sind, ist der Mittelwert der Ionisation aus beiden Zuständen dargestellt. Über den gesamten Intensitätsbereich hinweg ist Ionisation aus den angeregten Zwei-Elektronen- H_2^+ -Zuständen in paralleler größer als bei senkrechter Ausrichtung. Der physikalische Hintergrund wurde bereits anhand Abbildung 2.6 erläutert. Ein σ_u -Orbital ist antibindend. Bei der Ionisation müssen Beiträge des Elektronenwellenpaketes von beiden Kernen berücksichtigt werden. Im Fall senkrechter Ausrichtung führt die Überlagerung zu destruktiven Interferenzen, und bei paralleler Ausrichtung zu konstruktiven Interferenzen, weshalb Ionisation in paralleler Ausrichtung bevorzugt ist. Da der letzte Schritt von RESI Ionisation aus angeregten Zuständen von H_2^+ ist, tritt dieser Prozess ebenfalls bevorzugt bei paralleler gegenüber senkrechter Ausrichtung auf.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der nichtsequentiellen Doppelionisation von Wassermolekülen in intensiven linear polarisierten Laserfeldern mit einer Wellenlänge von 800 nm anhand numerischer Simulationen. Bei den betrachteten Intensitäten von 10^{14} bis 10^{15} W/cm² ist es nicht möglich, die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Laserfeld im Rahmen störungstheoretischer Näherungen zu beschreiben. Andererseits ist eine ab-initio Lösung der Zwei-Elektronen-Schrödingergleichung in voller Dimensionalität in absehbarer Zeit aufgrund des enorm hohen rechentechnischen Aufwandes nicht möglich. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein neues Modell mit reduzierten Dimensionen verwendet. Dabei wurde die Schwerpunktkoordinate der beiden Elektronen auf die Richtung parallel zur Polarisationsachse des Laserfeldes beschränkt, deren Relativbewegung hingegen in voller Dimensionalität belassen. Motiviert ist diese Näherung durch die Eigenschaften der beiden fundamentalen Wechselwirkungen bei der Doppelionisation. Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Laserfeld koppelt über die Schwerpunktkoordinate an das System. Aufgrund der linearen Polarisation verläuft daher die Schwerpunktbewegung im Wesentlichen in dieser Richtung. Hingegen besitzt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die durch die Relativkoordinate repräsentiert wird, keine ausgezeichnete Richtung. Das Modell sollte daher die experimentellen Daten zumindest qualitativ richtig widerspiegeln.

Die Aussagekraft der innerhalb dieses Modells erhaltenen Ergebnisse wurde zunächst anhand der Bestimmung der energetisch niedrigsten drei Eigenzustände von H₂ und bekannter spezieller Eigenschaften der Einfachionisation getestet. Die Elektronenverteilungen der Eigenzustände ließen den Schluss zu, dass diese korrekt wiedergegeben werden. Einfachionisation trat in der Nähe der Feldmaxima verstärkt auf, was dem Bild der Tunnelionisation entspricht. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass Einfachionisation vorzugsweise über einen ionischen H⁺H⁻-Zustand erfolgt, was auch in anderen numerischen Simulationen bereits beobachtet wurde. Somit reproduziert das Modell sowohl Ein- als auch Zweielektroneneffekte in der Einfachionisation korrekt.

Die Untersuchung der Doppelionisationsmechanismen erfolgte anhand von Zeitserien von Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten. Damit konnte die korrelierte Bewegung beider Elektronen zeitaufgelöst analysiert werden. Anhand des zeitlichen Auftretens und der spezifischen Elektronendynamik wurden zunächst zwei Doppelionisationsmechanismen identifiziert und charakterisiert. Anhand zusätzlicher Rechnungen mit zeitabhängigen Absorbern wurde gezeigt, dass der Rückstreuprozess integraler Bestandteil beider Mechanismen ist. Die Analyse der numerischen Ergebnisse ergaben eindeutig, dass die korrelierte gleichzeitige Emission nach Rückstreuung und die Rückstreuung samt Anregung des im Ion verbleibenden Elektrons und anschließender Feldionisation (RESI) die beiden hauptverantwortlichen Mechanismen für die Doppelionisation in H₂ bei den hier betrachteten Laserparametern sind. Dieser Nachweis konnte hiermit erstmals

im Rahmen einer numerischen Integration der Schrödingergleichung erbracht werden. Zusätzlich konnten Interferenzstrukturen in den Doppelionisationsverteilungen identifiziert werden. Die Ursache hierfür liegt in der Überlagerung von Wellenpaketen von Elektronen mit langen und kurzen Trajektorien innerhalb des Rückstreuungsprozesses.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein quantitativer Vergleich der Doppelionisationsmechanismen in Abhängigkeit von der molekularen Orientierung vorgenommen. Es wurden die zwei Orientierungen der Kerne parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsachse ausgewählt. Für die numerischen Simulationen musste das Zweielektronenmodell leicht modifiziert werden. Die Relativbewegung wurde auf eine Ebene, die die Polarisationsachse enthält, beschränkt. Obwohl die Elektron-Elektron-Wechselwirkung innerhalb dieses Modells beschränkt ist, reproduziert dieses Modell die Zwei-Elektronen-Dynamik qualitativ korrekt, da auch hier Elektronenbewegungen sowohl parallel als auch senkrecht zur Polarisationsachse möglich sind.

Nach der Charakterisierung des Modells anhand der Eigenzustände und der Einfachionisationseigenschaften erfolgte auch hier zunächst die Analyse der Doppelionisationsmechanismen. Dabei konnten zusätzlich zu den oben besprochenen Mechanismen noch zwei weitere identifiziert werden. Mögliche Prozesse sind der Zerfall doppelt angeregter Zustände nach Rückstreuung und die korrelierte Emission nach Rückstreuung mit großem Stoßparameter. Beide sind in der Literatur bisher nicht diskutiert worden. Mit Hilfe zusätzlicher Rechnungen mit zeitabhängigen Absorbern konnte auch hier der Rückstreumechanismus als Bestandteil aller Doppelionisationsprozesse bestimmt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Modelle zeigen deutlich, dass sich die Doppelionisationsmechanismen in der Elektronendynamik senkrecht zur Polarisationsachse des Laserfeldes unterscheiden. Während sich die Elektronen bei der gleichzeitigen Emission in dieser Richtung sehr schnell voneinander entfernen, bewegen sich die durch RESI emittierten Elektronen entlang der Polarisationsachse und somit bei kleinen transversalen Abständen. Die beiden anderen Prozesse sind durch Elektronenabstände von etwa 10 bis 15 a.u. in dieser Richtung charakterisiert. Somit ist es möglich, die verschiedenen Anteile zu separieren und einzeln zu untersuchen. Dies war in früheren Modellen, in denen die Elektronenbewegung eindimensional (entlang der Polarisationsachse) beschrieben wird, nicht möglich und unterstreicht die Bedeutung der transversalen Koordinate. Die quantitative Analyse ergab, dass die Stärke der korrelierten Emission nach Rückstreuung in den beiden betrachteten molekularen Orientierungen gleich war, wohingegen RESI bevorzugt in paralleler Richtung auftrat. Letzteres konnte auf das unterschiedliche Ionisationsverhalten aus σ_u -Zuständen von H_2^+ zurückgeführt werden.

Eine weitergehende Analyse insbesondere der beiden neu entdeckten Doppelionisationsmechanismen scheint innerhalb des in dieser Arbeit verwendeten Modells ohne einen erheblichen numerischen Mehraufwand nicht möglich, da die genaue Anregungsdynamik bzw. die Energieaufteilung bei der Rückstreuung nicht aufgeschlüsselt werden kann. Somit sind Analysen im Rahmen anderer theoretischer Methoden (z.B. *S*-Matrix-Berechnungen) zur detaillierten Charakterisierung notwendig.

Die hier verwendeten Modelle beschränken die Bewegung des Elektronenschwerpunktes auf eine Dimension. Damit wird indirekt über die Terme der Elektron-Kern-Wechselwirkung auch die Relativbewegung der Elektronen beeinflusst. So ist z.B. nur eine symmetrische Bewegung

der Elektronen in transversaler Richtung möglich und die Bewegung weit voneinander entfernter Elektronen wird ebenfalls durch die Schwerpunktbeschränkung beeinflusst. Um dieses Problem im Rahmen von ab-initio-Modellrechnungen zu überwinden, bedarf es eines Elektronenmodells mit mindestens vier Dimensionen. In diesem Fall ließe sich das planare H_2 -Molekül ohne Einschränkung der Elektronenbewegung analysieren. Zudem wären Berechnungen mit elliptisch polarisiertem Laserfeldern möglich. Mit einer zusätzlichen Dimension erhöht sich die Rechenzeit etwa um einen Faktor, der der Anzahl der Gitterpunkte in dieser Dimension entspricht. Das lässt sich aber nur auf einem leistungsstarken Parallelcomputer in vertretbarer Zeit simulieren.

Die Interpretation von ab-initio-Lösungen der Schrödingergleichung ist limitiert. Im Prinzip enthält die Wellenfunktion alle Informationen zu jeder Zeit. Zur korrekten Bestimmung von Ionisations- und Anregungswahrscheinlichkeiten müssen allerdings die Eigenzustände des Moleküls und des Ions im Laserfeld (für jede Feldamplitude separat) bekannt sein. Deren Bestimmung, Tabellierung und Verarbeitung liegt aber jenseits der rechentechnischen Möglichkeiten. Hier muss daher mit alternativen theoretischen Ansätzen gearbeitet werden.

In [216] wurde gezeigt, dass die Bewegung der Kerne einen Einfluss auf die Doppelionisation hat. Die Stärke der dort gezeigten Doppelionisationsmechanismen hängt vom internuklearen Abstand ab. Somit beeinflussen auch vibronische Anregungen die Doppelionisation. Im Rahmen dieser Arbeit stand die Identifikation und Charakterisierung der Mechanismen sowie allgemeine Aussagen zu deren relativen Stärke in Abhängigkeit von der molekularen Orientierung im Mittelpunkt. Für Aussagen zu relativen Stärken der Prozesse untereinander sollte aber der Einfluss der Kernbewegung berücksichtigt werden. Zur Vermeidung eines wesentlich größeren numerischen Aufwandes wäre es dabei zunächst möglich, die Bewegung der Kerne klassisch zu beschreiben, so dass nur die Newtongleichung für die Kernbewegung gelöst werden müsste.

Weitere in dieser Arbeit nicht behandelte, aber verwandte Probleme sind die Abhängigkeit der Stärke der verschiedenen Doppelionisationsmechanismen bei Laserfeldern mit zwei oder mehr Wellenlängen, die Betrachtung von Einfach- und Doppelionisation bei großen internuklearen Abständen (etwa $R_k = 4$ bis 6 a.u.), bei denen die Ionisation von H_2^+ erhöht ist (charge-resonant enhanced ionization) und die Doppelionisation mit einem angeregten H_2 -Zustand.

Anhang A Atomare Einheiten

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die atomaren Einheiten (Einheit 1 a.u.), die in der Regel in der Atom- und Molekülphysik und auch in dieser Arbeit verwendet werden, sowie die wichtigsten Umrechnungen von atomaren Einheiten in SI-Einheiten.

