

**Beobachtung und Steuerung
molekularer Dynamik
mit Femtosekunden-Laserpulsen**

**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

vorgelegt von
Christian Dietl
aus München

Würzburg im April 2004

Eingereicht am: 15. April 2004
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Gerber
2. Gutachter: Prof. Dr. C. Spielmann
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Gerber
2. Prüfer: Prof. Dr. G. Reents
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Publikationen erschienen:

M. BERGT, N. DAMRAUER, C. DIETL, B. KIEFER, UND G. GERBER

Ultrafast fragmentation dynamics of the dicarbonyl(cyclopentadienyl)iron halides

in „Ultrafast Phenomena XII“, eds: T. Elsaesser, S. Mukamel, M. Murnane, N. F. Scherer, Chemical Physics Vol. 66, Springer-Verlag, Berlin, 639 (2000).

M. BERGT, T. BRIXNER, C. DIETL, B. KIEFER, UND G. GERBER

Time-resolved organometallic photochemistry: femtosecond fragmentation and adaptive control of CpFe(CO)₂X (X=Cl, Br, I)

J. Organomet. Chem **661**, 199 (2002).

N.H. DAMRAUER, C. DIETL, G. KRAMPERT, S.-H. LEE, K.-H. JUNG UND G. GERBER

Control of bond-selective photochemistry in CH₂ClBr using adaptive femtosecond pulse shaping

Eur. Phys. J. D **20**, 71 (2002).

R. IMPROTA, F. SANTORO, C. DIETL, E. PAPASTATHOPOULOS UND G. GERBER

Investigation of the two lowest ¹B_u states of trans-Stilbene by time dependent DFT calculations

Chem. Phys. Lett. **387**, 509 (2003).

T. BRIXNER, C. DIETL, G. KRAMPERT, P. NIKLAUS, E. PAPASTATHOPOULOS, T. PFEIFER, R. SELLE, G. VOGT, D. WALTER, C. WINTERFELDT AND G. GERBER

Adaptive femtosecond quantum control

in „Ultrafast Optics IV“, eds: F. Krausz, G. Korn, P. Corkum and I. A. Walmsley, Volume 95 of Springer Series in Optical Sciences, pp. 119-128, Springer, Berlin (2004).

C. DIETL, E. PAPASTATHOPOULOS UND G. GERBER

Femtosecond photoelectron spectroscopy of trans-Stilbene

in „Femtochemistry and Femtobiology“, eds: T. Hynes, M. Martin, Elsevier, 41 (2004).

C. DIETL, E. PAPASTATHOPOULOS, P. NIKLAUS, R. IMPROTA, F. SANTORO UND G. GERBER

Femtosecond photoelectron spectroscopy of trans-stilbene above the reaction barrier

Chem. Phys. **310**, 201 (2005).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Femtosekunden-Laserpulse	5
1.1.1 Dispersion und Phasenmodulation im Frequenzraum	7
1.1.2 Intensität und Pulsdauer	7
1.1.3 Wigner- und Husimi-Darstellung	9
1.2 Beobachtung molekularer Reaktionen	11
1.2.1 Nachweis durch Massenspektroskopie	13
1.2.2 Nachweis durch Photoelektronenspektroskopie	14
1.3 Steuerung photochemischer Reaktionen	17
1.3.1 Optimale Kontrolltheorie	19
1.3.2 Adaptive Pulsformung	21
1.3.3 Evolutionärer Algorithmus	22
2 Experimenteller Aufbau	25
2.1 Optische Aufbauten	26
2.1.1 Femtosekunden-Lasersystem	26
2.1.2 Pump–Probe–Aufbau	27
2.1.3 Femtosekunden–Pulsformer	28
2.1.4 Charakterisierung von Femtosekunden–Laserpulsen	30
2.2 Vakuumapparaturen und Flugzeitspektrometer	33
2.2.1 Reflektron-Massenspektrometer	33
2.2.2 Elektronenflugzeitspektrometer	35
2.3 Datenaufnahme und Verarbeitung	42
2.3.1 Aufnahme von Flugzeitspektren	42
2.3.2 Kalibration	44
2.3.3 Aufnahme von Pump–Probe–Transienten	47
2.3.4 Datenerfassung für den Evolutionären Algorithmus	48

3	Experimente zur Photodissoziationsdynamik der Methylhalogenide	51
3.1	Bindungselektive Optimierung der Photodissoziation von CH_2ClBr	51
3.1.1	Wellenlängen- und Intensitätsabhängigkeit der Photodissoziation von CH_2ClBr	52
3.1.2	Steuerung der Photodissoziation mit phasenmodulierten 800 nm Laserpulsen	54
3.1.3	Korrelation zwischen Optimierungsergebnis und SHG	60
3.1.4	Zusammenfassung und Diskussion	62
3.2	Isotopenselektive Photodissoziation an CH_2Br_2	65
3.2.1	Steuerung der isotopenselektiven Photodissoziation an CH_2Br_2	68
3.2.2	Zusammenfassung	73
3.3	Experimente zum molekularen Photodetachment $\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{I}_2$	73
3.3.1	Massenspektren – Wellenlängenabhängigkeit	76
3.3.2	266/400 nm Pump-Probe Experiment	80
3.3.3	Optimierung der Photodissoziation $\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{I}_2$	89
3.3.4	Vergleich des Optimierungsexperimentes mit dem Pump-Probe Experiment	94
4	Photoelektronenspektroskopie an <i>trans</i>-Stilben	97
4.1	Die <i>trans</i> → <i>cis</i> Photoisomerisierungsreaktion	98
4.2	Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen	100
4.3	Experimente zur Photoisomerisierung des <i>trans</i> -Stilben	102
4.3.1	266 nm REMPI-PES-Experiment	104
4.3.2	266/266 nm Pump-Probe-Experiment	109
4.4	Zusammenfassung	112
	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	119

Einleitung

In unserer modernen Gesellschaft beruht der technische Fortschritt maßgeblich auf der Entwicklung neuartiger Materialien auf der Basis verschiedenartigster chemischer Verbindungen. Somit ist ein zentrales Forschungsfeld der Chemie die effiziente Synthese solcher molekularer Verbindungen. Effizienz bedeutet in diesem Rahmen, eine größere Ausbeute der erwünschten Endprodukte bei gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte zu erreichen. Als Mittel zur Steuerung dienen dabei makroskopische Parameter wie Druck, Temperatur und Konzentration der Edukte. Jedoch ermöglichte das immer bessere Wissen über die atomaren Vorgänge bei chemischen Umwandlungen auch eine Kontrolle auf mikroskopischer Ebene durch Verwendung von Katalysatoren, die allerdings gezielt für eine bestimmte Synthese entwickelt werden müssen.

Eine sehr viel universellere Methode ist die Anregung einer chemischen Reaktion durch Licht. Photochemische Reaktionen spielen in vielen Bereichen wie der Atmosphärenphysik oder der Synthese organischer Moleküle eine große Rolle. Das prominenteste Beispiel ist die Photoisomerisierung des Retinalmoleküls, der erste Schritt in der Reaktionskette, die uns sehen lässt. Diesen Zugang zu molekularen Prozessen macht sich die sogenannte Femtochemie zu nutze, indem sie sowohl versucht, die diesen Prozessen zu Grunde liegende Dynamik zu verstehen als auch zu kontrollieren. Diese beiden Ziele werden in der Femtochemie mithilfe von Laseranregung und spektroskopischen Methoden erreicht, die eine Zeitauflösung gestatten, die den elementaren Prozessen auf atomarer Dimension angepasst ist. Die Beobachtung molekularer Dynamik wurde in den vergangenen Jahren an einer Vielzahl von Systemen realisiert [1, 2] und im Rahmen der kohärenten Kontrolle wurden eine Reihe genereller Ansätze zur Steuerung quantenmechanischer Prozesse erdacht und mit Erfolg angewendet [3]. Die Fortschritte auf dem Gebiet der Femtochemie basieren dabei auf der sehr rasanten Weiterentwicklung der Femtosekunden-Lasertechnik und der Femtosekundenspektroskopie. Gerade auf Seiten der Lasertechnik ist es in den vergangenen Jahren gelungen, Laserpulse immer kürzerer Dauer zu erzeugen, mittlerweile bis unterhalb von 5 fs [4]. Mit derart kurzen Laserpulsen ist man in der Lage, die ultraschnelle Kerndynamik, die die chemischen Reaktionen bestimmt, in Echtzeit zu beobachten.

Die Femtosekundenspektroskopie bedient sich zur Beobachtung der molekularen Dynamik eines einheitlichen Prinzips, der sogenannten Pump-Probe-Technik. Zur Abbildung mole-

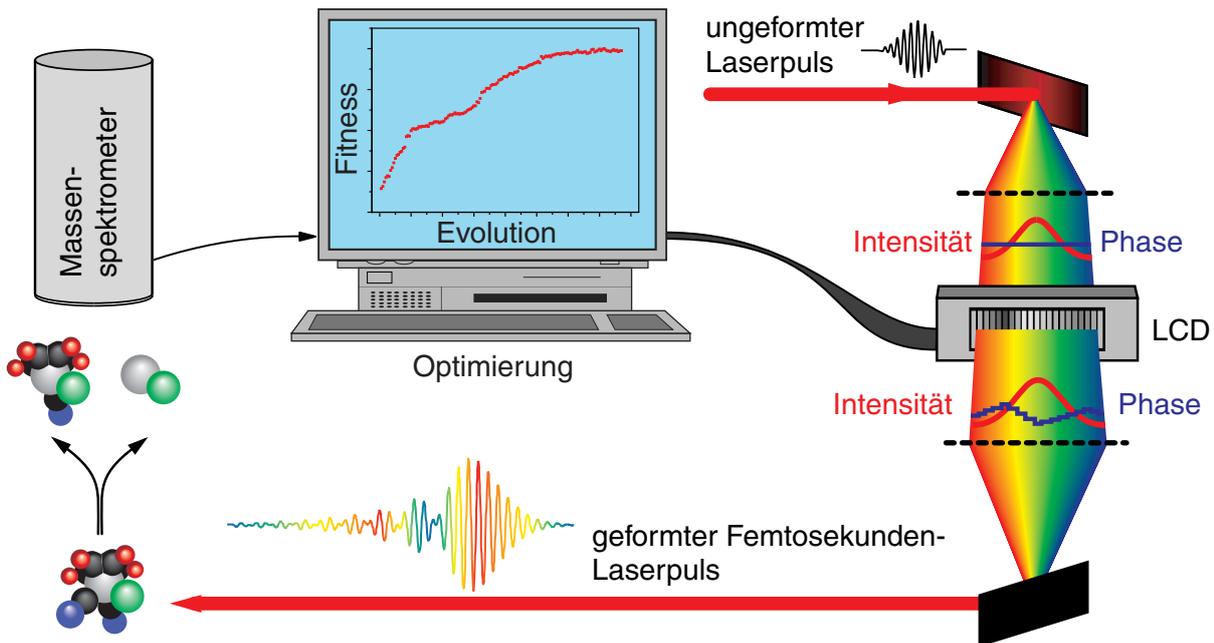


Abbildung 0.1: Experimentelles Verfahren zur Kontrolle molekularer Prozesse mit formbaren Femtosekunden-Laserpulsen (adaptive Pulsförmung). Mittels eines Femtosekunden-Pulsformers können nahezu beliebige zeitliche Intensitätsprofile des Laserpulses erzeugt werden. Diese geformten Pulse werden an der zu kontrollierenden Reaktion getestet. Mit einem geeigneten Detektionsverfahren – in diesem Beispiel die Massenspektroskopie – wird die Ausbeute eines gewünschten Reaktionsproduktes gemessen und das Ergebnis einem evolutionären Algorithmus zugeführt. Die Aufgabe des Algorithmus ist es, durch geeignete Modifizierung der Pulsform Laserpulse zu finden, die eine optimale Ausbeute der gewünschten Reaktionsprodukte gewährleisten.

kularer Dynamik werden zwei ultrakurze Laserpulse benötigt, deren zeitlicher Abstand sehr präzise variiert werden kann. Mit dem ersten Laserpuls, dem Pump-Puls, wird die zu untersuchende Dynamik induziert. Ist die Dauer dieses Pulses kürzer als die Dauer aller relevanten Strukturänderungen des Systems, bleibt dieses während der Wechselwirkung quasi "eingefroren". Danach kann sich das System für eine bestimmte Zeit wechselwirkungsfrei entwickeln. Der dann vom System eingenommene Zustand wird durch einen zweiten ultrakurzen Laserpuls abgefragt, indem das System durch eine weitere optische Anregung in einen detektierbaren Endzustand gebracht wird. Indem die Pump-Probe-Technik mit einer geeigneten Detektionsmethode kombiniert wird, können molekulare Reaktionen auf vielfältige Weise untersucht werden. Dazu wurden zahlreiche Nachweismethoden erfolgreich angewendet, wie z.B. die Messung der Fluoreszenz oder der Absorption, die Messung von Photoionen oder von Photoelektronen.

Durch Kombination adaptiver Kontrollverfahren mit der Femtosekunden-Laserspektroskopie wurde es über eine bloße Beobachtung chemischer Reaktionen hinaus möglich, den Verlauf einer Reaktion mittels entsprechend "geformter" Femtosekunden-

Laserpulse aktiv zu steuern [5]. Hier lässt sich die große Frequenzbandbreite verbunden mit der Kohärenz der Femtosekundenpulse nutzen, die zur Anregung von vibrations Wellenpaketen in elektronischen Zuständen des Moleküls führt. Durch eine Formung der Laserpulse kann die Dynamik der Wellenpakete beeinflusst und somit ein Reaktionspfad gegenüber anderen bevorzugt werden. Durch Verwendung eines lernfähigen Algorithmus wurde es möglich, eine automatisierte Kontrolle über komplexe quantenmechanische Systeme zu erreichen, ohne eine vollständige Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse zur Verfügung zu haben (s. Abbildung 0.1). Stattdessen wird bei diesem Verfahren das quantenmechanische System selbst nach seiner Antwort auf die Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld "gefragt". Diese experimentell erhaltene Antwort wird benutzt, um in einem iterativen Verfahren das treibende elektrische Feld an die Gegebenheiten des Systems anzupassen.

In dieser Arbeit wurden die folgenden zwei Fragestellungen der Femtochemie verfolgt: Beobachtung und Verständnis molekularer Dynamik sowie ihre Steuerung mittels adaptiver Pulsformung. Die Arbeit beginnt mit einem Überblick über die für die Experimente erforderlichen physikalischen Konzepte. Ausgehend von einer mathematischen Beschreibung des täglich benutzten "Werkzeugs", der Femtosekunden-Laserpulse, werden deren Anwendung im Pump-Probe-Experiment und in der adaptiven Pulsformung beschrieben. Im darauf folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau erläutert. Nach diesem allgemeinen Teil werden in den beiden nächsten Kapiteln die durchgeführten Experimente vorgestellt: Am Beispiel von CH_2ClBr wird die Anwendung der adaptiven Pulsformung auf das Problem der bindungsselektiven Photodissoziation demonstriert. Dazu wurden Experimente durchgeführt, die den selektiven Bruch einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung zum Ziel hatten. Da sowohl Chlor als auch Brom jeweils zwei prominente Isotope aufweisen, konnte anhand desselben Moleküls zusätzlich die Frage nach einer Selektivität auf ein bestimmtes Isotop eines Halogens untersucht werden. In einem Experiment zum molekularen Photodetachment von CH_2I_2 wurde der Frage nachgegangen, inwieweit sich die Ergebnisse eines Kontroll-experiments mit dem Erkenntnissen aus einer Pump-Probe-Messung verstehen lassen. Im zweiten experimentellen Teil wird ein Experiment zur Untersuchung der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben vorgestellt. Dazu wurde die Photoelektronenspektroskopie in Verbindung mit der Pump-Probe-Technik angewendet. Die Ergebnisse werden vor dem Hintergrund einiger neuerer theoretischer Arbeiten diskutiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse.

1 Grundlagen

1.1 Femtosekunden-Laserpulse

In den Experimenten von Kapitel 3 und 4 werden Femtosekunden-Laserpulse verwendet, um molekulare Prozesse auf einer Femtosekunden Zeitskala zu untersuchen und durch geeignete Phasenmodulation molekulare Prozesse zu kontrollieren. Bevor in den nächsten Abschnitten die dazu nötigen experimentellen Techniken vorgestellt werden, soll hier zunächst die mathematische Beschreibung von ultrakurzen Laserpulsen erfolgen.

Das elektrische Feld eines Laserpulses wird durch die Maxwell Gleichungen und der daraus abgeleiteten Wellengleichung beschrieben:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

mit \vec{E} als elektrischem Feld und \vec{P} als Polarisation. Eine Lösung dieser Gleichung kann als Funktion einer Einhüllenden $\vec{A}(\vec{r}, t)$ multipliziert mit einem oszillierenden Anteil geschrieben werden:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) \cos(\Phi(t)) \quad (1.2)$$

Im Folgenden werden die zeitlichen und spektralen Eigenschaften des Laserpulses betrachtet, so dass es zweckmäßig ist, die räumliche und zeitliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ zu separieren:

$$\vec{A}(x, y, z, t) = A(t) \cdot u(x, y, z) \cdot \vec{e} \quad (1.3)$$

Damit erhält man analog zu Gleichung 1.2 folgende Beschreibung:

$$E(t) = A(t) \cos(\Phi(t)) \quad (1.4)$$

Die nun folgende Diskussion ist stark an [6] und [7] angelehnt. Nach [7] kann das reelle elektrische Feld (Gleichung 1.4) in die komplexen Komponenten $E^+(t)$ und $E^-(t)$ bzw. in Amplitude und Phase zerlegt werden:

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t) = A(t)e^{i\Phi(t)} + c.c. \quad (1.5)$$

Diese Zerlegung in Amplitude und Phase ist nur dann sinnvoll, solange die Pulsdauer größer als eine Oszillationsperiode ist [8]. Die Phasenfunktion $\Phi(t)$ lässt sich in eine Taylor-Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned}\Phi(t) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j!} (t - t_0)^j \\ &= a_0 + a_1(t - t_0) + \frac{1}{2}a_2(t - t_0)^2 + \dots\end{aligned}\quad (1.6)$$

Dabei ist $a_0 = \Phi(t_0)$ die sogenannte absolute Phase, die die relative Position der Lichtschwingung zur Einhüllenden angibt. Der zweite Term $a_1 = \omega_0$ in der Entwicklung ist die Zentral- oder Trägerfrequenz des Laserpulses. Die weiteren Terme werden als "chirp" (n-1)-ter Ordnung bezeichnet, wobei a_1 als linearer "chirp", a_2 als quadratischer "chirp" usw. bezeichnet wird. Gilt $a_2 > 0$, dann steigt die Frequenz im Verlauf des Laserpulses linear an und man spricht von einem sogenannten "up-chirp". Dementsprechend liefert $a_2 < 0$ einen "down-chirp". Phasenterme bzw. "chirps" höherer Ordnung führen im Allgemeinen zu einem komplexen zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes. Sind alle Entwicklungskoeffizienten $a_i = 0$ für $i \geq 1$, heißt der Laserpuls "ungechirpt" im Zeitraum. Für solche Laserpulse ist die momentane Frequenz $\omega = \frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}$ zeitlich konstant.

Durch eine Fouriertransformation erhält man die äquivalente Beschreibung im Frequenzraum:

$$E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (1.7)$$

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (1.8)$$

Somit kann auch $E(\omega)$ analog zu Gleichung 1.5 durch die komplexen Anteile $E^+(\omega)$ und $E^-(\omega)$ bzw. durch die Einhüllende und die Phase beschrieben werden:

$$E(\omega) = E^+(\omega) + E^-(\omega) = A(\omega)e^{i\Phi(\omega)} + c.c. \quad (1.9)$$

Auch im Frequenzraum kann die spektrale Phasenfunktion in eine Taylor-Reihe um die Trägerfrequenz ω_0 entwickelt werden:

$$\begin{aligned}\Phi(\omega) &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{j!} (\omega - \omega_0)^j \\ &= b_0 + b_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}b_2(\omega - \omega_0)^2 + \dots\end{aligned}\quad (1.10)$$

Hierbei beschreibt b_0 eine konstante Phase und b_1 eine zeitliche Verschiebung des Laserpulses. Die Koeffizienten höherer Ordnung werden wiederum als "chirp" (n-1)-ter Ordnung im Frequenzraum bezeichnet und bewirken eine Änderung des zeitlichen Intensitätsprofils des Laserpulses.

1.1.1 Dispersion und Phasenmodulation im Frequenzraum

Wie im vorherigen Abschnitt bereits angedeutet führt eine Manipulation der spektralen Phase wegen der Fourierbeziehung zwischen Zeit- und Frequenzraum zu einer Änderung der zeitlichen Struktur des elektrischen Feldes. Die spektrale Phase kann dabei z.B. durch Einbringen dispersiver Elemente in den Strahlengang verändert werden. Dieser Zusammenhang zwischen spektraler Phase und Dispersion wird klar, wenn man den Durchgang des Laserpulses durch ein dispersives Medium mit einem frequenzabhängigen Brechungsindex $n = n(\omega)$ betrachtet. Der Laserpuls erhält dabei eine zusätzliche spektrale Phase $\Psi(\omega)$, welche von der optischen Weglänge nL des Mediums abhängt:

$$\Phi(\omega) \longrightarrow \Phi(\omega) + \Psi(\omega) = \Phi(\omega) + \frac{\omega n(\omega)L}{c_0} \quad (1.11)$$

Dabei ist c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Analog zu Gleichung 1.10 kann die zusätzliche Phase $\Psi(\omega)$ in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Deren Koeffizienten geben die Änderung des "chirps" (n-1)-ter Ordnung an.

Damit wird zunächst deutlich, dass durch alle im Strahlengang befindlichen dispersiven Elemente die Phasenstruktur des Laserpulses und damit das zeitliche Intensitätsprofil beeinflusst werden. Dabei bewirkt diese Materialdispersion vor allem eine zeitliche Verlängerung des Laserpulses. Dieser Effekt kann aber auch ausgenutzt werden, um das zeitliche Intensitätsprofil gezielt zu variieren. So lassen sich in einem sogenannten Femtosekunden-Pulsformer (s. Kapitel 2.1.3) Laserpulse mit einem nahezu beliebigen zeitlichen Intensitätsverlauf erzeugen.

1.1.2 Intensität und Pulsdauer

Die momentane Intensität eines Laserpulses ist definiert als das zeitliche Mittel von $E^2(t)$ über eine Oszillationsperiode $T = 2\pi/\omega(t)$:

$$I(t) = \varepsilon_0 c n \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} E^2(t') dt' \quad (1.12)$$

$$= 2\varepsilon_0 c n A^2(t) \quad (1.13)$$

wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante, c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und n der Brechungsindex des Mediums ist. Die analoge Mittelung im Frequenzraum ergibt die spektrale Intensitätsverteilung des Laserpulses, wie sie mit einem Spektrometer gemessen wird:

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0 c n A^2(\omega) \quad (1.14)$$

Sind die Einhüllenden von Spektrum $I(\omega)$ und zeitlichem Intensitätsverlauf $I(t)$ "glatte" Funktionen, können eine spektrale Bandbreite $\Delta\omega$ (full width at half maximum, FWHM) und

eine Pulsdauer τ_p definiert werden [9]. Da zwischen Zeit- und Frequenzraum die Fourierbeziehungen aus den Gleichungen 1.7 und 1.8 gelten, kann das sogenannte Bandbreiteprodukt definiert werden:

$$\Delta\omega \cdot \tau_p \geq 2\pi c_B \quad (1.15)$$

Die Konstante c_B bewegt sich in der Größenordnung von 1 und ist von der Pulsform abhängig. Für den bei gegebenem Spektrum kürzestmöglichen Puls gilt in Gleichung 1.15 das Gleichheitszeichen. In diesem Fall stellt die spektrale Bandbreite eine Grenze für die Pulsdauer dar, und der Puls heißt demzufolge bandbreitebegrenzt.

Die Fluenz F in J/cm^2 ist gegeben durch eine Integration über die Zeit oder die Frequenz (Parseval's Theorem)

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt \quad (1.16)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega \quad (1.17)$$

und die Pulsenergie W durch Integration über das zwei-dimensionale Profil des Laserstrahles:

$$W = \int \int F dx dy \quad (1.18)$$

Experimentell kann die Pulsenergie durch Messung der Leistung des Lasers bestimmt werden, wenn dazu die Wiederholrate der Pulssequenz bekannt ist. Oftmals interessiert aber die Spitzenintensität des Laserpulses am Ort des Experiments. Nimmt man für das räumliche Profil des Laserstrahls und auch für die zeitliche Pulsform eine Gaußsche Verteilung mit Strahlradius w , bzw. Strahltaile w_0 an, dann kann man die Integration durchführen und erhält:

$$\begin{aligned} W &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_0 \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_p^2}\right) \exp\left(-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2}\right) dx dy dt \\ &= \sqrt{\frac{\pi^3}{16 \ln 2}} I_0 w^2 \tau_p \end{aligned} \quad (1.19)$$

Kennt man also die Pulsenergie W , die Pulsdauer τ_p und die Strahltaile w_0 , dann kann man die Spitzenintensität I_0 daraus berechnen:

$$I_0 = \sqrt{\frac{16 \ln 2}{\pi^3}} \frac{W}{w_0^2 \tau_p} \quad (1.20)$$

1.1.3 Wigner- und Husimi-Darstellung

Das elektrische Feld $E(t)$ bzw. $E(\omega)$ eines Laserpulses ist durch den Intensitätsverlauf und die Phase eindeutig bestimmt. Bei einfachen Feld- und Phasenverläufen ist es sicherlich ausreichend, $I(t)$ und $\Phi(t)$ getrennt voneinander darzustellen, um eine Vorstellung des Pulses zu erhalten. Denkt man aber an komplizierte Phasenverläufe und Pulsstrukturen, dann wird es schwierig, durch eine eindimensionale Darstellung von $I(t)$ und $\Phi(t)$ bzw. $I(\omega)$ und $\Phi(\omega)$ ein vollständiges Bild des Laserpulses zu vermitteln. Eine andere Art der Darstellung ultrakurzer Laserpulse bietet die Wigner-Verteilung:

$$W(E, \omega, t) = \int E\left(\omega + \frac{\omega'}{2}\right) E^*\left(\omega - \frac{\omega'}{2}\right) e^{-i\omega't} d\omega' \quad (1.21)$$

Dabei handelt es sich um eine zweidimensionale Darstellung, bei welcher der Verlauf einer Art Wahrscheinlichkeitsdichte für das elektrische Feld über der Zeit und der Frequenz aufgetragen ist. Da die Wigner-Verteilung sowohl positive wie negative Werte annehmen kann, ist eine direkte Interpretation schwierig. Integriert man aber über einen kleinen Zeit-Frequenzbereich, also über ein Flächenstück in der Verteilung, dann erhält man daraus die Intensität, die der Laserpuls zu dieser Zeit und in diesem Frequenzbereich hat. Eine Auftragung dieser Intensität in Abhängigkeit von Zeit und Frequenz wird als Husimi-Darstellung bezeichnet. Wird diese Integration über alle Zeiten durchgeführt, dann erhält man das Spektrum $I(\omega)$, bei Integration über alle Frequenzen den Intensitätsverlauf $I(t)$. Die Wigner-Verteilung wird in Kapitel 3 zur Darstellung optimierter Laserpulsformen verwendet. Abbildung 1.1 illustriert die verschiedenen Darstellungen am Beispiel eines "gechirpten" Laserpulses.

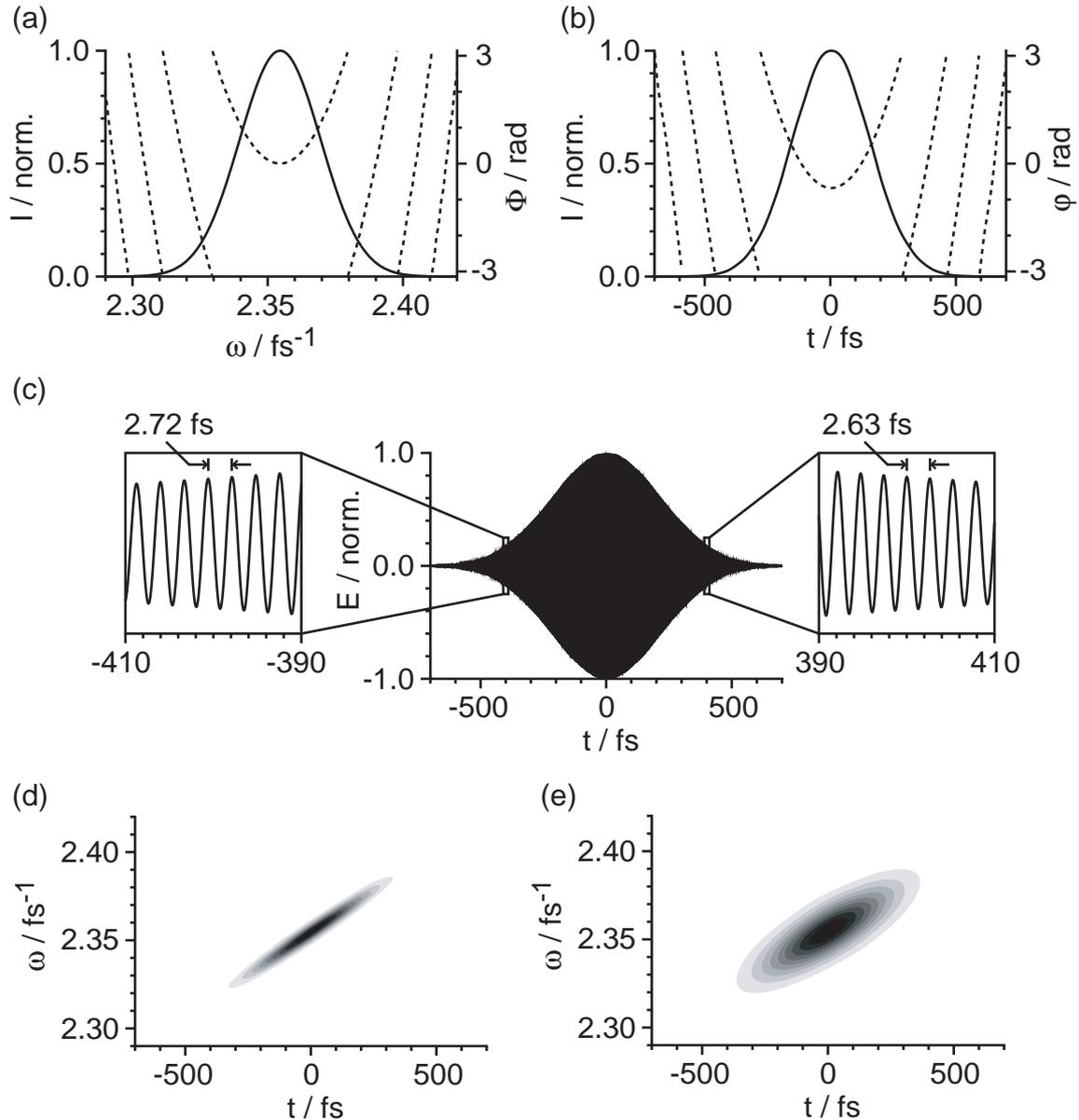


Abbildung 1.1: Verschiedene Möglichkeiten der Darstellung eines Femtosekunden-Laserpulses. Die Abbildung zeigt am Beispiel eines Pulses mit linearem "up-chirp" eine Darstellung (a) im Frequenzraum, (b) im Zeitraum durch den Intensitätsverlauf (durchgezogene Linie) und die Phase (gestrichelte Linie). (c) Das zeitliche elektrische Feld weist aufgrund des "up-chirps" eine linear mit der Zeit ansteigende Oszillationsfrequenz auf. Dies wird direkt in einer 2-dimensionalen Darstellung in Form einer (e) Wigner- bzw. (f) Husimi-Verteilung sichtbar.

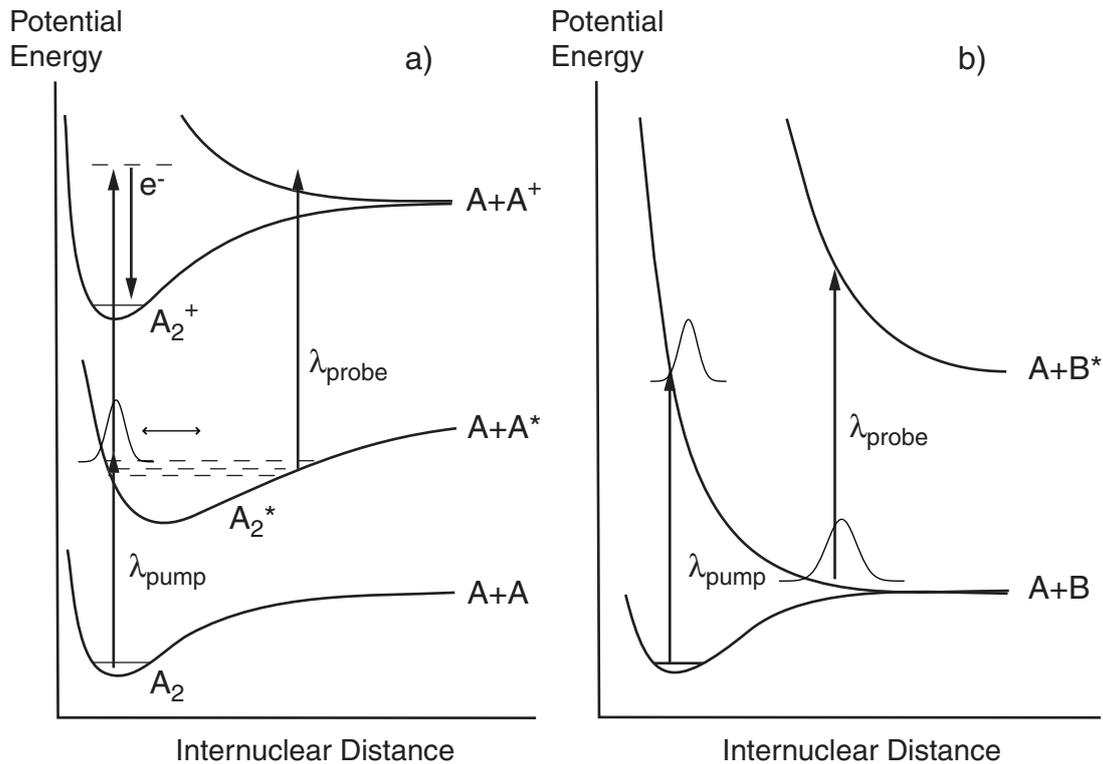


Abbildung 1.2: Zwei typische Anwendungen der Pump–Probe Technik auf die Dynamik zweiatomiger Moleküle. (a) Abbildung der Wellenpakettendynamik mit Nachweis von Photoionen und Photoelektronen (z.B. Na_2 [10]) (b) Abbildung einer Dissoziationsreaktion (z.B. $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$ [16])

1.2 Beobachtung molekularer Reaktionen

Mit der Entwicklung der Femtosekunden-Laser wurde es aufgrund der damit erreichbaren Zeitauflösung möglich, die primären Schritte physikalischer, chemischer und biologischer Vorgänge in Echtzeit zu beobachten. Als Standardtechnik für Experimente mit Femtosekunden–Zeitauflösung wird die Pump–Probe–Technik verwendet. In solchen Experimenten initiiert ein erster ultrakurzer Laserpuls, der Pump–Puls, den zu untersuchenden Prozess. Nach der Anregung kann sich das System eine bestimmte Zeit, die Pump–Probe–Verzögerungszeit, ungestört entwickeln, bevor ein zweiter ultrakurzer Laserpuls, der Probe–Puls, die Antwort des Systems durch Anregung in einen detektierbaren Zustand abfragt. Durch Messung dieser Antwort als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit kann die Dynamik solcher ultraschnellen Prozesse abgebildet werden. Je nach Fragestellung werden dabei unterschiedliche Detektionsmethoden verwendet, wie z.B. Massenspektrometrie [1, 10], Photoelektronenspektroskopie [10, 11], Absorptionsspektroskopie [12], laserinduzierte Fluoreszenz [13] oder Elektronen- und Röntgenbeugung [14, 15].

Das Grundprinzip einer Pump–Probe–Messung soll zunächst an zwei typischen Anwendungen auf zweiatomige Moleküle dargestellt werden. In Abbildung 1.2a erzeugt der Pump–

Laserpuls durch kohärente Überlagerung von mehreren Vibrationszuständen ein Vibrationswellenpaket in einem gebundenen angeregten elektronischen Zustand. Dieses Wellenpaket oszilliert im Potentialtopf dieses Zustands mit der Periode T_{osc} . Die Dynamik im Anregungszustand findet im Allgemeinen auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden bis Pikosekunden statt. Eine direkte Beobachtung der Dynamik im angeregten Zustand, z.B. durch Messung der Fluoreszenz, ist also nicht möglich. Diese Information lässt sich erst mit dem zweiten Laserpuls erhalten. Durch den Probe-Laser wird das Wellenpaket zu einer bestimmten Zeit τ_{pp} (Pump-Probe-Verzögerungszeit) später auf einen höher liegenden Zustand abgebildet. Diese zweite Anregung kann, bedingt durch das Franck-Condon-Prinzip, auf einen bestimmten Kernabstandsbereich beschränkt sein. In Abbildung 1.2a kann der Probe-Laser dann effizient Population transferieren, wenn das Wellenpaket an den äußeren Umkehrpunkten des Potentials lokalisiert ist. Misst man nun die Population in diesem höher liegenden Zustand in Abhängigkeit von der Zeit τ_{pp} , erhält man zu den Zeiten, zu denen das Wellenpaket gerade an einem der Umkehrpunkte ist, ein Maximum des Signals. In dem vorliegenden Beispiel wurden zwei Detektionszustände im Ion verwendet: Befindet sich das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt, erfolgt die Ionisation in den stabilen Grundzustand des Ions (A_2^+). Zu diesen Zeiten wird also ein Maximum des A_2^+ -Signals gemessen. Ist das Wellenpaket dagegen am äußeren Umkehrpunkt, erfolgt die Ionisation in einen dissoziativen Zustand des Ions, was im Spektrum an dem Maximum des A^+ -Signals zu sehen ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung der bei der Ionisation emittierten Elektronen. Mit dieser Technik konnte die Wellenpaketdynamik des Na_2 über einen weiten Kernabstandsbereich detektiert werden [10, 6].

In Abbildung 1.2b ist eine Photodissoziationsreaktion am Beispiel von $ICN \xrightarrow{h\nu} I + CN$ aus [16] dargestellt. Der Pump-Puls präpariert ein Wellenpaket auf einer repulsiven Potentialfläche des Moleküls präpariert. Das Wellenpaket propagiert entlang des repulsiven Potentials. wird durch den Probe-Laserpuls auf einen Detektionszustand abgebildet, kann in diesem Fall die Dissoziationsreaktion z.B. durch Messung des transienten Signals des B^* -Fragmentes mit Hilfe der Massenspektroskopie verfolgt werden.

In dieser Arbeit wurde die Pump-Probe-Technik zur zeitaufgelösten Beobachtung von Photodissoziationsreaktionen und Photoisomerisierungsreaktionen eingesetzt. Als Detektionszustand wurde in beiden Fällen das ionische Kontinuum gewählt. Sollen Photodissoziationsreaktionen untersucht werden, kann die Reaktion am einfachsten anhand der zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Anregung vorliegenden Photofragmente charakterisiert werden. Dazu ist in idealer Weise die Flugzeitmassenspektroskopie geeignet. Um Photoisomerisierungsreaktionen untersuchen zu können, reicht diese Information nicht mehr aus – Isomerisierung bedeutet eine Drehung des Moleküls um z.B. eine C-C Doppelbindung, somit haben der Ausgangs- und der Endzustand dieselbe Masse. Damit wird eine Nachweismethode benötigt, die sensitiv auf diese Art von Strukturänderungen des Molekülgerüsts ist. Eine solche steht mit der Photoelektronenspektroskopie zur Verfügung. Beide Nachweisverfahren

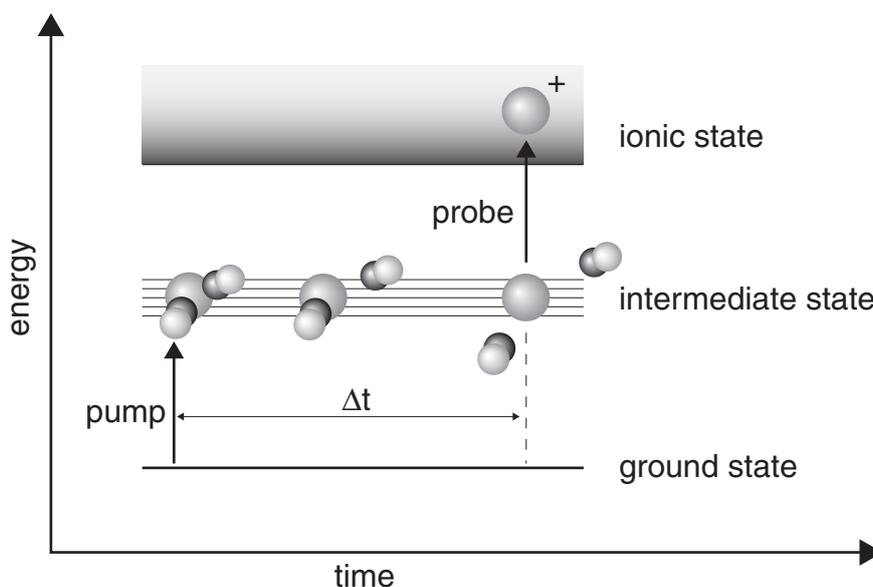


Abbildung 1.3: Pump–Probe–Experiment durch Untersuchung von Photodissoziationsprozessen polyatomarer Moleküle: Durch den Pump–Laserpuls wird das Molekül angeregt und die Dissoziationsreaktion gestartet. Der zeitverzögerte Probe–Laserpuls ionisiert die bis zu Zeitpunkt vorliegenden neutralen Photofragmente und erzeugt damit eine Momentaufnahme der Reaktion.

werden in den nächsten zwei Abschnitten diskutiert.

1.2.1 Nachweis durch Massenspektroskopie

Der Nachweis durch Massenspektroskopie wird in dieser Arbeit zur Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen eingesetzt. Dies erlaubt, die Verteilung der neutralen Photofragmente, die zu einer bestimmten Verzögerungszeit vorliegen, einfach anhand deren Masse zu charakterisieren. Dazu werden alle vorhandenen neutralen Photoprodukte durch den Probe–Laser ionisiert und im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen. Jedes zu einer bestimmten Verzögerungszeit detektierte Ion einer bestimmten Masse (bzw. deren Häufigkeit) gibt somit Auskunft über das Zeitverhalten des Neutralfragments gleicher Masse. Das Prinzip eines solchen Experiments ist in [Abbildung 1.3](#) dargestellt.

Idealerweise wählt man als Detektionszustand einen gebundenen ionischen Zustand, da dieser nicht weiter fragmentieren kann. Bei komplexeren Molekülen können jedoch unterschiedliche Fragmente entstehen, die in der Regel unterschiedliche Ionisationspotentiale besitzen. In diesem Fall kann die Wellenlänge des Probe–Lasers nicht mehr für alle Fragmente gleichzeitig angepasst werden. Der einzig mögliche Ausweg besteht darin, zur Ionisation eine feste Wellenlänge zu verwenden und alle Fragmente durch Multiphotonenabsorption zu ionisieren. Damit kann man erwarten, dass die Fragmente in Folge der Ionisation genügend Überschussenergie erhalten und in kleinere Bruchstücke weiterzerfallen können.

Da die Fragmentation der Ionen jedoch erst nach der Wechselwirkung mit dem Probe–Laser stattfindet, spielt diese Dynamik für das Experiment keine Rolle mehr. Allerdings hat dies zur Folge, dass die Information über die Dynamik, die zu einem bestimmten Fragment führt, auf mehrere ionische Fragmente abgebildet wird.

1.2.2 Nachweis durch Photoelektronenspektroskopie

Die Massenspektrometrie bietet eine sehr einfach zugängliche Methode, um photoinduzierte molekulare Prozesse zu charakterisieren. Allerdings bleibt die Information, die damit gewonnen werden kann, beschränkt: ein Massenspektrometer misst nur den Strom geladener Teilchen (Ionen) einer bestimmten Masse. Diese Information reicht nicht aus, um zu entscheiden, in welchem elektronischen Zustand und/oder Vibrationszustand diese Ionen vorliegen. Misst man aber statt der Ionen die kinetische Energie der bei der Ionisation emittierten Elektronen, lässt sich diese Information gewinnen. Dies kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Darin bezeichnen $E = E_{el} + E_{vib}$ den Zustand des Kations M^+ und KE die kinetische Energie des Elektrons. Wegen der Energieerhaltung gilt dabei die Beziehung

$$KE = \hbar\omega - E. \quad (1.23)$$

Wegen $E = E_{el} + E_{vib}$ kann man also durch Messung von KE sowohl auf den elektronischen Zustand als auch auf den Vibrationszustand des Kations schließen.

In dieser Arbeit wurde die Photoelektronenspektroskopie als Nachweismethode für zeitaufgelöste Femtosekunden–Experimente verwendet. Diese Kombination wurde zuerst zur Abbildung der Wellenpaketdynamik an kleineren Molekülen gezeigt, wie bereits im vorherigen Abschnitt am Beispiel des Na_2 beschrieben. Im einfachen Fall eines zweiatomigen Moleküls wie dem Na_2 ist die einzige relevante Reaktionskoordinate der Kernabstand der beiden Kerne, und die relevante Bewegungsform ist die Schwingung der Kerne gegeneinander. Für polyatomare Systeme erhöht sich die Dimensionalität des Reaktionsraums sehr schnell und die Komplexität des Problems macht es schwierig, Informationen über die Dynamik solcher Systeme zu gewinnen. Aber auch hierfür lässt sich die Photoelektronenspektroskopie erfolgreich einsetzen, da sie mit der kinetischen Energie der bei der Ionisation emittierten Elektronen eine Messgröße liefert, die sowohl Auskunft über die elektronische Struktur als auch den Vibrationszustand liefert [17]. Im Hinblick auf die Dynamik größerer Moleküle wurde die Methode zunächst theoretisch [18] und dann auch experimentell an NA_3 -Clustern [19] und am Beispiel des Populationstransfers in Hexatrien [20] demonstriert. Speziell Populationstransferprozesse stellen einen zentralen Aspekt der Photochemie größerer Moleküle dar [11]. Im Folgenden sollen die Stärken der Photoelektronenspektroskopie am Beispiel eines nichtadiabatischen Populationstransfers, wie er in Abbildung 1.4 schematisch dargestellt ist, erläutert werden.

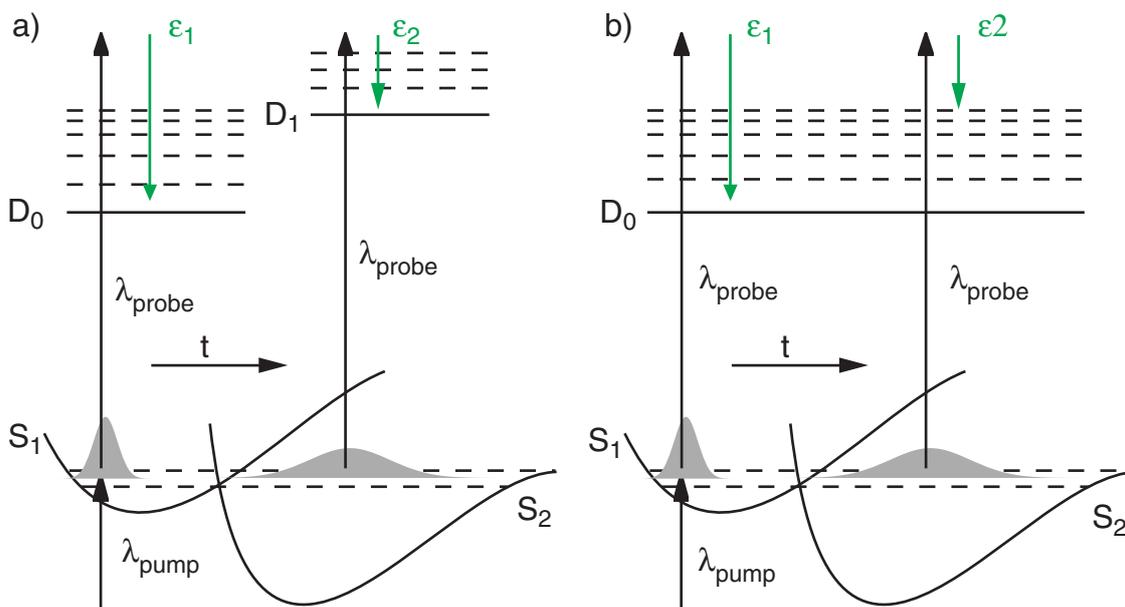


Abbildung 1.4: (a) Komplementäre Ionisationskontinua. Aufgrund von Koopmans-Korrelationen korrelieren die beiden neutralen Zustände S_1 und S_2 nach Ionisation mit verschiedenen Zuständen des Kations (D_0 bzw. D_1) (s. Abbildung 1.4a). Entsprechend haben die emittierten Photoelektronen deutlich unterschiedliche kinetische Energien ϵ_1 bzw. ϵ_2 . Der Differenz beider kinetischer Energien ist dabei durch den Energieabstand der Zustände des Kations gegeben. Dieser ist im Allgemeinen groß genug um beide Beiträge im Spektrum unterscheiden zu können. Im Pump-Probe-Experiment läßt sich somit die Populationsdynamik in den neutralen Zuständen untersuchen. (b) Korrespondierendes Ionisationskontinuum (D_0 für die Ionisation von S_1 und S_2). Aufgrund von Franck-Condon Argumenten kann es für einige spezielle Moleküle ebenfalls möglich sein die Poulationsdynamik im Photoelektronenspektrum zu beobachten. Dies ist dann der Fall, wenn die Formen Potentialflächen aller drei Zustände nicht wesentlich unterschiedlich sind. Dann kann gezeigt werden, dass D_0 im selben Vibrationszustand wie der neutrale Zustand vorliegt.

Komplementäre Ionisationskontinua

Ein sehr vereinfachtes aber dennoch hilfreiches Bild ist, dass eine Ionisation eines äußeren Elektrons alle anderen Elektronen unbeeinflusst lässt. Mit anderen Worten, wenn das äußerste (am wenigsten gebundene) Elektron entfernt wird, findet keine Reorganisation der Ladungsverteilung im Molekül statt. Diese Näherung ist bekannt als sogenannte Koopmans-Näherung oder "frozen-core-approximation" [17]. In diesem Fall hängt die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten elektronischen Zustand des Kations zu erreichen, stark vom Symmetriecharakter des Molekülorbitals des neutralen Zustands ab, aus dem die Ionisation erfolgt [21, 22]. Kennt man die Konfiguration des Molekülorbitals des neutralen Zustands, sind solche Korrelationen einfach dadurch zu finden, dass man ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) des Moleküls entfernt. Die verbleibende Konfiguration entspricht dann direkt der des kationischen Zustands, der nach der Ionisation eingenommen wird. Da

die elektronischen Zustände des Kations energetisch gut separiert sind, erhält man im Elektronenspektrum zwei getrennte Elektronenbänder, deren transientes Signal jeweils die Dynamik im dazu korrelierten Neutralzustand widerspiegelt. Dieser Fall ist in Abbildung 1.4a dargestellt: Ein initial präparierter neutraler Zustand S_1 korreliert nach der Koopmans-Näherung mit dem Grundzustand des Kations D_0 . Die Ionisation aus S_1 resultiert in einem Elektronenband ϵ_1 . Aufgrund nichtadiabatischer Wechselwirkungen kann Population aus S_1 in einen weiteren neutralen Zustand S_2 transferiert werden. Aufgrund von Koopmans-Korrelationen ionisiert S_2 dabei überwiegend in einen angeregten Zustand des Kations (D_1), was im Spektrum durch das Elektronenband ϵ_2 sichtbar wird. Deshalb ist es in diesem Fall günstig, Probe-Photonen mit einer Energie zu verwenden, mit der beide elektronischen Zustände des Kations erreicht werden können.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten *trans*-Stilben (s. Kapitel 4) liegt der Grundzustand des Kations bei etwa 7.6 eV (Ionisationspotential) und der erste angeregte Zustand des Kations bei etwa 8.1 eV. Um die Dynamik des neutralen Systems in seinem ersten angeregten Zustand S_1 untersuchen zu können, ist für den Pump-Schritt eine Anregungsenergie von etwa 4 eV nötig. Zur Ionisation des angeregten S_1 Zustandes durch den Probe-Laser werden damit Laserpulse bei einer Zentralwellenlänge von kleiner 266 nm benötigt.

Korrespondierende Ionisationskontinua

Korrelieren beide neutralen Zustände S_1 und S_2 mit demselben elektronischen Zustand des Kations (z.B. dem Grundzustand D_0), lassen sich ebenfalls einige spezielle Fälle finden, in denen es möglich ist, elektronische Dynamik in komplexen Molekülen im Elektronenspektrum aufzulösen [23]. Dies ist in Abbildung 1.4b dargestellt: Beide neutralen Zustände korrelieren nun mit dem Grundzustand des Kations. Dabei wird durch den Populationstransfer von S_1 nach S_2 elektronische Energie in Vibrationsenergie umgewandelt. Die Möglichkeit, diese Konversion im Elektronenspektrum aufzulösen, hängt nun stark von den Franck-Condon-Faktoren für den Übergang S_1 bzw. S_2 nach D_0 ab. Dies kann man mit folgender Überlegung verstehen: Die relativen Intensitäten für einen Übergang aus einem Vibrationszustand ν'' des Moleküls in einen Vibrationszustand ν' des Ions sind durch die Franck-Condon-Faktoren (FCF) gegeben. Diese sind gleich dem Quadrat des Überlappintegrals zwischen den Wellenfunktionen $\Xi_{\nu''}$ und $\Xi_{\nu'}$:

$$FCF = |\langle \Xi_{\nu'} | \Xi_{\nu''} \rangle|^2 \quad (1.24)$$

Innerhalb eines elektronischen Zustandes sind die Vibrationswellenfunktionen für Niveaus mit verschiedenen Quantenzahlen ν orthogonal zueinander. Damit verschwindet das Überlappintegral 1.24, d.h. solche Übergänge sind nicht möglich. Hat ein anderer elektronischer Zustand eine Potentialfläche mit gleicher Form, sind die Vibrationswellenfunktionen ebenfalls gleich. Damit verschwinden wiederum die Überlappintegrale für Übergänge, die eine Änderung der Vibrationsquantenzahl ν bedeuten. Hat also die Ionisation nur eine geringe

Änderung der Potentialflächen zur Folge, z.B. wenn die Bindungslängen zwischen neutralem und ionischen Zustand sich nur geringfügig ändern, dann sind die stärksten Übergänge solche mit nur geringer Änderung der Vibrationsanregung. In dem Beispiel aus Abbildung 1.4b hat der S_1 Zustand eine geringe Vibrationsanregung. Infolge der Ionisation werden dann in D_0 vor allem niedere Vibrationszustände erreicht, die im Photoelektronenspektrum als Peak bei einer kinetischen Energie ϵ_1 zu sehen sind. Im Falle von S_2 werden hoch angeregte Vibrationszustände ionisiert. Mit obiger Überlegung gilt nun wieder, dass vor allem Übergänge mit nur geringer Änderung der Vibrationsquantenzahl möglich sind. Damit werden in D_0 nun hoch angeregte Vibrationszustände eingenommen. Im Photoelektronenspektrum sind diese nun als Peak bei einer kinetischen Energie ϵ_2 zu sehen. Damit zeigt das Elektronenspektrum wiederum zwei Bänder ϵ_1 und ϵ_2 . Deren energetischer Abstand hängt nun vom energetischen Abstand der beiden neutralen Zustände ab, da die elektronische Energie beim Übergang nach S_2 gewissermaßen in Vibrationsenergie umgewandelt wurde [23].

1.3 Steuerung photochemischer Reaktionen

Dieses und die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über die Konzepte, die für die Steuerung von chemischen Reaktionen mittels photochemischer Methoden in den letzten Jahren entwickelt wurden. Ein zentraler Aspekt für diese Arbeit ist dabei die Methode der sogenannten "adaptiven Pulsformung".

Mit der Entwicklung des Lasers dachte man, würde sich eine vollkommen neue Perspektive zur Steuerung chemischer Reaktionen eröffnen. Die grundlegende Idee bestand darin, spektral schmalbandige, kontinuierlich abstrahlende Laser (cw-Laser) zur resonanten Anregung von Schwingungsmoden zu nutzen, um genügend Energie in einer ausgewählten Bindung zu deponieren und deren Dissoziation zu erreichen [24, 25, 26]. In einem klassischen Bild entspricht dies einer Erhöhung der Schwingungsamplitude eines Pendels durch resonante Anregung. Jedoch konnte dieses Konzept der sogenannten moden-selektiven Chemie nur an einigen Systemen erfolgreich demonstriert werden (s. dazu auch Kapitel 3.1). Im Allgemeinen führen Kopplungen zwischen den einzelnen Schwingungsmoden eines Moleküls zu einer sehr schnellen Umverteilung der Anregungsenergie über das gesamte System (intra-molecular-vibrational-redistribution, IVR), wodurch jegliche Selektivität verloren geht [27, 28, 29, 30]. Letztlich hat die Laseranregung dann den gleichen Effekt wie eine einfache Erhöhung der Temperatur.

Ein neuer Ansatz zur Kontrolle der Selektivität in chemischen Reaktionen verwendet Quanteninterferenz-Effekte. Eine Reihe unterschiedlicher Methoden wurden in den letzten zwei Jahrzehnten sowohl theoretisch als auch experimentell entwickelt. Brumer und Shapiro [31, 32] zeigten theoretisch, dass man die Kohärenzeigenschaften eines Lasers nutzen kann, um mit Hilfe quantenmechanischer Interferenzeffekte Produktausbeuten einer chemi-

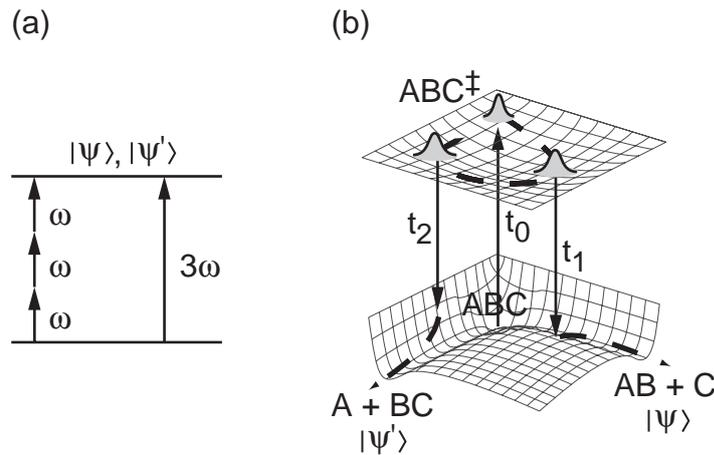
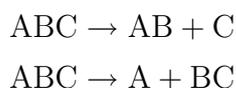


Abbildung 1.5: (a) Brumer–Schapiro–Schema. Bei diesem Verfahren werden quantenmechanische Interferenzen zwischen zwei Reaktionspfaden (ω - und 3ω -Anregung) genutzt. Indem die Phase zwischen zwei cw-Lasern variiert wird, kann so die Population in den beiden entarteten Endzuständen Ψ und Ψ' kontrolliert werden. (b) Tannor–Kosloff–Rice–Schema am Beispiel der Dissoziation eines dreiatomigen Moleküls ABC. Durch einen ultrakurzen Pump-Laserpuls wird ein Wellenpaket auf einer elektronisch angeregten Potentialfläche generiert und beginnt dort zu propagieren. Mit einem weiteren Laserpuls (Dump-Puls) wird das System nach einer gewissen Zeit Δt wieder in den Grundzustand zurück transferiert. Durch geeignete Wahl von Δt kann im Grundzustand einer der beiden Dissoziationskanäle erreicht werden.

schen Reaktion zu steuern. Nach diesem Schema werden zwei entartete Endzustände $|\Psi\rangle$ und $|\Psi'\rangle$, die z.B. zwei mögliche Produkte einer Reaktion darstellen, durch zwei cw-Laser mit den Frequenzen ω und 3ω gekoppelt (s. Abbildung 1.5a). In diesem Falle ist die Wahrscheinlichkeit für die Bevölkung eines bestimmten Endzustands proportional zum Quadrat der Summe der Übergangsamplituden für die beiden möglichen Pfade einer 1-Photonen bzw. 3-Photonen Anregung. Dadurch kann es je nach Phasendifferenz $\Delta\Phi = \Phi_\omega - \Phi_{3\omega}$ der anregenden Laser zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz der beiden Reaktionskanäle und somit zu einer Erhöhung oder Verringerung der Ausbeute eines bestimmten Reaktionsproduktes kommen. Der nach Brumer und Shapiro benannte Ansatz konnte experimentell an einfachen Systemen wie Atomen [33] und kleinen Molekülen [34, 35] demonstriert werden.

Die Tannor-Kosloff-Rice-Methode zur Kontrolle von photoinduzierten Reaktionen verwendet zwei ultrakurze Laserpulse [36, 37] und ist der in Abschnitt 1.2 beschriebenen Pump-Probe-Technik sehr ähnlich. Nur wird hierbei nicht durch Variation der Pump-Probe-Verzögerungszeit die gesamte Dynamik abgetastet, sondern das zu kontrollierende System durch geeignete Wahl des zeitlichen Abstandes der beiden Laserpulse in den gewünschten Endzustand präpariert. Die zugrunde liegende Idee ist in Abbildung 1.5b illustriert. Ein Mo-

Molekül ABC kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen im Grundzustand dissoziieren:



Durch die Absorption des ersten Laserpulses (Pump-Puls) zur Zeit t_0 wird ein Wellenpaket auf der angeregten Potentialfläche präpariert. Dieses Wellenpaket beginnt sich auf der Potentialfläche zu bewegen. Während dieser Bewegung wird sich nun im Allgemeinen die Form des Wellenpakets verändern. Zu einer bestimmten Zeit t_1 nach der Anregung befindet sich das Maximum des Wellenpakets oberhalb des ersten Reaktionskanals $ABC \rightarrow AB + C$. Ein zweiter ultrakurzer Laserpuls ("Dump"-Puls) transferiert dann das Wellenpaket wieder auf die Grundzustandsfläche zurück und als Reaktionsprodukte werden vorwiegend AB und C erzeugt. Wird der "Dump"-Puls hingegen zur Zeit t_2 nach der Anregung eingestrahlt, befindet sich das Wellenpaket gerade oberhalb des anderen Reaktionskanals und der zweite Laserpuls wird vorwiegend die Produkte A und BC erzeugen. Experimentell konnte das Tannor-Kosloff-Rice-Verfahren zuerst in unserer Arbeitsgruppe am Na_2 -Molekül demonstriert werden, indem in einem Pump-Probe-Experiment die Ausbeuten an Na_2^+ und Na^+ in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit gegeneinander maximiert werden konnten [10, 38, 39].

1.3.1 Optimale Kontrolltheorie

Im letzten Abschnitt wurden zwei Verfahren zur Kontrolle der Endprodukte einer chemischen Reaktion vorgestellt. Dieses Verfahren ist gemeinsam, dass sie einen einzigen variablen Parameter verwenden (z.B. im Falle des Tannor-Kosloff-Rice-Schemas den zeitlichen Abstand zwischen zwei Laserpulsen). Dabei hängt der Erfolg gerade des Tannor-Kosloff-Rice-Verfahrens davon ab, dass das Wellenpaket zum richtigen Zeitpunkt eine möglichst "kompakte" Form hat und somit effizient vom Dump-Puls in den Endzustand transferiert wird. Im Falle komplexer Systeme erhält man normalerweise eine solche kompakte Form des Wellenpakets nicht, da es dispergiert und eine sehr komplexe Amplitudenverteilung bekommen kann. In solchen Fällen reicht dann ein einfacher Dump-Puls nicht mehr aus [40, 41, 42].

Aus diesen Schwierigkeiten erwuchs in der Folge die Idee, nicht zwei ultrakurze Laserpulse, sondern einen zeitlich und spektral geformten Puls zu verwenden. Durch einen speziell geformten Laserpuls kann während der Dauer der Wechselwirkung ständig Population zwischen der Grundzustandsfläche und dem angeregten Zustand hin und her transferiert und so die Form des Wellenpakets aktiv beeinflusst werden. Die Verwendung von speziell geformten Laserpulsen wurde unter dem Begriff "optimale Pulsformung" zuerst von Tannor und Rice [36] vorgeschlagen. Schließlich haben Rabitz *et. al.* [43, 44] und Kosloff *et. al.* [42] die optimale Kontrolltheorie auf diese Fragestellung angewandt.

Im Kontext der Steuerung chemischer Reaktionen soll dabei folgende Frage beantwortet

werden: Welche Pulsform wird benötigt, um eine gewünschte Verteilung von Photoprodukten (z.B. die Maximierung eines bestimmten Produkts) zu erreichen, unter der Bedingung, dass das System der Schrödingergleichung gehorcht. Formal ist das Problem durch eine Zielwellenfunktion Ψ_T vorgegeben, mit der das System (beschrieben durch die Wellenfunktion $\psi(t)$) zur Zeit T einen möglichst großen Überlapp haben soll [36, 45, 44, 42, 46, 47]:

$$J_0 = |\langle \Psi_T | \psi(T) \rangle|^2 \quad (1.25)$$

$\psi(t)$ ist dabei bestimmt durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.26)$$

wobei der zeitabhängige Hamilton-Operator

$$H(t) = H_0(t) + V(t) \quad (1.27)$$

zusammengesetzt ist aus einem zeitunabhängigen Teil H_0 für das ungestörte System und einem zeitabhängigen Potential $V(t) = -\vec{\mu} \vec{E}(t)$, das die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld $E(t)$ des Laserpulses beschreibt. Die Bedingung, dass das System zu jeder Zeit der Schrödingergleichung 1.26 gehorchen muss, wird durch eine Zwangsbedingung beschrieben:

$$J_1 = -2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \psi(T) | \Psi_T \rangle \int_0^T \langle \chi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H | \psi(t) \rangle dt \right\} \quad (1.28)$$

Auf ähnliche Weise können weitere Zwangsbedingungen festgelegt werden. Soll z.B. zusätzlich die Energie des Laserpulses minimiert werden, kann dies wie folgt beschrieben werden:

$$J_2 = -\eta \int_0^T E^2(t) dt \quad (1.29)$$

wobei durch den Parameter η eine Gewichtung vorgenommen werden kann. Die Aufgabe besteht dann darin, die Zielfunktion $J = J_0 + J_1 + J_2 + \dots$ zu maximieren, was durch iterative Verfahren gelöst werden kann [48].

Mit der optimalen Pulsformung konnten bislang für einige kleinere Moleküle die optimalen elektrischen Feldverläufe für verschiedene Reaktionen theoretisch errechnet werden. Ein Beispiel zur isotopenselektiven Ionisation von Br_2 wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben.

Nun stellt sich die Frage, inwieweit quantenmechanische Systeme überhaupt kontrolliert werden können. In diesem Zusammenhang wurden mehrere theoretische Arbeiten veröffentlicht [44, 49, 50, 51], in denen gezeigt wurde, dass im Allgemeinen zu einem Kontrollproblem eine Vielzahl von Lösungen existieren kann. Diese Lösungen können nach ihrer Qualität bezüglich des Optimierungsziels J sortiert werden. Aus der Sichtweise der praktischen Anwendung zeigt sich dabei, dass viele dieser lokalen Maxima sehr nahe am globalen Optimum liegen, so dass es im Allgemeinen ausreicht, eines dieser Maxima zu finden.

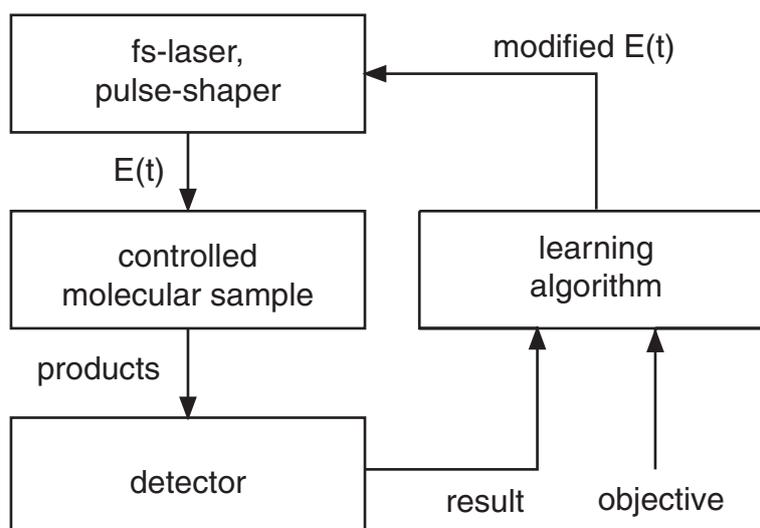


Abbildung 1.6: Adaptive Pulsformung. Ultrakurze Laserpulse werden in einem Pulsformer modifiziert und an der zu kontrollierenden Reaktion getestet. Mittels der detektierten Photoprodukte bewertet ein lernfähiger Algorithmus die "Tauglichkeit" der Pulsform bezüglich eines gewünschten Optimums. Mit dieser Information werden neue Pulsformen generiert und wiederum im Experiment getestet. Dies wird solange wiederholt, bis ein optimal geformter Laserpuls gefunden ist.

1.3.2 Adaptive Pulsformung

Die optimale Kontrolltheorie gibt ein Verfahren vor, optimale elektrische Felder zu berechnen. Dazu ist es notwendig, den Hamiltonoperator des Systems und die an der Reaktion beteiligten Potentialenergieflächen zu kennen. Damit hängt der Erfolg dieser Methode sehr stark von der Genauigkeit ab, mit der diese Rechnungen durchgeführt werden können. Ein weiteres Problem ergibt sich in der experimentellen Umsetzung der berechneten optimalen Pulsformen, insbesondere wenn sämtliche experimentellen Randbedingungen mit berücksichtigt werden müssen.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde von Judson und Rabitz ein allgemein anwendbares Verfahren vorgeschlagen, um optimale Pulsformen experimentell zu finden [52]. Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 1.6 dargestellt. Der Grundgedanke besteht darin, das Ergebnis des Experiments für die Optimierung in einem rückkopplungsgesteuerten Optimierungsverfahren zu nutzen. Dazu wird das zu kontrollierende System von einem geformten Laserpuls angeregt und die experimentell bestimmten Produktausbeuten verwendet, um mit Hilfe eines lernfähigen Optimierungsalgorithmus' iterativ die optimale Pulsform zu finden. Als Vorgabe benötigt der Algorithmus dazu ein Optimierungsziel sowie ein Bewertungskriterium, das festlegt, wie gut eine bestimmte Pulsform das gestellte Problem löst. Insbesondere benötigt der Algorithmus keinerlei Information über das zu kontrollierende System selbst. Seine Arbeit basiert allein auf dem experimentellen Ergebnis, das vom System als Antwort auf die Anregung erzeugt wird. Das zu kontrollierende System fungiert also als eine Art

Analogcomputer, der zudem in Echtzeit alle benötigten Daten ermitteln kann. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass sämtliche experimentellen Randbedingungen berücksichtigt werden und der Algorithmus gegebenenfalls auf deren Änderung reagieren kann. Insgesamt passt also der Algorithmus den Laserpuls schrittweise an das gestellte Problem an, weshalb dieses Verfahren als "adaptive Pulsformung" bezeichnet wird.

Das Herzstück der adaptiven Pulsformung bildet der lernfähige Optimierungsalgorithmus. Von Judson und Rabitz wurde dazu die Verwendung von Evolutionären Algorithmen vorgeschlagen. Der in dieser Arbeit verwendete Evolutionäre Algorithmus wird in Kapitel 1.3.3 beschrieben.

1.3.3 Evolutionärer Algorithmus

Evolutionäre Algorithmen sind Optimierungsmethoden, die globale Suchstrategien verwenden. Das Prinzip der Evolutionären Algorithmen ist inspiriert durch die biologische Evolution, wobei vor allem folgende Erkenntnisse der Evolutionstheorie verwendet werden: Die Eigenschaften biologischer Individuen sind in den Genen kodiert. Genetische Eigenschaften bestimmen die Überlebenschance des Individuums, wobei der Konkurrenzkampf zwischen den Individuen mit verschiedenen genetischen Eigenschaften zu einer natürlichen Auswahl (Selektion) führt. Dabei haben Varianten, welche besser an die Umweltbedingungen angepasst sind, eine höhere Überlebenschance. Durch die genetischen Operatoren Vererbung und Mutation werden in der Folgegeneration Individuen hervorgebracht, die besser an die Umweltbedingungen angepasst sind.

Es wurden zeitgleich aber unabhängig voneinander zwei unterschiedliche Konzepte für evolutionäre Algorithmen entwickelt, die Genetischen Algorithmen (GA) [53] und die Evolutionsstrategien (ES) [54]. Mit beiden können globale Suchalgorithmen implementiert werden. Unterschiede bestehen dabei in der Kodierung des Problems und der Betonung der oben beschriebenen genetischen Operatoren. Somit hängt die Wahl zwischen ES und GA vor allem von der Problemstellung ab. In dem hier vorliegenden Fall kann eine Laserpulsform durch Angabe von 128 diskreten Phasenwerten kodiert werden, die dann in Spannungswerte umgerechnet und an die einzelnen Pixel des Pulsformers angelegt werden. Die Phasenwerte lassen sich sehr einfach in Fließkommadarstellung repräsentieren. Dies ist genau die Darstellung, die die ES verwenden. Die Suche wird dabei vor allem durch die Mutation bewirkt. Dazu wurden eine Reihe von Mutations-Operatoren entwickelt, wie z.B. die mutative Schrittweitanpassung [55], die den Suchraum "großflächig" abtasten können. GA dagegen verwenden eine binäre Kodierung, womit sich auch komplexere Probleme kodieren lassen (z.B. hierarchisch angeordnete Daten). Da bei den GA die Problemstellung beliebig kodiert werden kann, ist es möglich, den Suchraum möglichst geeignet zu strukturieren. D.h. man wählt eine Repräsentation, bei der viele "gute" Lösungen nahe beieinander liegen (sog. "building blocks" Hypothese [53]). Solche Konzepte wurden auch im Zusammenhang mit der Steue-

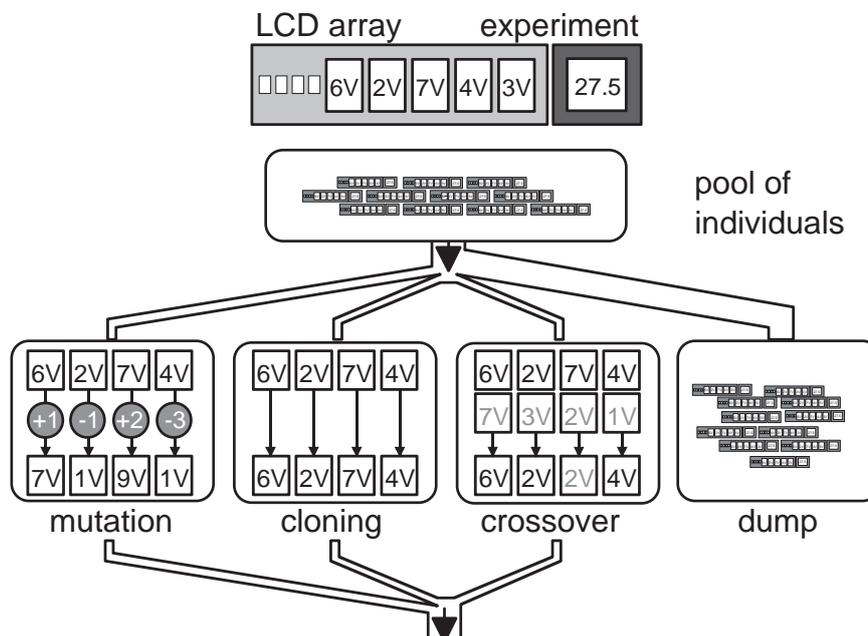


Abbildung 1.7: Elemente des Evolutionären Algorithmus'. Jedes Individuum einer Generation, bestehend aus den Spannungswerten für die Pixel des LCD-Pulsformers, repräsentiert eine Laserpulsform. Für jedes Individuum wird im Experiment die Fitness bestimmt. In einem Selektionsverfahren werden die besten Individuen ausgewählt und durch Anwendung der genetischen Operatoren Klonen, Mutation und Kreuzung Individuen für eine neue Generation erzeugt, die wiederum in derselben Weise getestet wird. Durch iterative Anwendung dieser Schleife wird schließlich die optimale Laserpulsform gefunden.

rung chemischer Prozesse bereits angewendet [56].

Die Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten Evolutionären Algorithmus' ist in Abbildung 1.7 dargestellt [57, 6]. Das Phasenmuster für einen Laserpuls ist durch die Spannungen (bzw. die spektralen Phasen), die an die 128 Pixel eines LCD Pulsformers angelegt werden (s. Kapitel 2.1.3), kodiert. Zu Beginn der Optimierung wird eine Generation solcher Individuen durch zufällige Wahl der Spannungen initialisiert und die Fitness ermittelt. Dazu werden die experimentellen Observablen (z.B. Ausbeute eines Photoprodukts) gemessen und daraus in einer vorher festgelegten Fitness-Funktion die Fitness des Individuums errechnet. Die Fitness-Funktion liefert umso größere Werte, je besser das Ergebnis des Experiments für einen Laserpuls ist. Das Ziel des Evolutionären Algorithmus' ist es also immer, die Fitness der Individuen zu maximieren.

Anschließend findet ein Selektionsschritt statt, bei dem die fittesten Individuen (Eltern) für die Reproduktion ausgewählt werden. Aus den überlebenden Individuen werden dann durch Mutation und Kreuzung neue Individuen (Nachkommen) für die Folgegeneration erzeugt. Bei der Mutation wird der Spannungswert jedes einzelnen Displaypixels verändert. Dazu

wird die Sprungweite zufällig über eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung ermittelt, deren Breite der Sprungweite des letzten Mutationsschritts dieses Pixels entspricht. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist so angepasst, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Vergrößerung der Sprungweite genauso groß ist wie für eine Verringerung. Dadurch wird eine Art mutative Schrittweitenanpassung erreicht. Bei der Kreuzung werden bei zwei Individuen die Spannungswerte für zufällig gewählte Displaypixel ausgetauscht, wodurch zwei komplementäre Individuen entstehen. Die Nachkommen werden dann mit den Eltern zu einer neuen Generation zusammengefasst. Durch Kopieren der Eltern in die Folgegeneration (Klonen) wird sichergestellt, dass die Information in den Genen des bis dahin besten Individuums im Laufe der Optimierung nicht verloren geht. Die geklonten Individuen werden dabei erneut dem Test im Experiment ausgesetzt. Damit wird erreicht, dass unsinnig hohe Fitnesswerte, die z.B. durch experimentelles Rauschen entstehen, wieder gelöscht werden. Der eben beschriebene Zyklus kann nun beliebig oft wiederholt werden, bis die Fitness des besten Individuums gegen einen optimalen Wert konvergiert ist.

2 Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken zur Beobachtung und Steuerung molekularer Dynamik. Das verwendete Lasersystem ist in der Lage, Laserpulse von etwa 80 fs Dauer zu erzeugen (Kapitel 2.1.1). In einem Mach-Zehnder-Interferometer (Kapitel 2.1.2) werden zwei zeitverzögerte ultrakurze Laserpulse erzeugt, wobei der erste Laserpuls (Pump-Puls) die zu beobachtende Reaktion startet und der zweite zeitverzögerte Laserpuls (Probe-Puls) die zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Reaktionsprodukte abfragt, indem er sie in den Detektionskanal (hier das ionische Kontinuum) überführt. In dieser Arbeit wurden zwei Nachweismethoden zur Charakterisierung einer photochemischen Reaktion verwendet. Sollen Photodissoziationsreaktionen untersucht werden, können die bei der Ionisation erzeugten Ionen der Photofragmente in einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden (Kapitel 2.2.1). Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt es, ein detailliertes Bild von molekularen Prozessen in der Gasphase zu erhalten. Die bei der Ionisation emittierten Photoelektronen liefern durch Messung der kinetischen Energie Informationen über die an den Prozessen beteiligten Zustände des Moleküls. In dieser Arbeit wurde zur Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen ein Flugzeitelektronenspektrometer verwendet (Kapitel 2.2.2).

Für die Experimente zur Steuerung von chemischen Reaktionen (Kapitel 3) wurde die große spektrale Breite von Femtosekunden-Laserpulsen ausgenutzt. Mit einem Femtosekunden-Pulsformer (Kapitel 2.1.3) kann man die spektrale Phase eines Laserpulses gezielt manipulieren und damit nahezu beliebige Pulsformen erzeugen. Will man mit diesen phasenmodulierten Laserpulsen eine chemische Reaktion steuern, so ist in der Regel die notwendige Pulsform, die zu den gewünschten Reaktionsprodukten führt, nicht bekannt. Das experimentelle Ergebnis (z.B. die Ausbeute an Reaktionsprodukten, detektiert mit einem Flugzeitmassenspektrometer) wird einem lernfähigen Computeralgorithmus (Kapitel 1.3.3) zugeführt, der iterativ die Phasenfunktion und damit die Pulsform der Laserpulse optimiert, bis ein optimales Reaktionsergebnis erreicht ist.

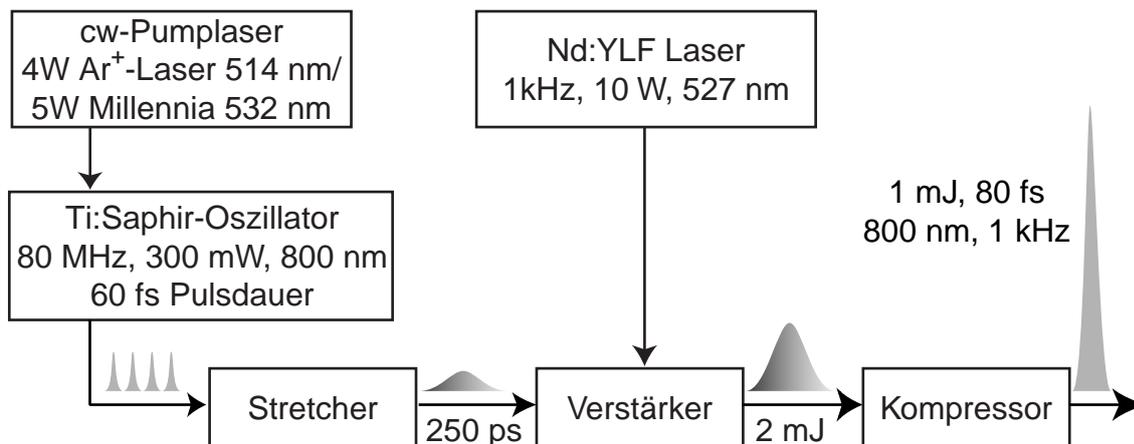


Abbildung 2.1: Komponenten des CPA-Lasersystems. Ultrakurze Laserpulse aus dem Oszillator werden im Verstärker um den Faktor 10^6 verstärkt. Um eine Beschädigung des Verstärkers zu verhindern, müssen die Laserpulse im Stretcher zunächst zeitlich verlängert („gechirpt“) werden. Dieser Chirp wird im Kompressor rückgängig gemacht, wodurch die Laserpulse auf ca. 100 fs komprimiert werden.

2.1 Optische Aufbauten

2.1.1 Femtosekunden-Lasersystem

Für die Experimente in dieser Arbeit wurde ein Femtosekunden-Lasersystem nach dem Prinzip der „chirped-pulse-amplification“ (CPA) verwendet [58]. Es besteht aus einem Titan-Saphir-Oszillator und einem nachgeschalteten Titan-Saphir-Verstärker. Der Oszillator wurde von U. Wethmar aufgebaut [59], der Verstärker ist ein von A. Assion modifiziertes kommerzielles System der Firma Quantronix [60]. Eine Darstellung der Komponenten zeigt Abbildung 2.1. Im Oszillator werden ultrakurze Laserpulse mittels „kerr-lens-modelocking“ erzeugt. Der Oszillator emittiert einen Pulszug mit der Repetitionsrate von 80 MHz, die Pulsdauer beträgt ca. 60 fs. Der Laser wird bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm betrieben. Die Pulsenergie ist bedingt durch die hohe Repetitionsrate auf etwa 0,3 nJ limitiert.

Die Energie der vom Oszillator emittierten Laserpulse ist für viele Experimente nicht ausreichend, speziell dann, wenn Laserpulse durch Frequenzkonversion z.B. im ultravioletten Spektralbereich erzeugt werden sollen. Deshalb werden die Laserpulse nachverstärkt. Für die Verstärkung nach dem Prinzip der „chirped-pulse-amplification“ müssen die Laserpulse zunächst im „Stretcher“ zeitlich verlängert werden, wodurch die Spitzenintensität verringert wird. Dies verhindert eine Zerstörung der Optiken im Verstärkersystem durch zu hohe Intensitäten, die mit ultrakurzen Laserpulsen erreicht werden können. Der Stretcher führt durch dispersive Elemente einen Chirp ein, wodurch der Laserpuls auf ca. 250 ps verlängert wird. Dieser so verlängerte Laserpuls wird dann in den eigentlichen sogenannten regenerativen Verstärker eingekoppelt. Regenerative Verstärker verwenden einen Resonator, in dem sich

das Verstärkermedium befindet. Dies erlaubt es, den Eingangspuls (Seed) des Oszillators während mehrerer Durchgänge (in diesem Fall 12) um den Faktor 10^5 – 10^6 zu verstärken. Als Verstärkermedium kommt wiederum Titan-Saphir zum Einsatz. Der Verstärker wird mit einer Leistung von 10 W der 2. Harmonischen eines Nd:YLF Lasers gepumpt. Da der Pump-laser nur bei einer Repetitionsrate von 1 kHz arbeitet, wird zur Synchronisation von Oszillator und Verstärker eine Pockelszelle verwendet. Diese selektiert aus dem Pulszug des Oszillators synchron zur Repetitionsrate des Nd:YLF-Pumplasers einen Laserpuls und koppelt diesen in den Resonator des Verstärkers ein, sowie am Ende der Verstärkung wieder aus. Im Kompressor wird zuletzt der im Stretcher eingeführte Chirp rückgängig gemacht. Das Lasersystem liefert Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und Pulsenergien zwischen $900 \mu\text{J}$ und 1 mJ. Die Pulsdauer beträgt typischerweise 90 fs–100 fs.

In den in dieser Arbeit gezeigten Experimenten werden die verstärkten 800 nm Laserpulse nicht direkt verwendet. Für die Experimente zur adaptiven Kontrolle molekularer Reaktionen werden die Laserpulse in einem Pulsformer spektral moduliert (s. Abschnitt 2.1.3) und dadurch variable Intensitätsprofile erzeugt. Zur Spektroskopie molekularer Systeme werden ultrakurze Laserpulse bei frei einstellbaren Wellenlängen benötigt. Diese können durch Frequenzkonversion der 800 nm Laserpulse mittels parametrischer Prozesse generiert werden. Als einfachste Möglichkeit bietet sich dabei die Frequenzverdoppelung (second-harmonic-generation, SHG) und Frequenzverdreifung (third-harmonic-generation, THG) in nicht linearen Medien wie z.B. BBO (beta-barium-borate) an. Damit erhält man ultrakurze Laserpulse bei den Zentralwellenlängen 400 nm und 267 nm.

2.1.2 Pump–Probe–Aufbau

In Abbildung 2.1.2 ist ein Pump-Probe-Aufbau dargestellt, bei dem die Pump-Wellenlänge und die Probe-Wellenlänge unterschiedlich sind. Die Laserpulse werden mit einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Dabei kann die Länge des einen Arms des Interferometers mit Hilfe eines computergesteuerten Verschiebetisches variiert werden, wodurch sich beide Laserpulse zeitlich gegeneinander verzögern lassen. Der Verschiebetisch wird von einem Gleichstrommotor (Aerotech, Unidex 100/1035DC) mit 2000-Linien-Encoder und Tachometer über ein Getriebe mit 100:1-Untersetzung bewegt. Damit lässt sich der zeitliche Abstand der beiden Laserpulse mit einer Genauigkeit von ca. 1 fs einstellen. Sowohl im Pump- als auch im Probe-Strahl befinden sich Quarzabschwächer, um die Pulsenergie beider Strahlen unabhängig voneinander einstellen zu können. Mit einem weiteren Strahlteiler werden beide Strahlen am Ausgang des Interferometers kollinear überlagert. Damit verfügt man über zwei ultrakurze Laserpulse, die in einem präzise einstellbaren zeitlichen Abstand nacheinander herlaufen.