Definition der atomaren Einheiten:

$$\hbar = 1 \text{ a.u.} = 1.05457 \times 10^{-34} \frac{\text{kgm}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.1})$$

$$m_e = 1 \text{ a.u.} = 9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad (\text{A.2})$$

$$e = 1 \text{ a.u.} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ As} \quad (\text{A.3})$$

$$c = 137.036 \text{ a.u.} = 2.99792 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{A.4})$$

Weitere wichtige Größen in atomaren Einheiten:

$$\text{Zeit: } 1 \text{ a.u.} = 2.41888 \times 10^{-2} \text{ fs} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Ort: } 1 \text{ a.u.} = 5.29177 \times 10^{-2} \text{ nm} \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Geschwindigkeit: } 1 \text{ a.u.} = 2.188 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{Energie: } 1 \text{ a.u.} = 27.211 \text{ eV} \quad (\text{A.8})$$

$$\text{Elektrische Feldstärke: } 1 \text{ a.u.} = 5.1427 \times 10^9 \frac{\text{V}}{\text{cm}} \quad (\text{A.9})$$

$$\text{Frequenz: } 1 \text{ a.u.} = 4.1341 \times 10^{16} \frac{1}{\text{s}} \quad (\text{A.10})$$

$$\text{Dielektrizitätskonstante } \epsilon_0: \frac{1}{4\pi} \text{ a.u.} = 8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}} \quad (\text{A.11})$$

$$\text{Masse eines Nukleons: } 1836 \text{ a.u.} \quad (\text{A.12})$$

Wichtige Umrechnungen:

- Frequenz (a.u.) in Wellenlänge (nm):

$$\omega = X \text{ a.u.} \quad (\text{A.13})$$

$$\lambda =: \frac{2\pi c}{\omega} = \frac{45.5896}{X} \text{ nm} \quad (\text{A.14})$$

- Elektrische Feldstärke (a.u.) in Intensität (W/cm^2):

$$E_0 = X \text{ a.u.} \quad (\text{A.15})$$

$$I =: \frac{\epsilon_0 c E_0^2}{2} = X^2 \cdot 3.5101 \cdot 10^{16} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (\text{A.16})$$

- Energie:

$$1 \text{ a.u. [Energie]} = 4.3597 \times 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{A.17})$$

$$= 4.8509 \times 10^{-35} \text{ kg} \quad (\text{A.18})$$

$$= 2.1947 \times 10^5 \frac{1}{\text{cm}} \quad (\text{A.19})$$

$$= 6.5797 \times 10^{15} \text{ Hz} \quad (\text{A.20})$$

$$= 3.1577 \times 10^5 \text{ K} \quad (\text{A.21})$$

$$= 27.211 \text{ eV} \quad (\text{A.22})$$

$$= 2.9213 \times 10^{-8} \text{ u} \quad (\text{A.23})$$

$$= 1 \text{ Hartree} \quad (\text{A.24})$$

$$= 2 \text{ Rydberg} \quad (\text{A.25})$$

Anhang B Zeitskalen im Wasserstoffmolekül

In diesem Anhang werden die verschiedenen charakteristischen Energien und Zeitskalen des Wasserstoffmoleküls abgeschätzt [235]. Der Gleichgewichtsabstand des Wasserstoffmoleküls ist $R_k = 1.4$ a.u. [227]. Somit ist auch die Ausdehnung der Elektronenhülle etwa

$$\langle r \rangle = R_k. \quad (\text{B.1})$$

Mit Hilfe der Unschärferelation lässt sich der Impuls

$$p = \frac{1}{\langle r \rangle} \quad (\text{B.2})$$

abschätzen. Unter Verwendung des Virialtheorems für coulombartige $(-\frac{1}{r})$ Potentiale

$$2 \langle T_e \rangle = - \langle V_e \rangle \quad (\text{B.3})$$

folgt für die Bindungsenergie des Elektrons

$$E_e = \langle T_e \rangle + \langle V_e \rangle \approx \frac{1}{2 \langle r \rangle^2} \approx 7 \text{ eV}. \quad (\text{B.4})$$

Die tatsächliche Bindungsenergie ist etwa um den Faktor zwei größer.

Die Atome sind im Molekül durch die Elektronen aneinander gebunden. Somit muss auf die Kerne eine Kraft in gleicher Größenordnung wie auf die Elektronen aber mit entgegengesetztem Vorzeichen wirken. Angenommen, die Kraft ist harmonisch

$$F = -kR, \quad (\text{B.5})$$

so ergibt sich eine Schwingungsfrequenz der Kerne von etwa

$$\omega_k = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (\text{B.6})$$

wobei μ in der Größenordnung der Kernmasse (1836 a.u.) liegt. Aus dem Vergleich mit der Eigenfrequenz der Elektronen

$$\omega_e = \sqrt{k}, \quad (\text{B.7})$$

erhält man die Schwingungsenergie der Kerne

$$E_{k,vib} \approx 0.2 \text{ eV}, \quad (\text{B.8})$$

was einer Schwingungsperiode von etwa 10 fs entspricht. Die kürzeste Schwingungsperiode in H_2 beträgt etwa 7.6 fs [236] und ist somit etwa so lang wie ein Drei-Zyklen-Laserpuls mit einer Wellenlänge von 800 nm.

Die Rotationsenergie eines sich im ersten angeregten Rotationszustand um die Achse senkrecht zur Molekülachse drehenden Wasserstoffmoleküls mit dem Trägheitsmoment im Grundzustand

$$I_0 = \mu R_k^2 \approx \mu \langle r \rangle^2 \quad (\text{B.9})$$

ist

$$E_{k,rot} = \frac{1}{2\mu R_k^2} \approx \frac{1}{2\mu \langle r \rangle^2} = \frac{1}{\mu} E_e \approx 0.004 \text{ eV}. \quad (\text{B.10})$$

Die tatsächliche Rotationsperiode eines Wasserstoffmoleküls mit dem Gesamtdrehimpuls $J = 1$ beträgt etwa 190 fs [237] und damit um mehr als eine Größenordnung größer als die kleinste Schwingungsperiode.

Anhang C Klassisches Elektron im oszillierenden elektrischen Feld

Wird ein Elektron durch Wechselwirkung mit einem starken Laserfeld aus einem Atom oder Molekül emittiert, bewegt es sich anschließend in einem Potential bestehend aus der Wechselwirkung mit dem oszillierenden Laserfeld und der Coulombwechselwirkung mit dem verbleibenden Ion. Bei großen Abständen zum Ion kann man den Beitrag der Coulombwechselwirkung vernachlässigen. In diesem Fall ist die klassische Beschreibung der Elektron-Feld-Wechselwirkung äquivalent zur quantenmechanischen Beschreibung. Einige bekannte Folgerungen aus der klassischen Beschreibungsweise werden hier vorgestellt.

Ein klassisches Elektron in einem linear polarisierten elektrischen Feld (Frequenz $\frac{\omega}{2\pi}$, Feldamplitude E_0 , Phase φ und Polarisation in x -Richtung) genügt der Bewegungsgleichung

$$\ddot{x}(t) = -E_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (\text{C.1})$$

In Modellen der Tunnelionisation wird angenommen, dass das Elektron nach dem Tunneln keinerlei kinetische Energie hat. Definiert man den Koordinatenursprung als Startpunkt des Elektrons direkt nach dessen Emission, folgen die Anfangsbedingungen

$$\dot{x}(0) = 0, \quad (\text{C.2})$$

$$x(0) = 0, \quad (\text{C.3})$$

und somit als Lösung der Bewegungsgleichung

$$x(t) = \frac{E_0}{\omega^2} (\sin(\omega t + \varphi) - \omega t \cos \varphi - \sin \varphi), \quad (\text{C.4})$$

$$\dot{x}(t) = \frac{E_0}{\omega} (\cos(\omega t + \varphi) - \cos \varphi). \quad (\text{C.5})$$

Mit diesem klassischen Modell können Abschätzungen zur Rückstreuung gemacht werden. Wie in Abschnitt 2.4 dargestellt, kann das Elektron durch das oszillierende Laserfeld zum Ion zurückgetrieben werden. Damit das Elektron wieder zu $x = 0$ mit einer Energie größer als Null zurückkehrt, muss die Trajektorie Umkehrpunkte besitzen. Außerdem muss der zweite Umkehrpunkt relativ zum Ion auf der anderen Seite liegen. Das bedeutet mathematisch, dass die beiden Umkehrpunkte unterschiedliche Vorzeichen haben. Die Bedingungen für Extrema lauten

$$\dot{x}(t) = 0, \quad (\text{C.6})$$

$$\ddot{x}(t) \neq 0. \quad (\text{C.7})$$

Die erste Bedingung führt zu

$$\cos(\varphi) = \cos(\omega t + \varphi) \quad (\text{C.8})$$

und damit zu

$$t_1 = -\frac{2\varphi}{\omega}, \quad (\text{C.9})$$

$$t_2 = \frac{2\pi}{\omega}, \quad (\text{C.10})$$

und die zweite bedeutet

$$0 \neq \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{C.11})$$

und damit

$$\varphi \neq n\pi - \omega t \quad (\text{C.12})$$

mit einer natürlichen Zahl n . Somit können die Umkehrpunkte des Elektrons im Laserfeld berechnet werden. Der erste Umkehrpunkt liegt bei

$$x(t_1) = \frac{2E_0}{\omega^2}(\varphi \cos \varphi - \sin \varphi) \quad (\text{C.13})$$

und der zweite bei

$$x(t_2) = -\frac{2\pi E_0}{\omega^2} \cos \varphi. \quad (\text{C.14})$$

Damit die beiden Extrema unterschiedliche Vorzeichen haben, muss

$$-\frac{\pi}{2} < \varphi < 0 \quad \text{oder} \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\pi}{2} < \varphi < \pi \quad (\text{C.16})$$

gelten. Das heißt, nur Emission in einem bestimmten Zeitintervall kann überhaupt zur Rückstreuung beitragen. Der Einfachheit halber werden hier nur solche φ betrachtet, bei denen sich das Elektron bis zur ersten Rückkehr im Halbraum $x > 0$ bewegt. Der Zeitpunkt der Rückkehr zu $x = 0$ ist durch

$$0 = \sin(\omega t + \varphi) - \omega t \cos \varphi - \sin \varphi \quad (\text{C.17})$$

bestimmt.