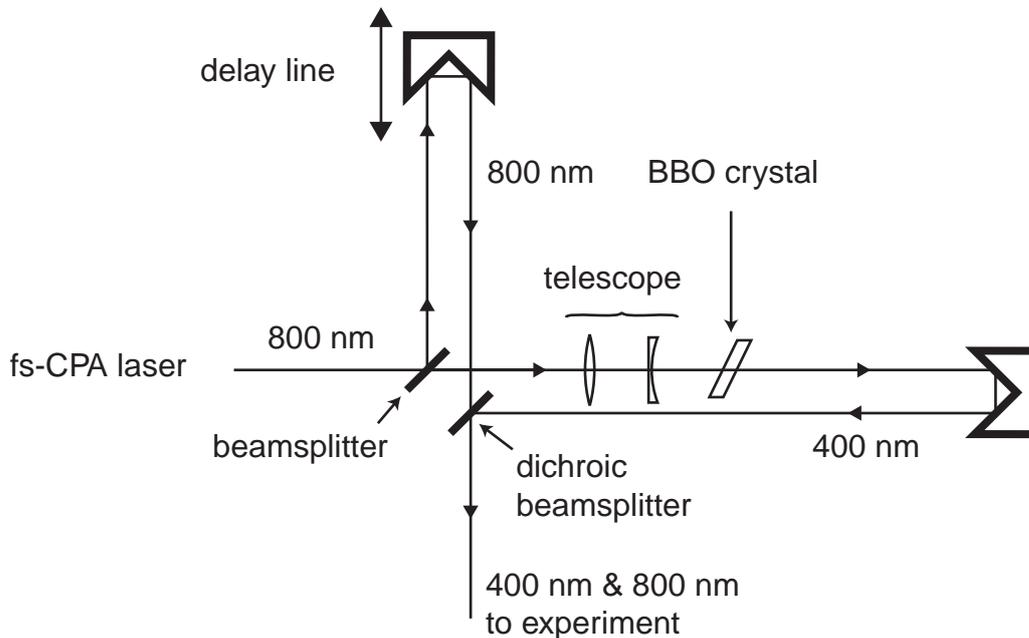


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines Pump-Probe-Aufbaus nach dem Prinzip eines Mach-Zehnder-Interferometers. Ein Strahlteiler erzeugt zwei identische Kopien des einfallenden 800 nm Femtosekunden-Laserpulses. Die beiden Laserpulse werden mit einem zweiten Strahlteiler am Ausgang des Interferometers kollinear vereinigt. Mit einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke in einem Arm kann der zeitliche Abstand der beiden Laserpulse mit einer Genauigkeit von ca. 1 fs eingestellt werden.

2.1.3 Femtosekunden-Pulsformer

In Kapitel 1.1.1 wurde das Prinzip der Phasenmodulation von spektral breitbandigen Laserpulsen beschrieben. Experimentell wurde dies in dieser Arbeit durch einen Pulsformer realisiert. Der Pulsformer basiert auf einem Prinzip, das von Weiner *et. al.* vorgeschlagen [61,62] und in der Folge von Nelson *et. al.* technologisch weiterentwickelt wurde [63,64]. Der in unserer Gruppe verwendete Aufbau wurde von Strehle [65], Brixner [66] und Seyfried [6] konzipiert und ist in deren Arbeiten ausführlich beschrieben. Der Aufbau ist in Abbildung 2.1.3 skizziert. In einem Nulldispersionskompressor wird der fs-Laserpuls spektral aufgespalten und rekollimiert, ohne eine zusätzliche Phase einzuführen. In unserem Aufbau werden holographisch hergestellte Beugungsgitter mit 1800 Linien/mm verwendet. Die Gitter stehen in einer der Brennebenen von zwei plankonvexen Zylinderlinsen mit 80 mm Brennweite. Dadurch werden die einzelnen spektralen Komponenten des Laserpulses in die sog. Fourier-Ebene des Aufbaus fokussiert. Wegen der verwendeten Zylinderlinsen liegt dort jede spektrale Komponente als vertikale Linie bei verschiedenen Positionen im Bezug auf die Symmetrieachse des Strahlengangs vor. Die Strichzahl der Gitter ist so gewählt, dass die zur Verfügung stehende Bandbreite der fs-Laserpulse auf die aktive Fläche eines in der Fourier-Ebene eingebrachten Flüssigkristall-Displays (LCD) passt.

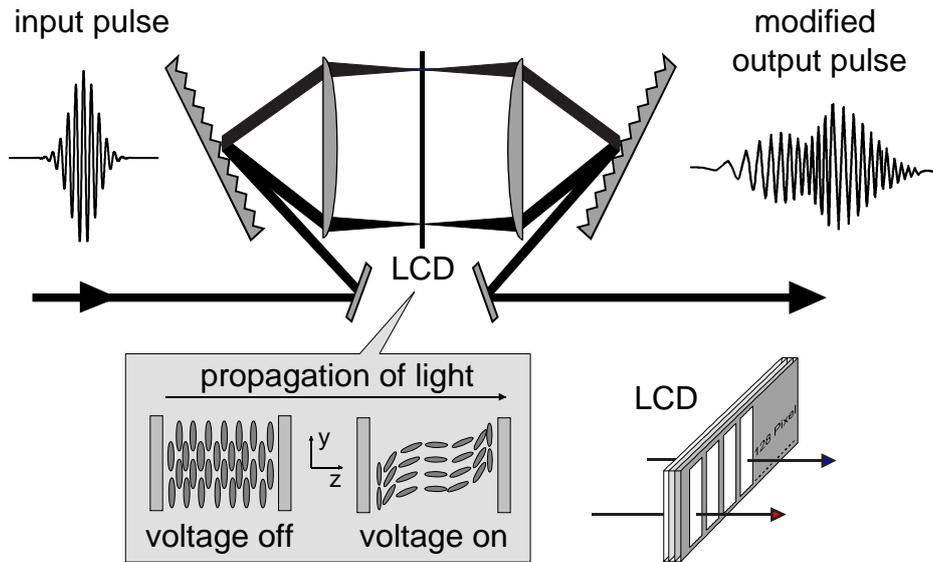


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Femtosekunden-Pulsformers. In der Fourier-Ebene eines Nulldispersionskompressors befindet sich ein Flüssigkristalldisplay (LCD) mit 128 Pixeln, die unabhängig voneinander angesteuert werden können.

Das LCD besteht aus 128 rechteckigen Pixeln mit einer Breite von $97 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 2 mm , die unabhängig voneinander angesteuert werden können. Zwischen zwei benachbarten Pixeln ist jeweils ein Abstand von $3 \mu\text{m}$. Wird an ein Pixel eine elektrische Spannung U ($0 \text{ V} < U < 10 \text{ V}$) angelegt, ändert sich die Orientierung der Flüssigkristall-Moleküle in der x - y Ebene in Abhängigkeit von dieser Spannung. Für vertikal (y -Richtung) polarisiertes Licht ändert sich damit die optische Weglänge durch das LCD. Somit ist der Brechungsindex n der Anordnung abhängig von der angelegten Spannung. Dies führt für die einzelnen Frequenzkomponenten des Laserpulses zu der zusätzlichen Phase:

$$\Delta\Phi(U) = \frac{(n_y(U) - n_y(0)) \omega d}{c} \quad (2.1)$$

Da die Gitter ihre höchste Reflektivität für horizontal (x -Richtung) polarisiertes Licht aufweisen, sich der Brechungsindex des LCDs aber nur für vertikale (y -Richtung) Polarisation ändert, wird die Polarisation des einfallenden Laserpulses vor und nach dem LCD mit $\lambda/2$ -Platten um jeweils 90° gedreht. Die Spannung U kann für jedes der 128 Pixel unabhängig mit einer Auflösung von 12 Bit eingestellt werden. Dadurch ist es möglich, den einzelnen Frequenzkomponenten des Laserpulses unabhängig voneinander eine Phase $\Delta\Phi(U)$ aufzuprägen. Dabei existieren für das zeitliche Intensitätsprofil, das mit einem solchen Pulsformer einstellbar ist, im wesentlichen zwei Einschränkungen: Aufgrund der Fourierbeziehung zwischen der Pulsdauer und der spektralen Bandbreite aus Gleichung 1.15 (Bandbreiteprodukt) kann die Pulsform keine Strukturen enthalten, die zeitlich kürzer als der Eingangspuls sind. Eine weitere Einschränkung wird bewirkt durch die maximale Phasenverschiebung, die durch das LCD eingeführt werden kann [66]. Bei dem hier verwendeten Pulsformer ist es

möglich, für alle Wellenlängen des Laserpulses Phasen im Bereich von $[0, 2\pi]$ einzustellen. Ist die Änderung der Phase zwischen zwei benachbarten Pixeln größer als 2π , werden diese modulo 2π angewandt. Damit können zwischen zwei benachbarten Pixeln Phasensprünge von 2π auftreten.

2.1.4 Charakterisierung von Femtosekunden-Laserpulsen

Das Experimentieren mit ultrakurzen Laserpulsen, speziell mit komplex modulierten Pulsen, verlangt, diese mit hoher Genauigkeit zu charakterisieren. Dazu standen eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Verfügung, deren Eigenschaften nun kurz beschrieben werden.

Autokorrelation

Die Autokorrelation ist die einfachste Art, einen fs-Laserpuls zu vermessen. In Abbildung 2.4 ist das Prinzip dieser Methode schematisch dargestellt. In einem Mach-Zehnder-Interferometer wird der zu vermessende Laserpuls in zwei identische Kopien aufgespalten, die das Interferometer mit einem einstellbaren zeitlichen Abstand τ kollinear verlassen. In einem nichtlinearen Kristall wird davon die zweite Harmonische (SHG) erzeugt und deren Intensität als Funktion der Verzögerungszeit τ z.B. mit einem Photomultiplier detektiert. Das gemessene Signal ergibt die interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung:

$$G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \{[E_1(t - \tau) + E_2(t)]^2\}^2 dt \quad (2.2)$$

Meist wird jedoch eine Variante dieser interferometrischen Autokorrelation zweiter Ordnung verwendet, bei der die beiden Pulse nicht kollinear, sondern unter einem Winkel in dem nichtlinearen Kristall zum Überlapp gebracht werden. Das Messsignal enthält dann keinen Untergrund, d.h. es wird kein SHG-Signal von einem einzelnen Puls erzeugt, und keine Interferenzen mehr. Somit wird nur noch der DC-Anteil von $G_2(\tau)$ gemessen und man erhält eine Intensitätsautokorrelation:

$$A_c(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) I(t - \tau) dt \quad (2.3)$$

Eine Autokorrelation ist immer eine symmetrische Funktion und liefert damit nur sehr wenig Informationen über die zeitliche Pulsform, da sowohl eine symmetrische als auch eine asymmetrische Pulsform ähnliche Autokorrelationen liefern können. Dennoch ist die Autokorrelation eine experimentell sehr leicht zugängliche Methode, um ein Maß für die zeitliche Dauer des Laserpulses zu erhalten. Die Pulsdauer wird ermittelt, indem eine zeitliche Pulsform angenommen (meist sech^2 oder Gauß) und daraus die FWHM der Autokorrelation

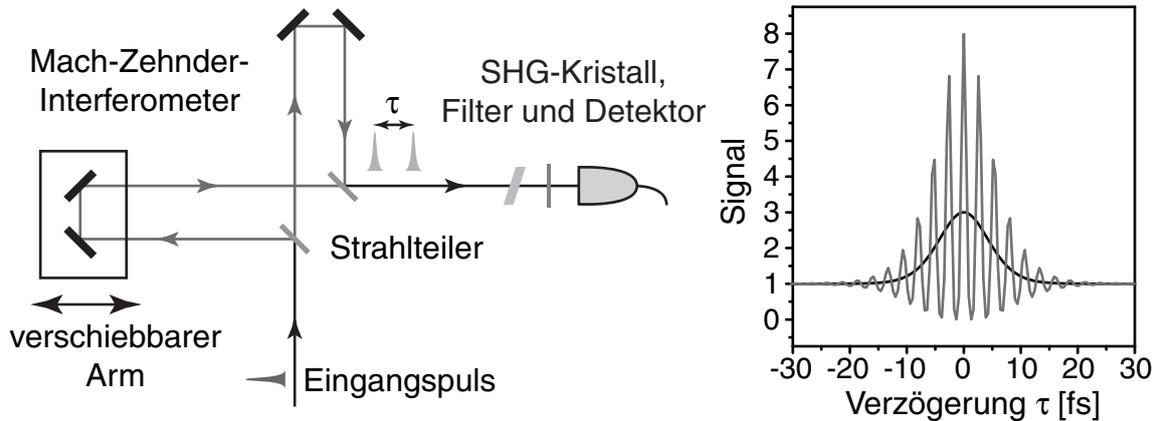


Abbildung 2.4: Prinzip eines Autokorrelators. Der zu vermessende Laserpuls wird in einem Mach-Zehner-Interferometer in zwei identische Teile aufgespalten, um eine Zeit τ verzögert und wieder vereinigt. Gemessen wird das in einem nichtlinearen Kristall erzeugte Signal der zweiten Harmonischen als Funktion der Verzögerungszeit τ . Ein Beispiel ist im rechten Teil der Abbildung für eine interferometrische Autokorrelation (grau) und eine Intensitätsautokorrelation (schwarz) dargestellt. Im Falle der interferometrischen Autokorrelation zeigt das Signal Oszillationen im Abstand der Periode des elektrischen Feldes des Laserpulses.

berechnet wird. Damit erhält man einen Zusammenhang zwischen Pulsdauer und Autokorrelationsbreite. Aus der gemessenen Autokorrelationsbreite τ_{Ac} kann dann die Pulsdauer τ_p berechnet werden. Für gaußförmige Laserpulse gilt $\tau_{Ac} = \sqrt{2}\tau_p$ und für sech²-förmige Pulse $\tau_{Ac} = 1,543 \cdot \tau_p$ [67].

Frequency-Resolved-Optical-Gating

Eine häufig verwendete Methode, fs-Laserpulse vollständig zu charakterisieren, ist das frequency-resolved-optical-gating (FROG) [68, 69, 70]. FROG wird realisiert durch Messung einer spektral aufgelösten Autokorrelation. Die Autokorrelation fungiert als zeitliches Gate, wobei der zu vermessende Laserpuls mit einer zeitverzögerten identischen Kopie in einem nichtlinearen Mischprozess abgetastet wird, s. Abbildung 2.5. FROG wurde für eine Vielzahl von Gate-Methoden, wie z.B. second-harmonic-generation (SHG-FROG) [71, 72] oder polarization-gating (PG-FROG) [68] entwickelt. Im Falle eines SHG-FROG wird das Messsignal beschrieben durch:

$$I_{FROG}^{SHG}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{sig}(\tau, t) dt \right|^2 \quad (2.4)$$

wobei

$$E_{sig}(\tau, t) = E^+(t)E^+(t - \tau) = A(t)A(t - \tau)e^{i[\Phi(t) + \Phi(t - \tau)]} \quad (2.5)$$

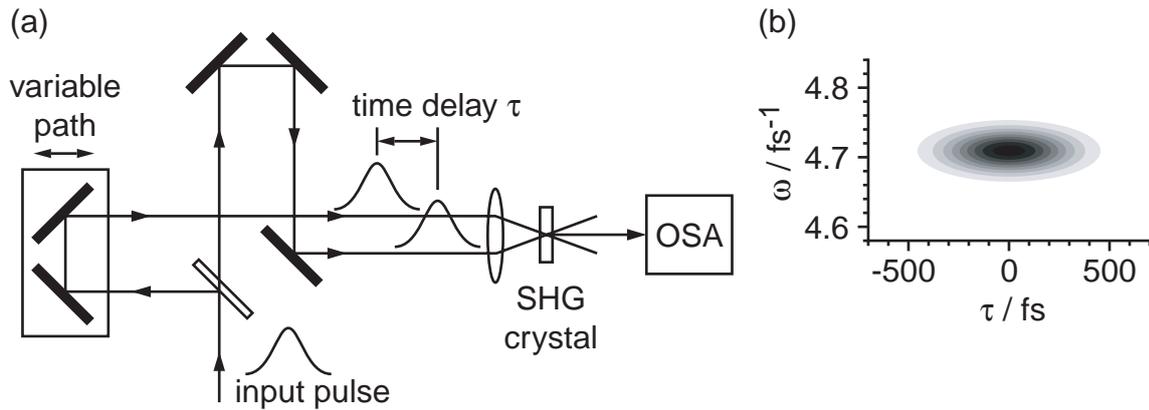


Abbildung 2.5: Aufbau eines SHG-FROG aus einer Kombination eines Autokorrelators und eines Spektrometers. Die spektrale Verteilung der frequenzverdoppelten Laserpulse wird als Funktion der Verzögerungszeit der beiden Pulse aufgezeichnet. Eine Auswertung der FROG-Trace erlaubt eine vollständige Charakterisierung der Intensitäten $I(t)$ und $I(\omega)$ und der Phasen $\Phi(t)$ und $\Phi(\omega)$

von dem zu bestimmenden elektrischen Feld $E^+(t)$ und der Verzögerungszeit τ abhängt. Abbildung 2.5b zeigt eine experimentelle FROG-Trace als Funktion der Verzögerungszeit und der Frequenz, wie sie mit einem SHG-FROG für einen bandbreitebegrenzten Laserpuls erhalten wird. Ein wesentliches Merkmal des SHG-FROG ist die Symmetrie der FROG-Trace in der Zeit. Aus diesem Grund kann die Phase des elektrischen Feldes mit einem SHG-FROG nur bis auf das Vorzeichen bestimmt werden.

Zur Rekonstruktion des elektrischen Feldes $E^+(t)$ aus der FROG-Trace (Gleichung 2.4) werden iterative Verfahren benötigt [68]. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil eines hohen Rechenaufwandes. Die Rekonstruktion des elektrischen Feldes aus einer FROG-Trace kann somit nicht in Echtzeit erfolgen.

Spektrale Interferometrie

Mit der spektralen Interferometrie [73, 74, 75] können Laserpulse vollständig charakterisiert werden, ohne dabei die Nachteile der FROG-Methode mit iterativen Rekonstruktionsmethoden in Kauf nehmen zu müssen. Den Aufbau, wie er in dieser Arbeit zur Charakterisierung geformter Laserpulse verwendet wurde, zeigt Abbildung 2.6. Die Spektrale Interferometrie beruht auf der Methode, einen unbekanntem Laserpuls, der z.B. durch den Pulsformer moduliert wurde, mit einem bekannten Referenzpuls in einem Spektrometer zur Interferenz zu bringen. Beide Laserpulse haben dabei einen festen zeitlichen Abstand τ , der so eingestellt wird, dass sie zeitlich nicht überlappen. Das Interferenzsignal enthält "Fringes" im Abstand $2\pi/\tau$, der zusätzlich entsprechend der Phase des unbekanntem Laserpulses moduliert ist. Das interferometrische Signal $I_{SI}(\omega)$ kann analytisch angegeben werden:

$$I_{SI}(\omega) = |E_{ref}(\omega) + E^+(\omega)e^{-i\omega\tau}| \quad (2.6)$$

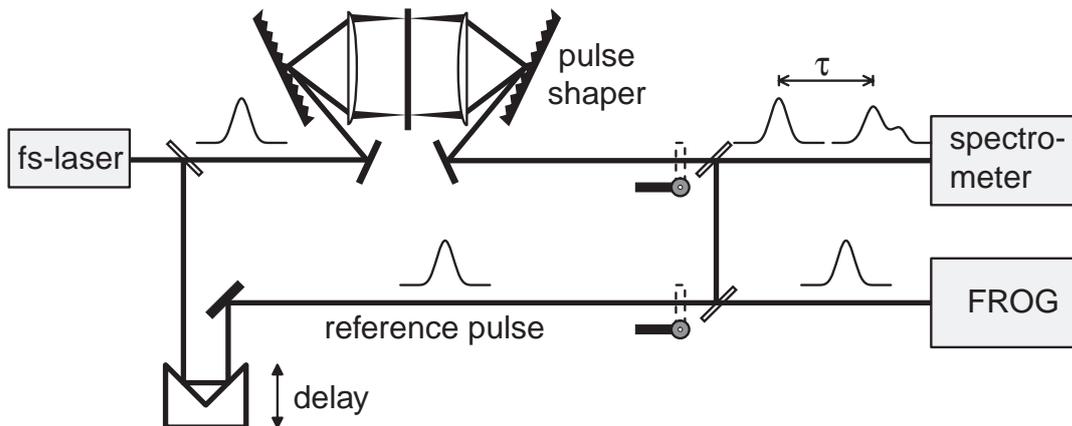


Abbildung 2.6: Experimenteller Aufbau von TADPOLE (Spektrale Interferometrie + FROG). Der zu charakterisierende Laserpuls hat zu einem Referenzpuls einen festen zeitlichen Abstand τ . Sowohl das spektrale Interferenzmuster beider Laser als auch die Spektren der einzelnen Laserpulse werden mit einem Spektrometer gemessen. Aus diesen drei Spektren lässt sich analytisch die relative spektrale Phasenfunktion berechnen. Wird mit Hilfe von FROG der kurze Referenzpuls vollständig charakterisiert, kann die absolute Phasenfunktion des unbekannten Laserpulses berechnet werden.

Dabei ist $e^{-i\omega\tau}$ ein konstanter Phasenfaktor, der den zeitlichen Abstand τ zwischen dem Referenzpuls $E_{ref}(\omega)$ und dem unbekannten Puls $E(\omega)$ angibt. Aus dem Interferenzsignal kann analytisch das elektrische Feld $E^+(\omega)$ berechnet werden, falls $E_{ref}(\omega)$ bekannt ist [75, 76, 77]. Der Referenzpuls muss daher einmal vollständig charakterisiert werden, was z.B. durch FROG geschehen kann. Die Kombination von FROG und spektraler Interferometrie ist unter dem Namen TADPOLE (temporal analysis by dispersing a pair of light electric-fields) bekannt [78, 79].

2.2 Vakuumapparaturen und Flugzeitspektrometer

2.2.1 Reflektron-Massenspektrometer

Eine einfach zugängliche experimentelle Technik, photoinduzierte molekulare Prozesse in der Gasphase zu beobachten, ist die Flugzeitmassenspektroskopie. Sie erlaubt eine quantitative Bestimmung der erzeugten Reaktionsprodukte nach Anregung durch einen Laserpuls. Außerdem werden alle durch einen Laserpuls erzeugten kationischen Fragmente simultan nachgewiesen. Man erhält somit pro Laserpuls ein vollständiges Abbild aller Reaktionsprodukte. Für die Experimente in Kap. 3 stand ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (RETOF) [80] in einer Molekularstrahlapparatur zur Verfügung (s. Abb. 2.7). Sie besteht aus einer Kammer, in der der Molekularstrahl erzeugt wird und in der sich das Wechselwirkungsgebiet sowie die erste Stufe des Massenspektrometers befinden. In der zweiten Kammer sind

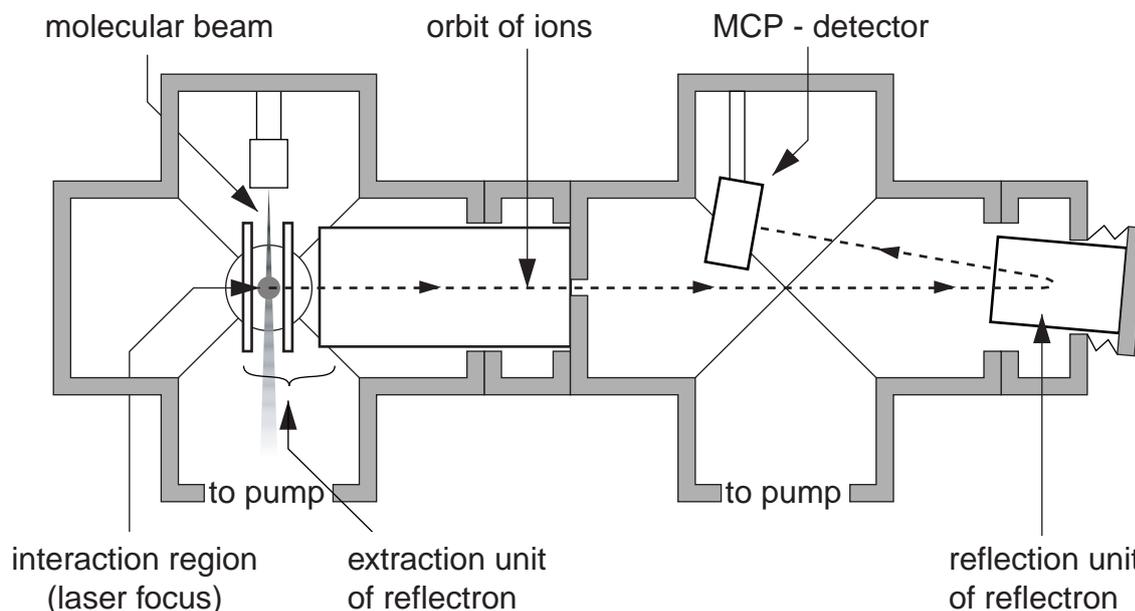


Abbildung 2.7: Die Hochvakuumapparatur mit dem Reflektron-Massenspektrometer für Experimente zur Untersuchung von Photodissoziation.

der Reflektor und der Detektor des Spektrometers untergebracht. Die Kammern werden differenziell von jeweils einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 300 l/s gepumpt. Bei unbelasteter Apparatur wird dadurch in beiden Kammern ein Druck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht. Die ausführliche Beschreibung der Apparatur findet sich in [81, 82].

Bei der Erzeugung eines effusiven Molekularstrahls aus den in Kapitel 3 untersuchten Methylhalogeniden (CH_2XY) wurde die Tatsache ausgenutzt, dass diese Stoffe Flüssigkeiten sind und schon bei Raumtemperatur einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzen. Als Probenhalter diente ein Gefäß aus Glas, welches auf eine Gasdurchführung an die Apparatur angeflanscht wurde. Der Gaseinlass konnte durch ein Dosierventil sehr genau reguliert werden. Vor dem Wechselwirkungsgebiet ist eine Düse mit einer Öffnung von $50 \mu\text{m}$ angebracht, durch die die gasförmige Substanz effusiv ins Wechselwirkungsgebiet strömt.

Die im Fokus des Laserstrahls erzeugten Ionen werden zunächst in einem zweistufigen linearen Flugzeitspektrometer nach Wiley-McLaren [83] massenselektiert (s. Abbildung 2.8). Die Anordnung der elektrostatischen Blenden in dieser ersten Stufe ist so konzipiert, dass im Ortsfokus eine Massenfokussierung 2. Ordnung vorliegt. Die zweite Stufe, der Reflektor, bildet diesen Ortsfokus auf den Detektor ab. Dadurch ist es möglich, die effektive Länge des Spektrometers zu erhöhen und damit eine höhere Auflösung zu erreichen. Das hier verwendete Spektrometer hat eine Gesamtlänge von ca. 1 m. Als Detektor wird ein zweistufiges MCP verwendet, das die von einem Ion ausgelösten Sekundärelektronen verstärkt.

Alle erzeugten Ionen werden durch die angelegte Spannung U auf dieselbe kinetische Ener-

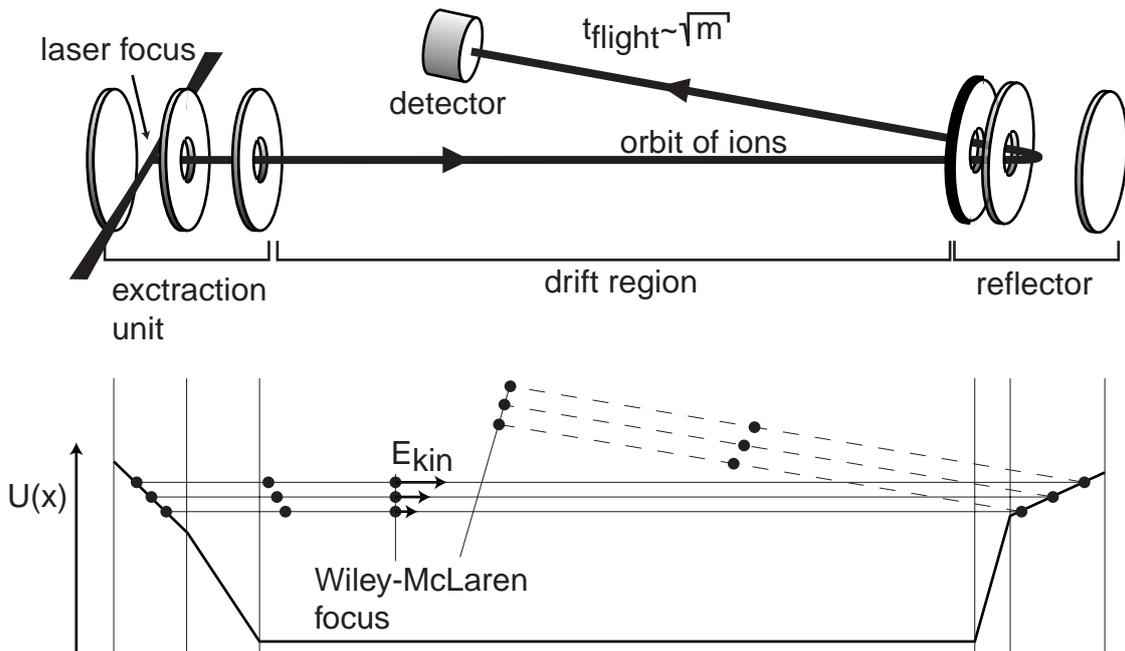


Abbildung 2.8: Prinzip eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers.

Die Ionen mit der kinetischen Energie $E_{kin} = mv^2/2 = eU$ werden beschleunigt. Die Flugzeit T der Ionen vom Ort der Ionisation bis zum Erreichen des Detektors ist daher für einfach geladene Teilchen gegeben durch

$$T \sim \sqrt{m} \quad (2.7)$$

Diese Beziehung erlaubt bis auf experimentell zu bestimmende Konstanten eine Umrechnung der Flugzeiten auf Masseneinheiten (s. Kapitel 2.3.2). Das Spektrometer erreicht eine Massenauflösung $m/\Delta m$ von 900. Damit ist es in den hier gezeigten Experimenten möglich, die Dissoziation einzelner Wasserstoff-Liganden sowie die Isotopenverteilung zu untersuchen.

2.2.2 Elektronenflugzeitspektrometer

Abbildung 2.9 gibt einen Überblick über die Vakuuapparatur mit dem Photoelektronenspektrometer. Der Aufbau der Apparatur wurde in meiner Diplomarbeit [84] mit der Planung und dem Aufbau des Photoelektronenspektrometers nach dem Prinzip der "Magnetischen Flasche" (Kapitel 2.2.2) begonnen und im Rahmen dieser Arbeit um ein Flugzeitmassenspektrometer und eine Molekularstrahlquelle ergänzt. Die Vakuuapparatur besteht aus zwei differenziell gepumpten Kammern. In der Ofenkammer befindet sich die Molekularstrahlquelle. Diese Kammer wird von einer Öldiffusionspumpe mit einer Pumpleistung von 3000 l/s gepumpt. Durch einen Skimmer gelangen die im Molekularstrahl erzeugten Teilchen in das Wechselwirkungsgebiet von Flugzeitelektronen- und Flugzeitmassenspektrometer. Je

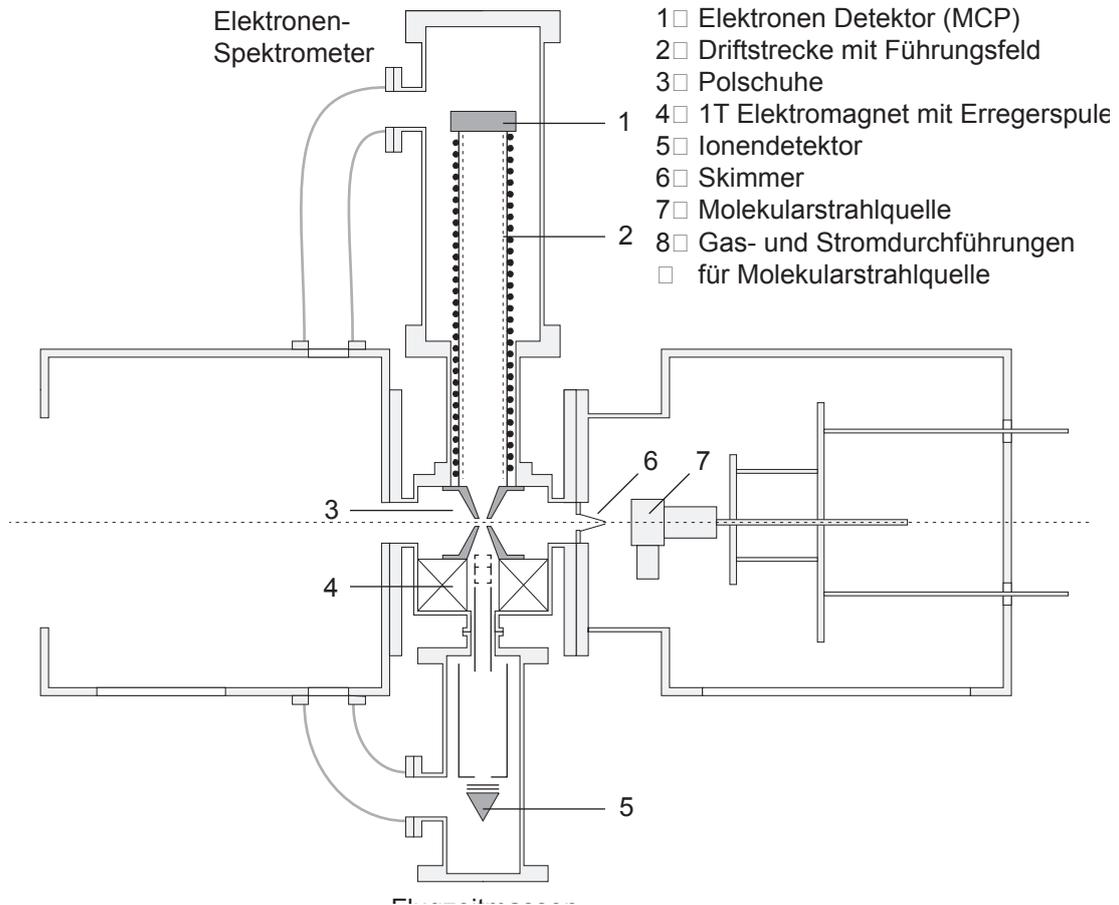


Abbildung 2.9: Die Hochvakuumapparatur für Experimente zur Photoelektronenspektroskopie. Die Apparatur besteht aus einem Elektronenflugzeitspektrometer (1–4), einem Massenspektrometer (5), sowie einer Molekularstrahlquelle (7–8).

nach Beschaltung der Abzugsblenden um das Wechselwirkungsgebiet können somit Photoelektronen oder Ionen nachgewiesen werden. Die Spektrometer werden von einer 500 l/s Turbomolekularpumpe gepumpt. Der Hintergrunddruck bei unbelasteter Apparatur beträgt $3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Entgegengesetzt zur Abzugsrichtung der Elektronen können durch Anlegen einer Hochspannung an die Polschuhblenden Ionen extrahiert werden. Die Ionen fliegen potentialfrei durch die Öffnung des unteren Polschuhs auf einer 30 cm langen Flugstrecke zum Detektor. Bedingt durch die Geometrie der Polschuhe konnte hier kein hochauflösendes Wiley-McLaren Flugzeitspektrometer konstruiert werden. Es hat sich allerdings gezeigt, dass ein einfaches einstufiges TOF ausreichend ist, um alle Isotope von z.B. Xe aufzulösen. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers kann daher mit etwa $m/\Delta m \approx 100$ angegeben werden.

Präparation des Molekularstrahls

Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie erfordert eine genau definierte Präparation der zu untersuchenden Substanz im Molekularstrahl.

Expandiert eine gasförmige Substanz aus einem Reservoir durch eine kleine Öffnung (Düse) in das Vakuum, so bildet sich ein Molekularstrahl aus. Dessen Eigenschaften werden vom Gasdruck und von der Geometrie der Düse bestimmt und können durch die sog. Knudsen-Zahl K_n charakterisiert werden:

$$K_n = \frac{d}{\lambda}, \quad (2.8)$$

wobei d der Durchmesser der Düse und λ die mittlere freie Weglänge eines Teilchens ist. Grundsätzlich kann man zwei Arten von Molekularstrahlen unterscheiden: Ein effusiver Molekularstrahl bildet sich für $K_n \ll 1$ aus. Effusive Strahlen sind nur schwach gerichtet und bei der Expansion treten praktisch keine Wechselwirkungen der Teilchen untereinander auf, da die mittlere freie Weglänge viel größer als der Öffnungsdurchmesser der Düse ist. Aufgrund der fehlenden Wechselwirkung kommt es dabei, im Gegensatz zum im Folgenden beschriebenen Düsenstrahl, zu keiner Abkühlung der Gasmoleküle. In einem effusiven Strahl liegen die Moleküle also nicht im Grundzustand, sondern vielmehr in einer breiten Verteilung von vibronisch angeregten Zuständen vor. Ein Düsenstrahl ($K_n \gg 1$) dagegen ist in Richtung der Expansion gerichtet und weist eine höhere Teilchendichte auf. Dabei ist entscheidend, dass die Expansion so schnell verläuft, dass praktisch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, d.h. die Expansion ist adiabatisch [85]. Auf Grund von Wechselwirkungen (Stößen) der Teilchen untereinander kann es nun zu einer adiabatischen Abkühlung des Molekularstrahls während der Expansion kommen [86].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Molekularstrahlquelle konzipiert, mit der ein kontinuierlich mit einem Trägergas "geseedeter" Molekularstrahl erzeugt werden kann. Alle Komponenten der Quelle sind aus VA-Stahl gefertigt. Die Molekularstrahlquelle besteht aus einem Verdampfer mit dem Reservoir für die Substanz. Der Verdampfer kann geheizt werden, wobei die Temperatur von einem PID-Regler auf einem konstanten Wert gehalten wird. Da zur Abdichtung gegenüber dem Vakuum O-Ringe aus Perbunan verwendet wurden, können so Temperaturen bis zu 100 °C erreicht werden, was auch für Substanzen, die als Feststoffe vorliegen, ausreichend ist.

Im "Mischer" wird die gasförmige Substanz vom Trägergas erfasst und dann durch eine Düsenöffnung unter hohem Druck ins Vakuum expandiert. Als Trägergas wurde Argon bei einem Druck von ca. 1 bar verwendet. Höhere Drücke waren wegen der zu niedrigen Leistung der Öldiffusionspumpe nicht möglich. Die Düsenöffnung hatte einen Durchmesser von 0,5 mm.

Prinzip der magnetischen Flasche

Mit Elektronen–Flugzeitspektrometern wird die kinetische Energie von Photoelektronen indirekt bestimmt, indem die Zeit gemessen wird, die ein Elektron mit einer bestimmten kinetischen Energie benötigt, um eine feste Strecke zu durchqueren. Eine wichtige Voraussetzung für ein gutes Auflösungsvermögen solcher Spektrometer ist, dass die Länge der Flugstrecke für alle Elektronen gleich ist. Dies kann näherungsweise erreicht werden, indem man nur Elektronen, die über einen kleinen Raumwinkel emittiert werden, zum Detektor gelangen lässt. Ein Nachteil dieser Spektrometer ist, dass somit nur ein geringer Bruchteil aller emittierten Elektronen überhaupt nachgewiesen wird. Die Nachweiseffizienz dieser Spektrometer ist also limitiert, wenn gleichzeitig ein hohes Auflösungsvermögen erreicht werden soll.

1983 schlugen P. Kruit und F. H. Read ein Flugzeitspektrometer zur Photoelektronenspektroskopie vor, das mit magnetischer Fokussierung eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit und zugleich ein hohes Auflösungsvermögen bietet [87]. Dieser Typ von Spektrometer ist seitdem unter dem Namen „Magnetische Flasche“ (MBES — magnetic bottle electron spectrometer) bekannt. Die Magnetische Flasche arbeitet nach der Flugzeitmethode. Gemessen werden also die kinetischen Energien der beim Ionisationsprozess ausgelösten Elektronen über die Zeit, die diese zum Durchqueren einer langen Flugstrecke brauchen. Ein besonderes Merkmal der Magnetischen Flasche ist dabei die Möglichkeit (von speziellen Verteilungen der Vorzugsrichtung der Photoelektronenemission abgesehen), alle Elektronen, die über einen Raumwinkel von fast 2π emittiert werden, ohne Einschränkung des Auflösungsvermögens zu sammeln.

Abbildung 2.10 zeigt schematisch das Prinzip der magnetischen Fokussierung, die in einer Magnetischen Flasche zur Parallelisierung von Elektronentrajektorien genutzt wird: Die Elektronen werden z. B. durch Laserionisation in einem starken inhomogenen, aber axial-symmetrischen Magnetfeld erzeugt. Aufgrund der Lorentzkraft $\vec{F} = m\vec{v} \times \vec{B}$ werden die Elektronen auf eine Spiralbahn gezwungen und folgen der Richtung des lokalen Magnetfeldes. Das Magnetfeld ist so geformt, dass es in ein schwaches homogenes Feld übergeht. Bei diesem Übergang besitzt die Lorentzkraft eine Komponente in axialer Richtung des Feldes. Dadurch nimmt die longitudinale Komponente der Geschwindigkeit der Elektronen zu. Da geladene Teilchen im Magnetfeld keine Energie aufnehmen können, muss der Betrag der Geschwindigkeit bei diesem Übergang konstant bleiben. Die Folge ist eine Abnahme der transversalen Komponente der Geschwindigkeit. Die Trajektorien werden also in Richtung der Symmetrieachse des Feldes umgelenkt und parallelisiert.

Für eine quantitative Beschreibung der Parallelisierung setzt man voraus, dass die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld unter Erhaltung von Impuls und Energie abläuft. Zudem soll das inhomogene Magnetfeld im Ionisationsgebiet B_i sehr viel stärker als das homogene Feld B_f in der Flugstrecke sein. Elektronen, die im Ionisationsgebiet ($z = 0$) unter einem Winkel θ_i zur z -Achse mit einer kinetischen Energie E_i und korrespondierender Geschwindigkeit

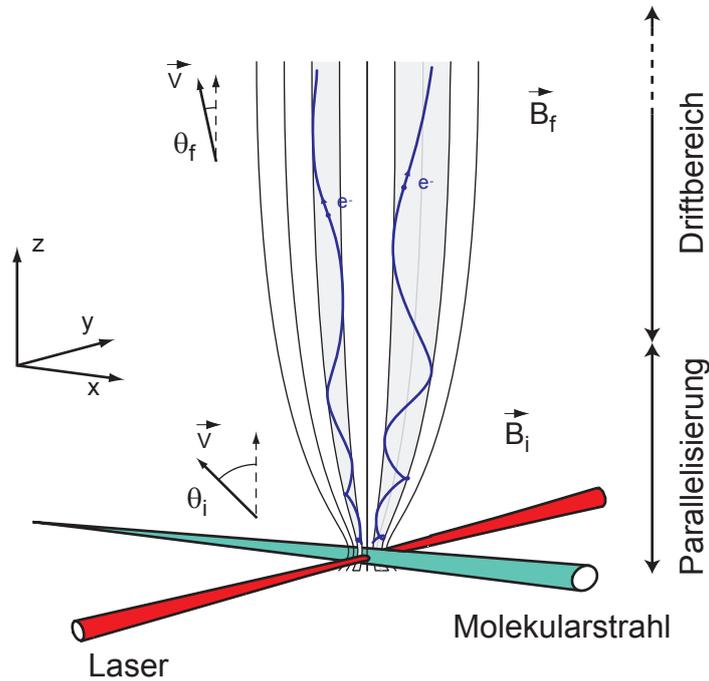


Abbildung 2.10: Das Prinzip der Magnetischen Flasche. Elektronen, die unter einem Winkel θ_i zur Spektrometerachse emittiert werden, bewegen sich aufgrund der Lorentzkraft auf helixförmigen Bahnen entlang der Magnetfeldlinien. In dem schwächer werdenden Magnetfeld nimmt der Winkel zwischen Flugbahn und Spektrometerachse ab, was zu einer Parallelisierung der Flugbahnen führt.

v_i emittiert werden, werden in einem starken, inhomogenen magnetischen Feld \vec{B}_i aufgrund der Lorentzkraft $\vec{F} = m \vec{v} \times \vec{B}$ auf eine Spiralbahn mit der Umlauf- oder Zyklotronfrequenz

$$\omega_i = \frac{e B_i}{m_e} \quad (2.9)$$

gezwungen, wobei ihre Flugbahn dem lokalen magnetischen Feld folgt. e und m_e bezeichnen dabei Ladung und Masse des Elektrons. Die Bahn hat anfangs einen Radius r_i mit

$$r_i = \frac{v_i \sin \theta_i}{\omega_i} \quad (2.10)$$

und einen Bahndrehimpuls ℓ_i mit

$$\ell_i = \frac{m_e^2 v_i^2 \sin^2 \theta_i}{e B_i}. \quad (2.11)$$

Ist die Änderung in z-Richtung des auf die Elektronen wirkenden Feldes adiabatisch innerhalb einer Periode der Zyklotronbewegung, d.h. die Änderung des Feldes ist klein, dann bleibt der Drehimpuls der Elektronenbewegung erhalten:

$$\ell_i = \ell_f. \quad (2.12)$$

Das starke Magnetfeld ist nun so beschaffen, dass es in axialer Richtung langsam abnimmt und in das homogene Feld \vec{B}_f übergeht. Die Erhaltung des Drehimpulses nach Gleichung (2.12) für die Elektronenbewegung hat zur Folge, dass die Flugbahnen im Bereich des homogenen Feldes unter einem Winkel θ_f mit

$$\frac{\sin \theta_f}{\sin \theta_i} = \left(\frac{B_f}{B_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

zur z-Achse verlaufen. Da $B_f/B_i \ll 1$ gewählt wurde, wird auch stets $\theta_f < \theta_i$ sein. Die Geschwindigkeit \vec{v} der Elektronen wird also mit schwächer werdendem Feld zunehmend parallel zur z-Richtung weisen. Da aber der Betrag der Geschwindigkeit erhalten bleibt, führt dies zu einer Abnahme der transversalen Komponente $v_{t,f}$ und einer Zunahme der longitudinalen Komponente $v_{z,f}$ der Geschwindigkeit. Mit den Gleichungen 2.11 und 2.13 erhält man im Bereich des homogenen Feldes für $v_{z,f} = v \cos \theta_f$:

$$v_{z,f} = v \left(1 - \frac{B_f}{B_i} \sin^2 \theta_i \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.14)$$

Die entscheidende Größe für die Parallelisierung der Flugbahnen ist also das Verhältnis der Felder B_f/B_i im Ionisationsgebiet bzw. der Driftstrecke. Je stärker das anfängliche inhomogene Magnetfeld im Vergleich zum homogenen Führungsfeld in der Flugstrecke ist, desto kleiner ist nach Gleichung 2.13 der Winkel θ_f , den die Flugbahn der Elektronen mit der Apparateachse in genügend großer Entfernung vom Entstehungsort einschließt.

Bei dem hier realisierten Spektrometer mit $B_i = 1 \text{ T}$ und $B_f = 1 \text{ mT}$ erreichen die Elektronen, die im Ionisationsgebiet im Winkel θ_i , mit $0^\circ \leq \theta_i \lesssim 90^\circ$, zur z-Achse emittiert werden, die Driftstrecke nach Gleichung 2.13 unter einem maximalen Winkel

$$\theta_{f,\max} = \sin^{-1} \sqrt{\frac{B_f}{B_i}} = 1,8^\circ. \quad (2.15)$$

Damit ist die Flugzeit zur Durchquerung der Driftstrecke

$$T_{drift} = \frac{l_{drift}}{v_{fz}} = \frac{l_{drift}}{v} \left(1 + \frac{B_f \sin^2 \theta_i}{2B_i} \right) \quad (2.16)$$

annähernd unabhängig von θ_i , da die Elektronen bereits parallelisiert in die Driftstrecke eintreten.

Die Parallelisierung selbst erfolgt im Bereich des starken inhomogenen Magnetfeldes. In Abhängigkeit von ihrem Startwinkel durchlaufen die Elektronen hier unterschiedliche Wegstrecken. Erfolgt die Parallelisierung aber schnell genug, d.h. auf einer verglichen mit der Länge der Flugstrecke sehr kurzen Distanz, kann dieser Wegunterschied vernachlässigt werden. Diese Distanz ist bestimmt durch den Gradienten des magnetischen Feldes in Richtung

der Spektrometerachse. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Änderung des Magnetfeldes "langsam genug" (adiabatisch) erfolgen muss. Ein Maß dafür gibt der Parameter χ_1 an [87]:

$$\chi_1 = \frac{2\pi|\vec{p}|}{eB_z^2} \left| \frac{dB}{dz} \right|, \quad (2.17)$$

wobei $|\vec{p}|$ der Betrag des Impulses des Elektrons und $\frac{dB}{dz}$ der Gradient der z-Komponente (Symmetrieachse) des Magnetfeldes ist. Kleine Werte von χ_1 für einen festen Impuls \vec{p} erreicht man demnach durch ein starkes axiales Magnetfeld B_z , dessen Gradient in z-Richtung hinreichend klein ist. Andererseits erkennt man an Gleichung 2.17 aber auch, dass die Nachweiseigenschaften der magnetischen Flasche abhängig vom Impuls und damit der kinetischen Energie der Elektronen sind. Dieser Umstand muss bei der Konstruktion der magnetischen Linse berücksichtigt werden, indem versucht wird, einen geeigneten Verlauf des Magnetfeldes zu erreichen, um im gewünschten Energiebereich ein gutes Auflösungsvermögen zu erhalten.

Wird der Bereich der Gültigkeit der adiabatischen Näherung verlassen, treten im wesentlichen zwei Effekte auf, die die Auflösung des Spektrometers herabsetzen:

1. Die Trajektorien im Driftfeld sind nicht mehr parallel zu den Feldlinien, so dass die z-Komponente der Geschwindigkeit immer kleiner als $|\vec{v}|$ ist. Damit gilt die geforderte Erhaltung des Drehimpulses nicht mehr. Die gemessene Flugzeit ist dann länger als im adiabatischen Fall, womit die ermittelte Energie kleiner als die tatsächliche kinetische Energie der Photoelektronen ist.
2. Die Fokussierungseigenschaften verschlechtern sich drastisch: Die Winkel θ_f streuen über einen weiten Bereich, so dass die Transmission abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen wird.

Eigenschaften der magnetischen Flasche

Die in dieser Arbeit verwendete Magnetische Flasche entspricht dem Design, dass von Kruit [87] vorgeschlagen wurde und ist in [84] eingehender beschrieben. Einen Überblick gibt Abbildung 2.9. Einige Daten zu diesem Spektrometer sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Das Herzstück des Spektrometers bildet ein Elektromagnet mit einem Kern aus Weich-eisen. Die wassergekühlte Erregerspule erzeugt im Wechselwirkungsgebiet zwischen den Polschuhen ein Magnetfeld der Stärke 1 T. In diesem Bereich wird der Molekularstrahl mit dem Laser gekreuzt. Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere Polschuhgeometrien getestet. Die schließlich gefundene akzeptable Form ist aus Reineisen (ARMCO) gefertigt, wohingegen der Rest des Elektromagneten aus herkömmlichem St37-Stahl besteht.

Als besonders kritisch im Bezug auf die Eigenschaften des Spektrometers hat sich die Form der Polschuhe im Bereich der Spitze erwiesen. Ist die Sättigung des Eisens nicht hoch ge-

Feldstärke im Wechselwirkungsgebiet	$B_i = 1 \text{ T}$
Feldstärke in der Flugstrecke	$B_f = 1 \text{ mT}$
Verhältnis B_f/B_i	0,001
Länge der Flugstrecke	500 mm
Auflösungsvermögen	
$E_{kin} \approx 1 \text{ eV}$	30 meV
$E_{kin} > 2 \text{ eV}$	$\approx 80 \text{ meV}$

Tabelle 2.1: Daten des Flugzeitspektrometers.

nug, fällt das Magnetfeld in der Polschuhöffnung auf nahezu Null ab. Die schnelle Feldänderung führt dazu, dass die Bewegung der Elektronen im Magnetfeld nicht mehr im Rahmen des adiabatischen Limits stattfindet (s. Kapitel 2.2.2). Dies konnte verbessert werden, indem der Eisen-Querschnitt in der Polschuhöffnung reduziert wurde, bis auf experimentellem Wege zufriedenstellende Eigenschaften des Spektrometers gefunden wurden. Die emittierten Photoelektronen folgen dem Verlauf des Magnetfeldes und gelangen durch die Öffnung des oberen Polschuhs in die 500 mm lange Flugstrecke. Eine lange Solenoidspule erzeugt das Driftfeld mit einer Feldstärke von 1 mT. Am Ende des Driftfeldes werden die Elektronen auf den Detektor beschleunigt. Zum Nachweis der Elektronen wird ein Detektor auf der Basis von Micro-Sphere-Plates verwendet.

2.3 Datenaufnahme und Verarbeitung

Die Ionen- bzw. Elektronenflugzeitspektroskopie verlangt, die Zeit, die ein geladenes Teilchen zur Durchquerung einer bestimmten Strecke benötigt, präzise zu messen. Eine wichtige Voraussetzung bei der Wahl der geeigneten Elektronik zur Flugzeitmessung war, dass sie sich problemlos mit anderen Geräten synchronisieren ließ. Dies war insbesondere dann erforderlich, wenn für Pump-Probe-Experimente Flugzeitspektren als Funktion eines zeitlichen Abstandes zweier Laserpulse gemessen werden sollten. Die Verfahren zur Aufnahme der Flugzeitspektren sowie die erforderliche Synchronisation der Flugzeitmessung mit der Elektronik zur Steuerung der Pump-Probe-Verzögerungszeit wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.3.1 Aufnahme von Flugzeitspektren

Bislang wurden in unserem Labor Flugzeitspektren mit Hilfe eines digitalen Speicheroszilloskops oder eines Transientenrekorders aufgenommen und digitalisiert. Der Nachteil dieser Methode ist, dass beide Geräte nur eine maximale Repetitionsrate von etwa 20 Hz un-

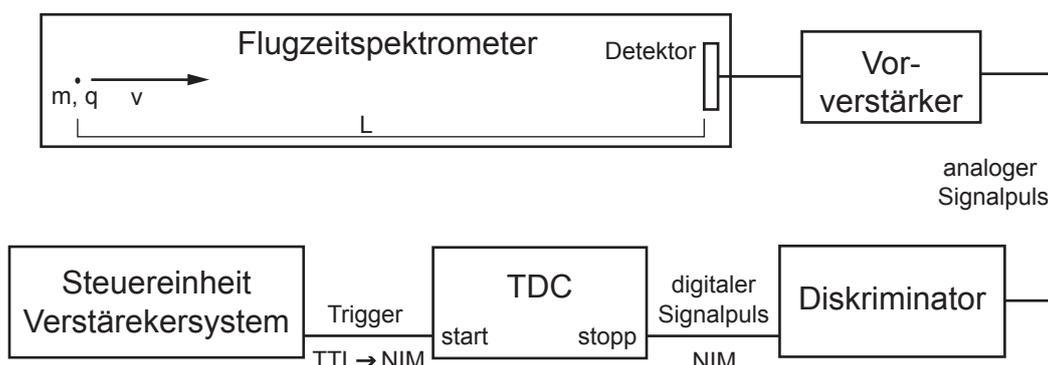


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Messung von Flugzeitspektren mit einem "time-to-digital-converter" (TDC).

terstützen.

Die Elektronik für die Messung der Flugzeitspektren besteht aus einem "Time-To-Digital-Converter" (TDC). Dieser speichert die Zeit zwischen einem Start- und einem Stopp-Ereignis in sog. Bins digitalisiert ab. Der hier verwendete TDC (FASTComtech p7886) besitzt eine maximale zeitliche Auflösung (Breite der Bins) von 0,5 ns. Zudem ist er in der Lage, zu einem Start-Ereignis mehrere Stopp-Ereignisse zu registrieren (sog. "Multihit"-Verfahren), wobei die Totzeit durch die Breite der Bins bestimmt ist.

Das Prinzip der Detektion ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Aufnahme der Flugzeitspektren muss synchronisiert mit dem Femtosekunden-Laser erfolgen. Dazu wird das 1kHz-TTL-Signal von der Steuereinheit des Verstärkersystems als Start-Signal für die Datenerfassung verwendet, wobei die TTL-Pulse (+5 V) zunächst in das sogenannte NIM-Format ($-0,8\text{ V}$) konvertiert werden. Die NIM-Pulse starten den TDC. Wird ein Teilchen am Detektor registriert, wird dessen analoger Signalpuls zunächst vorverstärkt. Dieses Signal wird nun abermals um einen Faktor 10 verstärkt und dann in einen Schwellwert-Diskriminator (ORTEC, Totzeit 10 ns) in einen NIM-Puls konvertiert, welcher als Stopp-Signal für den TDC dient. Ein Diskriminator wurde verwendet, um elektronisches Rauschen auszufiltern. Die Aufgabe des TDC ist es nun, während eines vorbestimmten Intervalls die Zeiten der Stopp-Ereignisse relativ zum Start-Ereignis zu registrieren und in digitalisierter Form abzuspeichern. Am Ende eines solchen Scans enthält der Speicher des TDC die Anzahl der gezählten Stopp-Ereignisse als Funktion der Zeit. Die Zeit wird dabei durch Auslesen eines Digitalzählers ermittelt, welcher eine maximale zeitliche Auflösung von 0,5 ns hat. Damit werden alle Ereignisse, die während eines Intervalls des Zählers eintreffen, mit derselben Zeit gespeichert (sog. "time-binning"). Um eine ausreichende Statistik zu erhalten, werden mehrere Scans akkumuliert. Das Ergebnis ist ein Flugzeitspektrum in Form eines Histogramms, das die Anzahl der gezählten Ereignisse als Funktion der Zeit wiedergibt.

Bei dieser Anordnung wird nicht der "wahre" Startzeitpunkt, an dem die geladenen Teilchen durch den Laserpuls erzeugt werden, sondern der Triggerpuls der Steuerelektronik des

Verstärkersystems zum Starten der Flugzeitmessung genutzt. Für eine korrekte Kalibration der Flugzeitspektren muss dies berücksichtigt werden (s. Abschnitt 2.3.2).

Infolge von Totzeiten der Elektronik kann es zu Sättigungseffekten kommen. Diese können kompensiert werden, indem die Signalaraten im Experiment beschränkt werden. Typischerweise wurden hier Signalaraten von 0,1 Teilchen pro Laserpuls erzielt. Soll bei höheren Zählraten gemessen werden, müssen Tozeitkorrekturen auf die Daten angewendet werden. Da zu hohe Signalaraten jedoch zusätzlich die unerwünschte Wirkung einer Verbreiterung der Spektren durch Coulomb-Effekte zur Folge haben, wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet.

2.3.2 Kalibration

Im Folgenden soll die Kalibration der Flugzeitspektren erläutert werden. Dazu wird eine Funktion benötigt, welche im Falle der Photoelektronenspektroskopie eine Zuordnung der gemessenen Flugzeiten zur kinetischen Energie der Photoelektronen bzw. im Falle der Massenspektroskopie zur Masse der Photofragmente beschreibt.

Dazu wird zunächst eine prinzipielle Abhängigkeit der jeweiligen Größe von der Flugzeit benötigt. Diese ist im Falle der Messung von Photoelektronen durch die Beziehung

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L}{T} \right)^2 = \frac{c}{T^2} \quad (2.18)$$

gegeben, wobei m_e die Masse des Elektrons und L die Länge der Flugstrecke des Spektrometers ist, die das Elektron in der Zeit T zurücklegt. Für die Massenspektroskopie gilt eine ähnliche Beziehung für das Verhältnis aus Masse m und Ladungszahl Z der Ionen:

$$\frac{m}{Z} = 2 \left(\frac{eU}{L^2} \right) T^2 = cT^2 \quad (2.19)$$

wobei U die Beschleunigungsspannung ist, mit der die Ionen extrahiert werden (s. Kapitel 2.2.1).

In der Realität kann diese Gleichung jedoch nicht zur Kalibration verwendet werden, da meist die Länge der Flugstrecke nicht genau bestimmt werden kann, oder auf Grund von Störpotentialen Abweichungen auftreten. Daher wird für die Photoelektronen folgender Potenzreihenansatz benutzt:

$$E_{kin} = \sum_{i=0}^n \frac{c_i}{(T - T_0)^i} \quad (2.20)$$

T_0 gibt den Start der Flugzeitmessung an, der durch den Laserpuls gegeben ist. Die Reihenentwicklung kann nach der 2. Ordnung abgebrochen werden. Damit ergibt sich für die Eichkurve der Zusammenhang:

$$E_{kin} = c_0 + \frac{c_1}{(T - T_0)} + \frac{c_2}{(T - T_0)^2} \quad (2.21)$$

Ionischer Zustand	Ionisationspotential		Photonen	kinetische Energie des Elektrons / eV
	/ cm ⁻¹	/ eV		
Kr ² P _{3/2} ⁰	112915,2	14,000	4	3,465
Kr ² P _{1/2} ⁰	118284,7	14,666	5	2,799
Xe ² P _{3/2} ⁰	97834,4	12,130	3	1,842
Xe ² P _{1/2} ⁰	108371,4	13,436	4	0,536

Tabelle 2.2: Eichpeaks für die Ionisation von Xe und Kr mit der 3. Harmonischen (354, 3 nm) eines Nd:YAG Lasers.

Die Koeffizienten c_0 , c_1 und c_2 müssen durch Anpassen der Eichfunktion an bekannte Elektronenenergien bestimmt werden. Dazu sind mindestens vier Referenzenergien nötig. In dieser Arbeit wurde zur Kalibration die Ionisation der Edelgase Xe und Kr mit der 3. Harmonischen (354, 3 nm) eines Nd:YAG-Lasers benutzt. Die Daten der Eichpeaks sind in Tabelle 2.2 angegeben. Die Ionisation mit ns-Laserpulsen hat den Vorteil, dass die kinetische Energie nicht durch ponderomotive Effekte beeinflusst wird. ns-Laserpulsen haben aber den Nachteil, dass die Ionisation verglichen zu Femtosekunden-Laserpulsen über einen sehr viel längeren Zeitraum stattfinden kann. Damit ist der Startzeitpunkt für die Flugzeitmessung nicht mehr genau festgelegt. Zudem musste zur Aufnahme der Kalibration ein zweiter Laser in das Spektrometer eingekoppelt werden. Da die Genauigkeit der Kalibration entscheidend davon abhängt, dass beide Laser am selben Ort im Wechselwirkungsgebiet ionisieren, wurde der Strahlweg sehr genau mit Irisblenden festgelegt. Außerdem muss der Zeitpunkt der Flugzeitmessung T_0 in Gleichung 2.21 für jeden Laser bestimmt werden. Dies wird durch Triggern auf das Signal einer schnellen Photodiode festgelegt, die mit einem Reflex des Laserlichts beleuchtet wird.

Da die Beziehung von Flugzeit zu kinetischer Energie nach Gleichung 2.18 keine lineare Funktion ist, muss die Signalrate entsprechend einer Jacobi-Transformation angepasst werden. Von dem TDC wird ein Flugzeitspektrum in Form eines Histogramms geliefert, das zu einem Zeitintervall ΔT die Anzahl an Ereignissen angibt. Sei $S(T)$ die Ordinate, dann ist das Signal gegeben durch $S(T)\Delta T$. Folglich muss bei der Umrechnung der Flugzeit- in Energiespektren die Signalhöhe $S(T)$ in eine von der Energie abhängige Größe $S(E)$ transformiert werden, damit die Flächeninhalte unter den Kurven erhalten bleiben. Diese Umrechnung geschieht durch eine Jacobi-Transformation:

$$\begin{aligned}
 S(T)\Delta T &= S(E(T))\Delta E \\
 &= S(T) \frac{\partial T}{\partial E} \Delta E \\
 \Rightarrow S(E) &= S(T) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)^{-1}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Die Umrechnung kann also dadurch erfolgen, dass das Signal $S(T)$ durch die Ableitung der

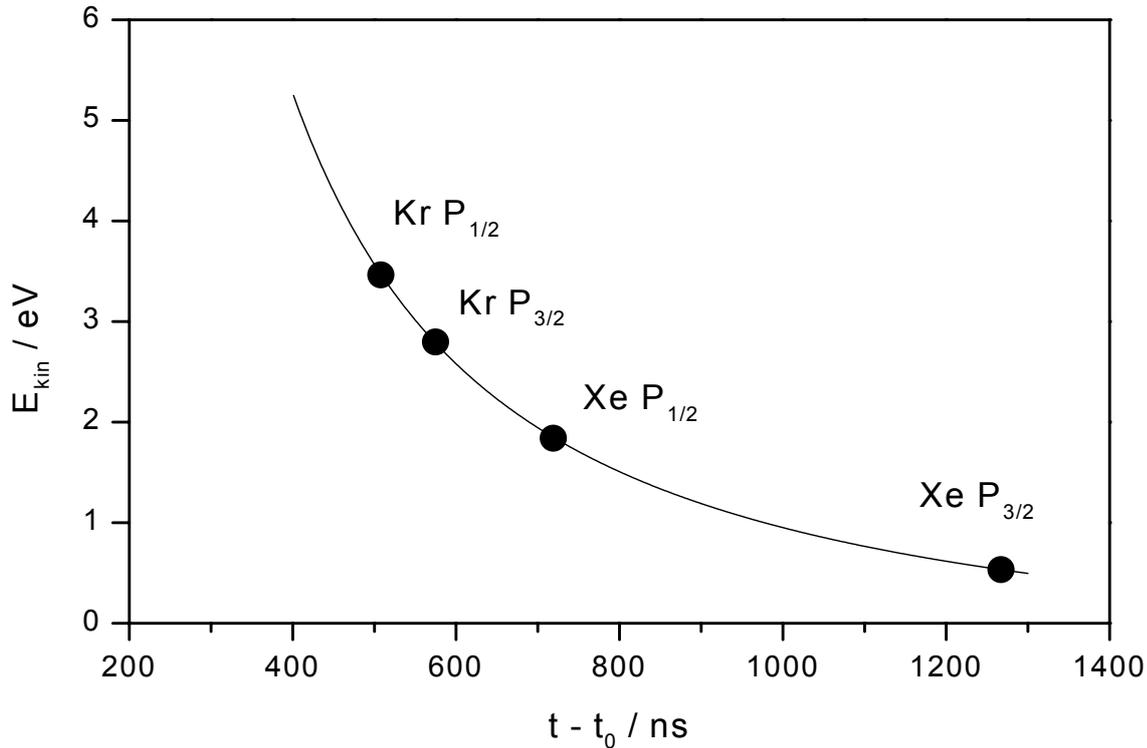


Abbildung 2.12: Beispiel für eine Eichkurve der Magnetischen Flasche.

Eichkurve $E(T)$ aus Gleichung 2.21 dividiert wird.

Abbildung 2.12 zeigt beispielhaft eine Eichkurve des Elektronenspektrometers, die durch Messung der bekannten Elektronenergien der Edelgase Xe und Kr mit der 3. Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers erhalten wurde. Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurde in einem Least-Squares-Fit für die Eichkurve folgender Ausdruck erhalten:

$$E_{kin} = -0,6185 + \frac{1045}{(T - T_0)} + \frac{5,24110^5}{(T - T_0)^2} \quad (2.23)$$

Eine der Fehlerquellen bei der Kalibration ist die Bestimmung des Startzeitpunktes der Zeitmessung. Um die mit dem Nd-Laser durchgeführte Kalibration später auf Spektren, die mit dem fs-Laser gemessen wurden, anzuwenden, muss der Startzeitpunkt der Flugzeitmessung für beide Laser gleich sein. Dazu wurde die Zeitspanne zwischen dem elektronischen Trigger jedes Lasers und dem Auftreffen des Laserpulses auf eine Photodiode bestimmt, die in der Nähe des Spektrometers postiert war. Für die Kalibration erfolgte der Start der Flugzeitmessung durch Triggern des TDC auf das Signal dieser Photodiode. Daraus resultiert ein Fehler in der Bestimmung der Startzeit von etwa 2 ns. Bei der exakten Bestimmung des Startzeitpunktes ist damit die Dauer des ns-Laserpulses ausschlaggebend. Für den verwendeten Nd:YAG Laser (Coherent Infinity) wird diese vom Hersteller mit etwa 5 – 10 ns angegeben. Wie sich herausgestellt hat, bewirkt diese Ungenauigkeit in der Bestimmung der

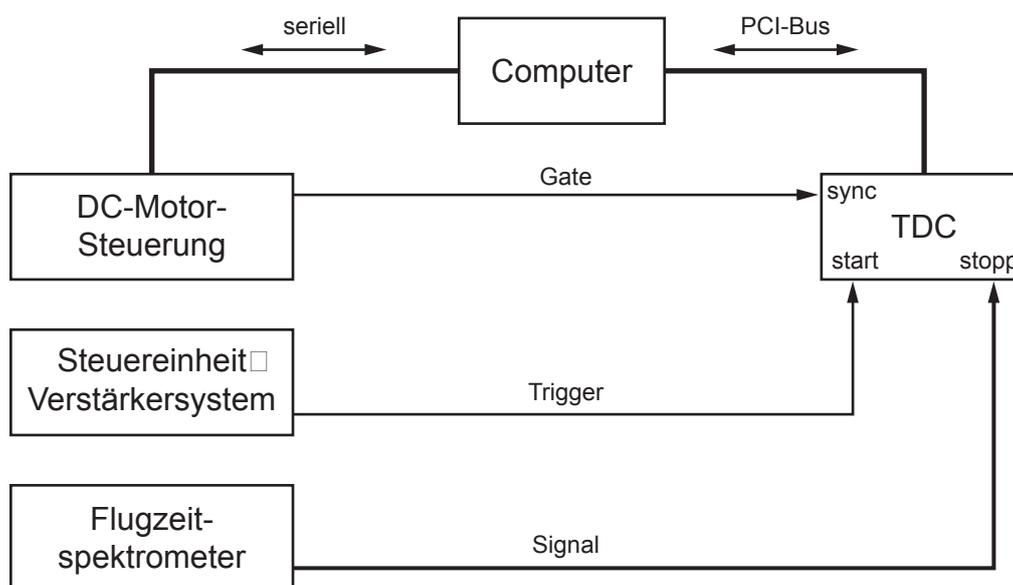


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung bei der asynchronen Datenaufnahme, wie sie für die Pump–Probe–Experimente verwendet wurde.

Energie einen Fehler von etwa 40 meV. Dieser liegt damit bereits im Bereich des Auflösungsvermögens des Spektrometers von rund 30 meV für kinetische Energien < 1 eV.

Weiterhin hat sich die Bestimmung der Flugzeiten für die beiden Krypton-Peaks als kritisch für die Kalibration erwiesen.

2.3.3 Aufnahme von Pump–Probe–Transienten

Für die Pump–Probe–Experimente musste die Messung der Flugzeitspektren mit der Steuerung des Schrittmotors, durch die die Einstellung der Pump–Probe–Verzögerungszeit erfolgt, kombiniert werden. Die Kombination beider Komponenten erfolgte dabei nach einem sogenannten asynchronen Verfahren. Dabei arbeiten die einzelnen Komponenten während der Messung unabhängig nach ihrem eigenen Rhythmus ohne weitere Eingriffe einer steuernden Einheit. Das Prinzip ist in [Abbildung 2.13](#) skizziert. Vor Beginn der Messung wird zunächst der zu messende Zeitbereich in fs eingestellt. Daraus wird die Start- und Endposition des Motors errechnet. Die Zeitauflösung in fs/s wird über die Geschwindigkeit des Motors festgelegt. Sie bestimmt zusammen mit der Triggerrate des Lasersystems (1 kHz) die Anzahl der Flugzeitspektren, die für einen Pump–Probe–Verzögerungszeitpunkt aufaddiert werden.

Zu Beginn der Messung wird der Gleichstrommotor etwas vor die gewünschte Startposition bewegt und dann in Richtung der Messstrecke beschleunigt, so dass er an der eigentlichen Startposition bereits eine konstante Geschwindigkeit hat. Ist die Startposition erreicht, legt die Motorsteuerung an ihrem Synchronisationsausgang eine Spannung an ("gate"). Diese Spannung wird solange gehalten, bis der Motor seine Endposition erreicht hat. Das "gate"

zeigt dem TDC an, nun mit der Datenaufnahme zu beginnen. Dadurch wird der Anfang der Messung sehr genau festgelegt. Der TDC nimmt nun ein über die vorher bestimmte Anzahl von Laserpulsen gemittelt Flugzeitspektrum auf. Da der Motor sich während der Datenaufnahme mit einer konstanten Geschwindigkeit weiterbewegt, ist jedes Spektrum über ein Intervall der Verzögerungszeit gemittelt. Daher bestimmt die Geschwindigkeit des Motors auch die zeitliche Auflösung im Experiment (die zeitliche Auflösung wird jedoch letztlich durch die Dauer von Pump- und Probe-Laserpulse bestimmt, s. Kapitel 1.2). Ist die Messung für ein Intervall abgeschlossen, beginnt der TDC automatisch die Datenaufnahme für das nächste. Dies wird solange wiederholt, bis der Motor seine Endposition erreicht hat.

Typischerweise wurden zu jeder Verzögerungszeit das Signal von 1000 Laserpulsen zu einem Flugzeitspektrum gemittelt. Bei den verwendeten Zählraten von ca. 0,1 Ereignis pro Laserpuls reicht dies nicht aus, um eine befriedigende Statistik zu erhalten. Deshalb wurden mehrere Fahrten des Motors aufaddiert. Dies bietet zugleich den Vorteil, dass Langzeitschwankungen des Lasers besser ausgeglichen werden können.

2.3.4 Datenerfassung für den Evolutionären Algorithmus

Zum Abschluss dieses Kapitel wird noch die experimentelle Realisierung der Adaptiven Pulsformung (s. Kapitel 1.3.2) und des Evolutionären Algorithmus' (s. Kapitel 1.3.3) kurz beschrieben. Ein ausführliche Darstellung findet sich in [6] und [79].

Die Adaptive Pulsformung wurde zur Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen eingesetzt. Mit einem Flugzeitmassenspektrometer werden die Fragmentionen, die infolge der Anregung mit einem geformten Femtosekunden-Laserpuls entstehen, quantitativ detektiert. Aus diesen Messwerten wird das Rückkopplungssignal für den Evolutionären Algorithmus generiert, der daraus die "Fitness" der Pulsform berechnet. Als Optimierungsziel wurde dabei immer eine Maximierung eines Verhältnisses zweier Massenpeaks verwendet. Das Signal der ausgewählten Massenpeaks wurde mit einem Boxcar-Integrator bestimmt und mittels einer ADC-Karte digitalisiert.

Typischerweise wird für eine Optimierung eine Generation aus 60 Individuen verwendet, von denen durch Selektion die zehn besten für die Reproduktion ausgewählt werden. Jedes dieser zehn Individuen erzeugt einen Nachkommen durch Mutation und vier durch Kreuzung, wodurch die Folgegeneration wiederum aus 60 Individuen besteht. Für einen Optimierungslauf werden bis zu 100 Generationen benötigt. Für jede zu testende Pulsform muss die Fitness durch das Experiment bestimmt werden. Dazu wird das Signal typischerweise über 1000 Laserpulse gemittelt. Damit dauert eine Optimierung in der Regel etwa eine bis zwei Stunden. Außerdem besteht die Möglichkeit, mehrere Optimierungsstrategien, wie z.B. die Maximierung und Minimierung einer Photoproduktausbeute, unter denselben experimentellen Bedingungen quasi-parallel auszuführen [79] (s. Abbildung 2.14).

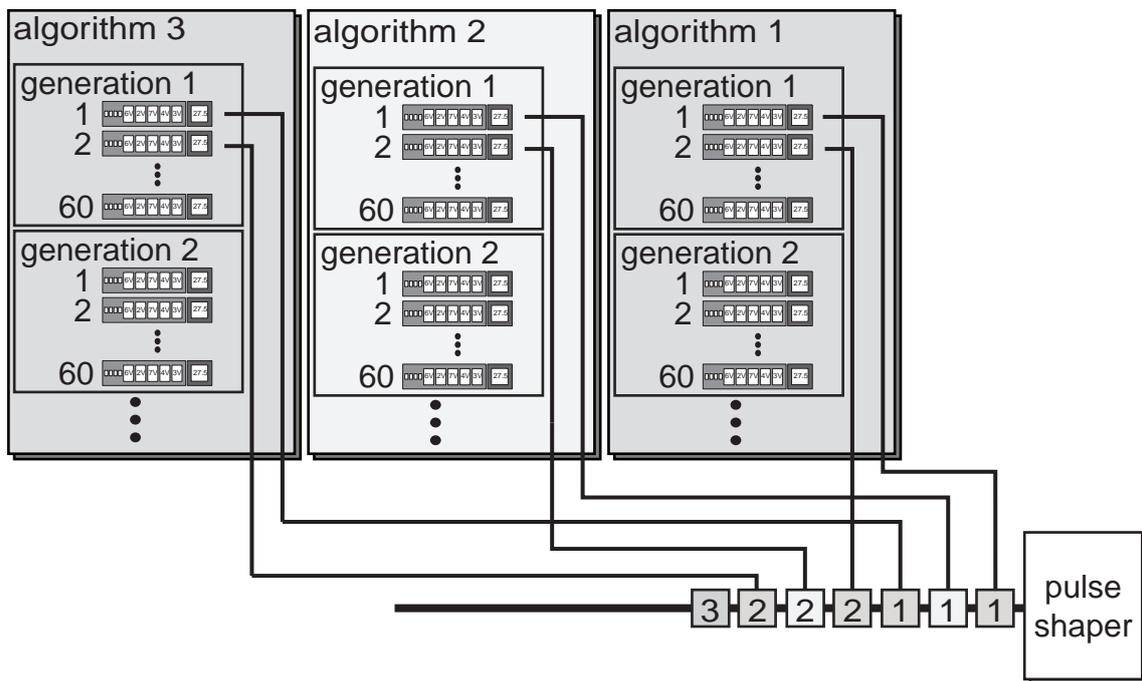


Abbildung 2.14: Parallele Ausführung von Optimierungsstrategien. Um Optimierungen für unterschiedliche Strategien unter vergleichbaren experimentellen Randbedingungen durchführen zu können, werden mehrere Evolutionsstrategien mit unterschiedlichen Optimierungszielen parallel ausgeführt. Dabei werden von einem Steuermodul in wechselnder Abfolge die Individuen der einzelnen Strategien zur Evaluation an den Pulsformer gesendet und das Ergebnis der Messung an den Algorithmus zurückgegeben.

3 Experimente zur Photodissoziationsdynamik der Methylhalogenide

3.1 Bindungsselektive Optimierung der Photodissoziation von CH₂ClBr

Methylhalogenide mit unterschiedlichen Halogen-Liganden (Polyhaloalkane, CH₂XY mit X, Y = Cl, Br, I) wurden in der Vergangenheit oft als Modellsysteme für bindungsselektive Photodissoziation untersucht. Die Idee dabei war, durch schmalbandige UV-Laser, gezielt elektronische Anregungen dissoziativer Kontinuumszustände einer bestimmten Bindung zu erreichen. Speziell in Polyhaloalkanen sollte dabei durch die Anregung eines ungepaarten Elektrons eines bestimmten Halogen-Liganden in ein antibindendes Kohlenstoff-Halogen-Orbital ($n(X) \rightarrow \sigma^*(C-X)$ oder $n(Y) \rightarrow \sigma^*(C-Y)$) die Dissoziation eines bestimmten Halogen-Liganden erreicht werden. Butler *et. al.* demonstrierten dieses Verfahren an der Kontrolle der Photofragmentverteilung von CH₂BrI in der Gasphase [88, 89]. Anregung von $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Br})$ mit 210 nm führte ausschließlich zum Bruch der stärkeren Kohlenstoff-Brom-Bindung. Umgekehrt konnte durch Anregung mit 248 nm die Photofragmentverteilung zugunsten der schwächeren Kohlenstoff-Iod-Bindung verändert werden.

Jedoch ist diese hohe Selektivität der Photodissoziation nicht für alle Polyhaloalkane die Regel. In Untersuchungen mit ns-Laserpulsen an CH₂ClBr konnte zwar, wie erwartet, durch Anregung mit 248 nm [90], 234 nm [91] und 268 nm [92] eine ausschließliche Dissoziation der schwächeren Kohlenstoff-Brom-Bindung erreicht werden. Entsprechend wurde für Anregung mit 193 nm die Aktivierung der stärkeren Kohlenstoff-Chlor-Bindung erwartet. Jedoch dominierte für CH₂ClBr im Gegensatz zu CH₂BrI weiterhin die Dissoziation der schwächeren C-Br Bindung die Photochemie [90]. Ähnliche Resultate lieferten auch Untersuchungen an CF₂ClBr [93, 94] und CBrCl₃ [95, 96, 97]. Diese experimentellen Ergebnisse können im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten an Modellsystemen der Form CH₂XY [98] verstanden werden. Diese Arbeiten zeigten, dass der Verlust der Selektivität

zwischen den Photoprodukten durch eine starke nicht-adiabatische Kopplung zwischen den konkurrierenden Dissoziationskanälen verursacht wird, welche zu einer schnellen Umverteilung der Anregungsenergie in beide Dissoziationskanäle führt.

Auf dieser Basis wurde mit den folgenden Experimenten die Anwendung der Adaptiven Femtosekunden Pulsformung auf die Photochemie von CH_2ClBr untersucht. Die gezielte Steuerung der Wellenpaketdynamik mit optimal angepassten elektrischen Feldern wäre eine sehr elegante Methode, auch in Systemen mit gekoppelten konkurrierenden Dissoziationskanälen Selektivität zu erreichen. Unter Selektivität wird im Folgenden die Steuerung der Photodissoziation von CH_2ClBr mit dem Ziel, eine bestimmte Kohlenstoff-Halogen Bindung gezielt zu brechen, verstanden. Dazu werden die Signale der Photofragmentationen als Rückkopplungssignal für einen Evolutionären Algorithmus verwendet. Dem Algorithmus wird die Aufgabe gestellt, optimale Laserpulsformen zu finden, welche bevorzugt die Bindung eines der Halogen-Liganden brechen und gleichzeitig die Bindung des anderen erhalten können.

3.1.1 Wellenlängen- und Intensitätsabhängigkeit der Photodissoziation von CH_2ClBr

Das Massenspektrum von CH_2ClBr nach Anregung mit einem intensiven, bandbreitebegrenzten 800 nm Laserpuls ist in Abbildung 3.1(a) gezeigt. Die Pulsenergie beträgt $230 \mu\text{J}$, die Intensität im Wechselwirkungsgebiet kann damit zu $> 10^{13} \text{ W/cm}^2$ abgeschätzt werden. Das Spektrum ist auf die Ausbeute des $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ Fragments normiert. Es sind zwei Serien von Ionensignalen zu sehen, wovon eine der Dissoziation des Br-Liganden (CH_2Cl^+) und die andere der Dissoziation des Cl-Liganden (CH_2Br^+) entspricht. Die beiden dominanten Massen jeder Serie entstehen durch die Isotopenverteilung des Cl- bzw. Br-Liganden. Jede Serie zeigt noch weitere Fragmente, eine bzw. zwei atomare Masseneinheiten leichter, die der Dissoziation der H-Liganden entsprechen (CHX^+ und CX^+ , $\text{X} = \text{Cl, Br}$). Bei genauere Betrachtung des Spektrums erkennt man noch Beiträge des Muttermoleküls, sowie der Fragmente CH_2^+ , CH^+ , Cl^+ und Br^+ (s. Abbildung 3.1(b)). Aus den der Signalen von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ zu $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ wurde das Photoproduktverhältnis $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ zu 1 : 12 bestimmt.

In dem Massenspektrum für einen 800 nm Laserpuls dominieren die Fragmentationen CH_2X^+ , $\text{X}=\text{Cl,Br}$, welche aus der Dissoziation eines Halogen-Liganden resultieren ($\text{CH}_2\text{XY} \rightarrow \text{CH}_2\text{X} + \text{Y}$). Dagegen ist die Ausbeute des Halogens aus diesem Fragmentationskanal sehr viel geringer und kann gerade noch im Massenspektrum beobachtet werden. Aufgrund der kurzen Pulsdauer der 800 nm Laserpulse von $\approx 90 \text{ fs}$ und der Zeit für die Dissoziation eines Halogenliganden von 120 fs [92] ist dies nicht konsistent mit einer Dynamik auf repulsiven Potentialflächen des neutralen Systems CH_2ClBr , da die Dauer der Laserpulse zu kurz ist, um die neutralen Photoprodukte ionisieren zu können. In Frage kommt deshalb die soge-

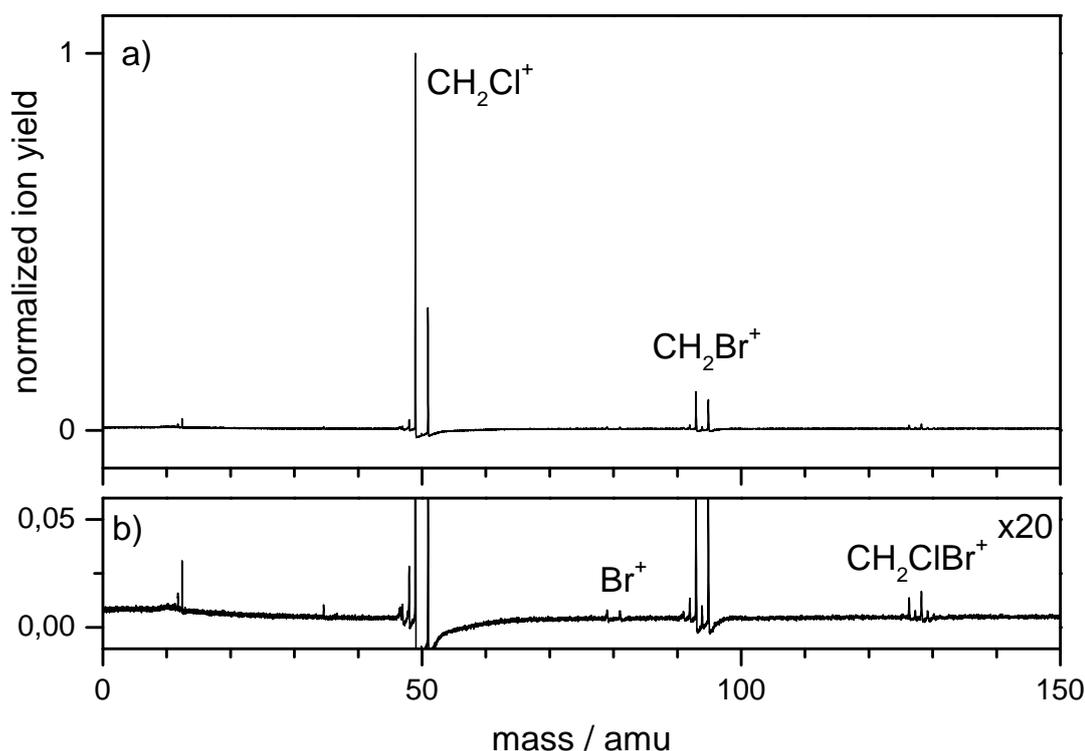


Abbildung 3.1: (a) Flugzeitmassenspektrum von CH₂ClBr nach Anregung mit einem bandbreitebegrenzten 90 fs 800 nm Laserpuls der Energie 230 μ J. Es sind nur die Fragmente CH₂Cl⁺ und CH₂Br⁺ zu erkennen, die durch die Dissoziationsreaktion $\text{CH}_2\text{ClBr} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2\text{X}^+$, (X) = Cl, Br entstehen. (b) Bei 20-facher Vergrößerung sind auch das Muttermolekülion und kleinere Fragmente (CH₂⁺, CH⁺, Cl⁺ und Br⁺) sichtbar.

nannte dissoziative Ionisation, wobei durch die Ionisation repulsive Zustände des CH₂ClBr⁺ erreicht werden. Solche Reaktionspfade würden ebenfalls das sehr geringe Signal des Muttermolekülions erklären, wie es im Massenspektrum beobachtet wird. Dagegen ist bei Ionisation mit 400 nm Laserpulsen ein deutlicher Beitrag des Muttermolekülions zu sehen (s. Abbildung 3.2). Dabei ändert sich die Dissoziation der Halogen-Liganden für den 400 nm Laserpuls relativ zueinander nicht wesentlich, d.h. das Verhältnis der CH₂Br⁺ und CH₂Cl⁺ Signale ist vergleichbar mit dem für einen 800 nm Laserpuls.