Interessant ist nun der Fall (Zeit, Phase), bei dem das Elektron mit maximaler Geschwindigkeit/Energie zum Ursprung zurückkehrt. Dazu muss Gleichung (C.5) nach φ abgeleitet und gleich Null gesetzt werden, d.h.

$$\frac{d\dot{x}(t)}{d\varphi} = 0 = \frac{E_0}{\omega} \left(-\sin(\omega t + \varphi) + \sin \varphi - \omega \sin(\omega t + \varphi) \frac{dt}{d\varphi} \right). \quad (\text{C.18})$$

Die Ableitung $\frac{dt}{d\varphi}$ lässt sich aus Gleichung (C.17) bestimmen als (implizite Ableitung)

$$\frac{dt}{d\varphi} = -\frac{1}{\omega} - \frac{t \sin \varphi}{\cos(\omega t + \varphi) - \cos \varphi}. \quad (\text{C.19})$$

Die Gleichungen (C.17)-(C.19) müssen nun numerisch gelöst werden. Es ergeben sich folgende Werte:

$$t_{max} = \frac{4.0716}{\omega}, \quad (C.20)$$

$$\varphi_{max} = -1.254. \quad (C.21)$$

Unter Benutzung von Gleichung (C.5) ergibt sich eine maximale Energie von

$$E_{max} = \frac{\dot{x}(t_{max})^2}{2} = \frac{E_0^2}{2\omega^2} (\cos(\omega t_{max} + \varphi_{max}) - \cos \varphi_{max})^2 = 0.793 \frac{E_0^2}{\omega^2}. \quad (C.22)$$

Der Vergleich mit dem ponderomotiven Potential des Elektrons

$$U_p := \langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} \frac{\dot{x}(t)^2}{2} dt = \frac{E_0^2}{4\omega^2} \quad (C.23)$$

ergibt das bekannte Verhältnis [68]

$$\frac{E_{max}}{U_p} = 3.17. \quad (C.24)$$

Der so genannte Quiverradius ist die maximale Auslenkung des Elektrons im oszillierenden elektrischen Feld. Er ist nach Gleichung (C.4), wobei nur der oszillierende Teil zu betrachten ist,

$$r_{quiver} = \frac{E_0}{\omega^2}. \quad (C.25)$$

Die maximale Driftenergie eines Elektrons lässt sich leicht aus Gleichung (C.5) ablesen. Der erste Term innerhalb der Klammer beschreibt den oszillierenden Anteil, der zweite den Driftanteil. $\cos \varphi$ wird maximal ± 1 für

$$\varphi = n\pi. \quad (C.26)$$

Somit ergibt sich als maximale Driftenergie

$$E_{drift,max} = \frac{E_0^2}{2\omega^2} = 2U_p. \quad (C.27)$$

Elektronenenergiespektren zeigen neben einem exponentiellen Abfall (cutoff) bei $2U_p$ noch einen weiteren Abfall bei deutlich größeren Energien [178]. Die Erklärung liefert folgendes Modell. Das Elektron wird mit den Anfangsbedingungen (C.6) und (C.7) emittiert, im elektrischen Feld beschleunigt, kehrt zum Ursprung zurück und wird am Ion elastisch gestreut. Es ist klar, dass die Rückstreuung zur größten Driftenergie führt. Die resultierenden Bewegungsgleichungen müssen etwas modifiziert werden. Für das Zeitintervall von der Emission ($t = 0$) bis zum elastischen Stoß ($t = t_1$) gilt die Gleichung (C.4). Der Impuls zur Stoßzeit ist dann

$$\dot{x}_{Sto\beta} = \dot{x}(t_1) = \frac{E_0}{\omega} (\cos(\omega t_1 + \varphi) - \cos \varphi). \quad (C.28)$$

Die Zeit t_1 ist wie in Gleichung (C.17) durch

$$0 = \sin(\omega t_1 + \varphi) - \omega t_1 \cos \varphi - \sin \varphi \quad (C.29)$$

zu bestimmen. Die Bewegungsgleichung nach dem Stoß folgt durch Integration von (C.1) mit der neuen Anfangsbedingung

$$\dot{x}'(t_1) = -\dot{x}_{Sto\beta}. \quad (C.30)$$

Die neue Lösung der Bewegungsgleichung lautet dann

$$\dot{x}'(t) = \frac{E_0}{\omega} (\cos(\omega t + \varphi) + \cos \varphi - 2 \cos(\omega t_1 + \varphi)). \quad (C.31)$$

Nun soll die Driftgeschwindigkeit

$$\dot{x}'_{drift} = \frac{E_0}{\omega} (\cos \varphi - 2 \cos(\omega t_1 + \varphi)) \quad (C.32)$$

maximal werden. Dazu muss sie nach φ abgeleitet und gleich Null gesetzt werden. Das führt zu

$$\frac{d\dot{x}'_{drift}}{d\varphi} = 0 = \frac{E_0}{\omega} \left(2 \sin(\omega t_1 + \varphi) - \sin \varphi + 2\omega \sin(\omega t_1 + \varphi) \frac{dt_1}{d\varphi} \right). \quad (C.33)$$

Die Ableitung im letzten Term muss wiederum implizit ausgeführt werden und ist analog zu (C.19). Die numerische Auswertung ergibt

$$t_{max} = \frac{4.306}{\omega}, \quad (C.34)$$

$$\varphi_{max} = -1.310, \quad (C.35)$$

was zu einer maximalen Driftenergie von

$$E_{drift,max} = 10.008U_p \quad (C.36)$$

führt [179].

Ein weiterer interessanter Aspekt betrifft den Fall, in dem das emittierte Elektron nicht am eigenen Ion, sondern an einem anderen Atom oder Molekül elastisch gestreut wird. Die maximale Driftenergie für dieses Ereignis lässt sich unmittelbar aus Gleichung (C.5) ablesen. Unabhängig von der Anfangsbedingung folgt die maximale Driftgeschwindigkeit bei einer Phase

$$\varphi = 0. \quad (C.37)$$

Diese ist

$$|\dot{x}'_{drift,max}| = \frac{E_0}{\omega} + \dot{x}_0, \quad (C.38)$$

wenn die Anfangsgeschwindigkeit positiv ist. Den maximalen Impuls, den ein Elektron in einem elektrischen Feld gemäß Gleichung (C.1) annehmen kann, ist

$$|\dot{x}'_{max}| = \frac{2E_0}{\omega} + \dot{x}_0. \quad (C.39)$$

Bei einer Phase von

$$\varphi = 0 \quad (C.40)$$

wird diese Geschwindigkeit exakt beim folgenden Feldnulldurchgang

$$t = \frac{\pi}{\omega} \quad (\text{C.41})$$

erreicht. Streut das Elektron exakt zu diesem Zeitpunkt an einem anderen Atom oder Molekül elastisch in die entgegengesetzte Richtung, so erhält es zusätzlich die Driftgeschwindigkeit aus (C.38), also insgesamt

$$\dot{x}_{drift,max} = \frac{3E_0}{\omega}, \quad (\text{C.42})$$

was einer maximalen Driftenergie von

$$E_{drift,max} = 18U_p \quad (\text{C.43})$$

entspricht (für einen Teil der Herleitung siehe [238]).

Experimentellen Laserpulsen ist immer eine Einhüllende überlagert. Insbesondere bei sehr kurzen Pulsen stimmen die hier genannten Energien und insbesondere die maximale Rückkehr-energie nicht mehr. Diese müssen je nach Art der Einhüllenden numerisch bestimmt werden. Ein theoretisch interessanter Fall soll jedoch noch betrachtet werden. In der Theorie werden häufig Rampenpulse benutzt. Diese haben die Form

$$E(t) = E_0 f(t) \sin(\omega t). \quad (\text{C.44})$$

mit der einhüllenden Funktion

$$f(t) = \begin{cases} \frac{\omega}{2\pi n_1} t & : 0 \leq t < t_1 \\ 1 & : t_1 \leq t \leq t_2 \\ \frac{\omega}{2\pi n_2} (t_{\text{end}} - t) & : t_2 < t \leq t_{\text{end}} \end{cases} \quad (\text{C.45})$$

und

$$t_1 = \frac{2\pi n_1}{\omega}, \quad (\text{C.46})$$

$$t_2 = \frac{2\pi(n - n_2)}{\omega} \quad (\text{C.47})$$

sowie

$$t_{\text{end}} = \frac{2\pi n}{\omega}. \quad (\text{C.48})$$

Dabei bezeichnen n , n_1 und n_2 die Gesamtzahl der Laserzyklen sowie die Zahl der Zyklen (jeweils natürliche Zahlen) während des Anschalt- bzw. Abschaltvorgangs. Wird das Elektron innerhalb des Bereichs konstanter Einhüllender emittiert, so hat es, wenn der Laser unendlich lange angeschaltet bleibt, nach Gleichung (C.5) einen Driftimpuls von

$$p_{drift} = -\frac{E_0}{\omega} \cos \varphi. \quad (\text{C.49})$$

Wird das oszillierende Feld zusätzlich von einer abfallenden Rampe überlagert, so ist der Driftimpuls ebenfalls

$$p_{drift} = -\frac{E_0}{\omega} \cos \varphi, \quad (\text{C.50})$$

denn

$$-E_0 \int_0^{\frac{2\pi n_2}{\omega}} \sin(\omega t + \varphi) \cdot \left(1 - \frac{\omega t}{2\pi n_2}\right) dt = -\frac{E_0}{\omega} \cos \varphi. \quad (\text{C.51})$$

Wählt man stattdessen eine gaußartige Pulsform

$$f(t) = e^{-\lambda t} \quad (\text{C.52})$$

mit

$$\lambda > 0, \quad (\text{C.53})$$

so ergibt sich analog ein Driftimpuls ($t \rightarrow \infty$) von

$$p_{drift} = -E_0 \frac{\omega \cos \varphi + \lambda \sin \varphi}{\lambda^2 + \omega^2}. \quad (\text{C.54})$$

Im Falle eines sehr langsamen Abschaltens ($\lambda \rightarrow 0$) ergibt sich ebenfalls Relation (C.49). Somit können Elektronenspektren schon am Ende des Plateaus ausgewertet werden, was den numerischen Aufwand etwas einschränkt.

Anhang D Nonlinear Processes in Strong Fields Library (NPSFLIB)

Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen des in der Arbeitsgruppe entwickelten Programmpakets NPSFLIB (Nonlinear Processes in Strong Fields Library).

Viele Probleme in der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen in intensiven Laserfeldern lassen sich durch einen Hamiltonoperator der Struktur

$$H = \sum_i A_i(i, x) \frac{\partial^2}{\partial i^2} + B_i(i, x) \frac{\partial}{\partial i} + V(i, x), \quad (\text{D.1})$$

parametrisieren. Dabei bezeichnet i die aktuelle Koordinate und x alle anderen. Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, lassen sich Schrödingergleichungen mit diesen Hamiltonoperatoren beispielsweise mit dem Crank-Nicholson-Verfahren lösen. Da alle diese Probleme die gleiche Struktur an Eingabe- und Ausgabedaten hatten, lag es nahe, ein Programmpaket zu entwickeln, das die zur Propagation sowie zur Ein- und Ausgabe benötigten Routinen umfasst, so dass vom Benutzer nur noch einige Parameter entsprechend des Problems angepasst werden müssen. Die wichtigsten Teile des Pakets sind:

Wavefunction.h

Die Klasse definiert neben den eigentlichen Wellenfunktionen auch die Orts- und Impulsräume sowie einige Routinen, die direkt mit den Wellenfunktionen zusammenhängen.

Laser.h

In dieser Klasse werden die Laserpulse bereitgestellt. Neben Parametern wie Wellenlänge, Pulslänge, Pulsform, Phase und Elliptizität können auch verschiedene Pulse überlagert und experimentelle Pulse eingelesen werden.

Potentials.h

Je nach Art des Problems werden hier die Parameter A_i , B_i und V_i aus Gleichung (D.1) festgelegt.

Utils.h

Das Herzstück des Programmpakets umfasst im Wesentlichen die Routinen, die zur numerischen Propagation der Wellenfunktion nötig sind.