In einem Kontrollexperiment soll die relative Produktausbeute von CH₂⁷⁹Br⁺ zu CH₂³⁵Cl⁺ mit optimal geformten 800 nm Laserpulsen gesteuert werden. Aufgrund einer komplexen Phasenstruktur weisen diese optimalen Laserpulse eine signifikant geringere Spitzenintensität auf als ein unmodulierter Laserpuls. Es soll daher zunächst sichergestellt sein, dass nicht bereits durch eine triviale Variation der Laserintensität das Produktverhältnis beeinflusst werden kann. Dazu wurden Massenspektren für einen unmodulierten 800 nm Laserpuls bei verschiedenen Pulsenergien aufgenommen und das Produktverhältnis CH₂⁷⁹Br⁺/CH₂³⁵Cl⁺ aus den absoluten Ausbeuten der Signale berechnet. Das Ergebnis für die absoluten Produktausbeuten zeigt Abbildung 3.3a. Man erkennt eine sehr starke Abhängigkeit der Signale von

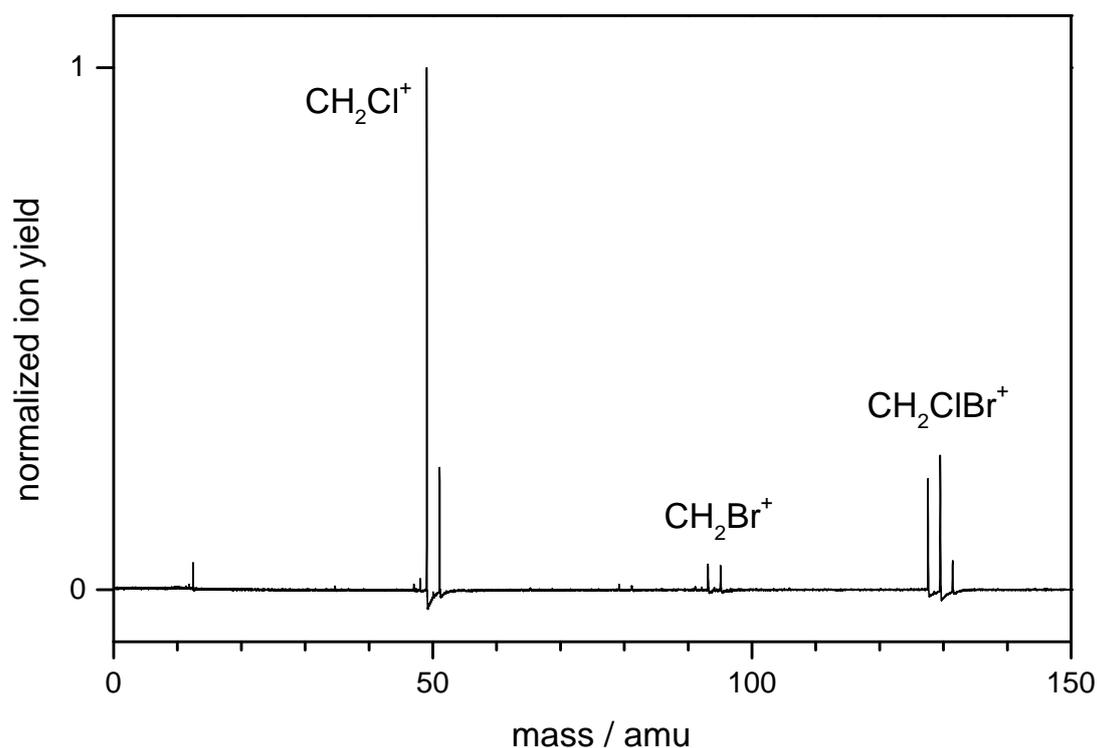


Abbildung 3.2: Massenspektrum von CH₂ClBr nach Anregung mit einem ca. 120 fs 400 nm Laserpuls. Im Gegensatz zum Massenspektrum für einen 800 nm Laserpuls ist ein starkes Signal des Muttermoleküliions CH₂ClBr⁺ zu sehen.

der Laserpulsenergie. Bei einer Reduzierung der Energie um den Faktor 2,5 nimmt die Signalstärke der Photoprodukte um etwa zwei Größenordnungen ab. Dabei zeigt das Signal für beide Photoprodukte eine identische Abhängigkeit von der Laserpulsenergie. Das in Abbildung 3.3b dargestellte berechnete Photoproduktverhältnis CH₂⁷⁹Br⁺/CH₂³⁵Cl⁺ ist in dem betrachteten Energiebereich somit konstant bei etwa 1:12.

3.1.2 Steuerung der Photodissoziation mit phasenmodulierten 800 nm Laserpulsen

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Photoproduktverteilung von CH₂ClBr mit 800 nm Laserpulsen für das Verhältnis von CH₂⁷⁹Br⁺ zu CH₂³⁵Cl⁺ einen Wert von 1:12 ergibt. Dies kann auch durch Variation der Pulsenergie und damit der Intensität nicht signifikant beeinflusst werden. Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwiefern die Photoproduktverteilung durch phasengeformte fs-Laserpulse gezielt geändert werden kann. Dazu wurde die Methode der adaptiven Pulsformung in Verbindung mit einem evolutionären Algorithmus eingesetzt (s. Kapitel 1.3.2).

Das Ziel der Optimierung war zum einen eine Maximierung und zum anderen eine Minimie-

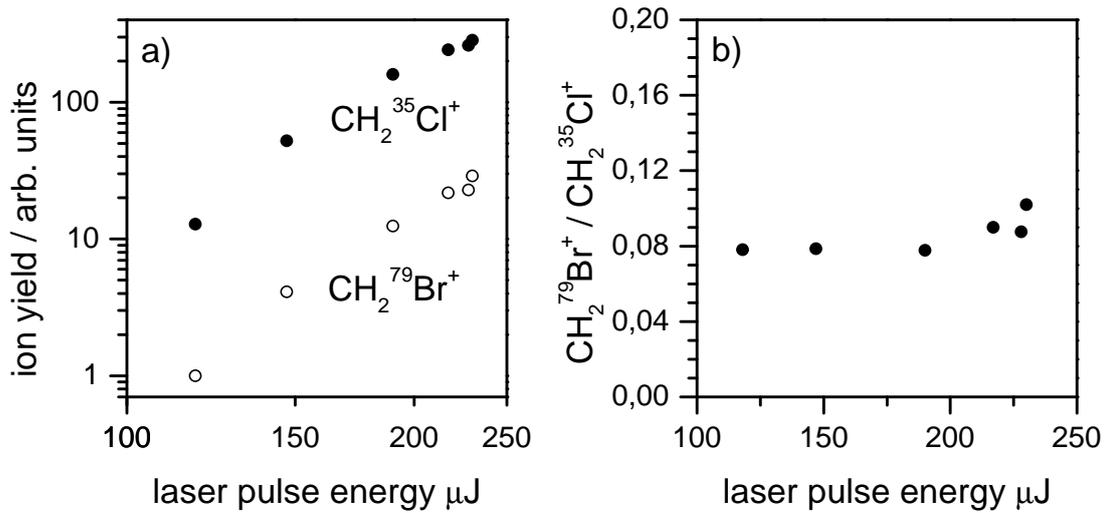


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Signale von CH_2Br^+ und CH_2Cl^+ von der Pulsenergie in doppelt-logarithmischer Auftragung. (a) Im dargestellten Energiebereich ist keine unterschiedliche Intensitätsabhängigkeit der Fragmentausbeute festzustellen. (b) Damit ist das Verhältnis der Fragmentausbeute $\text{CH}_2\text{Br}^+ / \text{CH}_2\text{Cl}^+$ nahezu konstant.

Die Optimierung des Produktverhältnisses $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ / \text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm. Beide Strategien wurden zusammen mit einer dritten Strategie, die die Maximierung der SHG-Ausbeute in einem BBO-Kristall zum Ziel hatte, durchgeführt. Die Ausbeute der Photoprodukte $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ und $\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ sowie das SHG-Signal wurden während der Optimierung für jede zu testende Pulsform der drei Strategien separat gemessen und daraus die Fitness für diese Pulsform berechnet. Das Fitnesskriterium f lautete für das Experiment zur Steuerung des Photoproduktverhältnisses

$$f = \frac{x}{\max(y, d)}, \quad (3.1)$$

wobei im Falle der Maximierung $x = \text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$, $y = \text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ und für die Minimierung entsprechend $x = \text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$, $y = \text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ gesetzt wurde. Der Parameter d bezeichnet einen Diskriminator, der gesetzt wurde, um sehr große und unphysikalische Werte von f zu verhindern, falls das Ionen-Signal, das in den Nenner eingeht, Werte im Bereich des Rausch-niveaus erreicht. Ist dies der Fall, wird anstatt des Signalwertes der Wert des Diskriminators gesetzt. Für die Maximierung der SHG-Ausbeute lautete die Fitnessfunktion einfach

$$f = \max(\text{SHG}) \quad (3.2)$$

Der evolutionäre Algorithmus wurde im Fall der Optimierungen des Produktverhältnisses mit einer Generation von 60 Pulsformen gestartet, die durch Anwendung des Mutationsoperators auf eine unmodulierte Pulsform erzeugt wurden. Da die Mutation kleinere Änderungen an den Parametern mit größerer Wahrscheinlichkeit anwendet, unterscheiden sich die Laserpulse der Startpopulation nur wenig von dem Eingangspuls des Lasersystems. Insbesondere

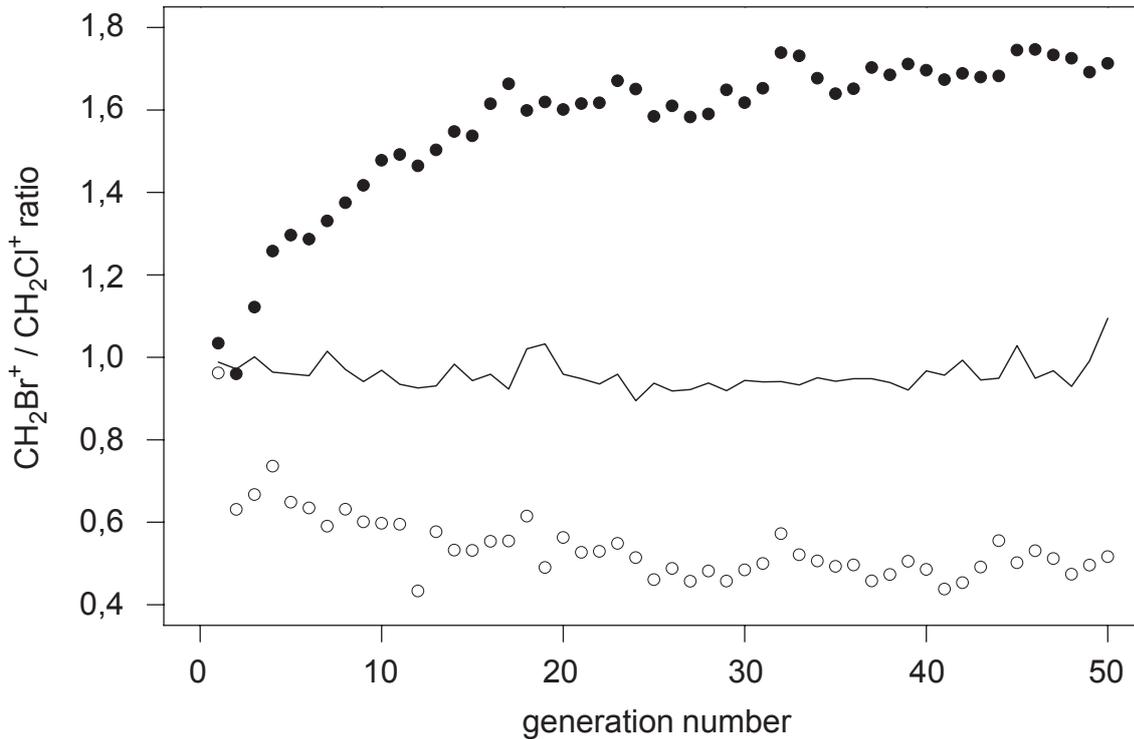


Abbildung 3.4: Verlauf der Optimierung bei Maximierung (gefüllte Kreise) und Minimierung (offene Kreise) des Produktverhältnisses $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$. Es ist die Fitness des besten Individuums pro Generation aufgetragen. Zum Vergleich ist der Wert des Verhältnisses für einen unmodulierten Laserpuls gezeigt (durchgezogene Linie).

haben diese eine vergleichbare Intensität. Dieses Verfahren war nötig, da bedingt durch die hohe Nicht-Linearität des Ionen-Signals bei zufällig erzeugten Phasenmustern bereits zu Beginn der Optimierung kein ausreichendes Signal mehr detektiert werden konnte.

Die Optimierungskurve für die Maximierung (gefüllte Kreise) und die Minimierung (offene Kreise) von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ ist in Abbildung 3.4 für den besten Laserpuls jeder Generation gezeigt. Zum Vergleich ist der Wert für das Produktverhältnis eines unmodulierten Laserpulses aufgetragen (durchgezogene Linie). Dieses wurde jeweils nach Ende der Messungen für eine Generation bestimmt. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, war das Produktverhältnis für einen unmodulierten Laserpuls über die Dauer der gesamten Optimierung annähernd konstant. Daraus ist zu ersehen, dass die äußeren Bedingungen (Stabilität des Lasersystems und der Molekularstrahlquelle) ebenfalls konstant waren. Für beide Strategien ist ein deutlicher Anstieg der Fitness gegenüber einem unmodulierten Laserpuls zu erkennen. Wie zu erwarten war, entspricht der Wert des Produktverhältnisses, der für die besten Pulsformen der Startpopulationen (Generation 0) gefunden wurde, dem für den unmodulierten Laserpuls. Für die Maximierung findet der Algorithmus eine Verbesserung der Produktausbeute um den Faktor 2 nach 50 Generationen. Dabei ist die Steigerung vor allem zu Beginn der Optimierung sehr groß. Nach ca. 30 Generationen konvergiert die Kurve dann langsam

gegen den optimalen Wert. Für den Fall der Minimierung findet der Algorithmus bereits nach der ersten Generation nahezu den optimalen Wert für die Fitness. Danach steigt die Kurve nicht mehr wesentlich an. Die Signale beider Fragmente liegen am Ende der Optimierung nur noch knapp über dem Rauschniveau, d.h. zur Berechnung der Fitness nach Gleichung 3.1 wird im Nenner der Wert des Diskriminators gesetzt. Eine weitere Verbesserung der Fitness kann dann durch eine triviale Reduzierung der Spitzenintensität mit zufälligen Phasenmustern erreicht werden, wodurch der Signalwert im Zähler weiter reduziert werden kann. Im Mittel liegt das optimale Verhältnis für die Minimierung etwas unter dem Wert, welcher für einen unmodulierten Laserpuls durch Abschwächung der Pulsenergie gefunden wird. Das Massenspektrum für den optimalen Laserpuls der Minimierung (s. Abbildung 3.5b) zeigt im Vergleich mit dem Massenspektrum für einen unmodulierten Laserpuls keine qualitativen Unterschiede.

In Abbildung 3.5a ist das Massenspektrum für den besten Laserpuls der letzten Generation der Maximierung dargestellt. Das Verhältnis der Photoprodukte $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ ist jetzt 1:6, wohingegen im Falle eines unmodulierten Laserpulses ein Wert von 1:12 gefunden wurde. Das Verhältnis wurde durch Integration über die Massenpeaks ermittelt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Photoproduktverteilung von CH_2ClBr durch Anwendung phasengeformter Laserpulse gezielt zugunsten der schwächeren Bindung verändert werden kann. Jedoch lässt sich die Dissoziation der schwächeren Bindung nicht vollständig unterdrücken und die Bildung von CH_2Cl^+ überwiegt weiterhin. Bei genauerer Betrachtung des Massenspektrums in Abbildung 3.5 zeigt sich, dass die Photoproduktausbeute durch den optimalen Laserpuls der Maximierung in der Tat in komplexer Weise modifiziert wird. Denn die Ausbeuten der kleinen Fragmente CH_2^+ , Br^+ und Cl^+ werden ebenfalls gegenüber einem unmodulierten Laserpuls geändert. Diese Fragmente geben in analoger Weise Auskunft über die Dissoziation der Halogen-Liganden. In Folge einer Maximierung von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ ist eine größere Steigerung der Cl^+ Ausbeute, die zur Dissoziation der stärkeren Bindung gehört, gegenüber Br^+ festzustellen. Zuletzt zeigt das Massenspektrum eine relative Erhöhung der Ausbeute an $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$, welche in die Berechnung der Fitness eingeht, gegenüber dem entsprechenden Fragment des anderen Brom-Isotops $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$. Dies deutet darauf hin, dass die Technik der adaptiven Pulsformung sehr sensitiv auf geringste Unterschiede in den untersuchten Systemen ist. Dieser Frage nach einer Optimierung der isotopen-selektiven Photodissoziation wird in Kapitel 3.2 in einem weiteren Experiment nachgegangen.

In Abbildung 3.6 ist das elektrische Feld für den optimalen Laserpuls der Maximierung (a) und der Minimierung (c) im Vergleich zu einem bandbreitebegrenzten Laserpuls (b) als Husimi-Diagramm dargestellt. Das Feld des bandbreitebegrenzten Laserpulses wird aus der Optimierung der SHG-Ausbeute direkt durch Ablesen der Phasenwerte $\Phi(\omega)$ (bestimmt durch die Spannungswerte der Pixel) an dem kalibrierten Pulsformer gewonnen. Diese Phasenwerte geben zugleich die Eingangsphase des Lasersystems vor dem Pulsformer an. Die

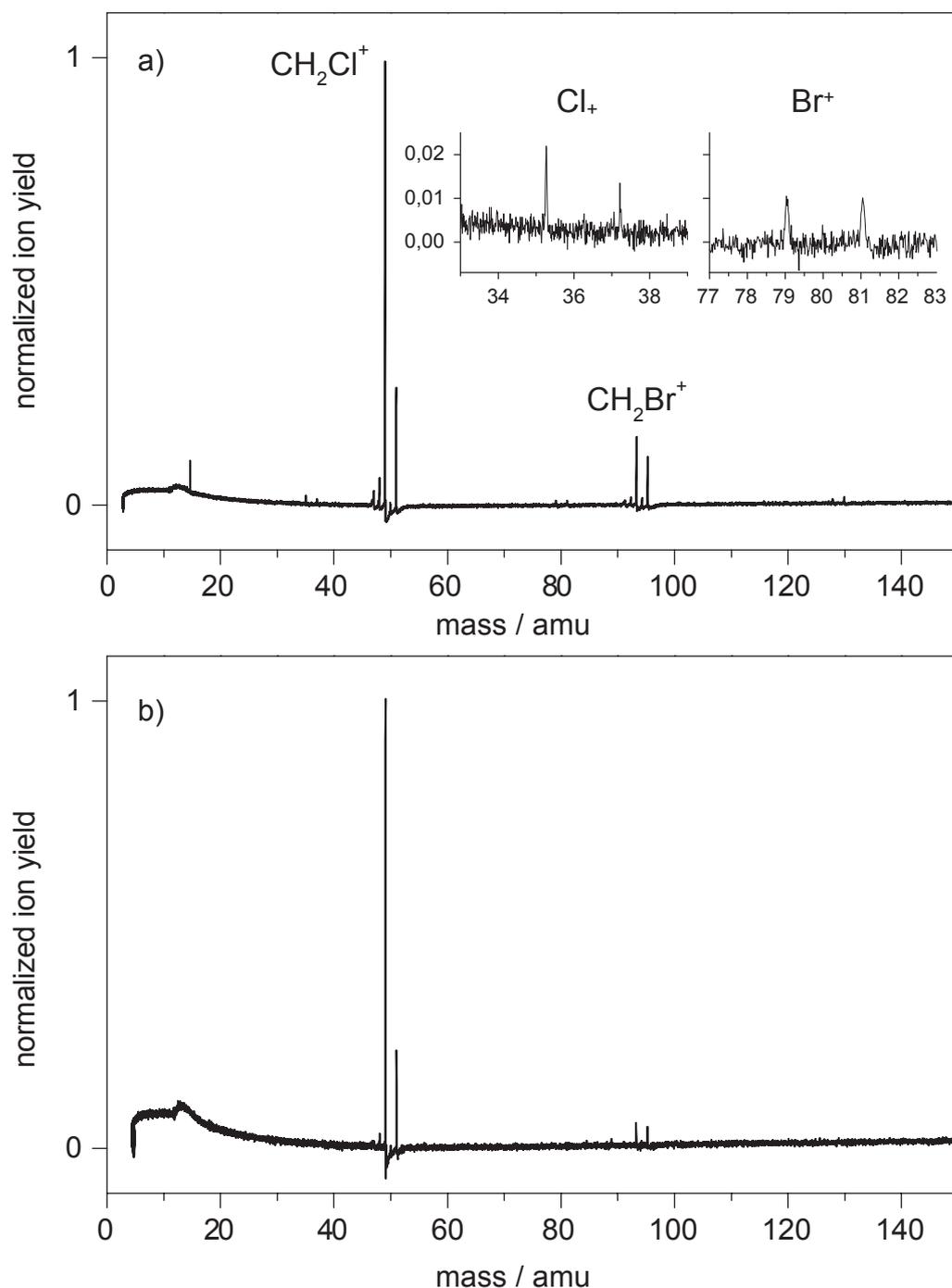


Abbildung 3.5: Massenspektrum von CH_2ClBr nach (a) Maximierung und (b) Minimierung des Produktverhältnisses $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$.

Phasenverläufe der optimalen Laserpulse für die Maximierung und Minimierung des Photoproduktverhältnisses wurden dann durch Subtraktion der Eingangsphase gewonnen. Zusammen mit dem Spektrum des Laserpulses wurden daraus die resultierenden optimalen Pulsformen berechnet. Die berechneten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den durch

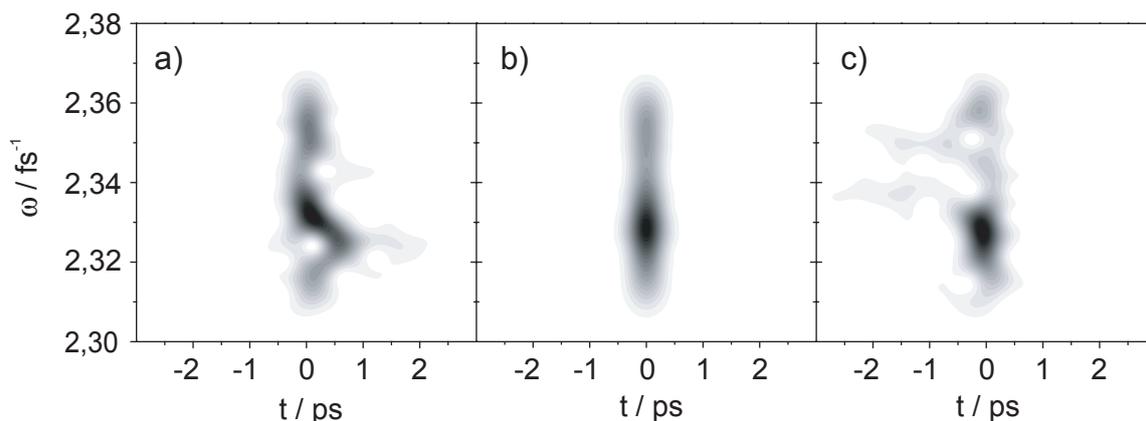


Abbildung 3.6: Elektrische Felder der optimalen Laserpulse nach (a) Maximierung und (c) Minimierung des Photoproduktverhältnisses $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ in Husimi-Darstellung. Zum Vergleich ist in (b) ein unmodulierter Laserpuls gezeigt.

TADPOLE (s. Kapitel 2.1.4) direkt gemessenen Feldverläufen.

Wie durch einen Vergleich der Abbildungen 3.6b und c zu erkennen ist, ähnelt der für die Minimierung des Produktverhältnisses $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ gefundene optimale Laserpuls im Wesentlichen dem bandbreitebegrenzten Laserpuls. Wie oben bereits beschrieben, erzeugt der optimale Laserpuls der Minimierung ebenfalls ein im Vergleich zum bandbreitebegrenzten Laserpuls qualitativ gleiches Massenspektrum. Somit wird im Folgenden nur noch die Maximierung des Verhältnisses $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ betrachtet.

Die Husimi-Darstellung des optimalen Laserpulses der Maximierung zeigt einen komplexen Phasenverlauf. Somit ist es nicht ohne weiteres möglich, aus den elektrischen Feldern dieser Laserpulse Rückschlüsse über die wirksamen Mechanismen der beobachteten Steuerung der Photoproduktausbeute zu ziehen. Der Frage nach den möglichen Reaktionsmechanismen wird im übernächsten Abschnitt anhand von weiteren spektroskopischen Untersuchungen nachgegangen. Aus der Komplexität der elektrischen Felder kann jedoch bereits geschlossen werden, dass die Optimierungen nicht durch eine reine Variation der Spitzenintensität der Laserpulse erreicht wurde. Das maximale Produktverhältnis wird durch einen nicht bandbreitebegrenzten Laserpuls erzeugt. Durch die komplexe Modulation der spektralen Phasen haben diese Laserpulse gegenüber dem bandbreitebegrenzten Laserpuls eine geringere Spitzenintensität. Da der Pulsformer nur die spektralen Phasen und nicht die Amplituden der einzelnen Frequenzkomponenten moduliert, ändert sich die Pulsenergie und damit die Anzahl der Photonen im Laserpuls nicht. Die Laserpulse unterscheiden sich jedoch in ihrer spektralen Phase, oder im Bild des Zeitraums, in der zeitlichen Abfolge der einzelnen spektralen Komponenten. Genau diese optimale Abfolge oder die optimale Phasenfunktion, die geeignet ist das Photofragmentverhältnis in der gewünschten Weise zu verändern, wird von dem evolutionären Algorithmus anhand des Rückkopplungssignals gefunden.

3.1.3 Korrelation zwischen Optimierungsergebnis und SHG

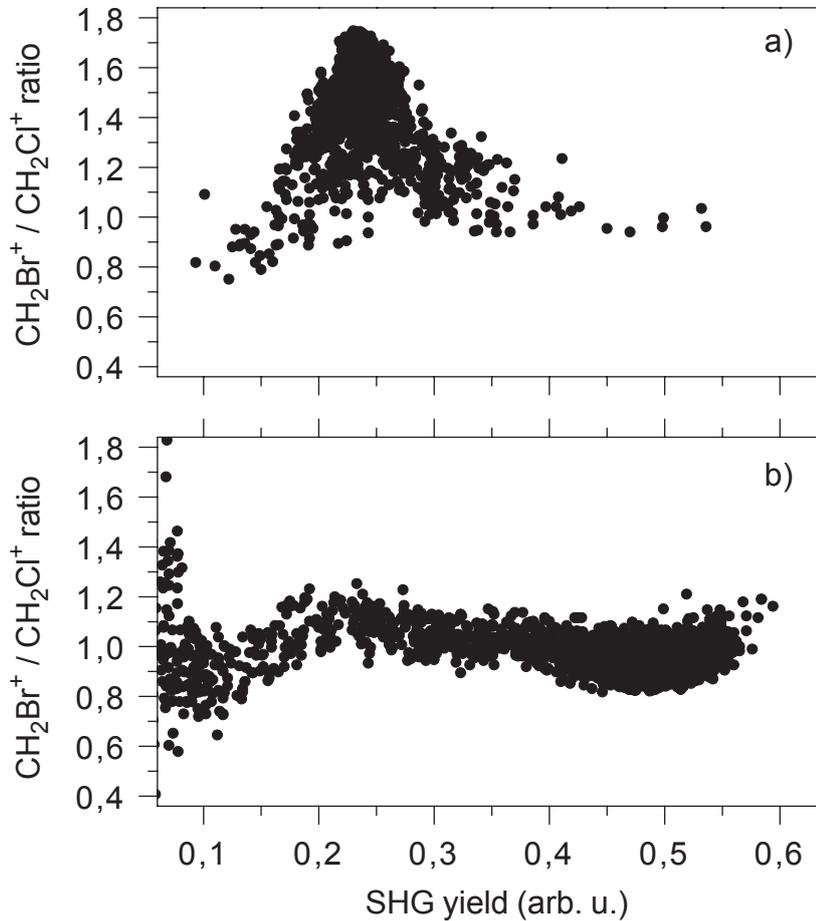


Abbildung 3.7: Korrelationsdiagramme für das Verhältnis der Photoprodukte $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ / \text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ als Funktion der SHG–Ausbeute für alle Laserpulse während der Maximierung (a) und der Minimierung (b) des Photoproduktverhältnisses, sowie während der Maximierung der SHG–Ausbeute (c).

Die komplexe Struktur des optimalen elektrischen Feldes für die Maximierung ist bereits ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Steuerung des Photoproduktverhältnisses durch die speziellen Phasenfunktionen erreicht wurde. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die Maximierung des Produktverhältnisses $\text{CH}_2\text{Br}^+ / \text{CH}_2\text{Cl}^+$ in komplexer Weise von der Phase des Laserpulses abhängt und nicht durch eine bloße Variation der Laserpulsintensität (Ein–Parameter–Kontrolle) erreicht werden kann.

Die Spitzenintensität eines Laserpulses kann einmal durch Variation der Pulsenergie beeinflusst werden. Wie jedoch in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde, kann dadurch das Produktverhältnis $\text{CH}_2\text{Br}^+ / \text{CH}_2\text{Cl}^+$ nicht verändert werden. Die Spitzenintensität des Laserpulses wird aber auch durch Modulation der spektralen Phase variiert. Jedoch bleibt bei einer reinen Phasenmodulation, wie sie hier verwendet wurde, die Pulsenergie konstant. Für die Maximie-

Die Optimierung des Photoproduktverhältnisses wurden im Experiment komplex modulierte elektrische Felder gefunden, die eine reduzierte Spitzenintensität gegenüber einem unmodulierten Laserpuls aufweisen. Somit reicht eine reine Variation der Spitzenintensität nicht zur Begründung für die im Experiment erreichte Steuerung des Produktverhältnisses aus, vielmehr muss das zeitliche Intensitätsprofil der optimalen Pulsform ausschlaggebend sein.

Diese Frage kann noch genauer betrachtet werden, indem das Optimierungsexperiment zur Steuerung der Photoproduktausbeute mit einem Experiment verglichen wird, für das die Topologie des Suchraums bekannt und entsprechend einfach ist. Da hier die Intensitätsabhängigkeit der Photoproduktausbeute interessiert, besteht die Möglichkeit, für jeden Laserpuls die erzielte Produktausbeute mit der SHG-Ausbeute dieses Laserpulses zu korrelieren. Dazu wurde im Experiment für jeden Laserpuls, der im Laufe der Optimierungen getestet wurde, neben dem Produktverhältnis auch dessen SHG-Ausbeute gemessen. Für die SHG-Ausbeute kann gezeigt werden, dass das Maximum nur durch einen bandbreitebegrenzten Laserpuls erreicht werden kann [79]. Der bandbreitebegrenzte Laserpuls hat zugleich die maximal Mögliche Spitzenintensität. Somit werden die Produktausbeute und das SHG-Signal nur korreliert sein, wenn die Produktausbeute ebenfalls allein von der Laserintensität abhängt. Abbildung 3.7 zeigt Korrelationsdiagramme für die Maximierung des Produktverhältnisses $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ und für die Maximierung der SHG-Ausbeute (b). Dargestellt ist das Verhältnis $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ als Funktion des SHG-Signals für jeden getesteten Laserpuls während der beiden Optimierungen. Die SHG-Maximierung wurde mit einer zufällig generierten Population gestartet. Die Laserpulse der ersten Generationen liefern daher nur eine geringe SHG-Ausbeute. Im Verlauf des Experiments wurden dann immer kürzere generiert, die zu einem höheren SHG-Signal führen, bis schließlich der kürzest mögliche Puls gefunden wurde. Während dieser Optimierung wurden also Laserpulse getestet, deren Intensität über einen weiten Bereich gestreut ist. Dabei wurde für alle diese Laserpulse ein annähernd konstantes Photoproduktverhältnis $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ gemessen. Die Maximierung von $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$ zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Im Verlauf dieser Optimierung wurden Laserpulse getestet, die eine ähnliche SHG-Ausbeute liefern. Diese liefern SHG-Ausbeuten, die nur über einen schmalen Bereich verteilt sind. Obwohl diese Laserpulse ein ähnlich starkes SHG-Signal liefern, variiert die Photoproduktausbeute nun über einen weiten Bereich. Für die Maximierung Produktverhältnisses ist damit keine direkte Korrelation zwischen Photoproduktausbeute und SHG-Signal nachzuweisen. Damit ist gezeigt, dass eine einfache Variation der Laserpulsintensität keinen Einfluss auf das Optimierungsergebnis hat, sondern vielmehr die spezifische Phasenfunktion des elektrischen Feldes ausschlaggebend für das erreichte Ergebnis der Optimierungen ist.

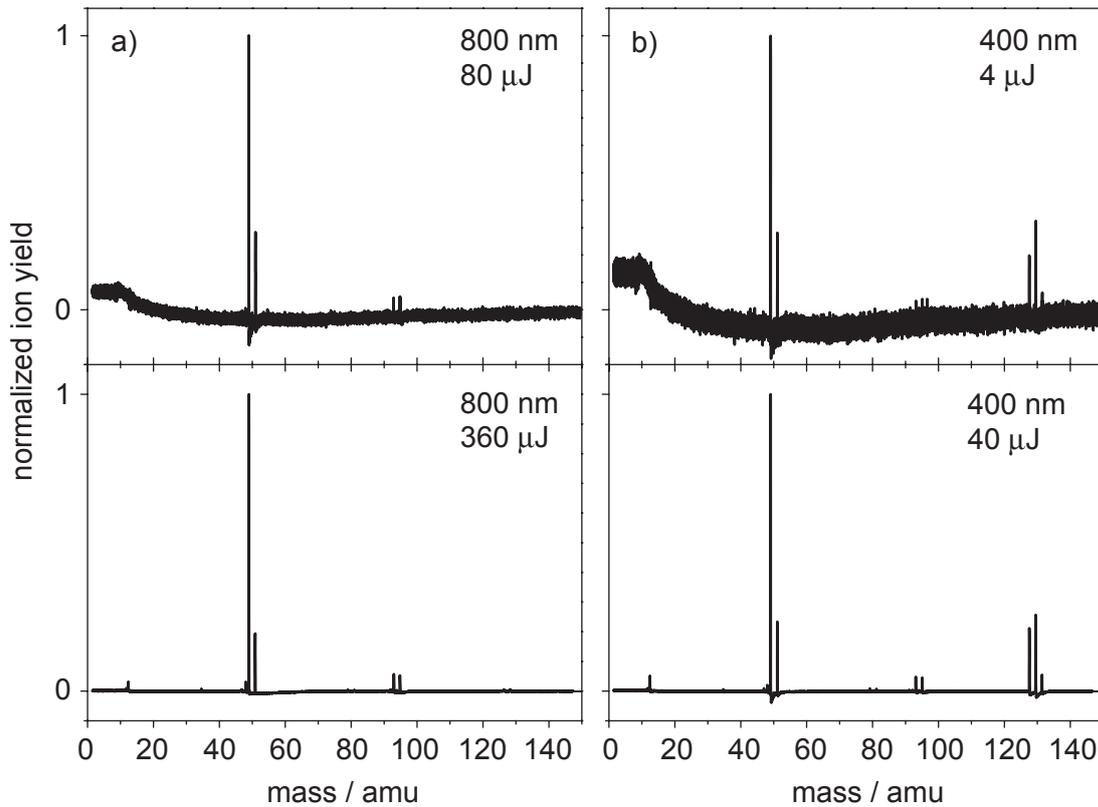


Abbildung 3.8: Massenspektren von CH_2ClBr nach Anregung mit 800 nm (a) und 400 nm Laserpulsen (b) bei verschiedenen Pulsenergien. Trotz Erhöhung der Pulsenergie um mehr als das Vierfache (a) bzw. das Achtfache bleiben die Spektren für beide Wellenlängen qualitativ gleich. Insbesondere ändern sich die Verhältnisse der Produktausbeuten nicht. Damit kann die dissoziative Ionisation als möglicher Reaktionsweg ausgeschlossen werden.

3.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse aus dem Optimierungsexperiment haben gezeigt, dass es mittels speziell phasengeformter Laserpulse möglich ist, das Photoproduktverhältnis $\text{CH}_2\text{Br}^+/\text{CH}_2\text{Cl}^+$, verglichen mit dem Wert für einen bandbreitebegrenzten Laserpuls, zu maximieren und zu minimieren. Weiter konnte gezeigt werden, dass die erzielte Steuerung nicht durch eine einfache Variation der Laserintensität durch Änderung der Pulsenergie oder durch Einführen einer zufälligen Phase erreicht werden kann.

Die Frage, die nun gestellt werden soll, ist die nach den möglichen Mechanismen, die für die beobachtete Steuerung der Photodissoziationsdynamik verantwortlich sind. Auf diese Frage kann zunächst keine eindeutige Antwort gegeben werden, da zahlreiche Mechanismen denkbar sind, wie durch Multiphotonenanregung von CH_2ClBr die Photoprodukte CH_2Br^+ und CH_2Cl^+ gebildet werden können. Die Fragmente können durch Dissoziation des neutralen Muttermoleküls zunächst gebildet und anschließend von demselben Laserpuls ionisiert werden. Andere Möglichkeiten sind Prädissoziation über ion-pair states oder dissoziative Ionisa-

tion. Um mögliche Reaktionspfade, die durch die Optimierung bevorzugt werden, identifizieren zu können, soll zuerst nochmals die Bildung der Photofragmente durch einen bandbreitebegrenzten Laserpuls analysiert werden. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, werden durch den kürzest möglichen Laserpuls (≈ 80 fs, $230 \mu\text{J}$) die Photoprodukte CH_2Cl^+ und CH_2Br^+ gebildet. Abbildung 3.8(a) zeigt Massenspektren eines bandbreitebegrenzten Laserpulses bei verschiedenen Pulsenergien ($80 \mu\text{J}$ und $360 \mu\text{J}$). Die beiden Spektren zeigen qualitativ die selben Eigenschaften, obwohl die Pulsenergie um mehr als den Faktor vier erniedrigt wurde. In keinem der beiden Spektren ist dabei ein signifikanter Beitrag des Muttermoleküls CH_2ClBr^+ zu erkennen. Dies gilt auch für Pulsenergien, die zwischen den beiden gezeigten Werten liegen. Andererseits weisen alle Spektren, die durch Ionisation mit einem 400 nm-Laserpuls erzeugt wurden, eine deutlich andere Struktur auf. Abbildung 3.8(b) zeigt Massenspektren, die wiederum bei verschiedenen Pulsenergien ($4 \mu\text{J}$ und $40 \mu\text{J}$) des 400 nm-Laserpulses aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen ein zu den 800 nm-Spektren vergleichbares Verhältnis der beiden Photoprodukte CH_2Cl^+ und CH_2Br^+ . Jedoch erzeugt die Ionisation durch 400 nm-Laserpulse einen deutlichen Beitrag an CH_2ClBr^+ . Dies ist wiederum auch der Fall für alle Pulsenergien zwischen den beiden gezeigten.

Wie bereits beschrieben, gibt es eine Reihe möglicher Mechanismen, durch welche die Photoprodukte CH_2Cl^+ und CH_2Br^+ durch Multiphotonenabsorption von 800 nm Licht gebildet werden können. Auf der Basis der spektroskopischen Ergebnisse aus Abbildung 3.8 kann jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits der Fall der dissoziativen Ionisation ausgeschlossen werden. Dies wird vor allem durch zwei Argumente unterstützt. Erstens: Durch Ionisation mit 400 nm wird auch das Muttermolekül beobachtet. Das heißt, dass zumindest ein gebundener Zustand des Kations als Endzustand benötigt wird. Gebundene Zustände des Kations sind der Grundzustand bei 10,77 eV, sowie weitere Zustände unterhalb der Grenze von 17 eV, bei der die dissoziativen Zustände beginnen. Würden CH_2Cl^+ und CH_2Br^+ durch dissoziative Ionisation gebildet, wäre eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der Signalstärken der Photofragmente zu dem Signal des Muttermoleküls von der Intensität und damit von der Pulsenergie zu beobachten. Jedoch zeigen die Massenspektren, dass dieses Verhältnis ungefähr konstant bleibt wenn die Pulsenergie von $4 \mu\text{J}$ auf $40 \mu\text{J}$ erhöht wird. Das zweite Argument ergibt sich aus den Massenspektren, die durch einen 800 nm Laserpuls erzeugt werden. In diesen Spektren gibt es keinen signifikanten Beitrag des Muttermoleküls CH_2ClBr^+ , während die Pulsenergie um mehr als einen Faktor vier von $80 \mu\text{J}$ auf $360 \mu\text{J}$ erhöht wird. Da die Bildung der Photoprodukte durch dissoziative Photoionisation von CH_2ClBr die Absorption von zwölf 800 nm Photonen in ca. 100 fs erfordert, gibt es keinen Grund zu erwarten, dass die relativen Ionen-Ausbeuten der Photofragmente zum Muttermolekül konstant bleiben, wenn die Intensität um mehr als das Vierfache erhöht wird. Dies erscheint um so unwahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, dass durch Photoionisation mit 400 nm Laserpulsen das Muttermolekül einen deutlichen Beitrag aufweist.

Mit diesen Argumenten kann die dissoziative Ionisation als Mechanismus für die erreichte

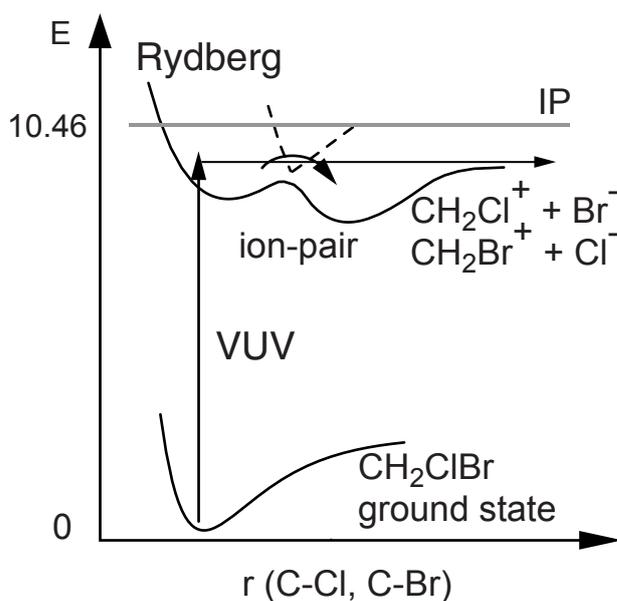


Abbildung 3.9: Illustration der Prädissociation in ion-pair Zustände. Die Anregung des Moleküls erfolgt zunächst in gebundene Rydberg-Zustände, die etwas unter dem Ionisationspotential liegen, mit Photonenenergien im VUV bzw. durch Multiphotonenabsorption. Von dort kann das System über eine Kurvenkreuzung einen ion-pair Zustand erreichen und in ein Kation und Anion fragmentieren. (aus [99])

Kontrolle über die Photofragmentation von CH_2ClBr ausgeschlossen werden. Damit verbleiben noch die Fragmentation über ion-pair Zustände und über neutrale dissoziative Zustände als mögliche Reaktionspfade für die Dissoziation nach Anregung mit 800 nm Laserpulsen. Zunächst soll die Dissoziation über ion-pair Zustände besprochen werden. Ion-pair Zustände können durch Anregung eines nicht-bindenden Elektrons aus einem Halogen-Orbital in Rydberg Zustände und anschließender Prädissociation erreicht werden [100, 101, 102]. Dies ist schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt. In diesem Prozess wird eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung des CH_2ClBr gebrochen, was direkt zu Bildung eines Kations der Alkyl-Halogeniden CH_2Cl^+ oder CH_2Br^+ und einem Halogen Anion (Br^- bzw. Cl^-) führt. Weil Anionen im Flugzeitmassenspektrometer nicht nachgewiesen werden können, werden von diesen Prozessen im Experiment letztlich nur die kationischen Produkte CH_2Cl^+ , CH_2Br^+ detektiert. Dies ist konsistent mit den spektroskopischen Ergebnissen mit unmodulierten 800 nm Laserpulsen, bei denen CH_2Cl^+ und CH_2Br^+ die dominanten Photodprodukte waren. Es erklärt darüber hinaus die nur geringen Ausbeuten der Fragmente Cl^+ und Br^+ .

Der Anstieg der Ausbeute an Cl^+ und Br^+ mit dem optimalen Laserpuls der Maximierung zeigt, dass im Optimierungsexperiment neben der Dissoziation über ion-pair Zustände aber auch andere Reaktionspfade gefunden wurden. Im Gegensatz zum unmodulierten Laserpuls wird im Optimierungsexperiment ein optimaler Laserpuls mit einer komplexen Phasenfunktion gefunden. Die Spitzenintensität dieses optimalen Laserpulses ist damit geringer als die

eines bandbreitebegrenzten Laserpulses. Dies legt nahe, dass durch die Optimierung Reaktionspfade gefunden wurden, die eine Dynamik auf energetisch tiefer liegenden Potentialflächen involviert und somit das optimale elektrische Feld die Wellenpaketdynamik auf den repulsiven Potentialen $\sigma^*(\text{C-Br})$ und $\sigma^*(\text{C-Cl})$ beeinflussen kann. Die Energie für einen Übergang aus dem Grundzustand von CH₂ClBr liegt für den Zustand $\sigma^*(\text{C-Br})$ bei 6,04 eV und für den Zustand $\sigma^*(\text{C-Cl})$ bei 7,55 eV. Beide Übergänge erfordern also die Absorption von vier (6,20 eV) bzw. fünf (7,75 eV) 800 nm Photonen. Diese Vermutung wird sehr stark unterstützt durch die erhöhte Signalausbeute der kleineren Fragmente Cl⁺ und Br⁺ als Folge der Maximierung des Verhältnisses CH₂Br⁺/CH₂Cl⁺ (s. Abbildung 3.5). Diese Erhöhung ist konsistent mit einem Mechanismus, bei dem durch den optimalen Laserpuls nach Anregung des Muttermoleküls zuerst neutrale Fragmente durch Photodissoziation auf repulsiven Potentialflächen erzeugt und anschließend durch diesen zeitlich längeren Laserpuls ionisiert werden. Dabei wird durch den optimalen Laserpuls der Maximierung wie gewünscht die Dissoziation der stärkeren C-Cl Bindung gegenüber der schwächeren C-Br Bindung erhöht. Dies ist im Massenspektrum durch eine Erhöhung des Signals von CH₂Br⁺ zu sehen. Jedoch überwiegt weiterhin die Ausbeute an CH₂Cl⁺, was nach obiger Diskussion darauf hindeutet, dass auch mit dem optimalen Laserpuls die Fragmentation über ion-pair Zustände weiterhin die Photodissoziationsdynamik von CH₂ClBr dominiert.

Mit diesem Experiment wurde erstmals erfolgreich die Anwendung der Adaptiven Femtosekunden Pulsformung auf das Problem einer bindungsselektiven Photochemie demonstriert. Dabei konnte eine signifikante Steigerung der Dissoziation der stärkeren Kohlenstoff-Halogen Bindung erreicht werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese Steigerung um den Faktor zwei nicht durch eine einfache Variation der Laserintensität durch Änderung der Pulsenergie oder Einführung eines zufälligen Phasenverlaufs erhalten werden kann. Diese Ergebnisse lassen also vermuten, dass durch den optimalen Laserpuls die Photodissoziationsdynamik selektiv beeinflusst wird. Es wurde ein möglicher Mechanismus für die Kontrolle diskutiert, der im Gegensatz zu einem unmodulierten Laserpuls die Wellenpaketdynamik auf neutralen dissoziativen Potentialflächen zur Steuerung des Produktverhältnisses involviert.

3.2 Isotopenselektive Photodissoziation an CH₂Br₂

Traditionelle Methoden, Isotope zu separieren, wie z.B. die Separation in Gaszentrifugen, basieren auf dem Massenunterschied der verschiedenen isotopischen Spezies. Neuere optische Methoden nutzen die Eigenschaften spektral schmalbandiger Laser, um eine gezielte Anregung einer bestimmten Spezies zu erreichen [104, 105]. Dies ist auf Grund des sog. "isotope shifts" der Spektrallinien von Atomen oder Molekülen möglich. Dabei ist jedoch eine sehr genaue Kenntnis der Spektren nötig. 1996 wurde von Averbukh *et. al.* eine isotopenselektive Ionisation einer Mischung der Isotope ⁷⁹Br₂ und ⁸¹Br₂ unter Anwendung

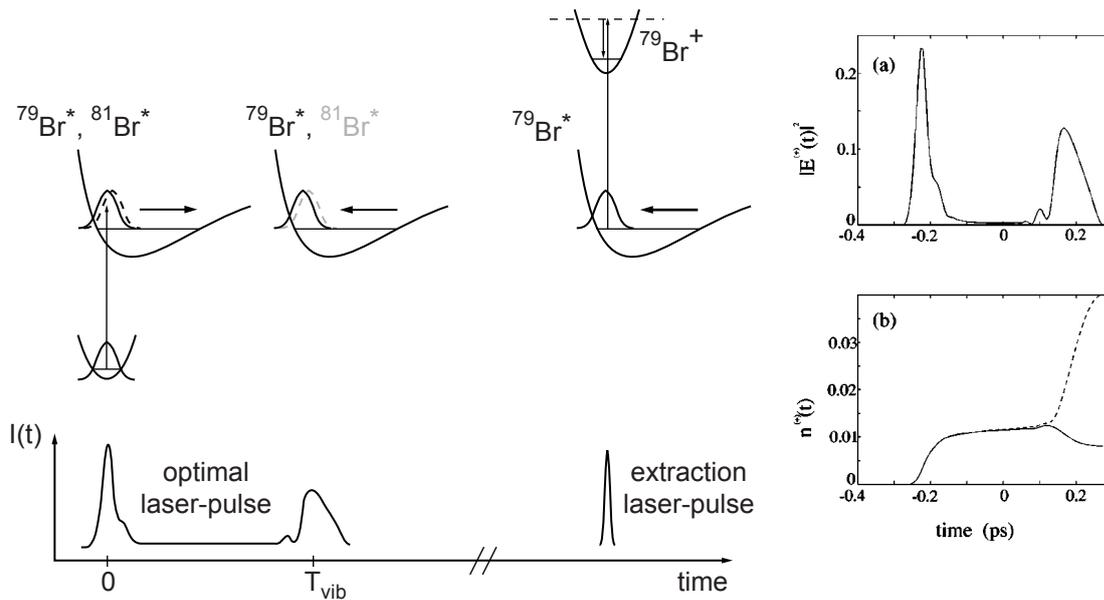


Abbildung 3.10: Prinzip der Isotopentrennung mittels optimal geformter Laserpulse am Beispiel der Brom-Isotope 78 (durchgezogene Linie) und 81 (gestrichelte Linie). Der geformte Laserpuls hat eine Doppelpulsstruktur. Durch den ersten Teil dieses Pulses wird ein Wellenpaket in beiden Isotopen erzeugt. Der zweite Teil des Pulses bewirkt nach einer Vibrationsperiode eine Auslöschung der Population in einem der Isotope (hier ^{81}Br). Das verbleibende Isotop wird zu einem späteren Zeitpunkt durch einen weiteren Laserpuls ionisiert und kann dann durch Anlegen einer Spannung extrahiert werden. In (a) ist der berechnete Verlauf des optimalen elektrischen Feldes dargestellt. (b) zeigt die Entwicklung der Populationen in den beiden Isotopen. (aus [103])

des Tannor–Kosloff–Rice–Schemas (s. Kapitel 1.3) demonstriert [106, 103]. Die Idee dabei war, durch geschicktes Ausnutzen der Wellenpaketpropagation nur ein bestimmtes Isotop zu ionisieren. Die Trennung der Isotope kann dann durch Extraktion der geladenen Teilchen in einem elektrischen Feld erfolgen. Damit ist auch hierbei die Massenspektroskopie ein ideales Nachweisverfahren. Ein erster Laserpuls erzeugt durch kohärente Überlagerung mehrerer Schwingungsmoden jeweils ein Wellenpaket in einem elektronisch angeregten Zustand beider Isotope. Zu diesem Zeitpunkt sind die Wellenpakete für beide Isotope gleich. Werden die angeregten Moleküle sofort mit einem weiteren Laserpuls ionisiert, kann dadurch offensichtlich noch keine Selektivität erreicht werden. Dies wird erst möglich, wenn man die Wellenpakete einige Zeit ungestört propagieren lässt: Aufgrund des "isotope shift" $\Delta\omega = |\omega_1 - \omega_2|$, wobei $\omega_{1,2}$ die Schwingungsfrequenzen der Isotope sind, geraten die Wellenpakete mit der Zeit außer Phase. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Wellenpakete gerade um 180° außer Phase sind – das Wellenpaket einer Spezies befindet sich am inneren, das der anderen am äußeren Umkehrpunkt –, kann ein Isotop selektiv z.B. durch Ionisation mit einem zweiten Laserpuls extrahiert werden. Dabei wurde das Franck–Condon–Prinzip genutzt, wonach Übergänge am stärksten für einen großen Überlapp von Ausgangs- und Endzustand an den Umkehrpunkten sind. Das eben Beschriebene stellt ein idealisiertes Szenario dar, bei

dem Dephasierungsprozesse, die zu einer Delokalisierung des Wellenpaketes führen, nicht berücksichtigt sind. Jedoch lässt sich dieses Bild auch auf den realistischen Fall eines dispersierenden Wellenpaketes übertragen, wenn sog. "Revivals" des Wellenpaketes betrachtet werden. Dann kann ebenfalls ein optimaler Zeitpunkt nach der Anregung gefunden werden, bei dem die Wellenpakete beider Isotope räumlich separiert und kompakt sind. Im Falle der Isotope von Br_2 liegt dieser Fall ca. 32 ps nach der Anregung vor. Im Experiment konnte durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Ionisations-Laserpuls das Isotopenverhältnis – die Ionisation des einen gegen die des anderen Isotops – um etwa 250% variiert werden [106].

Wie anhand der Optimierungen an CH_2I_2 (s. Kapitel 3.3) gezeigt werden konnte, kann auch durch Verwendung von Femtosekunden-Pulsformern ein Anregungsschema mit einer Doppelpulsstruktur gefunden werden. Allerdings beträgt der maximal erreichbare zeitliche Pulsabstand mit unserem Pulsformer etwa 4 ps, so dass eine Optimierung nach obigem Prinzip nicht möglich ist. Neben diesem Schema zeigten Leibscher und Averbukh [103], wiederum an dem Modellsystem Br_2 , noch eine weitere Möglichkeit, isotopenselektive Anregung mit optimal geformten Laserpulsen zu erzielen. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 3.10 veranschaulicht. Es beruht auf der Interferenz zweier Wellenpakete: Ist die Pulsdauer des Anregungslasers länger als eine Vibrationsperiode, kehrt das Wellenpaket zum ursprünglichen Erzeugungsort (Franck-Condon-Punkt) zurück, während das elektrische Feld noch aktiv ist. Damit kann zu diesem Zeitpunkt ein weiteres Wellenpaket gestartet werden, welches mit dem ersten interferiert. Konstruktive Interferenz tritt für den Fall auf, bei dem das erste Wellenpaket mit dem zweiten, eine Vibrationsperiode später erzeugten, in Phase ist. Dabei lassen sich elektrische Felder finden, bei denen konstruktive Interferenz nur für ein Isotop auftritt, während gleichzeitig für das andere Isotop nahezu eine Auslöschung der Population im angeregten Zustand erreicht wird. Die Extraktion des so "angereicherten" Isotops kann dann wiederum durch Ionisation mit einem weiteren Laserpuls erfolgen. Wie in Simulationen gezeigt werden konnte, ist das wesentliche Merkmal der optimalen Laserpulse eine Doppelpulsstruktur mit einem optimalen zeitlichen Abstand [103].

Während das zuerst erwähnte Prinzip auf der räumlichen Trennung von Vibrationswellenpaketen beruht, basiert letzteres Schema auf der Interferenz von Übergängen zwischen elektronischen Niveaus und hängt damit von der absoluten Energie (elektronische plus Vibrationsenergie) der Vibrationszustände ab. Im Fall von Br_2 konnte gezeigt werden, dass hoch angeregte elektronische Zustände eine merkliche Verschiebung der Energieniveaus zwischen beiden Isotopen aufweisen. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt also darin, dass eine selektive Anregung eines Isotops bereits nach einer Vibrationsperiode, also auf einer Femtosekunden-Zeitskala, möglich ist.

In den im Folgenden gezeigten Experimenten wurde die Methode der Adaptiven Femtosekunden-Pulsformung mit 800 nm Laserpulsen auf die Photodissoziation von CH_2Br_2 mit dem Ziel angewandt, die Dissoziation eines bestimmten Halogen-Isotopes zu

Masse amu	Fragment	Häufigkeit		Masse amu	Fragment	Häufigkeit	
		theor.	exp.			theor.	exp.
177	$^{13}\text{CH}_2^{81}\text{Br}_2^+$			96	$^{13}\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$		
176	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}_2^+$	24,31	24,42	95	$\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$	49,31	49,47
175	$\text{CH}^{81}\text{Br}_2^+$			94	$\text{CH}^{81}\text{Br}^+$		
174	$\text{C}^{81}\text{Br}_2^+$			93	C^{81}Br^+		
	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$	49,99	48,76		$\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$	50,69	50,52
173	$\text{CH}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$			92	$\text{CH}^{79}\text{Br}^+$		
172	$\text{C}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^+$			91	C^{79}Br^+		
	$\text{CH}_2^{79}\text{Br}_2^+$	25,69	26,81	81	$^{81}\text{Br}^+$	49,31	48,96
171	$\text{CH}^{79}\text{Br}_2^+$			79	$^{79}\text{Br}^+$	50,69	51,03
170	$\text{C}^{79}\text{Br}_2^+$			14	CH_2^+		

Tabelle 3.1: Massen der Fragmente von CH_2Br_2 und die theoretisch (aus [107]) zu erwartenden sowie die experimentell bestimmten Häufigkeiten einiger bromhaltiger Fragmente. Die angegebenen experimentell bestimmten Häufigkeiten (Integrale der Signalpeaks) wurden aus dem Massenspektrum aus Abbildung 3.11 für einen unmodulierten 800 nm Laserpuls bestimmt.

maximieren.

3.2.1 Steuerung der isotopenselektiven Photodissoziation an CH_2Br_2

Abbildung 3.11a zeigt das Massenspektrum von CH_2Br_2 für einen unmodulierten 800 nm Laserpuls mit der Pulsenergie $50 \mu\text{J}$. Die Massen der einzelnen Fragmente sind in Tabelle 3.1 zusammen mit den zu erwartenden und den experimentell bestimmten Häufigkeiten der bromhaltigen Fragmente zusammengefasst. Das Spektrum zeigt zwei Gruppen von Massenpeaks bei Masse 176 amu und 94 amu mit jeweils charakteristischen Verteilungen der Ionen und eine Reihe weiterer kleinerer Fragmente ($^{81}\text{Br}^+$, $^{79}\text{Br}^+$ und CH_2^+). Aus den Signalen der beiden Ionen der Brom-Isotope kann durch Integration über die Signalpeaks das Isotopenverhältnis bestimmt werden. Es ergibt sich ein Wert von 1,03 welcher exakt mit dem zu erwartenden Verhältnis übereinstimmt. Die Gruppe bei Masse 176 amu resultiert aus der Ionisation der Muttermoleküls zu CH_2Br_2^+ . In Abbildung 3.11b ist diese Gruppe aus acht Peaks vergrößert dargestellt. Die charakteristische Verteilung der Ionen entsteht zum Einen aus der natürlichen Verteilung der beiden Isotope des Brom und zum Anderen aus der Dissoziation der H-Liganden. Die Masse 197 amu kann dem Kohlenstoff-Isotop ^{13}C zugeordnet werden. Die natürliche Häufigkeit dieses Isotops beträgt ca. 1%. Die Signale der Massen 176 amu, 172 amu und 174 amu kann den Ionen der drei Muttermoleküle $\text{CH}_2^{81}\text{Br}_2$, $\text{CH}_2^{79}\text{Br}_2$ und $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ zugeordnet werden. Dabei ist der Peak von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}_2^+$ etwa

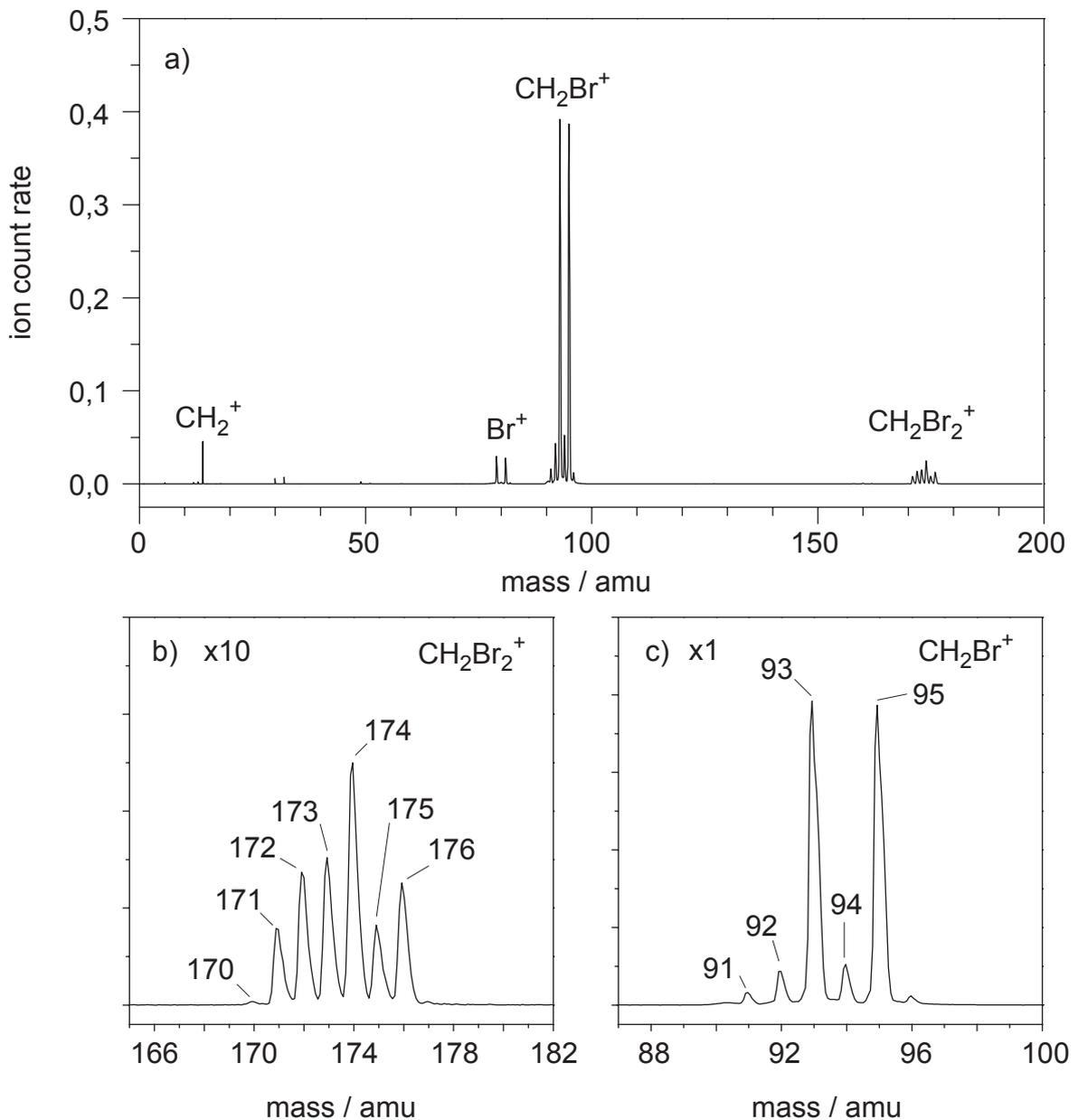


Abbildung 3.11: (a) Massenspektrum von CH_2Br_2 für einen 100 fs 800 nm–Laserpuls mit der Pulsenenergie $50 \mu\text{J}$. (b) Aufgrund der beiden stabilen Isotope des Brom zeigt das Muttermolekülion drei Massenpeaks jeweils zwei Masseneinheiten voneinander getrennt. Dazwischen sind Massenpeaks zu sehen, die aus der Dissoziation der H–Liganden entstehen. (c) Eine ähnliche Verteilung erhält man für die Peaks aus dem Fragmentationskanal $\text{CH}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}$. Die Zuordnung der Fragmente zu den Massen und ein Vergleich der Signalraten mit denjenigen aus der natürlichen Isotopenverteilung von Brom ist in Tabelle 3.1 angegeben.

doppelt so hoch wie die Beiträge von $\text{CH}_2^{81}\text{Br}_2$ bzw. $\text{CH}_2^{79}\text{Br}_2$, was auf Grund der natürlichen Isotopenverteilung auch zu erwarten ist. Bis auf das Signal der Masse 176 amu sind diesen Peaks jedoch noch Beiträge der Dissoziation beider H-Liganden des nächst schwereren Muttermoleküls überlagert. Der Beitrag aus der Dissoziation der H-Liganden kann nicht direkt aus dem Massenspektrum bestimmt werden. Jedoch lässt sich mit folgenden Argumenten eine Abschätzung angeben: Die Massen 175 amu, 173 amu und 171 amu resultieren aus den Muttermolekülen CH_2Br_2 durch Verlust eines Wasserstoff Liganden. Die Verteilung dieser Fragmente ist wiederum ähnlich der für die drei Muttermoleküle und die Bestimmung der Verhältnisse reproduziert die natürliche Isotopenverteilung des Broms bis auf 1% genau. Daraus lässt sich schließen, dass die Dissoziation eines H-Liganden für alle drei Muttermoleküle nahezu unabhängig von den Isotopen des Brom mit gleicher Effizienz stattfindet. Überträgt man dieses Argument auf die Dissoziation des zweiten H-Liganden, lassen sich die Beiträge aus dieser Dissoziation zu den Signalen der Massen 174 amu und 172 amu durch das Signal der Masse 170 amu zu 2% abschätzen.

Abbildung 3.11c zeigt die zweite Gruppe bestehend aus sechs Massenpeaks, die aus der Dissoziation eines Brom-Liganden und der H-Liganden von den drei CH_2Br_2 Muttermolekülen resultieren. Das Signal der Masse 93 amu besteht dabei wiederum aus der Summe der Signale von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ und C^{81}Br^+ . Mit obigen Argumenten, wonach die Dissoziation der H-Liganden unabhängig von dem jeweiligen Isotop des Brom ist, lässt sich der Beitrag der Dissoziation beider H-Liganden zu Masse 93 amu aus dem Signal von C^{79}Br^+ zu ca. 2% abschätzen. Das Verhältnis der Signale von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ und $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ errechnet sich wiederum durch Integration über die Massenpeaks zu 1,03, was sehr genau der natürlichen Isotopenverteilung des Brom entspricht.

Für eine mögliche Steuerung der Photodissoziationsdynamik im Bezug auf die beiden Brom-Isotope bestehen nun mehrere Möglichkeiten geeignete Rückkopplungssignale für den Optimierungsalgorithmus zu finden. Die direkte Methode wäre, die Signale von $^{79}\text{Br}^+$ (79 amu) und $^{81}\text{Br}^+$ (81 amu) zu verwenden. Bei den ersten Versuchen mit dem evolutionären Algorithmus zeigte sich jedoch, dass diese beiden Fragmente für modulierte Laserpulse kein ausreichendes Signal liefern, um eine stabile Optimierung zu erhalten. Deshalb wurden alternativ die Signale der Massen 93 amu und 95 amu als Rückkopplungssignale genutzt. Wie oben beschrieben, bestehen diese Signale aus den Beiträgen der Dissoziation eines Brom-Liganden und einer zusätzlichen Dissoziation eines H-Liganden. Die Fitnessfunktion f hat damit die Form

$$f = \frac{x}{\max(y, d)}, \quad (3.3)$$

wobei $x = \text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ + \text{C}^{81}\text{Br}^+$ und $y = \text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ für die Maximierung der Ausbeute an $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ gesetzt wurde. d bezeichnet einen Diskriminator, der verhindert, dass Signale im Bereich des Rauschens zu unsinnig hohen Werten für die Fitness führen. Die experimentelle Durchführung ist die gleiche wie für die Optimierung des Isotopenverhältnisses an CH_2ClBr .

In Abbildung 3.12a ist die durchschnittliche Fitness der zehn besten Individuen einer Ge-

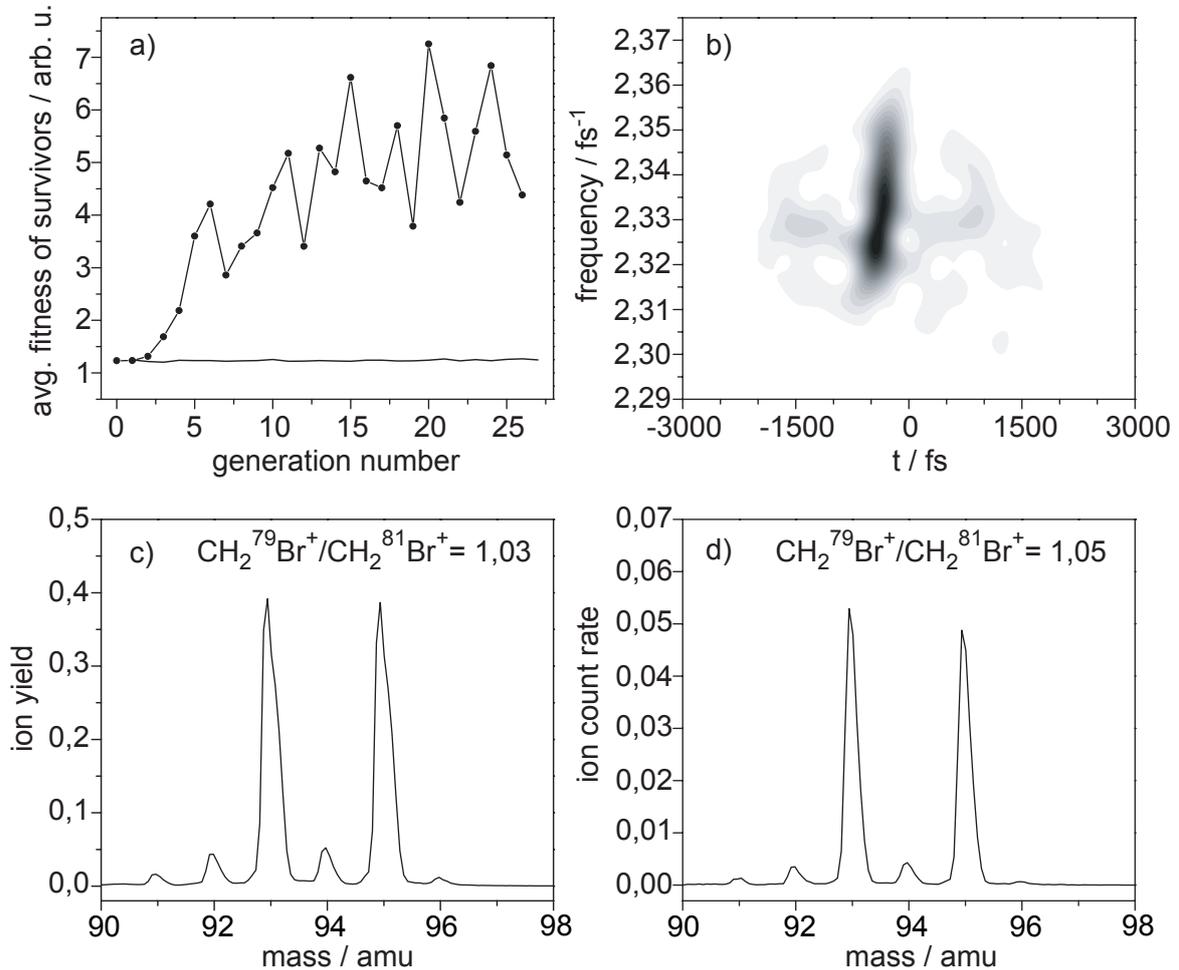


Abbildung 3.12: Ergebnis der Maximierung des Produktverhältnisses $(\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ + \text{C}^{81}\text{Br}^+) / \text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ an CH_2Br_2 . (a) Der Verlauf der durchschnittlichen Fitness der zehn überlebenden Individuen einer Generation steigt gegenüber der Fitness für einen unmodulierten Laserpuls im Verlauf der Optimierung deutlich an. Die absolute Ausbeute der einzelnen Fragmente ist für die modulierten Laserpulse bedingt durch Intensitätseffekte um etwa einen Faktor 10 geringer als für den unmodulierten Laserpuls, weshalb die Optimierungskurve durch starke Fluktuationen überlagert ist. (b) Die Husimi-Darstellung des optimalen Laserpulses für die Maximierung zeigt einen nahezu bandbreitebegrenzten Laserpuls. (d) Das Massenspektrum für den optimalen Laserpuls zeigt einen leichten Anstieg der relativen Ausbeute der Fragmente $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ und C^{81}Br^+ (Masse 93 amu) gegenüber $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ (Masse 95 amu) im Vergleich zu dem (c) Massenspektrum für einen unmodulierten Laserpuls.

neration und die Fitness für einen unmodulierten Laserpuls als Funktion der Anzahl der Generationen aufgetragen. Die Optimierungskurve zeigt im Mittel einen deutlichen Anstieg des Verhältnisses der Photoproduktausbeuten gegenüber demjenigen für einen unmodulierten Laserpuls. Jedoch ist der Verlauf der Kurve nicht glatt, sondern weist von Generation zu Generation starke Schwankungen auf. Diese Schwankungen können nicht auf Instabilitäten des Lasers oder der Molekularstrahlquelle zurückgeführt werden, da das Referenzsignal für einen unmodulierten Laserpuls während der Optimierung konstant blieb. Sie zeigen vielmehr an, dass aufgrund der Modulation der Laserpulse und der damit verbundenen geringeren Spitzenintensität das Ionensignal der einzelnen Fragmente deutlich geringer ist als für den unmodulierten Laserpuls. Zur Ionisation von CH_2Br_2 (IP = 10,26 eV [108]) werden sieben 800 nm Photonen benötigt.

Abbildung 3.12d zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums von CH_2Br_2 für den optimalen Laserpuls der Maximierung im Bereich der CH_2Br^+ Fragmente. Zum Vergleich ist in Abbildung 3.12c derselbe Ausschnitt für einen unmodulierten Laserpuls gezeigt. Hierbei ist zu beachten, dass die vertikalen Achsen beider Spektren unterschiedlich sind. Das liegt daran, dass die Spektren mit verschiedenen Messmethoden aufgenommen wurden. Für den unmodulierten Laserpuls wurde das Signal des MCP-Detektors mit dem digitalen Speicheroszilloskop über 2000 Laserpulse gemittelt. Dies war für den besten Laserpuls aus der Optimierung des Isotopenverhältnisses wegen der um den Faktor 10 geringeren Produktausbeute nicht mehr möglich. Dieses Spektrum wurde daher durch Nachweis von Einzelereignissen für 10^5 Laserpulse erhalten. Die vertikale Achse gibt in diesem Fall direkt die gemittelte Zählrate (Ionen/Laserpuls) an. Anhand des Spektrums in Abbildung 3.12d ist eine leichte Erhöhung des Signals bei Masse 93 amu gegenüber dem Signal von Masse 95 amu zu erkennen. Dies entspricht also in der Tat einer Maximierung des Verhältnisses von $(\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ + \text{C}^{81}\text{Br}^+)/\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$. Durch Integration über die Massenpeaks 93 amu und 95 amu ergibt sich ein Wert für das Verhältnis von 1,05 gegenüber 1,03 für einen unmodulierten Laserpuls. Da sich jedoch das Signal der Masse 93 amu aus Anteilen der Fragmente C^{81}Br^+ und $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ zusammensetzt, soll nun in gleicher Weise wie oben der Einfluss der Dissoziation der H-Liganden abgeschätzt werden. Ein Vergleich der Massenpeaks 94 amu und 92 amu vor und nach der Optimierung zeigt für die Dissoziation eines H-Liganden keine qualitativen Unterschiede. Der Anteil der Dissoziation des zweiten H-Liganden kann anhand von Masse 91 amu abgelesen werden. Deren Signal beträgt ca. 2% von dem Signal des Fragments $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ (93 amu). Jedoch kann durch diese Abschätzung nicht definitiv ausgeschlossen werden, dass die erreichte Maximierung nicht doch durch eine Änderung der Dissoziation der beiden H-Liganden erreicht wurde. Jedoch bleiben durch den modulierten Laserpuls die relativen Ausbeuten der Fragmente $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$, $\text{CH}^{79}\text{Br}^+$ und C^{79}Br^+ unverändert. Somit wäre die Veränderung der Dissoziation der H-Liganden wiederum selektiv auf Fragmente, die das Isotop ^{81}Br enthalten.

Bislang wurden nur Ergebnisse der Maximierung des Verhältnisses $(\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ +$

$\text{C}^{81}\text{Br}^+/\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ diskutiert. Prinzipiell sollte durch die Optimierung auch das dazu reziproke Verhältnis $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+ / (\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+ + \text{C}^{81}\text{Br}^+)$ kontrollierbar sein. Die Ergebnisse dieser Optimierungen zeigen jedoch keine eindeutige Tendenz.

3.2.2 Zusammenfassung

Die vorgestellten Experimente zur Kontrolle der isotopenselektiven Photodissoziation an CH_2Br_2 durch phasengeformte Femtosekunden-Laserpulse zeigen eine nur geringe Selektivität bezüglich der Isotope ^{79}Br und ^{81}Br . So konnten die relativen Ausbeuten der Fragmente $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ und $\text{CH}_2^{81}\text{Br}^+$ für beide untersuchten Systeme um $\approx 3\%$ zugunsten von $\text{CH}_2^{79}\text{Br}^+$ verändert werden. Durch eine Abschätzung kann der Fehler bedingt durch die massenspektroskopisch nicht zu unterscheidenden Dissoziationen der Wasserstoff-Liganden zu etwa 2% angegeben werden. Allerdings hat sich bei diesen Experimenten auch gezeigt, dass die Technik der adaptiven Pulsformung nur sehr eingeschränkt auf die untersuchten Systeme angewendet werden kann. Die Ionisation der Methylhalogenide mit 800 nm Laserpulsen erfordert die Absorption von mindestens neun Photonen. Damit ist eine starke Intensitätsabhängigkeit der absoluten Produktausbeuten verbunden. Dies erfordert, dass die Optimierungen bei sehr hohen Intensitäten ($> 10^{13} \text{ W/cm}^2$) gestartet werden müssen, um ein ausreichendes Rückkopplungssignal zu erhalten. Die Suche geht dabei von einem unmodulierten Laserpuls aus und entwickelt sich zu immer komplexeren Pulsformen mit geringerer Spitzenintensität. Dabei geht die absolute Ausbeute der Photoprodukte um mehr als einen Faktor zehn zurück und liegt nur noch knapp über dem Rauschen. Dies erschwert die Berechnung der Fitness erheblich und kann den Evolutionären Algorithmus schnell in die Irre führen. Insgesamt führt die starke Intensitätsabhängigkeit also zu einer Beschränkung der möglichen Pulsformen, die durch den Evolutionären Algorithmus zuverlässig getestet werden können. Am Ende der Optimierung wurde deshalb ein Laserpuls erhalten, der sich nur wenig von einem bandbreitebegrenzten Puls unterscheidet. Somit ist dies eine mögliche Erklärung für die nur geringe Steigerung des Isotopenverhältnisses, die in diesem Experiment erzielt werden konnte.

3.3 Experimente zum molekularen Photodetachment $\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{I}_2$

In einer Reihe von Experimenten wurden für mehrere einfache molekulare Systeme nach Anregung durch Licht im vakuum-ultravioletten Spektralbereich (VUV) Photodissoziationsreaktionen beobachtet, die zu molekularen Fragmenten führen. Beispiele dafür sind die Reaktionen $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}$ [109] oder $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{CO}$ [110]. Die Gemeinsamkeit all dieser Prozesse ist, dass zur Bildung des molekularen Photofragments zwei Bindungen gebrochen

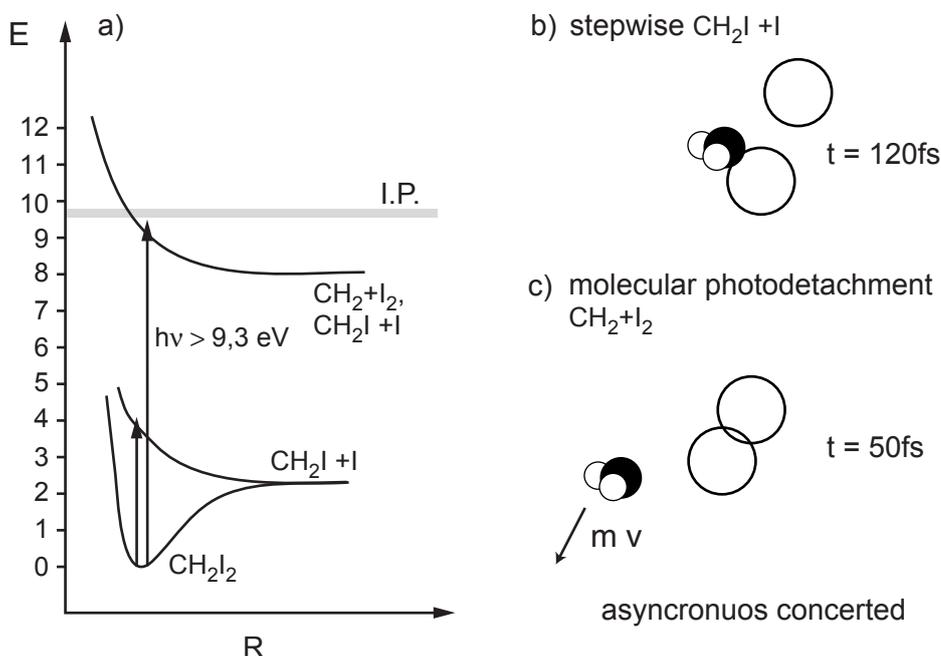


Abbildung 3.13: (a) Schematische Darstellung der Potentialflächen für die Photodissoziation von CH_2I_2 . Nach Absorption eines UV-Photons existieren mehrere Reaktionspfade für die Dissoziation. CH_2I_2 kann (b) durch sequentielle Abgabe der Iod-Liganden fragmentieren. Dabei findet die Fragmentation des ersten Iod-Liganden auf einer Zeitskala von etwa 120 fs statt. (c) Überschreitet die Anregungsenergie die Schwelle von 9,3 eV wird ein weiterer Fragmentationskanal sichtbar, dessen Photoprodukte I_2 und CH_2 sind. (aus [111])

werden müssen, und eine neue Bindung gebildet werden muss. Derselbe Reaktionstyp (im Folgenden "molekulares Photodetachment" genannt), wurde auch für einige Polyhaloalkane wie z.B. CH_2IBr , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 und auch CH_2I_2 berichtet. Das entsprechende molekulare Photoprodukt ist ein Halogenmolekül. Prinzipiell sollte das molekulare Photodetachment auch an dem in Kapitel 3.1 untersuchten Polyhaloalkan CH_2ClBr zu beobachten sein, wurde aber bislang experimentell nicht nachgewiesen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde als Modellsystem für das molekulare Photodetachment CH_2I_2 verwendet.

Die Photodissoziationsdynamik von CH_2I_2 wurde im Verlauf der letzten 30 Jahre unter Verwendung verschiedener experimenteller Techniken untersucht. Sehr viele dieser Arbeiten beschäftigten sich mit der Dissoziation des Moleküls in tiefer liegenden angeregten elektronischen Zuständen im Bereich von 4 - 6 eV [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118] (s. Abbildung 3.13a und b). Dabei wurde ausschließlich die Dissoziation eines der Jod-Liganden beobachtet. Das freigesetzte Jod Atom liegt dann entweder in seinem Grund- ($^2P_{3/2}$) oder spin-bahn angeregten Zustand ($^2P_{1/2}$) vor. Durch Anwendung der Femtosekunden Pump-Probe Spektroskopie konnte die Primärdynamik dieser Dissoziation weiter untersucht werden [115, 116, 117, 118]. Die Fragmentation des Jod-Liganden dauerte diesen Arbeiten zu Folge weniger als 120 fs. Der Prozess verläuft im noch gebundenen System durch primäre

Anregung einer symmetrischen I–C–I Streckschwingung und anschließendem Energietransfer in eine antisymmetrische I–C–I Schwingungsmode [119].

Das molekulare Photodetachment $\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{I}_2$ wurde erstmals von Style *et. al.* [120, 121] und später von Black [122] und Okabe *et. al.* [123] berichtet. Der Prozess tritt demnach für Anregungsenergien ≥ 9.3 eV auf, wobei der Beitrag dieses Reaktionskanals mit $\approx 1\%$ angegeben wurde. Black konnte zeigen, dass das Maximum der Fluoreszenz von I_2 bei 342 nm noch während der 10 ns dauernden Anregung erreicht wird, was sehr viel kürzer war als die unter den experimentellen Bedingungen gegebene mittlere Stoßzeit von 50 μs . Dies ließ auf einen primären Dissoziationsprozess schließen. Die direkte Beobachtung des photoinduzierten molekularen Photodetachments von CH_2I_2 mit femtosekunden Zeitauflösung wurde von Dantus *et. al.* durchgeführt [124, 125, 111]. Beobachtet wurde dort die Reaktionsdynamik anhand der transienten I_2 -Fluoreszenz bei 340, 284 und 272 nm in einem 312/624 nm Pump–Probe Experiment. Die Anregung erfolgte durch Absorption von drei 312 nm Photonen mit einer Gesamtenergie von 12 eV. Die Autoren schlagen dabei folgendes Bild der Photodissoziation vor [125]: Nach Anregung in einen dissoziativen Zustand erfolgt zunächst der Bruch einer C–I Bindung und eine neue Bindung mit dem zweiten noch gebundenen Jod–Liganden wird gebildet. Schließlich erfolgt die Dissoziation des Jod Moleküls innerhalb von 50 fs. Dies entspricht einem asynchron ablaufenden konzertierten Prozess (s. Abbildung 3.13b). I_2 liegt dabei in einem hoch angeregten elektronischen Zustand vor, mit einem hohen Überschuss an Rotationsenergie. Die frei werdende Translationsenergie geht fast vollständig auf das CH_2 Fragment über. Jedoch wurde anhand der I_2 -Fluoreszenz bei 340 nm ein weiterer Reaktionsweg gefunden [124], der durch eine Relaxation innerhalb von 50 fs des initial präparierten Zustands CH_2I_2^* charakterisiert ist. Die Dissoziation des I_2 -Liganden erfordert die Absorption eines 624 nm Photons, erfolgt also erst nach der Wechselwirkung mit dem Probe–Laser. Somit kann die Dissoziation selbst nicht beobachtet werden, da das zeitliche Fenster, in dem eine molekulare Dynamik im Pump–Probe Experiment durch den zeitlichen Abstand von Pump– und Probe–Laser gegeben ist und die Dissoziation nach der Wechselwirkung mit dem Probe–Laser stattfindet. In einem weiteren Experiment konnte gezeigt werden, dass die I_2 Fluoreszenzausbeute durch passend linear gechirpte Laserpulse gesteuert werden kann [126]: Durch Multiphotonenanregung mit linear gechirpten fs–Laserpulsen der Wellenlänge 310 nm war es möglich, die I_2 -Fluoreszenzausbeute um eine Größenordnung zu steigern. Außerdem zeigte sich eine deutliche Asymmetrie zwischen positivem und negativem Chirp. Anregung mit 624 nm Laserpulsen führte zu dem umgekehrten Effekt.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten eigenen Experimenten sollte die Frage untersucht werden, ob die Photodissoziation von CH_2I_2 mit den Techniken der adaptiven Femtosekunden Pulsformung und der Flugzeitmassenspektrometrie als Nachweismethode untersucht werden kann. Um das molekulare Photodetachment auszulösen, wird eine Gesamtenergie von mindestens 9.2 eV benötigt. Die Anregung geschieht also durch Multiphotonenabsorpti-

Ion	IP / eV	Dissoziation	AE / eV
CH ₂ I ₂ ⁺	9,46		
CH ₂ I ⁺	8,40	CH ₂ I ⁺ + I	10,42 [127]
I ₂ ⁺	9,33	I ⁺ + CH ₂ I	13,8 [128]
CH ₂ ⁺	10,35		
I ⁺	10,45		

Tabelle 3.2: Linke Seite: Ionisationspotentiale von CH₂I₂ und seinen Fragmenten (aus [107]). Rechte Seite: Zur Bildung einiger ionischer Fragmente benötigte Anregungsenergie (AE, appearance energy). Zu den ionischen Fragmenten ist jeweils das zugehörige neutrale Produkt angegeben.

on aus einem geformten 800 nm Laserpuls. Dazu wurde in einigen Vorexperimenten zunächst untersucht, ob der molekulare Photodetachment-Prozess mit den zur Verfügung stehenden Mitteln beobachtet werden kann. Dies wurde durch Aufnahme von Massenspektren bei verschiedenen Wellenlängen und Laserintensitäten untersucht. Insbesondere interessierte dabei die Frage, ob die Photoproduktausbeute durch Verwendung von 800 nm Laserpulsen ausreicht, um daraus ein Rückkopplungssignal für den Evolutionären Algorithmus zu generieren. In einem weiteren Experiment wurde die Photodissoziationsdynamik von CH₂I₂ durch Multiphotonenanregung mit 266 nm Laserpulsen untersucht. Mit diesem Experiment sollte geklärt werden, ob das beobachtete I₂ tatsächlich ein Photoprodukt von CH₂I₂ ist, oder nicht bereits als Verunreinigung der Probe vorgelegen hat.

CH₂I₂ (Firma Merck, Reinheit > 99%) wurde bei Raumtemperatur verdampft. Der Molekularstrahl wurde durch eine Düse mit 50 μm Durchmesser etwa 3 cm vor dem Wechselwirkungsgebiet des Reflektron-Massenspektrometers erzeugt. In der Gaszuleitung befand sich ein Filter aus Natrium-Thiosulfat. Dieser diente dazu, eventuelle Verunreinigungen der Probe durch freie Jod Moleküle zu verhindern [111]. Der Molekularstrahl wurde mittels eines Feindosierventils so eingestellt, dass in der Vakuumkammer ein Hintergrundsdruck von ca. 2 · 10⁻⁶ mbar herrschte. Alle in den folgenden Abschnitten gezeigten Experimente wurden an demselben Tag durchgeführt. Damit soll sichergestellt sein, dass die Degradation der Probe über mehrere Tage hinweg keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Die Experimente wurden an verschiedenen Tagen mit ähnlichen Resultaten wiederholt, wobei jeweils zuvor die Probe erneuert wurde.