<Geometry>.h

Für verschiedene Geometrien (kartesisch, zylindrisch) sind hier alle relevanten Routinen zur Ein- und Ausgabe zusammengefasst. Alle möglichen Erwartungswerte, ein- und zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilungen im Orts- und Impulsraum, Projektionen auf definierte Zustände und Ableitungen von Wellenfunktionen können beispielsweise hiermit berechnet werden.

Parameter.h

Diese Klasse erlaubt es, Parameter aller Art zu definieren, die dann in einer Konfigurationsdatei zum entsprechenden Problem gesetzt werden können.

Somit stellt NPSFLIB ein Werkzeug dar, das viele relevante Probleme im Rahmen der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Laserfeldern numerisch umsetzbar macht. Die vorliegende Arbeit stellt gleichzeitig eine Grundlage als auch ein Resultat dieses Programmpaketes dar. Wesentliche Bestandteile des Paketes wie etwa die Parametrisierung der Probleme in der Form (D.1) und deren Umsetzung mit dem Crank-Nicholson-Algorithmus haben sich aus der Programmentwicklung für die Analyse im Rahmen des zylindrischen H_2 -Molekülmodells ergeben. Für die Rechnungen innerhalb des planaren Modells wurde das mit anderen Mitarbeitern der Gruppe gemeinsam entwickelte Gesamtpaket genutzt.

Literaturverzeichnis

- [1] Albert Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, 4. Folge Nr. 17(6):132–148, 1905.
- [2] Maria Göppert-Mayer. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.*, 5. Folge(9):273–294, 1931.
- [3] Vernon Hughes und Ludwig Grabner. The Radiofrequency Spectrum of Rb^{85}F and Rb^{87}F by the Electric Resonance Method. *Phys. Rev.*, 79(2):314–322, Juli 1950.
- [4] Jim P. Gordon, Herb J. Zeiger und Charles H. Townes. Molecular Microwave Oscillator and New Hyperfine Structure in the Microwave Spectrum of NH_3^+ . *Phys. Rev.*, 95(1):282–284, Juli 1954.
- [5] W. Kaiser und C. G. B. Garrett. Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.*, 7(6):229–231, September 1961.
- [6] G. S. Voronov und Nikolai B. Delone. Ionization of the xenon atom by electric field of ruby laser emission. *JETP Lett.*, 1(2):66–68, April 1965.
- [7] Thomas Brabec und Ferenc Krausz. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.*, 72(2):545–591, April 2000.
- [8] Armin Scrinzi, Misha Yu. Ivanov, Reinhard Kienberger und David M. Villeneuve. Attosecond physics. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39(1):R1–R37, Januar 2006.
- [9] Manuel Kremer, Oliver Herrwerth, Hartmut Gimpel, Thorsten Ergler, Artem Rudenko, Karl Zrost, Bernold Feuerstein, Claus D. Schröter, Robert Moshhammer und Joachim Ullrich. Experimente zur Fragmentation von Atomen und Molekülen in intensiven phasenstabilisierten 6 fs Laserpulsen. *Verhandl. DPG - AMOP-Frühjahrstagung*, VI:A23.4, März 2007.
- [10] Joachim Ullrich, Robert Moshhammer, Reinhard Dörner, Ottmar Jagutzki, Volker Mergel, Horst Schmidt-Böcking und Lutz Spielberger. Recoil-ion momentum spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(13):2917–2974, Juli 1997.
- [11] Reinhard Dörner, Volker Mergel, Ottmar Jagutzki, Lutz Spielberger, Joachim Ullrich, Robert Moshhammer und Horst Schmidt-Böcking. Cold target recoil ion momentum spectroscopy: A 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. *Phys. Rep.*, 330(2-3):95–192, Juni 2000.

- [12] Pierre Agostini, F. Fabre, Gérard Mainfray, Guillaume Petite und N. K. Rahman. Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42(17):1127–1130, April 1979.
- [13] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, Ting S. Luk, I. A. McIntyre, Keith Boyer und Charles K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vakuuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4(4):595–601, April 1987.
- [14] Zenghu Chang, Andy Rundquist, Haiwen Wang, Margaret M. Murnane und Henry C. Kapteyn. Generation of Coherent Soft X-Rays at 2.7 nm Using High Harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 79(16):2967–2970, Oktober 1997.
- [15] Matthias Schnürer, Christian Spielmann, Peter Wobrauschek, Christina Streli, Neil H. Burnett, Clarence Kan, Karapat Ferencz, R. Koppitsch, Zhao Cheng, Thomas Brabec und Ferenc Krausz. Coherent 0.5keV X-Ray Emission from Helium Driven by Sub-10-fs Laser. *Phys. Rev. Lett.*, 80(15):3236–3239, April 1998.
- [16] Igor V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, Patrick W. Dooley, David M. Rayner, David M. Villeneuve und Paul B. Corkum. Alignment-Dependent Strong Field Ionization of Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 90(23):233003, Juni 2003.
- [17] Daniel Pinkham und Robert R. Jones. Intense laser ionization of transiently aligned CO. *Phys. Rev. A*, 72(2):023418, August 2005.
- [18] Steven M. Hankin, David M. Villeneuve, Paul B. Corkum und David M. Rayner. Non-linear Ionization of Organic Molecules in High Intensity Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 84(22):5082–5085, Mai 2000.
- [19] Abdossamad Talebpour, Ching-Yuan Chien und See-Leang Chin. The effect of dissociative recombination in multiphoton ionization of O₂. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(18):L677–L680, September 1996.
- [20] Anton Zavriyev, Phil H. Bucksbaum, Jeff Squier und F. Salane. Light-Induced Vibrational Structure in H₂⁺ and D₂⁺ in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(8):1077–1080, Februar 1993.
- [21] Tao Zuo und André D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52(4):R2511–R2514, Oktober 1995.
- [22] Shih-I Chu und Dmitry A. Telnov. Beyond the Floquet theorem: generalized Floquet formalisms and quasienergy methods for atomic and molecular multiphoton processes in intense laser fields. *Phys. Rep.*, 390(1-2):1–131, Februar 2004.
- [23] André D. Bandrauk und Michael L. Sink. Photodissociation in intense laser fields: Pre-dissociation analogy. *J. Chem. Phys.*, 74(2):1110–1117, Januar 1981.

- [24] Phil H. Bucksbaum, Anton Zavriyev, Harm G. Muller und Douglass W. Schumacher. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64(16):1883–1886, April 1990.
- [25] Anton Zavriyev, Phil H. Bucksbaum, Harm G. Muller und Douglass W. Schumacher. Ionization and dissociation in H_2 in intense laser fields at 1.064 μm , 532 nm, and 355 nm. *Phys. Rev. A*, 42(9):5500–5513, November 1990.
- [26] Annick Giusti-Suzor, Xin He, Osman Atabek und Frederic H. Mies. Above-Threshold Dissociation of H_2^+ in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64(5):515–518, Januar 1990.
- [27] Osman Atabek. Nonadiabatic Effects in Multiphoton Dissociation Dynamics. *Int. J. Quant. Chem.*, 64(1):53–61, 1997.
- [28] Roberto Numico, Arne Keller und Osman Atabek. Nonadiabatic response to short intense laser pulses in dissociation dynamics. *Phys. Rev. A*, 56(1):772–781, Juli 1997.
- [29] Jan H. Posthumus, Jonathan Plumridge, Leszek J. Frasinski, Keith Codling, Edwin J. Divall, Andrew J. Langley und Philip F. Taday. Slow protons as a signature of zero-photon dissociation of H_2^+ in intense laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33(16):L563–L569, August 2000.
- [30] Leszek J. Frasinski, Jonathan Plumridge, Jan H. Posthumus, Keith Codling, Philip F. Taday, Edwin J. Divall und Andrew J. Langley. Counterintuitive Alignment of H_2^+ in Intense Femtosecond Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 86(12):2541–2544, März 2001.
- [31] Jeffrey L. Krause, Kenneth J. Schafer und Kenneth C. Kulander. High-Order Harmonic Generation from Atoms and Ions in the High Intensity Regime. *Phys. Rev. Lett.*, 68(24):3535–3538, Juni 1992.
- [32] Jeffrey L. Krause, Kenneth J. Schafer und Kenneth C. Kulander. Calculation of photoemission from atoms subject to intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 45(7):4998–5010, April 1992.
- [33] Muhammad Nurhuda und Farhad H. M. Faisal. Numerical solution of time-dependent Schrödinger equation for multiphoton processes: A matrix iterative method. *Phys. Rev. A*, 60(4):3125–3133, Oktober 1999.
- [34] David N. Fittinghoff, Paul R. Bolton, Britton Chang und Kenneth C. Kulander. Observation of Nonsequential Double Ionization of Helium with Optical Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 69(18):2642–2645, November 1992.
- [35] Kiminori Kondo, Akito Sagisaka, Taichiro Tamida, Yasuo Nabekawa und Shinichi Watanabe. Wavelength dependence of nonsequential double ionization in He. *Phys. Rev. A*, 48(4):R2531–R2533, Oktober 1993.

- [36] Barry Walker, Eric Mevel, Baroui Yang, Pierre Breger, Jean-Paul Chambaret, Andre Antonetti, Louis F. DiMauro und Pierre Agostini. Double ionization in the perturbative and tunneling regimes. *Phys. Rev. A*, 48(2):R894–R897, August 1993.
- [37] Barry Walker, Brian Sheehy, Louis F. DiMauro, Pierre Agostini, Kenneth J. Schafer und Kenneth C. Kulander. Precision Measurement of Strong Field Double Ionization of Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 73(9):1227–1230, August 1994.
- [38] Simon Larochelle, Abdossamad Talebpour und See-Leang Chin. Non-sequential multiple ionization of rare gas atoms in a Ti:Sapphire laser field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(6):1201–1214, März 1998.
- [39] Juha Javanainen, Joseph H. Eberly und Qichang Su. Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra. *Phys. Rev. A*, 38(7):3430–3446, Oktober 1988.
- [40] Rainer Grobe und Joseph H. Eberly. Photoelectron Spectra for a Two-Electron System in a Strong Laser Field. *Phys. Rev. Lett.*, 68(19):2905–2908, Mai 1992.
- [41] Szczepan Chelkowski, Christian Foisy und André D. Bandrauk. Electron-nuclear dynamics of multiphoton H_2^+ dissociative ionization in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 57(2):1176–1185, Februar 1998.
- [42] Manfred Lein, Eberhard K. U. Gross und Volker Engel. Intense-Field Double Ionization of Helium: Identifying the Mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 85(22):4707–4710, November 2000.
- [43] Camilo Ruiz, Luis Plaja und Luis Roso. Lithium Ionization by a Strong Laser Field. *Phys. Rev. Lett.*, 94(6):063002, Februar 2005.
- [44] Raphael Panfili, Stan L. Haan und Joseph H. Eberly. Slow-Down Collisions and Non-sequential Double Ionization in Classical Simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 89(11):113001, September 2002.
- [45] Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Krzysztof Sacha, Bruno Eckhardt und Jakub Zakrzewski. Time-Resolved Quantum Dynamics of Double Ionization in Strong Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 98(20):203002, Mai 2007.
- [46] André D. Bandrauk und HuiZhong Lu. Laser-induced electron recollision in H_2 and electron correlation. *Phys. Rev. A*, 72(2):023408, August 2005.
- [47] Edward S. Smyth, Jonathan S. Parker und Ken T. Taylor. Numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation for laser-driven helium. *Comp. Phys. Comm.*, 114(1-3):1–14, November 1998.
- [48] Daniel Dundas, Ken T. Taylor, Jonathan S. Parker und Edward S. Smyth. Double-ionization dynamics of laser-driven helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32(9):L231–L238, Mai 1999.