3.3.1 Massenspektren – Wellenlängenabhängigkeit

Abbildung 3.14 zeigt Massenspektren von CH₂I₂ für Anregungswellenlängen von 266 (a), 400 (b) und 800 nm (c). Die Spektren für 400 und 800 nm Laserpulse wurden durch Mittelung über 10000 Laserpulse mit dem digitalen Speicheroszilloskop aufgenommen, für das Spektrum mit 266 nm Laserpulsen wurde der Einzelionennachweis (s. Kapitel 2.3.1) ver-

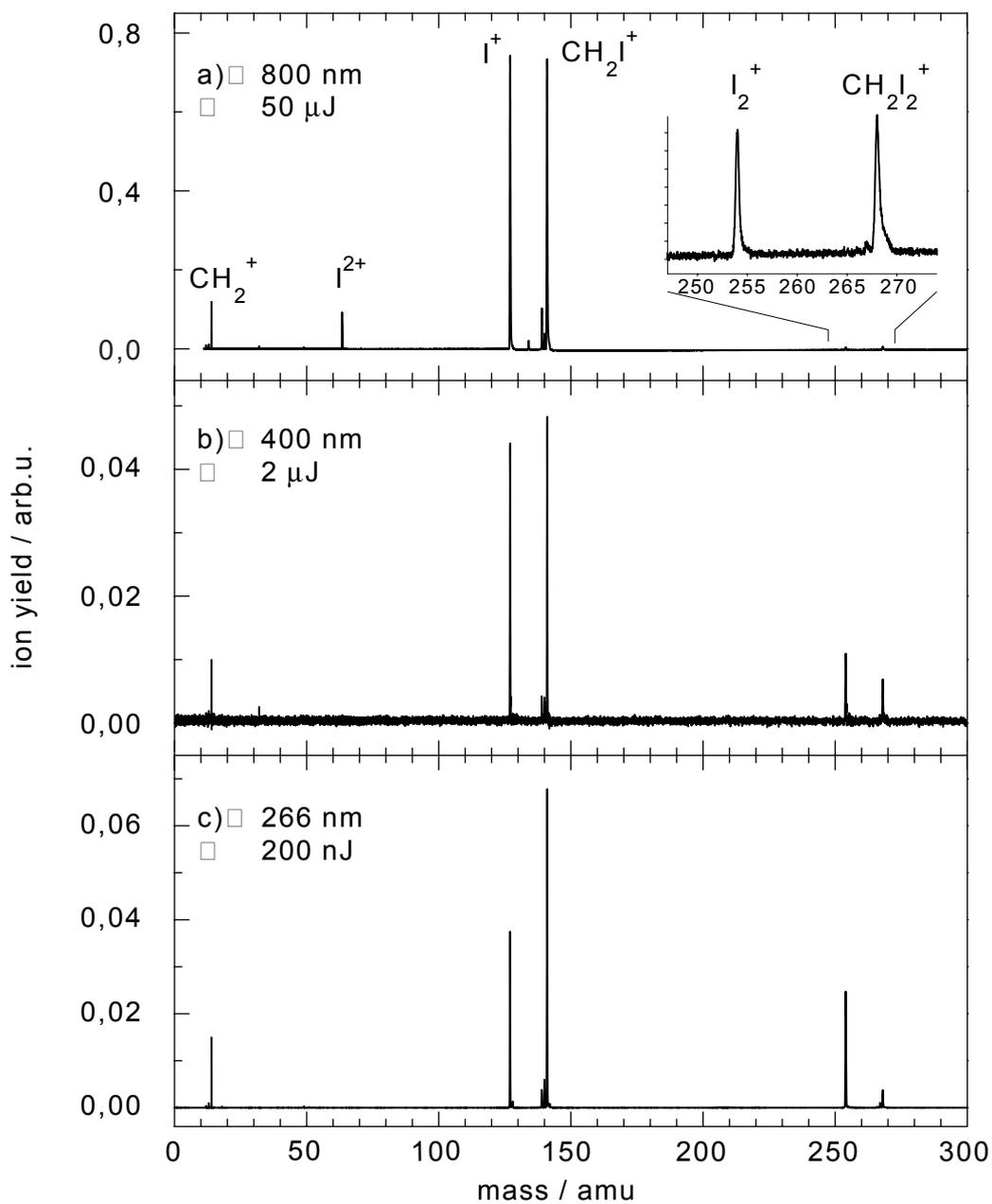


Abbildung 3.14: Massenspektren von CH_2I_2 nach Ionisation mit a) 800 nm, b) 400 nm und c) 266 nm.

wendet. Die vertikalen Achsen der Spektren sind deshalb nicht direkt vergleichbar. Bei allen drei verwendeten Wellenlängen dominieren die Massenpeaks der Photoprodukte aus der Einfachdissoziation CH_2I^+ und I^+ das Spektrum, wobei zu größeren Wellenlängen das Signal von I^+ zunimmt. Für alle drei Wellenlängen wird das molekulare Photoprodukt I_2^+ detektiert, wobei dieses die umgekehrte Wellenlängenabhängigkeit im Vergleich zu I^+ aufweist. Bemerkenswert ist vor allem der große Beitrag des I_2^+ im Spektrum für 266 nm. Anhand dieser Resultate kann noch nicht ausgeschlossen werden, dass molekulares Jod bereits in der Ausgangssubstanz vorhanden war. Diese Frage wurde erst durch die zeitaufgelöste Untersuchung der Dissoziationsdynamik (s. im nächsten Abschnitt) beantwortet. Im Gegensatz zu I_2^+ bleibt das Signal von CH_2^+ für alle drei Wellenlängen relativ zu den Signalen der anderen Fragmentationen nahezu konstant.

Das Massenspektrum für 800 nm Laserpulse zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen einen deutlichen Beitrag von I^{2+} . Dies lässt den Schluss zu, dass bei der verwendeten Pulsenergie Intensitäten im Wechselwirkungsgebiet größer 10^{13} W/cm^2 erreicht wurden. Neben der Multiphotonenionisation (MPI) können dann auch andere Mechanismen wie die feldinduzierte Tunnelionisation oder die Coulomb-Explosion zur Erzeugung der Ionen beitragen. Der Übergang von MPI und Tunnelionisation ist nach [129] durch den sogenannten "Adiabatizitäts Parameter" (AP) gegeben:

$$AP = \sqrt{IP / (1,87 \cdot 10^{13} \cdot I_0 \lambda^2)} \quad (3.4)$$

wobei IP das Ionisationspotential des Moleküls, I_0 die Peakintensität des Laserpulses und λ die Laserwellenlänge ist. Für Werte von $AP < 1$ spielt die Tunnelionisation in zunehmenden Maße eine Rolle. Dies ist im Falle der Ionisation von CH_2I_2 ($IP = 9.46 \text{ eV}$ [130, 131]) mit 800 nm Laserpulsen bei einer Peakintensität $I_0 = 7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ der Fall.

Eine Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit der Ionensignale für 800 nm Laserpulse wäre speziell im Hinblick auf die durchgeführten Optimierungsexperimente (s. Kapitel 3.3.3) aufschlussreich. Mit diesen Experimenten wurde untersucht, ob durch Verwendung von phasenmodulierten 800 nm Laserpulsen das molekulare Photodetachment gegen die sequentielle Dissoziation der Iod-Liganden kontrolliert werden kann. Als Maß für diese Kontrolle wurden die Verhältnisse der Photoproduktausbeuten (z.B. $\text{I}_2^+/\text{CH}_2^+$) verwendet. Da die phasenmodulierten Laserpulse im Allgemeinen eine geringere Spitzenintensität als der bandbreitebegrenzte Laserpuls, ist zu erwarten, dass sich das Produktverhältnis allein aufgrund einer Variation der Spitzenintensität der modulierten Laserpulse ändert. Eine exakte Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit der einzelnen Ionensignale über einen Bereich der Laserintensität von mehreren Größenordnungen stellte sich jedoch als äußerst schwierig heraus. Der Grund ist, dass für sehr kleine Intensitäten die Signalrate sehr schnell auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze abnimmt oder bei hohen Laserintensitäten eine Sättigung des Detektors bzw. der Messelektronik auftritt. So war in Messungen mit dem Speicheroszilloskop bei niedrigen Pulsenergien kein Signal des Muttermoleküls bzw. des I_2^+ mehr nachzuweisen.

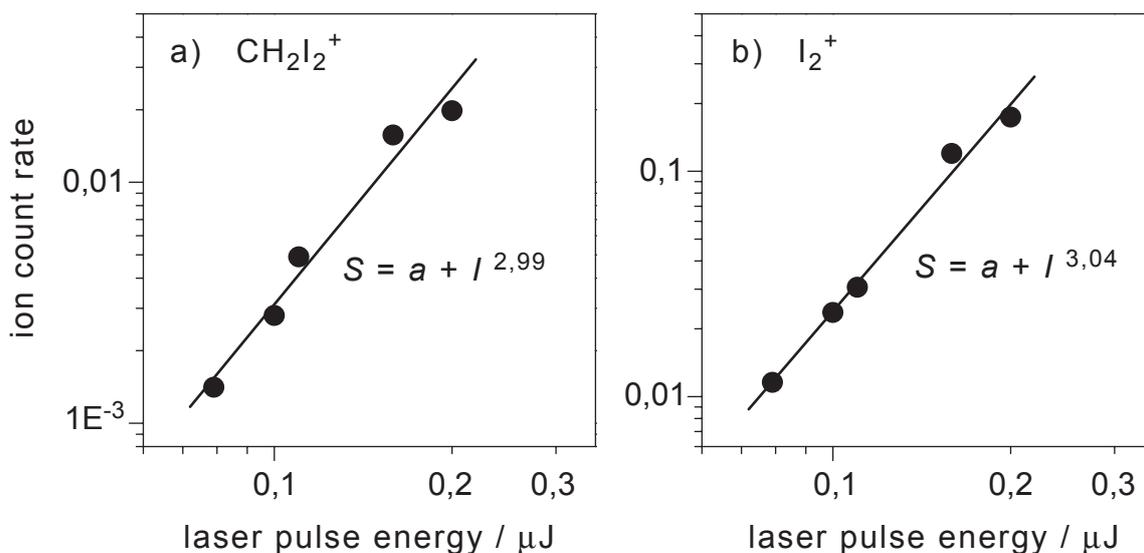


Abbildung 3.15: Ionensignal von CH_2I_2^+ (a) und I_2^+ (b) in Abhängigkeit von der Pulsenergie der 266 nm Laserpulse in doppelt-logarithmischer Darstellung. Im Bereich von $80 \mu\text{J}$ bis $300 \mu\text{J}$ ergibt ein linearer Fit der Datenpunkte (durchgezogene Linie) eine Steigung von ≈ 3 . Für CH_2I_2^+ ($IP = 10,44 \text{ eV}$) zeigt dies die erwartete Ionisation durch drei 266 nm Photonen an.

Verlässliche Daten über die Intensitätsabhängigkeit der Ionisation konnten nur für 266 nm über einen sehr kleinen Bereich der Laserpulse-Energie erhalten werden. Abbildung 3.15a zeigt das Ionensignal von CH_2I_2^+ in Abhängigkeit von der Energie der 266 nm Laserpulse im Bereich zwischen 80 bis 250 nJ in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die Pulsenergie wurde durch Verwendung von reflektiven Abschwächern aus Quarz eingestellt. Dabei wurde jeweils die gleiche Anzahl an Abschwächern, so dass der Weg des Laserpulses durch das dispersive Medium (Quarz) jeweils gleich war. Die Laserpulsdauer kann deshalb für alle gemessenen Pulsenergien als konstant angenommen werden. Damit ist die Intensität proportional zur Pulsenergie. Die Energie eines 266 nm Photons ist 4.65 eV. Somit werden, mit dem bekannten Ionisationspotential von CH_2I_2 (s. Abbildung 3.2) mindestens drei Photonen für die Ionisation von CH_2I_2 aus dem Grundzustand benötigt. Ein linearer Fit der Datenpunkte zeigt die erwartete kubische Abhängigkeit des Ionensignals von der Pulsenergie. Auf gleiche Weise wurde die Intensitätsabhängigkeit des I_2^+ Signals bestimmt (s. Abbildung 3.15b). Ein linearer Fit der Daten ergibt ebenfalls eine kubische Abhängigkeit. Die minimal nötige Anregungsenergie für das molekulare Photodetachment wird mit $9,3 - 9,7 \text{ eV}$ angegeben [123, 122], dies entspricht gerade der Energie von zwei 266 nm Photonen. Zum Nachweis im Massenspektrometer ist die Ionisation des neutralen Produkts I_2 durch Absorption eines weiteren Photons aus demselben Laserpuls nötig. Die 266 nm Laserpulse haben eine Pulsdauer von $\approx 200 \text{ fs}$. Die Pulsdauer ist also deutlich länger als die in Abbildung 3.13b und c angegebenen 50 fs für einen konzertierten Prozess, so dass eine Ionisation durch den selben Laserpuls denkbar ist.

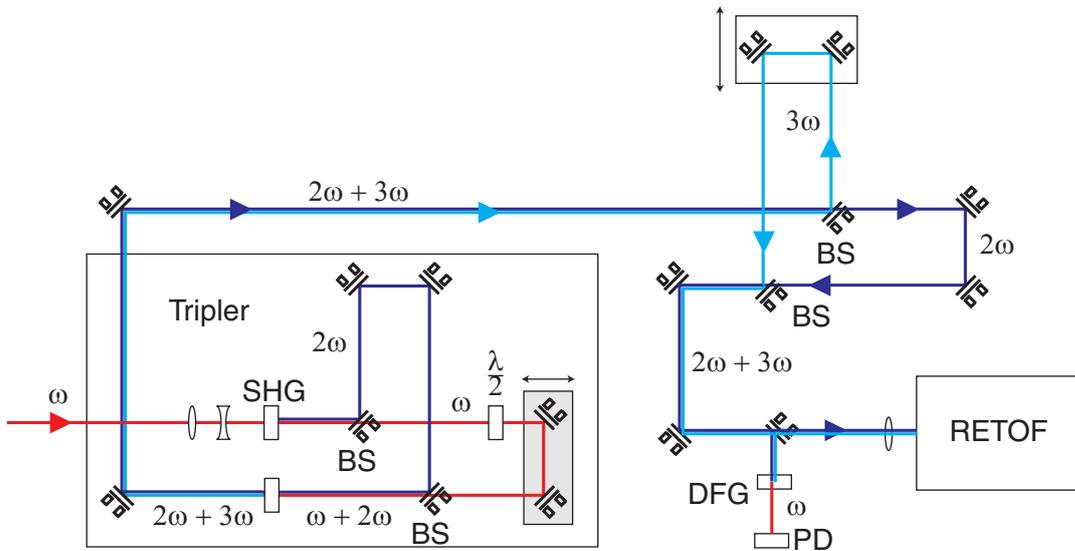


Abbildung 3.16: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von CH_2I_2 .

Andererseits ließe sich die gemessene Intensitätsabhängigkeit auch durch eine 3-Photonen Anregung von CH_2I_2 verstehen: Dabei würden Zustände erreicht, die oberhalb des Ionisationspotentials liegen. Somit könnten die im Massenspektrum vorhandenen Fragmentationen durch dissoziative Ionisation gebildet werden, d.h. die Ionisation erfolgt in repulsive Zustände des Kations. Dies würde zudem die sehr kleine Ausbeute an CH_2I_2^+ erklären. Nach Tabelle 3.2 reicht die Energie von drei 266 nm Photonen (13,95 eV) aus, um über dissoziative Ionisation CH_2I^+ und I^+ zu erzeugen. Für beide Signale konnte jedoch keine eine Intensitätsabhängigkeit proportional zu I^3 festgestellt werden. Somit muss angenommen werden, dass zur Bildung dieser Ionen noch weitere Prozesse beitragen können.

3.3.2 266/400 nm Pump-Probe Experiment

Experimentelle Durchführung

Für die zeitaufgelösten Messungen zur Photofragmentationsdynamik wurde CH_2I_2 von einem 266 nm Laserpuls (Pump) durch Multiphotonenanregung in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht, wodurch die Dissoziationsreaktion gestartet wird. Die Photoprodukte wurden von einem 400 nm Laserpuls (Probe) ionisiert und die Ionen im Reflektrom-Massenspektrometer detektiert. Indem die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Laser variiert wurde, erhält man ein transientes Signal der ionisierten Photofragmente, welches den Verlauf der Photodissoziationsreaktion widerspiegelt.

Den Aufbau des Experiments zeigt Abbildung 3.16. Pump- und Probe-Laserpuls wurden durch Frequenzverdreifung (THG) bzw. Frequenzverdopplung (SHG) in 100 μm dicken BBO-Kristallen aus den 800 nm Laserpulsen des Verstärkersystems (s. Kapitel 2.1.1) er-

zeugt. Die Pulsdauer der 800 nm Laserpulse beträgt ca. 100 fs. Durch Simulation aller dispersiven Elemente im Strahlengang kann die Pulsdauer der 2. und 3. Harmonischen auf etwa 200 fs abgeschätzt werden. Die Pulsenergie wurde mit Hilfe von reflektiven Abschwächern eingestellt. Für den Pump-Laser betrug sie ca. 30 nJ, für den Probe-Laser ca. 300 nJ. Pump- und Probe-Laser wurden mit einer Quarz Linse ($f = 400$ mm) in das Wechselwirkungsgebiet des Reflektron-Massenspektrometers fokussiert. Die Intensitäten für beide Laserpulse im Fokus liegen dann abgeschätzt im Bereich 10^{11} W/cm². Um unter diesen Bedingungen eine ausreichende Statistik zu erhalten, musste für jeden Verzögerungszeitpunkt über 50000 Laserpulse gemittelt werden. Bei einer Repetitionsrate des Lasersystems von 1 kHz bedeutet dies, dass für jeden Verzögerungszeitpunkt 50 s Messzeit erforderlich sind. Sollen 200 Verzögerungszeitpunkte – dies entspricht Zeitschritten von 20 fs – aufgenommen werden, müssen die äußeren Parameter (Laserpulsdauer, Pulsenergie und Molekularstrahlquelle) über ca. zwei Stunden konstant gehalten werden. Es erwies sich deshalb als günstiger, zu jeder Verzögerungszeit nur über 1000 Laserpulse zu mitteln und dafür mehrere (ca. 50) Durchläufe aufzuaddieren. Damit lassen sich geringere Langzeitschwankungen des Lasersystems ausgleichen. Die Aufnahme der Spektren und die Kontrolle der Pump-Probe-Verzögerungszeit erfolgte mit dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Verfahren. Der Zeitnullpunkt, also der volle zeitliche Überlapp von Pump- und Probe-Laserpuls, wurde zuvor durch eine Differenzfrequenzmischung (DFG) in einem BBO-Kristall von Pump- und Probe-Laser als Funktion der Verzögerungszeit auf ca. 40 fs genau bestimmt. Der Fehler ergibt sich vor allem aus dem für die beiden Wellenlängen unterschiedlichen Brechungsindizes der Fokussierungslinse (Quarz, $d = 0,5$ cm) und des Einkoppelfensters (Suprasil II, $d = 0,5$ cm) der Vakuumapparatur.

Ergebnisse

Abbildung 3.17 zeigt Pump-Probe-Spektren des Muttermoleküls CH_2I_2^+ und allen primären Photofragmenten. Die Zeitskala gibt die Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Laser an. Für positive Pump-Probe Verzögerungszeiten t ist der 266 nm Laser der Pump- und der 400 nm Laser der Probe-Laser. Der Zeitpunkt $t = 0$ kennzeichnet den vollen zeitlichen Überlapp von Pump- und Probe-Laser. Die Pulsenergien des 266 nm bzw. des 400 nm Lasers wurden so eingestellt, dass von jedem Laser einzeln gerade kein Signal des Muttermoleküls mehr detektiert wurde. Allerdings waren im Massenspektrum weiterhin alle Fragmentionen zu beobachten (s. Abbildung 3.18a). Messungen bei großen negativen Verzögerungszeiten ergaben, dass das gesamte Ionensignal, wenn beide Laser eingestrahlt wurden, die Summe aus den Signalen der einzelnen Laser war. Im Prinzip war es möglich, die Pulsenergie so weit zu reduzieren, bis auch kein Signal der Fragmentionen bei langen negativen Verzögerungszeiten mehr nachweisbar war. Jedoch wurde dann zu keiner Verzögerungszeit ein Pump-Probe Signal beobachtet. Die Transienten der Fragmentionen in Abbildung 3.17a haben daher einen deutlichen zeitunabhängigen Untergrund (angedeutet durch

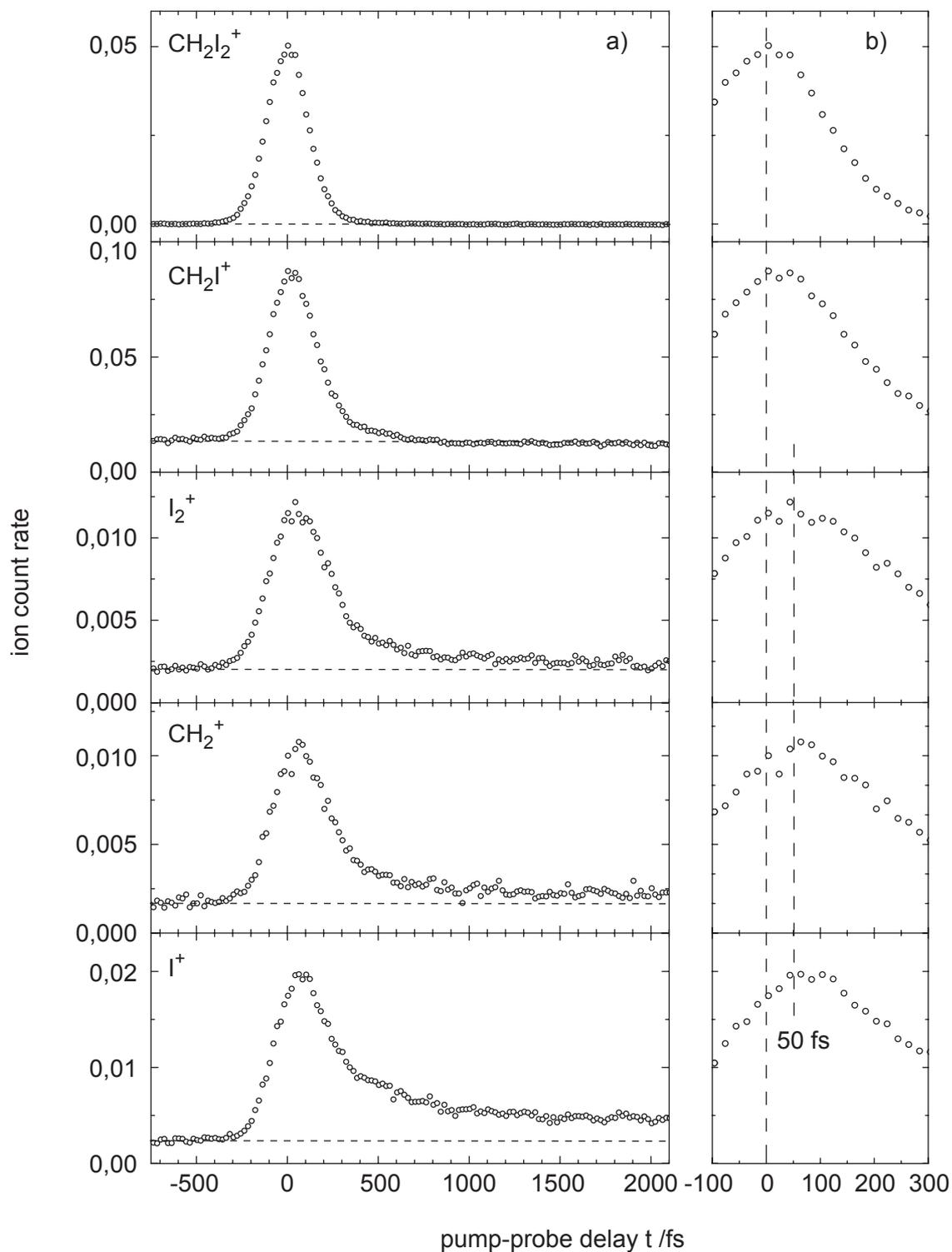


Abbildung 3.17: (a) Transiente Ionisationsspektren von CH_2I_2^+ und aller Fragmentationen als Funktion der Verzögerungszeit t zwischen Pump- (267 nm) und Probe- (400 nm) Laserpuls (offene Kreise). In (b) ist das Signal im Zeitbereich um $t = 0$ vergrößert dargestellt.

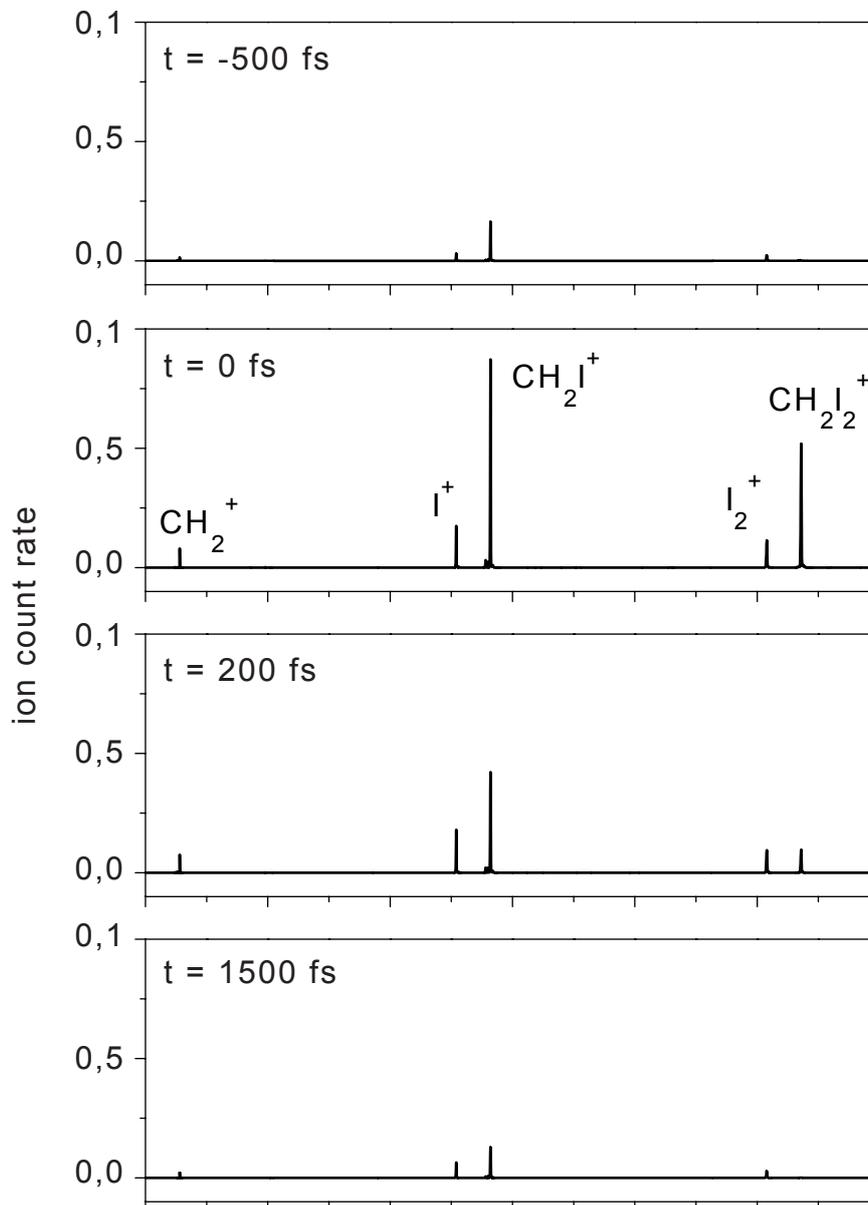


Abbildung 3.18: Massenspektren zu verschiedenen Pump-Probe Verzögerungszeiten t . Für $t > 0$ ist der 266 nm Laser der Pump und der 400 nm Laser der Probe-Laser.

eine gestrichelte horizontale Linie). Dieser ist durch die Summe des Signals, das jeder Laser einzeln erzeugt, gegeben. Relativ zu diesem Untergrund zeigen nur die Transienten von I_2^+ , CH_2^+ und I^+ für große positive Verzögerungszeiten ($t > 1000$ fs) ein im Vergleich zu diesem Untergrund größeres Signal. Dieses blieb auch über einen längeren als dem dargestellten Zeitbereich konstant. Dagegen ist das Signal von CH_2I^+ bereits nach 700 fs wieder auf den Wert des zeitunabhängigen Untergrundes abgeklungen.

Man erkennt auf allen Transienten aus Abbildung 3.17a einen schnellen Anstieg des Signals, der bei etwa -200 fs beginnt. Nach Erreichen des vollen zeitlichen Überlapps von Pump- und Probe-Laserpuls bei $t = 0$ fällt das Signal auf einer fs-Zeitskala ab. Die Transienten aller Fragmentationen weisen dabei eine deutliche Asymmetrie bezüglich des Zeitnullpunkts auf, mit einer längeren Abfallszeit für positive Verzögerungszeiten. Die Transiente des Muttermoleküls ist dagegen symmetrisch. Neben dem Muttermolekülion werden bei kurzen Zeiten bereits alle Fragmentationen detektiert, wie es das in Abbildung 3.18b dargestellte Massenspektrum zur Zeit $t = 0$ zeigt. Während jedoch das Maximum des $CH_2I_2^+$ und des CH_2I^+ Signals mit dem vollen zeitlichen Überlapp von Pump- und Probe-Laser ($t = 0$) zusammenfällt, sind die Maxima der Transienten von I_2^+ , CH_2^+ und I^+ um ca. 50 fs gegenüber dem Maximum des Muttermoleküls zu positiven Zeiten hin verschoben.

Analyse der transienten Ionenspektren

Mit den im letzten Abschnitt gezeigten transienten Ionisationsspektren soll nun versucht werden Rückschlüsse über die beobachtete Dissoziationsdynamik zu erhalten. Dazu wird nur der Bereich positiver Verzögerungszeiten betrachtet, d.h. der 266 nm Laser ist der Pump-Laser und der 400 nm Laser ist der Probe-Laser. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass in den gemessenen Transienten kein Pump-Probe-Signal auf eine längere Dynamik zu negativen Zeiten hindeutet.

Der 266 nm Pump-Laser regt CH_2I_2 aus dem Grundzustand in einen Übergangszustand an. Durch Absorption eines Photons der Wellenlänge 266 nm können dabei dissoziative Zustände erreicht werden, die der Dissoziation eines Iod-Liganden zugeschrieben werden [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118]. Molekulares Photodetachment wurde in [120, 121, 122, 123] jedoch erst für Anregungsenergien größer 9,3 eV berichtet. Dies entspricht gerade der Energie von zwei 266 nm Photonen. In den Transienten können also Beiträge aus mehreren Photonenprozessen verschiedener Ordnung überlagert sein. Im Massenspektrum kann jedoch nicht danach unterschieden werden. Um hiervon ein genaueres Bild zu erhalten, könnte in einem zukünftigen Experiment die Photodissoziationsdynamik zum Beispiel durch Nachweis der Photoelektronen untersucht werden.

Nach der Anregung durch den Pump-Laser beginnt das Molekül zu dissoziieren. Zu einer bestimmten Zeit nach der Anregung werden die vorliegenden Photoprodukte durch den 400 nm Laser ionisiert und im Massenspektrometer nachgewiesen. Als mögliche Dissoziations-

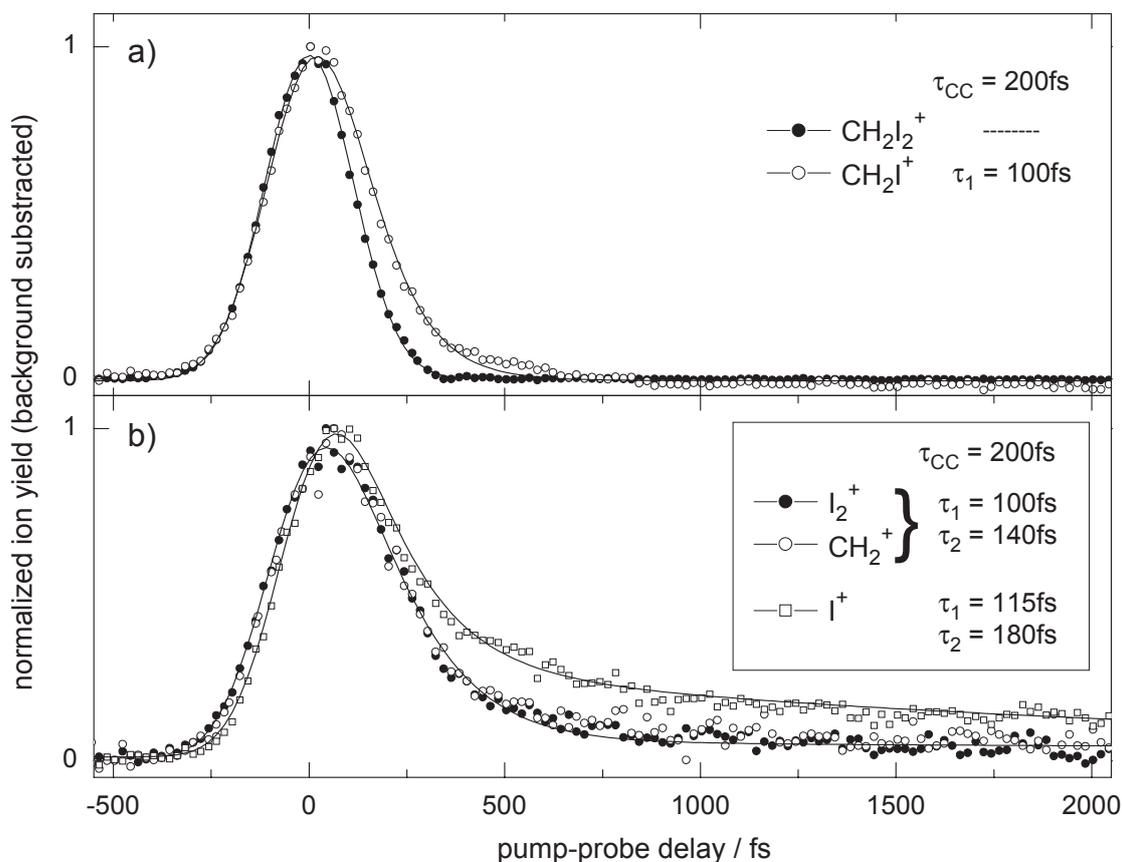


Abbildung 3.19: (a) Vergleich der normierten Transienten von CH_2I_2^+ (gefüllte Kreise) und CH_2I^+ (offene Kreise). Beide Transienten zeigen im Anstieg das gleiche Verhalten. Jedoch ist die Abfallszeit des Signals von CH_2I^+ länger als das von CH_2I_2 . Letzteres folgt der Laserintensität. (b) Vergleich der normierten Transienten von I_2^+ (gefüllte Kreise), CH_2^+ (offene Kreise) und I^+ (offenen Quadrate)

kanäle kommen dabei die Fragmentation eines einzelnen Iod-Liganden oder das molekulare Photodetachment in Frage, da die Photoprodukte für beide Prozesse im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Laserpulse haben eine endliche zeitliche Dauer, somit werden die Ionen dieser Fragmente nachgewiesen, sobald sich Pump- und Probe-Laserpuls zeitlich überlappen. Dies ist an der Transiente von CH_2I_2^+ zu sehen, deren Anstieg bei etwa -200fs beginnt.

Bei genauerer Betrachtung lassen sich die Transienten aus Abbildung 3.17 nach ihren Anstiegszeiten in zwei Klassen einteilen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.19a die normierten Transienten von CH_2I_2^+ und CH_2I^+ und in Abbildung 3.19b die normierten Transienten von I_2^+ , CH_2^+ und I^+ dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass in dieser Darstellung der zeitunabhängige Untergrund vor der Normierung subtrahiert wurde (s. zum Vergleich Abbildung 3.17a).

Der Verlauf des CH_2I_2^+ -Signals (s. Abbildung 3.19a) ist symmetrisch bezüglich des zeitlichen Nullpunkts. Daher wird angenommen, dass das CH_2I_2^+ allein dem zeitlichen Ver-

lauf der Laserintensität folgt. Diese ist durch die Intensitäts-Kreuzkorrelation der Intensitätsverläufe von Pump- und Probe-Laser gegeben. Geht man von einem gaußförmigen Verlauf der Intensität für beide Laserpulse aus, dann kann die Kreuzkorrelation ebenfalls durch eine Gaußfunktion beschrieben werden. Damit kann die Breite der Kreuzkorrelation durch Anpassung einer Gaußfunktion an die Transiente von CH_2I_2^+ ermittelt werden. Für die Gaußfunktion ergibt sich:

$$G(t, \tau_{CC}) = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\sqrt{\pi} \tau_{CC}} \exp\left(-4\ln(2) \frac{t^2}{\tau_L^2}\right), \quad (3.5)$$

wobei τ_{CC} die gesuchte Breite der Kreuzkorrelation bezeichnet. τ_{CC} wurde durch einen "Nonlinear-Least-Squares" der Funktion aus Gleichung 3.5 an die Transiente von CH_2I_2^+ zu (205 ± 12) fs bestimmt. Der Fit ist ebenfalls in Abbildung 3.19a aufgetragen. Wie dort zu sehen ist, sind die Abweichungen der Modellfunktion von den Messdaten zu keiner Verzögerungszeit signifikant. Aus der Transiente von CH_2I_2^+ kann also nicht auf die Lebensdauer eines durch den Pump-Laser präparierten Übergangszustandes von CH_2I_2 geschlossen werden.

Wie an der Transiente von CH_2I^+ aus Abbildung 3.19a zu sehen ist, verhält sich CH_2I^+ -Signal auf der ansteigenden Flanke nahezu wie das von CH_2I_2^+ . Erst für Verzögerungszeiten $t > 0$ wird eine deutlich längere Dynamik auf der CH_2I^+ -Transiente sichtbar. Die Abfallszeit des Signals wurde nach einem exponentiellen Zerfallsgesetz bestimmt [132, 84]:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -1/\tau S(t), \quad (3.6)$$

wobei τ die gesuchte Abfallszeit des Signals ist. Da auf der ansteigenden Flanke der Transiente eine Anstiegszeit nicht eindeutig zu bestimmen war, wurde angenommen, dass das Signal durch eine einfach exponentielle Funktion beschrieben werden kann. Die Zeitauflösung des Experiments ist hierbei wiederum durch die oben ermittelte Kreuzkorrelationsfunktion gegeben. Um diese zu berücksichtigen, wurde die exponentielle Modellfunktion mit der Kreuzkorrelationsfunktion aus Gleichung 3.5 gefaltet. Das Ergebnis dieser Faltung kann analytisch angegeben werden:

$$\text{CExp}(t, \tau, \tau_{CC}) = \frac{1}{2} \exp\left[\left(\frac{1}{2c\tau}\right)^2 - \frac{t}{\tau}\right] \left[1 - \text{erf}\left(\frac{1}{2c\tau} - ct\right)\right] \quad (3.7)$$

mit $c = 2\sqrt{\ln(2)}/\tau_{CC}$. Darin ist τ die gesuchte Abfallszeit des transienten Signals und τ_{CC} die Breite der Kreuzkorrelation. In einer "Nonlinear-Least-Squares" Fitprozedur wurde $\tau = (96 \pm 8)$ fs und $\tau_{CC} = (208 \pm 14)$ fs bestimmt. Dabei ist der Wert τ_{CC} für die Breite der Kreuzkorrelation mit etwa 200 fs in Übereinstimmung mit dem zuvor anhand des CH_2I_2^+ -Signals bestimmten Wert. Das Ergebnis dieses Fits ist ebenfalls in Abbildung 3.19a aufgetragen. Wie dort zu erkennen ist, stimmt die Modellkurve gut mit den Messdaten überein. Allerdings ist eine deutliche Abweichung von einem rein exponentiellen Verlauf im Bereich von etwa 400 fs bis 600 fs zu erkennen.

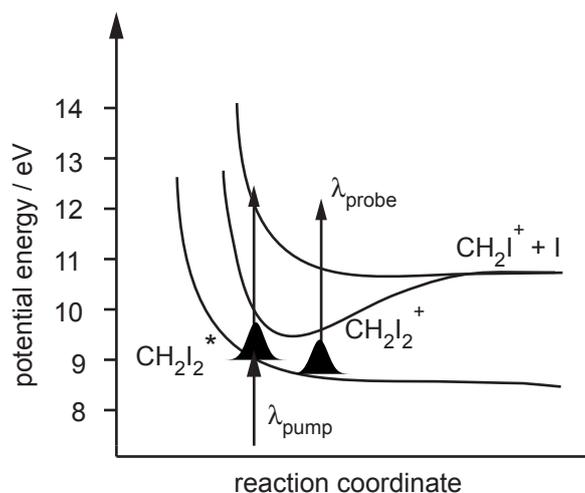


Abbildung 3.20: Potentialschema zur Erklärung der transienten Signale von CH_2I_2^+ und CH_2I^+ . Es wird angenommen, dass eine Wellenpaketdynamik auf einem neutralen Zustand durch den Pump-Laser initiiert wurde. Die Energie eines Probe-Photons reicht aus, um den Grundzustand sowie einen repulsiven Zustand des Ions zu erreichen. Die Energien wurden aus Tabelle 3.2 entnommen.

Die wesentlichen Merkmale transienter Signale von CH_2I_2^+ und CH_2I^+ kann mit folgenden Annahmen erklärt werden: Der Pump-Laser präpariert ein Wellenpaket in einem neutralen Übergangszustand des CH_2I_2 . Durch Absorption eines Probe-Lasers wird dieser ionisiert. Dabei wird sowohl ein stabiler als auch ein repulsiver Zustand des CH_2I_2^+ erreicht. Dies ist in Abbildung 3.20 schematisch dargestellt. Wenn das Wellenpaket ein Stück weit auf der neutralen Potentialkurve propagiert ist, kann keine Ionisation in den stabilen Zustand des Ions mehr erfolgen. Läuft diese Propagation auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala als der Pulsdauer der Laserpulse ab, kann diese nicht mehr zeitlich aufgelöst werden. Dies würde erklären, warum das CH_2I_2^+ Signal allein der Laserintensität folgt. Zu längeren Zeiten wird dann nur noch CH_2I^+ detektiert, so dass dessen Zeitverhalten die Dissoziation des neutralen Systems widerspiegelt. Für diese wurde durch die Modellierung ein Wert von etwa 100 fs gefunden.

Nun wurde versucht die Anstiegs- und Abfallszeiten der Transienten von I_2^+ und CH_2^+ zu bestimmen. Zunächst wurde gefunden, dass diese nicht durch eine einfache exponentielle Funktion aus Gleichung 3.7 beschrieben werden können. Wie in Abbildung 3.19b zu sehen ist, weisen die Transienten von I_2^+ und CH_2^+ bis auf eine Normierungskonstante den gleichen zeitlichen Verlauf auf. Das Maximum der Transienten ist um etwa 50 fs gegenüber dem Maximum der CH_2I_2^+ -Transiente zu größeren Verzögerungszeiten verschoben (s. Abbildung 3.17). Diese Verschiebung ist mit einer Anstiegszeit des transienten Signals verbunden, die länger als die Anstiegszeit der Kreuzkorrelation, die aus dem transienten Signal von CH_2I_2^+ bestimmt wurde, ist. Nach dem exponentiellen Zerfallsgesetz muss der Anstieg und der anschließende Abfall des Signals durch jeweils eine Zeitkonstante beschrieben werden. Als Modellfunktion erhält man damit eine zweifach exponentielle Funktion mit den

Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 . Nun muss noch berücksichtigt werden, dass die Signale von I_2^+ und CH_2^+ für lange Verzögerungszeiten nicht wieder auf Null abfallen. Dies wurde durch Hinzunahme einer dritten Zeitkonstante τ_3 berücksichtigt, die den Abfall des Signals auf Null beschreibt. Da dieser Abfall offensichtlich auf einer sehr langen Zeitskala stattfindet, wurde formal $\tau_3 = \infty$ gesetzt. Damit erhält man für die Modellfunktion:

$$\begin{aligned} C3Exp(t, \tau_1, \tau_2, \tau_{CC}) = & -\frac{k_1}{k_1 - k_2} (CExp)(t, \tau_1, \tau_{CC}) + \frac{k_1}{k_1 - k_2} (CExp)(t, \tau_2, \tau_{CC}) \\ & + CH(\tau_{CC}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

wobei CExp durch Gleichung 3.7 gegeben ist. Der Übersichtlichkeit wegen, wurden in den Vorfaktoren die reziproken Zeitkonstanten (Raten) $k_i = 1/\tau_i$ verwendet. CH bezeichnet eine mit einer Gaußfunktion gefaltete Stufenfunktion, welche sich aus CExp für $\tau \rightarrow \infty$ ergibt. Die Anpassung dieser Modellfunktion an die Transienten von I_2^+ und CH_2^+ ergab für die Zeitkonstanten $\tau_1 \approx 100$ fs und $\tau_2 \approx 140$ fs. Für die Breite der Kreuzkorrelation τ_{CC} wurde wiederum etwa 200 fs gefunden. Die ermittelten Modellkurven sind in Abbildung 3.19b zu sehen. Die Übereinstimmung beider Transienten ist durch einen Prozess zu verstehen, in dem beide Photoprodukte gebildet werden. Deshalb wird hier angenommen, dass I_2^+ und CH_2^+ die Photoprodukte des molekularen Photodetachments sind.