- [49] Daniel Dundas, James F. McCann, Jonathan S. Parker und Ken T. Taylor. Ionization dynamics of laser-driven H_2^+ . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33(17):3261–3276, September 2000.
- [50] Jonathan S. Parker, Laura R. Moore, Daniel Dundas und Ken T. Taylor. Double ionization of helium at 390 nm. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33(20):L691–L698, Oktober 2000.
- [51] Jonathan S. Parker, Barry J. S. Doherty, Ken T. Taylor, Kevin D. Schultz, Cosmin I. Bologa und Louis F. DiMauro. High-Energy Cutoff in the Spectrum of Strong-Field Nonsequential Double Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 96(13):133001, April 2006.
- [52] Farhad H. M. Faisal und Andreas Becker. Nonsequential Double Ionization: Mechanism and Model Formula. *Laser Phys.*, 7(3):684–688, 1997.
- [53] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Interplay of electron correlation and intense field dynamics in the double ionization of helium. *Phys. Rev. A*, 59(3):R1742–R1745, März 1999.
- [54] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Production of high-charge states of Xe in a femtosecond laser pulse. *Phys. Rev. A*, 59(5):R3182–R3185, Mai 1999.
- [55] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Interpretation of Momentum Distribution of Recoil Ions from Laser Induced Nonsequential Double Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 84(16):3546–3549, April 2000.
- [56] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. *S*-matrix theory of two-electron momentum distribution produced by double ionization in intense laser fields. *Opt. Express*, 8(7):383–394, März 2001.
- [57] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. S-Matrix Analysis of Coincident Measurement of Two-Electron Energy Distribution for Double Ionization of He in an Intense Laser Field. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19):193003, November 2002.
- [58] Richard Kopold, Wilhelm Becker, Horst Rottke und Wolfgang Sandner. Routes to nonsequential double ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 85(18):3781–3784, Oktober 2000.
- [59] J. Chen, J. Liu, L. B. Fu and W. M. Zheng. Interpretation of momentum distribution of recoil ions from laser-induced nonsequential double ionization by semiclassical rescattering model. *Phys. Rev. A*, 63(1):011404, Januar 2001.
- [60] Manfred Lein und Stephan Kümmel. Exakt Time-Dependent Exchange-Correlation Potentials for Strong-Field Electron Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 94(14):143003, April 2005.
- [61] Florian Wilken und Dieter Bauer. Adiabatic Approximation of the Correlation Function in the Density-Functional Treatment of Ionization Processes. *Phys. Rev. Lett.*, 97(20):203001, November 2006.

- [62] Florian Wilken und Dieter Bauer. Momentum distributions in time-dependent density-functional theory: Product-phase approximation for nonsequential double ionization in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 76(2):023409, August 2007.
- [63] Ralf Wehlitz, Frank Heiser, Oliver Hemmers, Burkhard Langer, A. Menzel und Uwe Becker. Electron-Energy and -Angular Distribution in the Double Photoionization of Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 67(27):3764–3767, Dezember 1991.
- [64] James A. R. Samson. Property of Electron-Impact Ionization to Double Photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 65(23):2861–2864, Dezember 1990.
- [65] Anatoli Kheifets. On different mechanisms of the two-electron atomic photoionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34(8):L247–L252, April 2001.
- [66] Michael Yu. Kuchiev. Atomic antenna. *JETP Lett.*, 45(7):404–406, April 1987.
- [67] Michael Yu. Kuchiev. On the field ionization of diatomic molecules by intense laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28(23):5093–5115, Dezember 1995.
- [68] Paul B. Corkum. Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71(13):1994–1997, September 1993.
- [69] K. J. LaGattuta und James S. Cohen. Quasiclassical modelling of helium double photoionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(24):5281–5291, Dezember 1998.
- [70] Bernold Feuerstein, Robert Moshhammer, Daniel Fischer, Alexander Dorn, Claus D. Schröter, Jens Deipenwisch, Jose R. Crespo Lopez-Urrutia, Cornelia Höhr, Paul Neumayer, Joachim Ullrich, Horst Rottke, Christoph Trump, Michael Wittmann, Georg Korn und Wolfgang Sandner. Separation of Recollision Mechanisms in Nonsequential Strong Field Double Ionization of Ar: The Role of Excitation Tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 87(4):043003, Juli 2001.
- [71] Dirk Zeidler, Andre Staudte, Alma B. Bardon, David M. Villeneuve, Reinhard Dörner und Paul B. Corkum. Controlling Attosecond Double Ionization Dynamics via Molecular Alignment. *Phys. Rev. Lett.*, 95(20):203003, November 2005.
- [72] Ekaterina Eremina, Xiaojun Liu, Horst Rottke, Wolfgang Sandner, Michael G. Schätzel, Alexander Dreischuh, Gerhard G. Paulus, Herbert Walther, Robert Moshhammer und Joachim Ullrich. Influence of Molecular Structure on Double Ionization of N₂ and O₂ by High Intensity Ultrashort Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17):173001, April 2004.
- [73] Jakub S. Prauzner-Bechcicki, Krzysztof Sacha, Bruno Eckhardt und Jakub Zakrzewski. Nonsequential double ionization of molecules. *Phys. Rev. A*, 71(3):033407, März 2005.
- [74] Arvid Requate. *S*-Matrix Analysis of Vibrational and Alignment Effects in Intense-Field Multiphoton Ionization of Molecules. *PhD thesis Universität Bielefeld*, 2007.

- [75] J. Liu, D. F. Ye, J. Chen und X. Liu. Complex Dynamics of Correlated Electrons in Molecular Double Ionization by an Ultrashort Intense Laser Pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 99(1):013003, Juli 2007.
- [76] Y. Li, J. Chen, S. P. Yang und J. Liu. Alignment effect in nonsequential double ionization of diatomic molecules in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 76(2):023401, August 2007.
- [77] Peter Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(1):125–133, Januar 1986.
- [78] P. Albers, E. Stark und Günter Huber. Continuous-wave laser operation and quantum efficiency of titanium-doped sapphire. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(1):134–139, Januar 1986.
- [79] Uwe Morgner, Franz X. Kärntner, Seong-Ho Cho, Yanbei Chen, Hermann A. Haus, James G. Fujimoto, Erich P. Ippen, Volker Scheurer, Gregor Angelow und Theo Tschudi. Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, 24(6):411–413, März 1999.
- [80] Dirk H. Sutter, Günter Steinmeyer, Lukas Gallmann, Nicolai Matuschek, François Morier-Genoud, Ursula Keller, Volker Scheurer, Gregor Angelow und Theo Tschudi. Semiconductor saturable-absorber mirror-assisted Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser producing pulses in the two-cycle regime. *Opt. Lett.*, 24(9):631–633, Mai 1999.
- [81] Richard Ell, Uwe Morgner, Franz X. Kärntner, James G. Fujimoto, Erich P. Ippen, Volker Scheurer, Gregor Angelow, Theo Tschudi, Max J. Lederer, Alex Boiko und Barry Luther-Davies. Generation of 5-fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser. *Opt. Lett.*, 24(6):373–375, März 1999.
- [82] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *J. Phys. Chem. A*, 104(24):5660–5694, Juni 2000.
- [83] Reinhard Kienberger, Eleftherios Goulielmakis, Matthias Uiberacker, Andrius Baltuska, Vladislav Yakovlev, Ferdinand Bammer, Armin Scrinzi, Thomas Westerwalbesloh, Ulf Kleineberg, Ulrich Heinzmann, Markus Drescher und Ferenc Krausz. Atomic transient recorder. *Nature*, 427(6977):817–821, Februar 2004.
- [84] Matthias Uiberacker, Thorsten Uphues, Martin Schultze, Aart J. Verhoef, Vladislav Yakovlev, Matthias F. Kling, Jens Rauschenberger, Nicolai M. Kabachnik, Hartmut Schröder, Matthias Lezius, Karl L. Kompa, Harm G. Müller, Mark V. V. Vrakking, Stefan Hendel, Ulf Kleineberg, Ulrich Heinzmann, Markus Drescher und Ferenc Krausz. Attosecond real-time observation of electron tunneling in atoms. *Nature*, 446(7136):627–632, April 2007.
- [85] Andrius Baltuska, Matthias Uiberacker, Eleftherios Goulielmakis, Reinhard Kienberger, Vladislav Yakovlev, Thomas Udem, Theodor W. Hansch und Ferenc Krausz. Phase-controlled amplification of few-cycle laser pulses. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 9(4):972–989, Juli-August 2003.

- [86] Leonid V. Keldysh. Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave. *Sov. Phys. JETP*, 20(5):1307–1314, Mai 1965.
- [87] Farhad H. M. Faisal. Multiple absorption of laser photons by atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 6(1):L89–L92, Januar 1973.
- [88] Howard R. Reiss. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system. *Phys. Rev. A*, 22(5):1786–1813, November 1980.
- [89] F. Fabre, Guillaume Petite, Pierre Agostini und M. Clement. Multiphoton above-threshold ionisation of xenon at 0.53 and 1.06 μm . *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 15(9):1353–1370, Mai 1982.
- [90] Guillaume Petite, F. Fabre, Pierre Agostini, Michele Crance und Michelle Aymar. Nonresonant multiphoton ionization of cesium in strong fields: Angular distributions and above-threshold ionization. *Phys. Rev. A*, 29(5):2677–2689, Mai 1984.
- [91] Louis-Andre Lompré, Gerard Mainfray, Claude Manus und J. Thebault. Multiphoton ionization of rare gases by a tunable-wavelength 30-psec laser pulse at 1.06 μm . *Phys. Rev. A.*, 15(4):1604–1612, April 1977.
- [92] Farhad H. M. Faisal. *Theory of multiphoton processes*. Plenum Press, New York, 1. edition, 1987.
- [93] Peter Lambropoulos. Topics on multiphoton processes in atoms. *Adv. At. Mol. Phys.*, 12:87–164, 1976.
- [94] P. Kruit, J. Kimman, Harm G. Muller und M. J. van der Wiel. Electron spectra from multiphoton ionization of xenon at 1064, 532, and 355 nm. *Phys. Rev. A*, 28(1):248–255, Juli 1983.
- [95] Richard R. Freeman, Phil H. Bucksbaum, Howard Milchberg, S. Darack, Douglass W. Schumacher und M. E. Geusic. Above-Threshold Ionization with Subpicosecond Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 59(10):1092–1095, September 1987.
- [96] Louis-Andre Lompré, Anne L’Huillier, Gerard Mainfray und Claude Manus. Laser-intensity effects in the energy distributions of electrons produced in multiphoton ionization of rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2(12):1906–1912, Dezember 1985.
- [97] W. Xiong, François Yergeau, See-Leang Chin und Pierre Lavigne. Multiphoton ionisation of rare gases by a CO₂ laser: electron spectroscopy. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21(7):L159–L164, April 1988.
- [98] François Yergeau, Guillaume Petite und Pierre Agostini. Above-threshold ionisation without space charge. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 19(19):L663–L669, Oktober 1986.
- [99] Steeve Augst, Donna Strickland, David D. Meyerhofer, See-Leang Chin und Joseph H. Eberly. Tunneling Ionization of Noble Gases in a High-Intensity Laser Field. *Phys. Rev. Lett.*, 63(20):2212–2215, November 1989.

- [100] Eric Mevel, Pierre Berger, Rusty Trainham, Guillaume Petite, Pierre Agostini, Arnold Migus, Jean-Paul Chambaret und Andre Antonetti. Atoms in Strong Optical Fields: Evolution from Multiphoton to Tunnel Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 70(4):406–409, Januar 1993.
- [101] M. V. Ammosov, Nikolai B. Delone und Vladimir P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 64(6):1191–1194, Dezember 1986.
- [102] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Intense-field many-body S -matrix theory. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(3):R1–R56, Februar 2005.
- [103] A. M. Perelomov, A. M. Popov und M. V. Terent'ev. Ionization of atoms in an alternating electric field. *Sov. Phys. JETP*, 23(5):924–934, November 1966.
- [104] Steeve Augst, David D. Meyerhofer, Donna Strickland und See-Leang Chin. Laser-ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(4):858–867, April 1991.
- [105] Thierry Auguste, Pascal Monot, Louis-Andre Lompré, Gerard Mainfray und Claude Manus. Multiple charged ions produced in noble gases by a 1 ps laser pulse at $\lambda = 1053$ nm. *J. Phys. B*, 25(20):4181–4194, Oktober 1992.
- [106] Timothy D. G. Walsh, Fedor A. Ilkov, Jennifer E. Decker und See-Leang Chin. The tunnel ionization of atoms, diatomic and triatomic molecules using intense $10.6 \mu\text{m}$ radiation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(16):3767–3779, August 1994.
- [107] Xiao-Min Tong, Zengxiu Zhao und Chii-Dong Lin. Theory of molecular tunneling. *Phys. Rev. A*, 66(3):033402, September 2002.
- [108] M. Protopapas, Christoph H. Keitel und Peter L. Knight. Atomic physics with super-high intensity lasers. *Rep. Prog. Phys.*, 60(4):389–486, April 1997.
- [109] Vladimir P. Krainov. Ionization rates and energy and angular distributions at the barrier-suppression ionization of complex atoms and atomic ions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(2):425–431, Februar 1997.
- [110] Abdossamad Talebpour, Simon Larochelle und See-Leang Chin. Suppressed tunneling ionization of the D_2 molecule in an intense Ti:sapphire laser pulse. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(2):L49–L58, Januar 1998.
- [111] Abdossamad Talebpour, Simon Larochelle und See-Leang Chin. Multiphoton ionization of unsaturated hydrocarbons. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(2):2769–2776, Juni 1998.
- [112] Chunlei Guo, Ming Li, John P. Nibberger und George N. Gibson. Single and double ionization of diatomic molecules in strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 58(6):R4271–R4274, Dezember 1998.

- [113] Felix Grasbon, Gerhard G. Paulus, See-Leang Chin, Herbert Walther, Jens Muth-Böhm, Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Signatures of symmetry-induced quantum-interference effects observed in above-threshold-ionization spectra of molecules. *Phys. Rev. A*, 63(4):041402(R), April 2001.
- [114] Jens Muth-Böhm, Andreas Becker, See-Leang Chin und Farhad H. M. Faisal. *S*-matrix theory of ionisation of polyatomic molecules in an intense laser pulse. *Chem. Phys. Lett.*, 337(4-6):313–318, April 2001.
- [115] Agnieszka Jaroń-Becker, Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Ionization of N₂, O₂, and linear carbon clusters in a strong laser pulse. *Phys. Rev. A*, 96(2):023410, Februar 2004.
- [116] Agnieszka Jaroń-Becker, Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Saturated Ionization of Fullerenes in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 96(14):143006, April 2006.
- [117] See-Leang Chin, Y. Liang, Jennifer E. Decker, Fedor A. Ilkov und M. V. Ammosov. Tunnel ionization of diatomic molecules by an intense CO₂ laser. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25(2):L249–L255, Februar 1992.
- [118] Timothy D. G. Walsh, Jennifer E. Decker und See-Leang Chin. Tunnel ionization of simple molecules by an intense CO₂ laser. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26(4):L85–L90, Februar 1993.
- [119] Agnieszka Jaroń-Becker und Andreas Becker. Private Kommunikation.
- [120] Bing Shan, Xiao-Ming Tong, Zengxiu Zhao, Zenghu Chand und Chii-Dong Lin. High-order harmonic cutoff extension of the O₂ molecule due to ionization suppression. *Phys. Rev A*, 66(6):061401(R), Dezember 2002.
- [121] Keith Codling, Leszek J. Frasinski und Paul A. Hatherly. On the field ionization of diatomic molecules by intense laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22(12):L321–L327, Juni 1989.
- [122] Tamar Seideman, Misha Yu. Ivanov und Paul B. Corkum. Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 75(15):2819–2822, Oktober 1995.
- [123] Jan H. Posthumus, Leszek J. Frasinski, A. J. Giles und Keith Codling. Dissociative ionization of molecules in intense laser fields: a method of predicting ion kinetic energies and appearance intensities. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28(10):L349–L355, Mai 1995.
- [124] Martin Plummer und James F. McCann. Field-ionization rates of the hydrogen molecular ion. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(20):4625–4640, Mai 1996.
- [125] Szczepan Chelkowski, Tao Zuo, Osman Atabek und André D. Bandrauk. Dissociation, ionization and Coulomb explosion of H₂⁺ in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation. *Phys. Rev. A*, 52(4):2977–2983, Oktober 1995.

- [126] Lars B. Madsen, Martin Plummer und James F. McCann. Multiphoton ionization of H_2^+ by intense light: A comparison of Floquet and wave-packet results. *Phys. Rev. A*, 58(1):456–465, Juli 1998.
- [127] Daniel Dundas. Efficient grid treatment of the ionization dynamics of laser-driven H_2^+ . *Phys. Rev. A*, 65(2):023408, Februar 2002.
- [128] Szczepan Chalkovski, André Conjusteau, Tao Zuo und André D. Bandrauk. Dissociation ionization of H_2^+ in an intense laser field: Charge-resonance-enhanced ionization, Coulomb explosion, and harmonic generation at 600 nm. *Phys. Rev. A*, 54(4):3235–3244, Oktober 1996.
- [129] Timothy D. G. Walsh, Fedor A. Ilkov, See-Leang Chin, François Châteauneuf, Thanh-Tung Nguyen-Dang, Szczepan Chelkowski, André D. Bandrauk und Osman Atabek. Laser-induced processes during the Coulomb explosion of H_2 in a Ti:sapphire laser pulse. *Phys. Rev. A*, 58(5):3922–3933, November 1998.
- [130] Bernold Feuerstein und Uwe Thumm. Fragmentation of H_2^+ in strong 800-nm pulses: Initial-vibrational-state dependence. *Phys. Rev. A*, 67(4):043405, April 2003.
- [131] Robert S. Mulliken. Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra: II. Charge-Transfer Spectra. *J. Chem. Phys.*, 7(1):20–34, Januar 1939.
- [132] Gérard Lagmago Kamta und André D. Bandrauk. Effects of molecular symmetry on enhanced ionization by intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 75(4):041401(R), April 2007.
- [133] Hengtai Yu, Tao Zuo und André D. Bandrauk. Molecules in intense laser fields: Enhanced ionization in a one-dimensional model of H_2 . *Phys. Rev. A*, 54(4):3290–3298, Oktober 1996.
- [134] Alejandro Saenz. Enhanced ionization of molecular hydrogen in very strong fields. *Phys. Rev. A*, 61(5):051402, Mai 2000.
- [135] Isao Kawata, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura und André D. Bandrauk. Intense-laser-field-enhanced ionization of two-electron molecules: Role of ionic states as doorway states. *Phys. Rev. A*, 62(3):031401, September 2000.
- [136] Kenji Harumiya, Hirohiko Kono, Yuichi Fujimura, Isao Kawata und André D. Bandrauk. Intense laser-field ionization of H_2 enhanced by two-electron dynamics. *Phys. Rev. A*, 66(4):043403, Oktober 2002.
- [137] Patrick W. Dooley, Igor V. Litvinyuk, Kevin F. Lee, David M. Rayner, Michael Spanner, David M. Villeneuve und Paul B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 68(2):023406, August 2003.
- [138] Jiro Itatani, Jérôme Levesque, Dirk Zeidler, Hiromichi Niikura, Henri Pépin, Jean-Claude Kieffer, Paul B. Corkum und David M. Villeneuve. Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432(7019):867–871, Dezember 2004.

- [139] Domagoj Pavičić, Kevin F. Lee, David M. Rayner, Paul B. Corkum und David M. Villeneuve. Direct Measurement of the Angular Dependence of Ionization for N₂, O₂, and CO₂ in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 98(24):243001, Juni 2007.
- [140] Agnieszka Jaroń-Becker, Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Dependence of strong-field photoelectron angular distributions on molecular orientation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 36(21):L375–L380, November 2003.
- [141] Zengxiu Zhao, Xiao-Ming Tong und Chii-Dong Lin. Alignment-dependent ionization probability of molecules in a double-pulse laser field. *Phys. Rev. A*, 67(4):043404, April 2003.
- [142] Gérard Lagmago Kamta und André D. Bandrauk. Imaging electron molecular orbitals via ionization by intense femtosecond pulses. *Phys. Rev. A*, 74(3):033415, September 2006.
- [143] Kenzo Miyazaki, Takayuki Shimizu und Didier Normand. Femtosecond-laser-induced alignment in coulomb explosion of N₂. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37(4):753–761, Februar 2004.
- [144] Ali S. Alnaser, Chakra M. Maharjan, Xiao-Min Tong, Birte Ulrich, Predrag Ranitović, Bing Shan, Zenghu Chang, Chii-Dong Lin, C. Lewis Cocke und Igor V. Litvinyuk. Effects of orbital symmetries in dissociative ionization of molecules by few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. A*, 71(3):031403(R), März 2005.
- [145] Xiao Xin Zhou, Xiao-Ming Tong, Zengxiu Zhao und Chii-Dong Lin. Role of molecular orbital symmetry on the alignment dependence of high-order harmonic generation with molecules. *Phys. Rev. A*, 71(6):061801(R), Juni 2005.
- [146] Xiao Xin Zhou, Xiao-Ming Tong, Zengxiu Zhao und Chii-Dong Lin. Alignment dependence of high-order harmonic generation from N₂ and O₂ molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 72(3):033412, September 2005.
- [147] Shih-I Chu. Floquet theory and complex quasivibrational energy formalism for intense field molecular photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 75(5):2215–2221, September 1981.
- [148] Annick Giusti-Suzor, Frederic H. Mies, Louis F. DiMauro, Eric Charron und Baorui Yang. Dynamics of H₂⁺ in intense laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28(3):309–339, Februar 1995.
- [149] Peter Dietrich und Paul B. Corkum. Ionization and dissociation of diatomic molecules in intense infrared laser fields. *J. Chem. Phys.*, 97(5):3187–3198, September 1992.
- [150] Alejandro Saenz. Behavior of molecular hydrogen exposed to strong ds, ac or low-frequency laser fields. I. Bond softening and enhanced ionization. *Phys. Rev. A*, 66(6):063407, Dezember 2002.
- [151] Georges Jolicard und Osman Atabek. Above-threshold-dissociation dynamics of H₂⁺ with short intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 46(9):5845–5855, November 1992.

- [152] Guanhua Yao und Shih-I Chu. Molecular-bond hardening and dynamics of molecular stabilization and trapping in intense laser pulses. *Phys. Rev. A*, 48(1):485–494, Juli 1993.
- [153] Leszek J. Frasinski, Jan H. Posthumus, Jonathan Plumridge, Keith Codling, Philip F. Taday und Andrew J. Langley. Manipulation of Bond Hardening in H_2^+ by Chirping of Intense Femtosecond Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 83(18):3625–3628, November 1999.
- [154] Annick Giusti-Suzor und Frederic H. Mies. Vibrational Trapping and Suppression of Dissociation in Intense Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 68(26):3869–3872, Juni 1992.
- [155] Martin Schmidt, Didier Normand und Christian Cornaggia. Laser-induced trapping of chlorine molecules with pico- and femtosecond pulses. *Phys. Rev. A*, 50(6):5037–5045, Dezember 1994.
- [156] Eric E. Aubanel, Jean-Marc Gauthier und André D. Bandrauk. Molecular stabilization and angular distribution in photodissociation of H_2^+ in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 48(33):2145–2152, September 1993.
- [157] Karsten Sändig, Hartmut Figger und Theodor W. Hänsch. Dissociation Dynamics of H_2^+ in Intense Laser Fields: Investigation of Photofragments from Single Vibrational Levels. *Phys. Rev. Lett.*, 85(23):4876–4879, Dezember 2000.
- [158] Roberto Numico, Arne Keller und Osman Atabek. Intense-laser-induced alignment in angularly resolved photofragment distributions of H_2^+ . *Phys. Rev. A*, 60(1):406–413, Juli 1999.
- [159] Roberto Numico, Arne Keller und Osman Atabek. Laser-induced molecular alignment in dissociation dynamics. *Phys. Rev. A*, 52(2):1298–1309, März 1995.
- [160] Christian Cornaggia und Ph. Hering. Laser-induced non-sequential double ionization of small molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(11):L503–L510, Juni 1998.
- [161] Abdossamad Talebpour, Simon Larochelle und See-Leang Chin. Non-sequential and sequential double ionization of NO in an intense femtosecond Ti:sapphire laser pulse. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(7):L245–L250, April 1997.
- [162] Enam A. Chowdhury und Barry C. Walker. Multielectron ionization processes in ultrashort laser fields. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(1):109–112, Januar 2003.
- [163] Jim H. McGuire, Nora Berrah, Roger J. Bartlett, James A. R. Samson, John A. Tanis, C. Lewis Cocke und Alfred S. Schlachter. The ratio of cross sections for double to single ionization of helium by high energy photons and charged particles. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 28(6):913–940, März 1995.
- [164] Christian Siedschlag und Thomas Pattard. Single-photon double ionization of the hydrogen molecule. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(13):2297–2310, Juli 2005.

- [165] C. Beylerian, Sébastien Saugout und Christian Cornaggia. Non-sequential double ionization of H_2 using ultrashort 10 fs laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39(6):L105–L112, März 2006.
- [166] David N. Fittinghoff, Paul R. Bolton, Britton Chang und Kenneth C. Kulander. Polarization dependence of tunneling ionization of helium and neon by 120-fs pulses at 614 nm. *Phys. Rev. A*, 49(3):2174–2177, März 1994.
- [167] Peter Dietrich, Neil H. Burnett, Misha Yu. Ivanov und Paul B. Corkum. High-harmonic generation and correlated two-electron multiphoton ionization with elliptically polarized light. *Phys. Rev. A*, 50(5):R3585–R3588, November 1994.
- [168] Tobias Schneider, Peter Leszek Chocian und Jan-Michael Rost. Separation and Identification of Dominant Mechanisms in Double Photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 89(6):073002, August 2002.
- [169] Tobias Schneider und Jan-Michael Rost. Double photoionization of two-electron atoms based on the explicit separation of dominant ionization mechanisms. *Phys. Rev. A*, 67(6):062704, Juni 2003.
- [170] Reinhard Dörner, Thorsten Weber, Matthias Weckenbrock, Andre Staudte, Mirko Hattass, Robert Moshhammer, Joachim Ullrich und Horst Schmidt-Böcking. Multiple Ionization in Strong Laser Fields. *Adv. At. Opt. Mol. Phys.*, 28:1–34, 2002.
- [171] Alexandra Knapp, Anatoli Kheifets, Igor Bray, Thorsten Weber, Allen L. Landers, Sven Schössler, Till Jahnke, Jürgen Nickles, Susanne Kammer, Ottmar Jagutzki, Lothar Ph. H. Schmidt, Timur Osipov, Jürgen Rösch, Mike H. Prior, Horst Schmidt-Böcking, C. Lewis Cocke und Reinhard Dörner. Mechanisms of Photo Double Ionization of Helium by 530 eV Photons. *Phys. Rev. Lett.*, 89(3):033004, Juli 2002.
- [172] Igor V. Litvinyuk, François Légaré, Patrick W. Dooley, David M. Villeneuve, Paul B. Corkum, Jürgen Zanghellini, Alexander Pegarkov, Christian Fabian und Thomas Brabec. Shakeup Excitation during Optical Tunnel Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 94(3):033003, Januar 2005.
- [173] B. A. Zon. Many-electron tunneling in atoms. *Sov. Phys. JETP*, 89(2):219–222, August 1999.
- [174] Ullrich Eichmann, Martin Dörr, Haruka Maeda, Wilhelm Becker und Wolfgang Sandner. Collective Multielectron Tunneling Ionization in Strong Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 84(16):3550–3553, April 2000.
- [175] Kenneth C. Kulander, J. Cooper und Kenneth J. Schafer. Laser-assisted inelastic rescattering during above-threshold ionization. *Phys. Rev. A*, 51(1):561–567, Januar 1995.
- [176] Anne L’Huillier, Kenneth J. Schafer und Kenneth C. Kulander. Theoretical aspects of intense field harmonic generation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24(15):3315–3341, August 1991.

- [177] Pascal Salières, Anne L’Huillier, Philippe Antoine und Maciej Lewenstein. Study of the spatial and temporal coherence of high-order harmonics. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 41:83–142, 1999.
- [178] Barry Walker, Brian Sheehy, Kenneth C. Kulander und Louis F. DiMauro. Elastic Rescattering in the Strong Field Tunneling Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 77(25):5031–5034, Dezember 1996.
- [179] Gerhard G. Paulus, Wilhelm Becker, W. Nicklich und Herbert Walther. Rescattering effects in above-threshold ionization: a classical model. *Phys. Rev. Lett.*, 27(21):L703–L708, November 1994.
- [180] Brian Sheehy, Robert Lafon, Mark Widmer, Barry Walker, Louis F. DiMauro, Pierre A. Agostini und Kenneth C. Kulander. Single- and multiple-electron dynamics in the strong-field tunneling limit. *Phys. Rev. A*, 58(5):3942–3952, November 1998.
- [181] Robert Moshhammer, Bernold Feuerstein, Wolfgang Schmitt, Alexander Dorn, Claus D. Schröter, Joachim Ullrich, Horst Rottke, Christoph Trump, Michael Wittmann, Georg Korn, Klaus Hoffmann und Wolfgang Sandner. Momentum Distributions of Ne^{n+} Ions Created by an Intense Ultrashort Laser Pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 84(3):447–450, Januar 2000.
- [182] Thorsten Weber, Matthias Weckenbrock, Andre Staudte, Lutz Spielberger, Ottmar Jagutzki, Volker Mergel, Feras Afaneh, Gunter Urbasch, Martin Vollmer, Harald Giessen und Reinhard Dörner. Recoil-Ion Distributions for Single and Double Ionization of Helium in Strong Laser Fields. *Phys. Rev. Lett.*, 84(3):443–446, Januar 2000.
- [183] Ekaterina Eremina, Xiaojun Liu, Horst Rottke, Wolfgang Sandner, Alexander Dreischuh, Fabricio Lindner, Felix Grasbon, Gerhard G. Paulus, Herbert Walther, Robert Moshhammer, Bernold Feuerstein und Joachim Ullrich. Laser-induced non-sequential double ionization investigated at and below the threshold for electron impact ionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 36(15):3269–3280, August 2003.
- [184] Gennady L. Yudin und Misha Yu. Ivanov. Physics of correlated double ionization of atoms in intense laser fields: Quasistatic tunneling limit. *Phys. Rev. A*, 63(3):033404, März 2001.
- [185] V. Ravi Bhardwaj, Sergey A. Aseyev, Manjusha Mehendale, Gennady L. Yudin, David M. Villeneuve, David M. Rayner, Misha Yu. Ivanov und Paul B. Corkum. Few Cycle Dynamics of Multiphoton Double Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16):3522–3525, April 2001.
- [186] Thorsten Weber, Harald Giessen, Matthias Weckenbrock, Gunter Urbasch, Andre Staudte, Lutz Spielberger, Ottmar Jagutzki, Volker Mergel, Martin Vollmer und Reinhard Dörner. Correlated electron emission in multiphoton double ionization. *Nature*, 405(6787):658–661, Juni 2000.

- [187] Matthias Weckenbrock, Andreas Becker, Andre Staudte, Susanne Kammer, Matthias Smolarski, V. Ravi Bhardwaj, David M. Rayner, David M. Villeneuve, Paul B. Corkum und Reinhard Dörner. Electron-Electron Momentum Exchange in Strong Field Double Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 91(12):123004, September 2003.
- [188] Vitor L. Bastos de Jesus, Bernold Feuerstein, Karl Zrost, Daniel Fischer, Artem Rudenko, Feras Afaneh, Claus D. Schröter, Robert Moshhammer und Joachim Ullrich. Atomic structure dependence of nonsequential double ionization of He, Ne and Ar in strong laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37(8):L161–L167, April 2004.
- [189] Ali S. Alnaser, Timur Osipov, Emmanouil P. Benis, Aaron Wech, Bing Shan, C. Lewis Cocke, Xiao-Min Tong und Chii-Dong Lin. Rescattering Double Ionization of D₂ und H₂ by Intense Laser Pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 91(16):163002, Oktober 2003.
- [190] Xiao-Min Tong, Zengxiu Zhao und Chii-Dong Lin. Correlation dynamics between electrons and ions in the fragmentation of D₂ molecules by short laser pulses. *Phys. Rev. A*, 68(4):043412, Oktober 2003.
- [191] Artem Rudenko, Bernold Feuerstein, Karl Zrost, Vitor L. Bastos de Jesus, Thorsten Ergler, Christina Dimipoulou, Claus D. Schröter, Robert Moshhammer und Joachim Ullrich. Fragmentation dynamics of molecular hydrogen in strong ultrashort laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(5):487–501, März 2005.
- [192] Matthias Weckenbrock, Mirko Hattass, Achim Czasch, Ottmar Jagutzki, Lothar Ph. H. Schmidt, Thorsten Weber, Hartmut Roskos, Torsten Löffler, Marc Thomson und Reinhard Dörner. Experimental evidence for electron repulsion in multiphoton double ionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34(14):L449–L455, Juli 2001.
- [193] Matthias Weckenbrock, Dirk Zeidler, Andre Staudte, Thorsten Weber, Markus Schöffler, Moritz Meckel, Susanne Kammer, Matthias Smolarski, Ottmar Jagutzki, V. Ravi Bhardwaj, David M. Rayner, David M. Villeneuve, Paul B. Corkum und Reinhard Dörner. Fully Differential Rates for Femtosecond Multiphoton Double Ionization of Neon. *Phys. Rev. Lett.*, 92(21):213002, Mai 2004.
- [194] Thorsten Weber, Matthias Weckenbrock, Andre Staudte, Lutz Spielberger, Ottmar Jagutzki, Volker Mergel, Feras Afaneh, Gunter Urbasch, Martin Vollmer, Harald Giessen und Reinhard Dörner. Sequential and nonsequential contributions to double ionization in strong laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33(4):L127–L133, Februar 2000.
- [195] Bernold Feuerstein, Robert Moshhammer und Joachim Ullrich. Nonsequential multiple ionization in intense laser pulses: interpretation of ion momentum distributions within the classical 'rescattering' model. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33(21):L823–L830, November 2000.
- [196] Thorsten Weber. *Untersuchung der verschränkten Bewegung freier Elektronenpaare emittiert aus Ein- und Zweizentren Coulomb-Potentialen in Photoabsorptionsprozessen*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main, Februar 2003.

- [197] James Cryan. A Coincidence Study of Strong Field Ionization of Rare Gases. *Ohio State University*, 2007.
- [198] Robert Lafon, Jan L. Chaloupka, Brian Sheehy, P. M. Paul, Pierre Agostini, Kenneth C. Kulander und Louis F. DiMauro. Electron Energy Spectra from Intense Laser Double Ionization of Helium. *Phys. Rev. Lett.*, 86(13):2762–2765, März 2001.
- [199] Jan L. Chaloupka, Robert Lafon, Louis F. DiMauro, Pierre Agostini und Kenneth C. Kulander. Strong-field double ionization of rare gases. *Opt. Express*, 8(7):352–357, März 2001.
- [200] Max Born und J. Robert Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 4. Folge Nr. 84(20):457–484, 1927.
- [201] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. Mechanism of laser-induced double ionization of helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(6):L197–L202, März 1996.
- [202] Sergei Popruzhenko und Sergei P. Goreslavskii. Photoelectron momentum distribution for double ionization in strong laser fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34(8):L239–L246, April 2001.
- [203] Carla Figueira de Morisson Faria, Xiaojun Liu, Wilhelm Becker und Henning Schomerus. Coulomb repulsion and quantum-classical correspondence in laser-induced nonsequential double ionization. *Phys. Rev. A*, 69(2):021402, Februar 2004.
- [204] Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. *S*-Matrix analysis of ionization yields of noble gas atoms at the focus of Ti:sapphire laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32(14):L335–L343, Juli 1999.
- [205] Raphael Panfili, Joseph H. Eberly und Stan L. Haan. Comparing classical and quantum dynamics of strong-field double ionization. *Opt. Express*, 8(7):431–435, März 2001.
- [206] Raphael Panfili. Classical Trajectories of Two-Electron Atoms Exposed to Intense Laser Pulses. *Laser Phys.*, 12(2):362–367, Februar 2002.
- [207] Bruno Eckhardt und Krzysztof Sacha. Classical threshold behaviour in a (1+1)-dimensional model for double ionization in strong fields. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39(18):3865–3871, September 2006.
- [208] Krzysztof Sacha und Bruno Eckhardt. Nonsequential triple ionization in strong fields. *Phys. Rev. A*, 64(5):053401, November 2001.
- [209] Jonathan Parker, Ken T. Taylor, Charles W. Clark und Sayoko Blodgett-Ford. Intense-field multiphoton ionization of a two-electron atom. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(2):L33–L42, Januar 1996.
- [210] Jonathan S. Parker, Edward S. Smyth und Ken T. Taylor. Intense-field multiphoton ionization of helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(14):L571–L578, Juli 1998.

- [211] Ken T. Taylor, Daniel Dundas, Jonathan S. Parker, Edward Smyth und Sara Vivirito. Laser-driven helium in full-dimensionality. *Laser Phys.*, 9(1):98–104, Januar-Februar 1999.
- [212] Ken T. Taylor, Jonathan S. Parker, Daniel Dundas und Karen J. Meharg. Theory of laser-driven double-ionization of atoms at Ti:sapphire laser wavelengths. *J. Mod. Opt.*, 54(13-15):1959–1983, September 2007.
- [213] Jonathan S. Parker, Karen J. Meharg, Geraldine A. McKenna und Ken T. Taylor. Single-ionization of helium at Ti:Sapphire wavelengths: rates and scaling laws. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40(10):1729–1743, Mai 2007.
- [214] Alexander I. Pegarkov, Eric Charron und Annick Suzor-Weiner. Nonlinear single and double ionization of molecules by strong laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32(14):L363–L369, Juli 1999.
- [215] Carsten Szymanowski, Raphael Panfili, Wei-Chih Liu, Stan L. Haan und Joseph H. Eberly. Role of the correlation charge in the double ionization of two-electron model atoms exposed to intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 61(5):055401, Mai 2000.
- [216] Sébastien Saugout, Christian Cornaggia, Annick Suzor-Weiner und Eric Charron. Ultrafast Electronuclear Dynamics of H₂ Double Ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 98(25):253003, Juni 2007.
- [217] Sébastien Saugout, Eric Charron und Christian Cornaggia. H₂ double ionization with few-cycle laser pulses. *Phys. Rev. A*, 77(2):023404, Februar 2008.
- [218] Krzysztof Sacha und Bruno Eckhardt. Pathways to double ionization of atoms in strong fields. *Phys. Rev. A*, 63(4):043414, April 2001.
- [219] Liu Jie und Chen Jing. Semiclassical Approach to Non-Sequential Double Ionization of Diatomic Molecules in Strong Laser Fields. *Chin. Phys. Lett.*, 23(1):91–94, Januar 2006.
- [220] Camilo Ruiz, Luis Plaja, Luis Roso und Andreas Becker. *Ab initio* Calculations of the Double Ionization of Helium in a Few-Cycle Laser Pulse Beyond the One-Dimensional Approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 96(5):053001, Februar 2006.
- [221] Abraham Goldberg, Harry M. Schey und Judah L. Schwartz. Computer-Generated Motion Pictures of One-Dimensional Quantum-Mechanical Transmission and Reflection Phenomena. *Am. J. Phys.*, 35(3):177–186, März 1967.
- [222] Ian Galbraith, Yin Sing Ching und Eitan Abraham. Two-dimensional time-dependent quantum-mechanical scattering event. *Am. J. Phys.*, 52(1):60–68, Januar 1984.
- [223] S. D. Conte und Carl De Boor. *Elementary Numerical Analysis*. McGraw Hill New York, 2. edition, 1972.
- [224] William T. Vetterling und Brian P. Plannery William H. Press, Saul A. Teukolsky. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 2. edition, 1992.

- [225] J. E. Campbell. On a Law of Combination of Operators. *Proc. Lond. Math. Soc.*, s1-29(1):14–32, November 1897.
- [226] Kenneth C. Kulander, K. R. Sandhya Devi und S. E. Koonin. Time-dependent Hartree-Fock theory of charge exchange: application to $\text{He}^{2+} + \text{He}$. *Phys. Rev. A*, 25(6):2968–2975, Juni 1982.
- [227] Włodzimierz Kołos und Lutosław Wolniewicz. Potential-Energy Curves for the $X^1\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_u^+$, and $C^1\Pi_u^+$ States of the Hydrogen Molecule. *J. Chem. Phys.*, 43(7):2429–2441, Oktober 1965.
- [228] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice-Hall, Inc., 4. edition, 1991.
- [229] Włodzimierz Kołos und Lutosław Wolniewicz. Potential-Energy Curve for the $B^1\Sigma_u^+$ State of the Hydrogen Molecule. *J. Chem. Phys.*, 45(2):509–514, Juli 1966.
- [230] J. Berakdar, J. Röder, John S. Briggs und H. Ehrhardt. Signature of three-body interactions in low-energy (e, 2e) reactions in coplanar asymmetric energy-sharing geometry. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(24):6203–6216, Dezember 1996.
- [231] Arvid Requate, Andreas Becker und Farhad H. M. Faisal. S-matrix theory of inelastic vibronic ionization of molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 73(3):033406, März 2006.
- [232] André D. Bandrauk und HuiZhong Lu. Harmonic generation in a 1D model of H_2 with single and double ionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(14):2529–2544, Juli 2005.
- [233] T. W. Shyn. Doubly differential cross sections of secondary electrons ejected from atomic hydrogen by electron impact. *Phys. Rev. A*, 45(5):2951–2956, März 1992.
- [234] D. Fang, W. Hu, J. Tang, Y. Wang und F. Yang. Energy distribution of secondary electrons in electron-impact ionization of hydrogenic and heliumlike ions. *Phys. Rev. A*, 47(3):1861–1865, März 1993.
- [235] Ingolf V. Hertel und Claus-Peter Schulz. Atome, Moleküle und optische Physik, <http://www.staff.mbi-berlin.de/hertel/amo/aktuell/amo2-skript/amo-2-01.pdf>.
- [236] Klaus-Peter Huber und Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New-York, 1. edition, 1979.
- [237] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle, Festkörper*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New-York, 2. edition, 2004.
- [238] Manfred Lein und Jan M. Rost. Ultrahigh Harmonics from Laser-Assisted Ion-Atom Collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 91(24):243901, Dezember 2003.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die auf die eine oder andere Art zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dazu gehört in erster Linie Dr. Andreas Becker als Doktorvater, der neben der thematischen Führung sehr detailliert alles hinterfragt hat und für Probleme aller Art immer ein offenes Ohr bzw. eine offene Tür hatte. Als Entwicklungsteam des NPSFLIB, das aus Dr. Andreas Becker, Dr. Camilo Ruiz, Dr. Marcelo Ciappina, Dr. Feng He, Dr. Przemyslav Panek, Dr. Arvid Requate, Torsten Goerke und mir bestand, schufen wir einen sehr effizienten Programmiercode samt allerlei netter Ausgaberoutinen. Dieses Programmpaket wurde intensiv bei der Entstehung dieser Arbeit genutzt. Prof. Luis Plaja danke ich für die fachliche Unterstützung, die in zwei netten Aufenthalten in Salamanca gipfelte und insbesondere für die Anregung der Verwendung des planaren Modells.

Weiterhin gilt besonderer Dank meiner Familie. Bei meiner Frau Simone und meinem Sohn Adrian konnte ich viele Probleme abladen. Beide waren sehr gute Zuhörer. Meinen Eltern danke ich für moralische Unterstützung und insbesondere in der letzten Phase für die Kindbetreuung, ohne die sich das Ende der Arbeit sicher deutlich verzögert hätte.