Zuletzt wurden die Zeitkonstanten für die Transiente von I^+ aus Abbildung 3.19b ermittelt. Die Transiente hat ähnliche Eigenschaften wie diejenigen von I_2^+ und CH_2^+ . Im Unterschied zu den letzteren hat diese Transiente auf der dargestellten Zeitskala ein deutlich zu erkennen Abfall auch für längere Zeiten. Deshalb wurde für den Fit die Funktion aus Gleichung 3.8 verwendet, wobei die dritte Zeitkonstante nun explizit mit angepasst wurde. Die Modellkurve mit den Parametern $\tau_1 \approx 115$ fs, $\tau_2 \approx 180$ fs und $\tau_3 > 2000$ fs ist ebenfalls in Abbildung 3.19b eingezeichnet. Für die Breite der Kreuzkorrelation wurde mit $\tau_{CC} \approx 208$ fs wiederum der Wert für die anderen Transienten bestätigt.

Da die Zeiten für den Anstieg für Transienten von I_2^+ und CH_2^+ mit der Abfallszeit der CH_2I^+ Transiente übereinstimmen, kann nach dem Modell aus Abbildung 3.20 gefolgert werden, dass diese aus der Dissoziation des Übergangszustandes von CH_2I_2 resultieren. Dies erklärt aber nicht den beobachteten Abfall des Signals von I_2^+ und CH_2^+ zu längeren Zeiten. Dieser würde in dem Bild einem Weiterzerfall der Photoprodukte I_2 und CH_2^+ in kleinere Fragmente entsprechen. Da nicht zu erwarten ist, dass diese Prozesse für beide Fragmente in der selben Zeit ablaufen, kann so die Übereinstimmung der beiden Transienten nicht erklärt werden. Zudem wurde für einen Weiterzerfall des CH_2 in die kleineren Fragmente Kohlenstoff und Wasserstoff kein Hinweis im Massenspektrum erhalten. Zu vermuten ist, dass hierbei wiederum dissoziative Prozesse im bereits ionisierten Molekül eine Rolle spielen. Diese können dabei erst dann effizient durch den Probe-Laser erreicht werden, wenn das Wellenpaket im neutralen Übergangszustand genügend weit propagiert ist. Bei langen Verzögerungszeiten zeigen die Transienten der Fragmenten I_2^+ , I^+ und CH_2^+ einen nicht

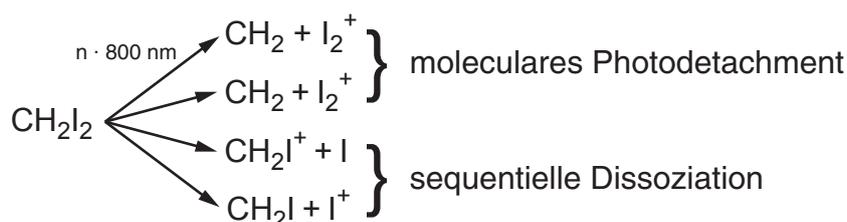
verschwindenden Beitrag im Vergleich zu dem Wert für große negative Verzögerungszeiten. Dieser könnte einem weiteren Fragmentationskanal zugeordnet werden, über den die neutralen Photoprodukte I_2 , I und CH_2 erzeugt werden. Testmessungen bei kleineren Pulsenergien des Probe-Lasers ergaben, dass das Signal für lange Zeiten weiterhin beobachtet werden kann.

Zum Abschluss soll nochmals auf die zeitaufgelösten Experimente in [124, 125, 111] eingegangen werden: Dort wurde das molekulare Photodetachment in CH_2I_2 durch zeitaufgelöste Messung der I_2 -Fluoreszenz bei 285 und 272 nm nach Multiphotonenanregung mit einem Laserpuls bei 312 nm mit 50 fs Pulsdauer untersucht. Anhand der transienten Fluoreszenz wurde dort für das molekulare Photodetachment eine Zeitkonstante von etwa 50 fs bestimmt. Allerdings läßt sich dieses Experiment mit dem in dieser Arbeit durchgeführten nur schwer vergleichen. Dies liegt zum einen daran, dass die hier verwendeten Pulse mit einer Kreuzkorrelationsbreite von 200 fs deutlich zu lang waren, um Prozesse auf einer Zeitskala von 50 fs zu beobachten. Desweiteren legt obige Analyse nahe, anzunehmen, dass zur Erzeugung der Photofragmente mehrere Fragmentationskanäle beitragen. Im Massenspektrum können diese jedoch unterschieden werden. Dennoch kann aus Übereinstimmung der I_2^+ und CH_2^+ Transiente geschlossen werden, dass hierbei das molekulare Photodetachment beobachtet wurde. Im Folgenden werden Experimente gezeigt, mit denen versucht wurde den molekularen Fragmentationskanal durch Verwendung von phasengeformten 800 nm Laserpulsen zu kontrollieren. Damit konnte ein weiterer experimenteller Hinweis erhalten, die obige Annahme unterstützt.

3.3.3 Optimierung der Photodissoziation $\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{I}_2$

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Optimierungsexperimenten zum molekularen Photodetachment an CH_2I_2 mit phasengeformten 800 nm Laserpulsen vorgestellt und diskutiert. Hierzu wurde die Methode der adaptiven Femtosekunden Pulsformung zur Kontrolle der molekularen Photodissoziation gegenüber der sequentiellen Dissoziation an CH_2I_2 eingesetzt. Die Durchführung dieser Experimente ist äquivalent zu dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Experiment zur Kontrolle der bindungs-selektiven Photodissoziation an CH_2ClBr .

Das molekulare Photodetachment bzw. die sequentielle Dissoziation von CH_2I_2 können vereinfacht durch Gleichungen ausgedrückt werden: Als Rückkopplungssignale für den Evo-



lutionären Algorithmus wurden die Ausbeuten des Photofragmenten, die charakteristisch für einen der beiden Reaktionswege sind, ausgewählt. Für die sequentielle Dissoziation war dies das Ionensignal des Fragments CH_2I^+ . Im Falle des molekularen Photodetachments wurden die Signale beider Fragmente der Reaktion verwendet. Da in diesem Fall eine Maximierung des molekularen Photodetachments angestrebt wurde, wurden Optimierungen mit dem Ziel der Maximierung des relativen Ausbeuten an I_2^+ bzw. CH_2^+ zu CH_2I^+ durchgeführt. Als Bewertungskriterium (Fitness) für die zu testenden Laserpulsformen wurde auch hier das Verhältnis zweier Photoproduktausbeuten verwendet ($f = x/y$). Alle Optimierungsläufe wurden wiederum mit einem unmodulierten Laserpuls gestartet, da auch in diesem Fall die Intensität von zufälligen phasenmodulierten Laserpulsen nicht ausreichend war, um genügend Signal für eine zuverlässige Berechnung des Fitnesskriteriums zu erhalten.

In Abbildung 3.21a ist der Verlauf der Optimierung für die Maximierung des Verhältnisses $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ dargestellt. Anhand der Optimierungskurve ist eine deutliche Zunahme des Produktverhältnisses gegenüber einem unmodulierten Referenzpuls im Verlauf der 22 Generationen zu sehen. Abbildung 3.21b zeigt die absoluten Produktausbeuten der beiden Reaktionspfade vor und nach der Optimierung anhand der Fragmente I_2^+ , CH_2I^+ , I^+ und CH_2^+ . Zunächst ist am Ende der Optimierung eine Reduzierung der absoluten Ausbeuten gegenüber einem unmoduliertem Laserpuls festzustellen. Dies kann zunächst auf die geringere Spitzenintensität der modulierten optimalen Laserpulse zurückgeführt werden. Jedoch zeigt sich, dass die Signale von CH_2I^+ und I^+ ungleich stärker abnehmen als die Signal der Fragmente I_2^+ und CH_2^+ . Die Folge davon ist, dass das Produktverhältnis $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ in diesem Experiment von $7 \cdot 10^{-3}$ für einen unmodulierten Laserpuls auf 0,01 verändert werden kann. Dies entspricht einer Steigerung von $\approx 40\%$. Diese Steigerung wurde durch eine Optimierung auf das Verhältnis eines der Photoprodukte des molekularen Photodetachments zu CH_2I^+ erzielt. Würde durch denselben optimalen Laserpuls die relative Ausbeute des zweiten Fragments CH_2^+ zu CH_2I^+ in ähnlicher Weise verändert, wäre dies ein starker experimenteller Hinweis, dass tatsächlich der molekulare Fragmentationskanal gegenüber der Einfachdissoziation kontrolliert wurde. Dies kann anhand der relativen Ausbeute von CH_2^+ und CH_2I^+ überprüft werden. Aus den absoluten Ausbeuten wurde für das Verhältnis $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ ein Wert von 0,18 gegenüber 0,13 für einen unmodulierten Laserpuls ermittelt. Diese Steigerung von abermals $\approx 40\%$ entspricht dabei genau derjenigen für das Verhältnis $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$.

In einem zweiten Optimierungsexperiment wurde die molekulare Photodissoziation nun unter Verwendung des CH_2^+ Signals für die Rückkopplung maximiert. Die Entwicklung des Photoproduktverhältnisses $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ zeigt Abbildung 3.22a. Es ist eine deutliche Steigerung des Verhältnisses (gefüllte Kreise) im Verlaufe der Optimierung gegenüber dem unmodulierten Referenzpuls (offene Kreise) zu sehen, wobei allerdings das Signal-zu-Rausch Verhältnis in diesem Fall schlechter ist. Die absoluten Produktausbeuten für den optimalen Laserpuls sind deutlich niedriger (s. Abbildung 3.22b). Wiederum ist der Rückgang der

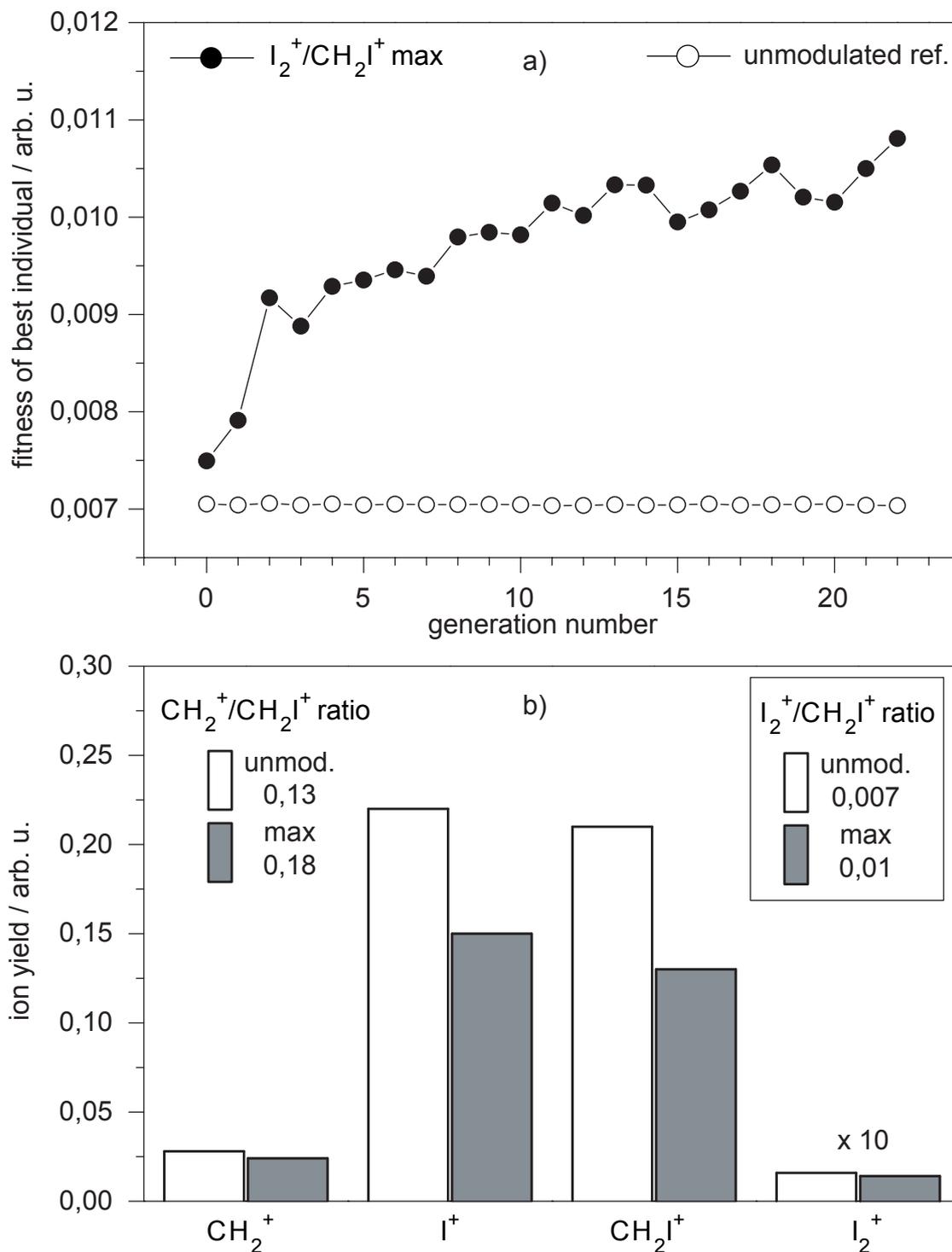


Abbildung 3.21: Ergebnisse der Optimierung des Photoproduktverhältnisses $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$. (a) Optimierungskurve. (b) Darstellung der Ionensignale für einen unmodulierten (ungefüllte Balken) und den optimalen Laserpuls (gefüllte Balken) der Optimierung. Die absoluten Ausbeuten des CH_2I^+ und I^+ gehen durch den optimalen Laserpuls relativ zu den Ausbeuten an I_2^+ und CH_2^+ stärker zurück.

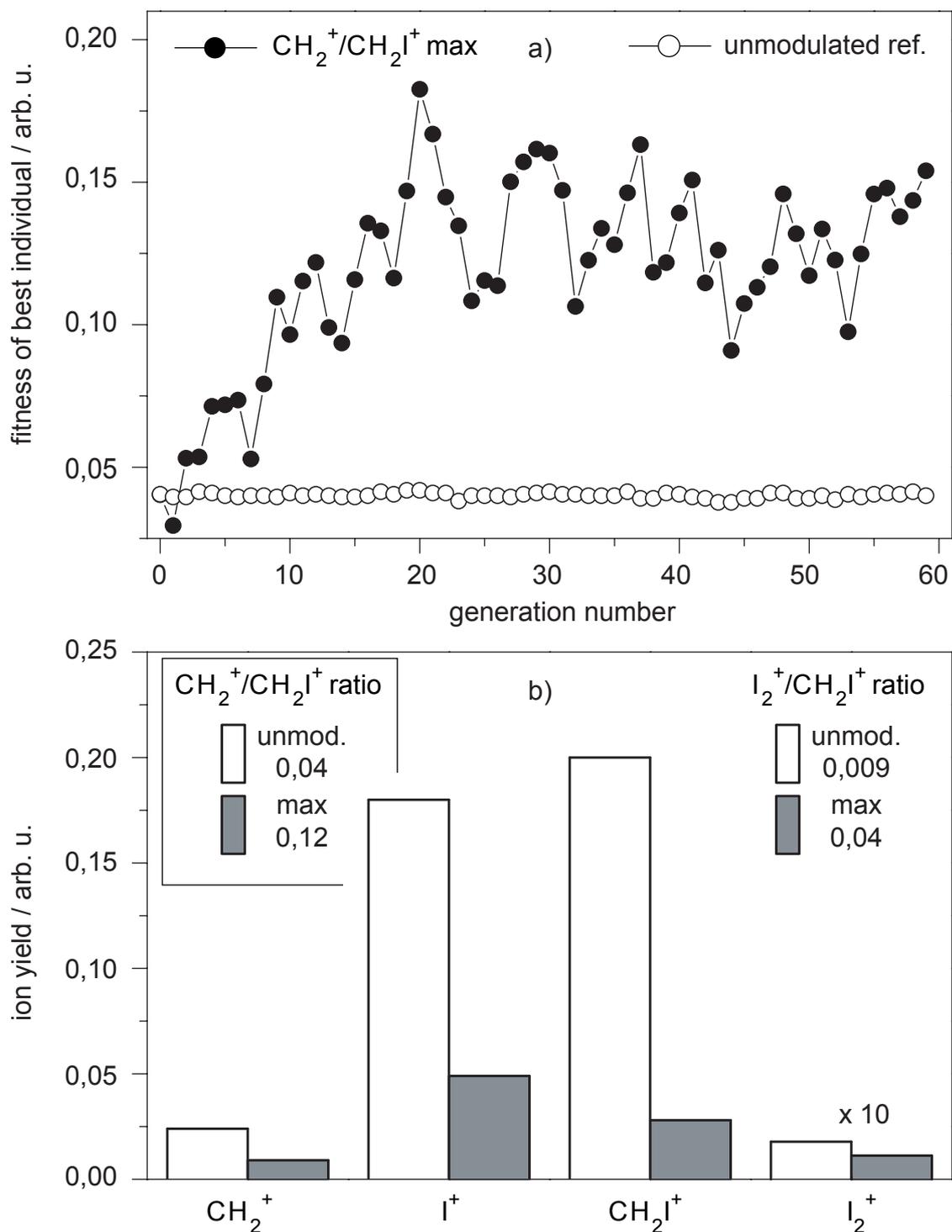


Abbildung 3.22: Ergebnisse der Optimierung des Photoproduktverhältnisses $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$. (a) Die Optimierungskurve zeigt in diesem Fall ein stärkeres Rauschen, jedoch ist eine deutliche Steigerung des Produktverhältnisses erkennbar. (b) Darstellung der Ionensignale für einen unmodulierten (ungefüllte Balken) und den optimalen Laserpuls (gefüllte Balken) der Optimierung. Die absoluten Ausbeuten des CH_2I^+ und I^+ gehen durch den optimalen Laserpuls relativ zu den Ausbeuten an I_2^+ und CH_2^+ stärker zurück.

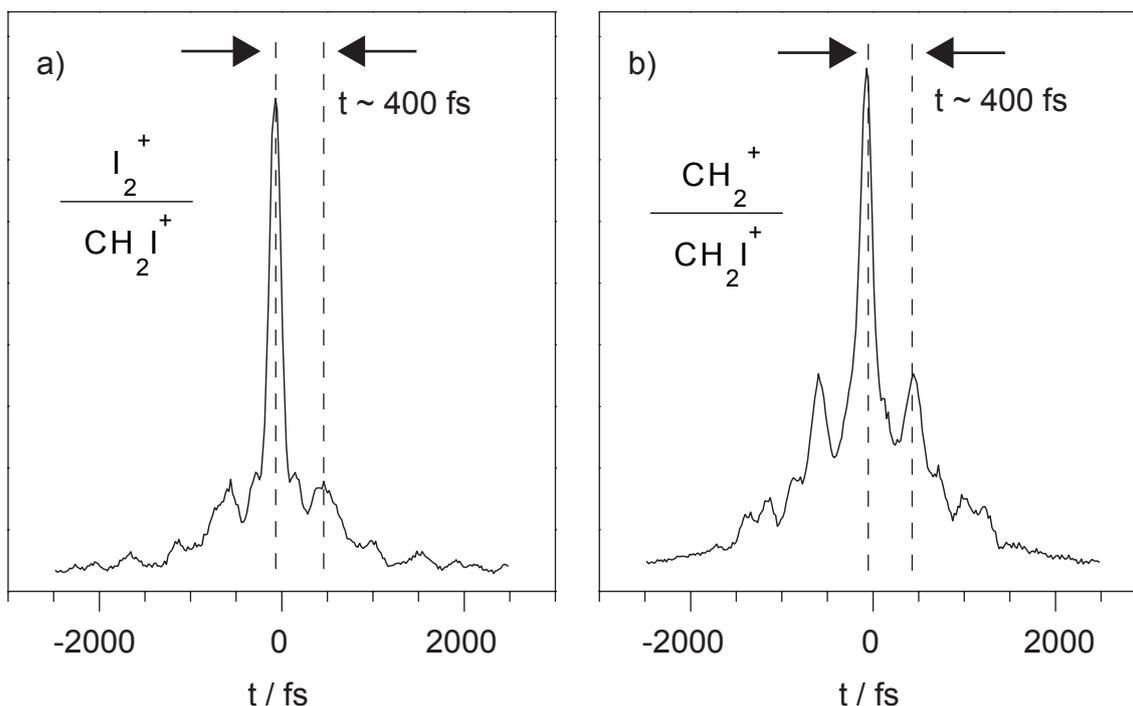


Abbildung 3.23: Intensitätsautokorrelationen der optimalen Laserpulse im Falle der Maximierung von (a) $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ und (b) $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$. Die optimalen Laserpulse für beide Optimierungsziele weisen eine deutliche Doppelpulsstruktur mit einem Puls-zu-Puls Abstand von ≈ 400 fs auf.

Signale von CH_2I^+ und I^+ deutlich stärker als für I_2^+ und CH_2^+ . Aus den gemessenen absoluten Ausbeuten wird für das maximierte Produktverhältnis $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ ein Wert von 0,12 gegenüber 0,04 für einen unmodulierten Laserpuls ermittelt. Dies entspricht einer Steigerung von $\approx 300\%$. Auch in diesem Fall geht eine Optimierung an einem Photoprodukt des molekularen Fragmentationskanals mit einer Steigerung der relativen Ausbeute des anderen Fragments einher. Für das Verhältnis $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ wird in Folge der Optimierung ein Wert von 0,04 gegenüber $9 \cdot 10^{-3}$ für einen unmodulierten Laserpuls gefunden, also eine Steigerung von $\approx 400\%$.

In Abbildung 3.23 sind Intensitätsautokorrelationen der optimalen Laserpulse aus den beiden Optimierungsexperimenten gezeigt. In beiden Fällen zeigen diese drei Maxima, mit einem zeitlichen Abstand von jeweils ≈ 400 fs. Eine Struktur aus drei Peaks in einer Autokorrelation zweiter Ordnung deutet auf eine Doppelpulsstruktur im zeitlichen Intensitätsprofil des Laserpulses hin, wobei die beiden Pulse einen zeitlichen Abstand haben, der demjenigen in der Autokorrelation entspricht. Diese Doppelpulsstruktur wurde als die optimale Laserpulsform für das molekulare Photodetachment gefunden, wobei dieses einmal anhand der Ausbeute von I_2^+ und das andere mal an der Ausbeute von CH_2^+ maximiert werden konnte. Dabei sind jedoch auch Unterschiede in den Intensitätsautokorrelationen der optimalen Laserpulse zu sehen. Die Doppelpulsstruktur ist im Falle der $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ -Maximierung deutlich ausgeprägter als im Falle der $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ -Maximierung. Weiterhin ist die maximale

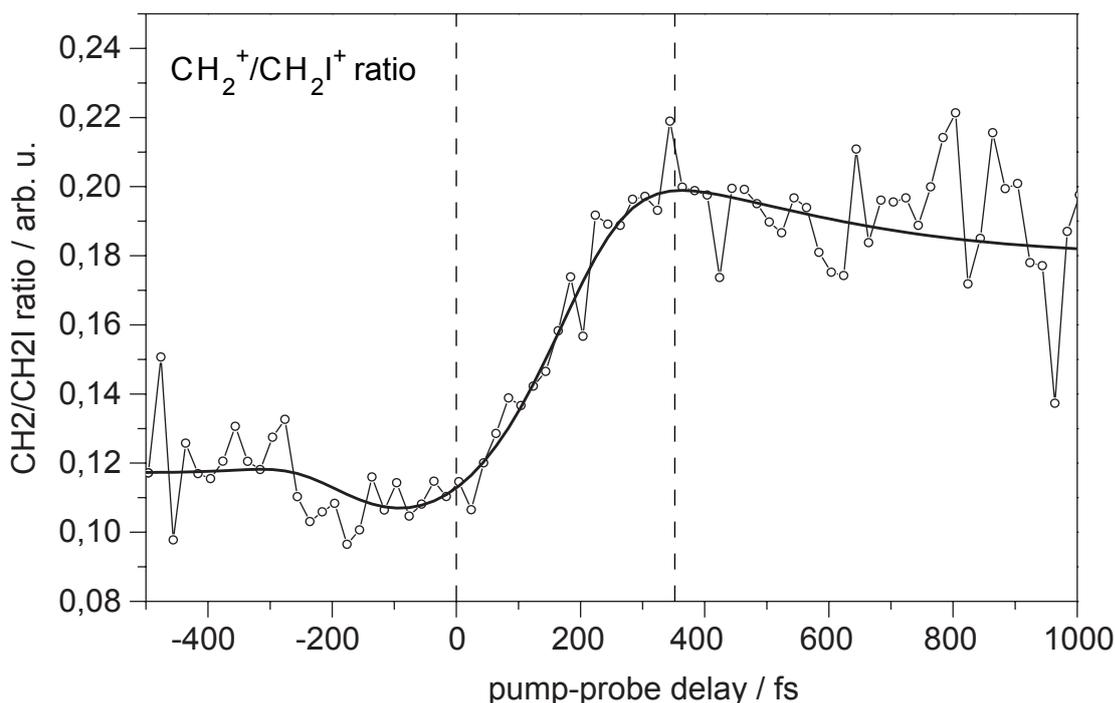


Abbildung 3.24: Vergleich der Optimierungsexperimente mit dem Pump–Probe Experiment. Dargestellt ist das Verhältnis des transienten Ionensignals $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$. Das Verhältnis nimmt als Funktion der Pump–Probe Verzögerungszeit von $\approx 0,11$ auf $\approx 0,20$ bei $t=380$ fs zu. Diese Zeit entspricht dem zeitlichen Abstand der im Optimierungsexperiment gefundenen Doppelpulse.

SHG-Intensität – abzulesen an der Signalstärke des mittleren Pulses – für den letzteren Fall um etwa den Faktor drei größer.

3.3.4 Vergleich des Optimierungsexperimentes mit dem Pump–Probe Experiment

Diese in den den Optimierungen gefundene Doppelpulsstruktur für die Maximierung des molekularen Photodetachments gegenüber der sequentiellen Dissoziation eines Jod-Liganden soll im Folgenden mit dem in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Pump–Probe Experiment verglichen werden. Pump–Probe Experiment wurden zwei Laserpulse verwendet um die molekulare Dynamik zeitaufgelöst untersuchen zu können. Dazu startete ein 266 nm Laserpuls die Photodissoziation in einem hoch angeregten Zustand des CH_2I_2 . Die Photoproduktverteilung wurde durch einen zeitverzögerten 400 nm Laserpuls abgefragt, indem die Photoprodukte zu verschiedenen Zeiten ionisiert wurden. Die in den Optimierungsexperimenten gefundene Doppelpulsstruktur kann also ebenfalls als ein Pump-Probe Experiment aufgefasst werden, wobei durch den ersten Puls die Anregung erfolgt und entsprechend die Photoproduktverteilung durch den zweiten Puls für den Nachweis ionisiert wird. Da dem evolutionären Algorith-

mus die Aufgabe gestellt wurde, das maximale Verhältnis zweier Photoproduktausbeuten zu finden, entspricht der zeitliche Abstand zwischen den Doppelpulsen derjenigen Pump–Probe Verzögerungszeit, bei der dieses Verhältnis gerade maximal wird. Dies kann nun anhand der zeitlichen Entwicklung des Produktverhältnisses im Pump–Probe Experiment überprüft werden. Dazu ist in Abbildung 3.24 der Quotient der Transienten von CH_2^+ und CH_2I^+ aus Abbildung 3.17 aufgetragen. Zusätzlich ist der Quotient aus den Fitkurven für die Transienten mit eingezeichnet. Ein Ergebnis des Pump–Probe Experiments war, dass die Transienten von CH_2^+ und I_2^+ den selben zeitlichen Verlauf haben, deshalb gilt das Folgende ebenso für das Produktverhältnis $\text{I}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$. Der Quotient $\text{CH}_2^+/\text{CH}_2\text{I}^+$ steigt von $\approx 0,11$ bei $t = 0$ fs bis auf einen Wert von $\approx 0,20$ bei $t = 380$ fs an. Das Photoproduktverhältnis kann also auch im Pump–Probe Experiment durch eine geeignete Wahl der Verzögerungszeit maximiert werden. Die optimale Verzögerungszeit entspricht dabei sehr gut dem in den Optimierungsexperimenten gefundenen zeitlichen Abstand der Intensitätsmaxima der Doppelpulsstruktur. Der Vergleich von Optimierungsexperiment und Pump–Probe Experiment lässt vermuten, dass der erste Puls des optimalen Doppelpulses in CH_2I_2 dieselbe Photodissoziationsdynamik wie der 266 nm Pump–Laserpuls des Pump–Probe Experiments induziert hat.

Zum Abschluss soll nochmals auf die in beiden Experimenten erzielte Steigerung der Photoproduktverhältnisse eingegangen werden. Zunächst wurde gesehen, dass das I_2^+ Photoprodukt für einen unmodulierten 800 nm Laserpuls nur ein sehr geringes Signal liefert. Wird die Intensität des Laserpulses durch Reduzierung der Pulsenergie abgesenkt, erreicht das Signal für Pulsenergien kleiner $30 \mu\text{J}$ die Nachweisgrenze. Die erreichte Maximierung kann also nicht auf einer Reduktion der Laserintensität basieren. Mit diesen Argumenten ist es also sehr wahrscheinlich, dass die optimalen Laserpulse in beiden Fällen die Photodissoziationsdynamik zu Gunsten des molekularen Photodetachments auf neutralen Potentialflächen initiieren und für den Nachweis die neutralen Photoprodukte nach der Dissoziation ionisieren. Dies spiegelt sich in der Doppelpulsstruktur in den Intensitätsautokorrelationen aus Abbildung 3.23 wider.

4 Photoelektronenspektroskopie an *trans*-Stilben

Isomerisierungsreaktionen stellen wichtige Prozesse in der Chemie und Biologie dar. Dabei spielt insbesondere die Isomerisierung zwischen dem *cis*- und *trans*-Isomer nach Photoanregung eine Rolle. Eine besonders wichtige Anwendung dieser *cis*–*trans*-Photoisomerisierung findet sich auf molekularer Ebene im biologischen Prozess des Sehens im Auge [133]: Der erste Schritt in diesem photochemischen Reaktionszyklus besteht aus einer *cis*–*trans* Isomerisierung der C=C Doppelbindung des Chromophors Retinal im lichtsensitiven Protein Rhodopsin (s. Abbildung 4.1).

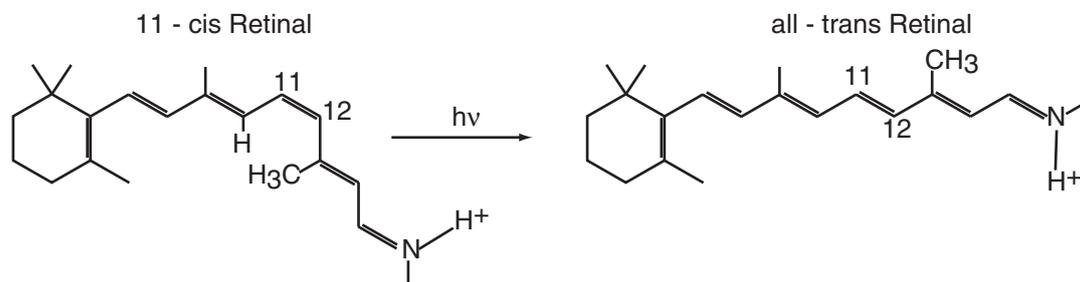


Abbildung 4.1: *cis*→*trans* Photoisomerisierung des Rhodopsin. Dargestellt ist das licht-sensitive Chromophor Retinal. Nach optischer Anregung findet ein Umklappen zwischen den Kohlenstoffatomen 11 und 12 von der *cis*-Stellung in die *trans*-Stellung statt. Dadurch wird im umgebenden Protein ein weiterer Reaktionszyklus ausgelöst.

Eine *cis*–*trans*-Photoisomerisierung ist nach [134] definiert als eine geometrische Änderung eines Moleküls, das eine Olefin-Brücke (z.B. eine Doppelbindung zwischen C=C, C=N, N=N) besitzt. Dabei ist das Molekül in der Lage, nach Absorption eines Photons zwischen den beiden Isomer-Stellungen dieser Doppelbindung sein Kerngerüst zu drehen. Als vereinfachtes Modellsystem für diese komplexe Reaktion dient die Photoisomerisierungsreaktion des Diphenylethylens (Stilben) zwischen dessen *trans*- und *cis*-Isomeren. Daher wird dieses Prototyp-Molekül bereits seit über 50 Jahren sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Informationen über den genauen Ablauf dieser Isomerisierungsreaktion können dazu dienen, ähnliche, aber komplexere photochrome Reaktionen besser zu verstehen.

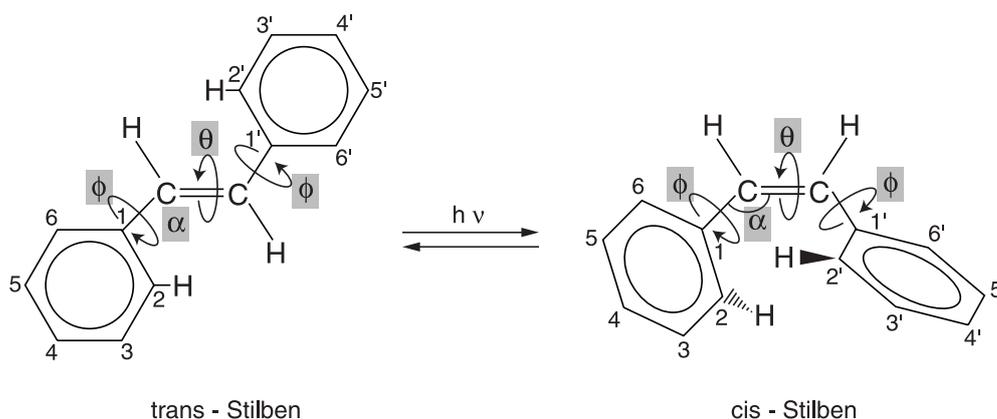


Abbildung 4.2: *Trans*- und *cis*-Stilben mit Reaktionskoordinaten. Eine Torsion der Ethen-Doppelbindung um den Winkel Θ beschreibt die *trans-cis* Isomerisierungscoordinate. Außerdem kann eine Drehung der Phenylringe um den Winkel Φ und eine Biegung um den Winkel α erfolgen. Das *cis*-Stilben Molekül ist aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen im Gegensatz zur *trans*-Stellung nicht planar im Gleichgewichtszustand.

4.1 Die *trans* → *cis* Photoisomerisierungsreaktion

Stilben besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine Ethenbrücke miteinander verbunden sind (s. Abbildung 4.2). Das Molekül kann im elektronischen Grundzustand zwei verschiedene Gleichgewichtslagen mit einer unterschiedlichen Lage der Phenylringe einnehmen:

- Die *trans*-Konfiguration ist dadurch charakterisiert, dass die beiden Phenylringe diagonal zueinander stehen. In dieser Konfiguration ist das Molekül planar [135, 136, 137]. Bei Raumtemperatur wurden allerdings Abweichungen von der planaren Struktur gefunden, die in einer effektiven Verdrehung der Phenylliganden um etwa $\Phi = 30^\circ$ resultieren [138]. Das *trans*-Isomer ist gleichzeitig der Zustand minimaler Energie und damit das stabilere Isomer.
- In der *cis*-Konfiguration existieren aufgrund sterischer Wechselwirkungen der Phenylliganden zwei Gleichgewichtslagen. Dies führt zu einer Verkippung der Phenylgruppen um ca. 30° aus der planaren Konfiguration. Gegenüber der *trans* ist die *cis*-Konfiguration energetisch um etwa 300 meV angehoben.

Einen allgemeinen Überblick über die Photoisomerisierung von Stilben gibt der Artikel von Waldeck [140]. In dieser Arbeit wurde allein das *trans*-Isomer untersucht, im Folgenden wird daher nur die *trans* → *cis* Photoisomerisierungsreaktion besprochen. In Abbildung 4.3 ist das allgemein akzeptierte Modell für die *trans* → *cis* Isomerisierungsreaktion in Form eines Potentialschemas dargestellt [139]. Der primäre Schritt für die Reaktion ist die optische Anregung des Moleküls in seinen ersten elektronischen Zustand S_1 . Dieser hat in der

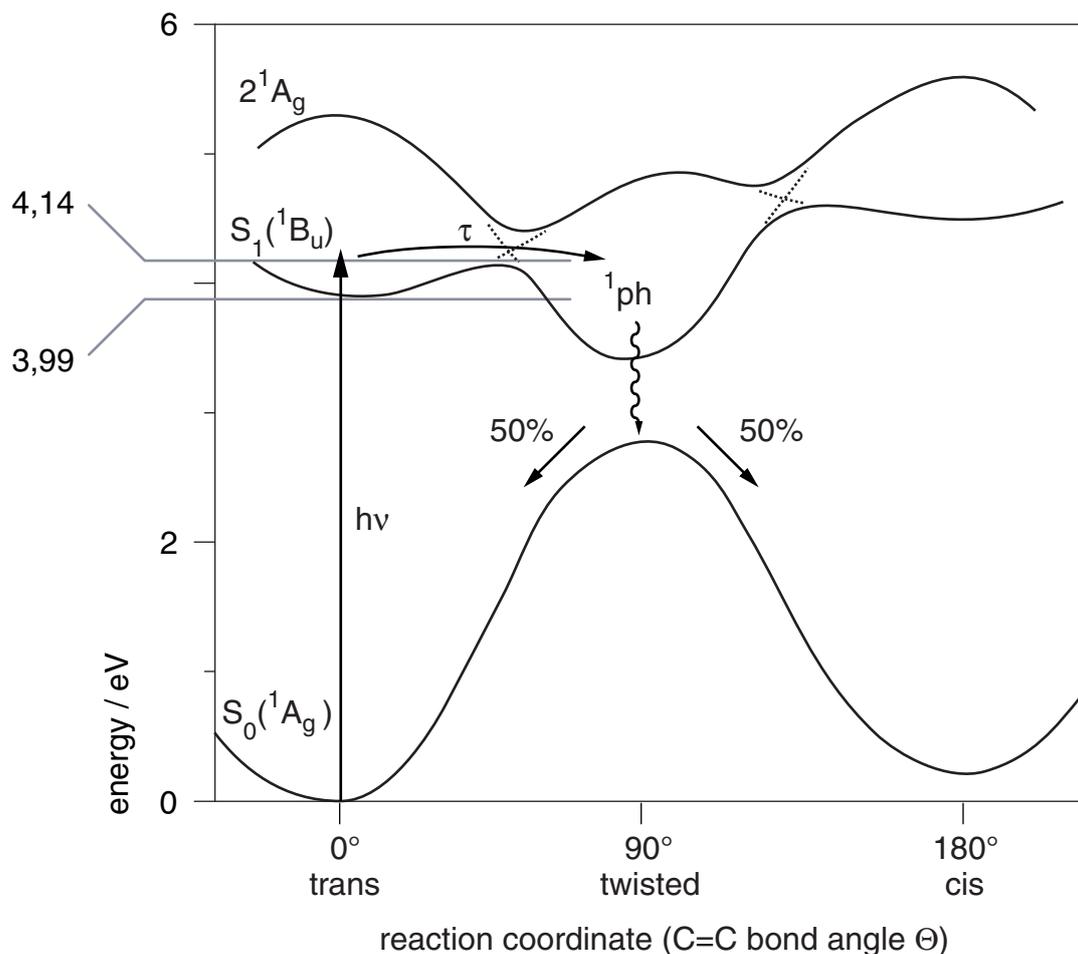


Abbildung 4.3: Potentialschema für *trans*→*cis* Photoisomerisierung des *trans*-Stilbens. Dargestellt sind die Potentiale des Grundzustandes S_0 , des ersten angeregten Zustandes S_1 und eines weiteren angeregten Zustandes 2^1A_g entlang der Reaktionskoordinate Θ (aus [139]).

Symmetriegruppe C_{2h} für die planare Konfiguration die Darstellung 1B_u und ist durch einen HOMO–LUMO Übergang (HOMO = highest occupied molecular orbital, LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) charakterisiert [141, 142]. Die relevante Reaktionskoordinate für die Isomerisierung ist die Drehung des Kerngerüsts um die Ethylen C=C Doppelbindung und wird durch den Winkel Θ beschrieben. Entlang dieser Reaktionskoordinate existiert eine Potentialbarriere (sogenannte Isomerisierungsbarriere) von 1200 cm^{-1} [143]. Die Barriere resultiert in diesem Modell aus einer elektronischen Wechselwirkung des $S_1(^1B_u)$ Zustandes mit einem energetisch höher liegenden 2^1A_g Zustand, die zu einer Durchschneidung der 1B_u und 2^1A_g Potentialflächen führt (s. Abbildung 4.3). Die Isomerisierungsbarriere bestimmt die im Gegensatz zur *cis*→*trans* Isomerisierung sehr lange Zeitkonstante von einigen 10 ps für die *trans*→*cis* Reaktion [144]. Erfolgt eine Anregung über die Barriere, kann das Molekül sein Kerngerüst drehen. In der gedrehten Konfiguration $\Theta = 90^\circ$, dem sog. Phantom–Zustand (1ph), wird ein Minimum auf der Potentialfläche des S_1 Zustands er-

reicht [143]. Aus dieser Konfiguration erfolgt ein schneller strahlungsloser Übergang zurück in den Grundzustand $S_0(1^1A_g)$, wobei mit einem Verzweigungsverhältnis von 50% die *trans* oder *cis*-Stellung eingenommen wird.

Dieses Modell beschreibt die Isomerisierung als strahlungslosen Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Symmetrie. Allerdings finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben über die Ursache der Isomerisierungsbarriere: vermiedene oder erlaubte Kreuzung des 1^1B_u und 2^1A_g (vgl. dazu die Arbeiten in [143] und [145]). In diesem Zusammenhang wurde von Bernstein die Annahme eines weiteren 1^1B_u Zustandes in der Nähe des $S_1(1^1B_u)$ vorgeschlagen [146]. Im Gegensatz zu obigem Modell könnte die Isomerisierungsbarriere aus einer elektronischen Wechselwirkung der beiden niedrigsten 1^1B_u Zustände resultieren [147]. Neuere theoretische Arbeiten sagen in der Tat übereinstimmend im Franck–Condon–Bereich für einen Ein–Photonen–Übergang aus dem Grundzustand $S_0(1^1A_g)$ die Existenz von zwei verschiedenen elektronischen Zuständen gleicher Symmetrie 1^1B_u und vergleichbaren Anregungsenergien voraus [147, 148, 149, 150].

In diesem Zusammenhang wurde in dieser Arbeit die Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit der Femtosekunden Pump–Probe Spektroskopie zur Untersuchung der Photoisomerisierung von *trans*-Stilben angewandt. Diese Experimente werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und auf der Basis von quantenmechanischen Rechnungen diskutiert.

4.2 Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen

In diesem Kapitel werden zunächst einige Ergebnisse von in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen an *trans*-Stilben vorgestellt. Anhand dieser Ergebnisse wurde dann das Experiment geplant und durchgeführt. In der theoretischen Arbeit wurden quantenmechanischen Rechnungen unter Verwendung der TD-DFT (time-dependent density-functional-theory) durchgeführt. Damit wurden der Grundzustand S_0 , die beiden niedrigsten angeregten neutralen Zustände S_1 und S_2 , sowie der Grundzustand D_0 und der erste angeregte Zustand D_1 des *trans*-Stilben-Kations berechnet. Eine detaillierte Beschreibung der theoretischen Methoden findet sich in der Veröffentlichung von Improta und Santoro [150].

Die für das Experiment relevanten Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Gezeigt ist die Molekülorbital–Konfiguration des *trans*-Stilben für die Zustände S_0 , S_1 und S_2 , sowie für die ersten beiden Zustände des *trans*-Stilben-Kations D_0 und D_1 . Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, haben der S_1 und S_2 Zustand in der Symmetriegruppe C_{2h} dieselbe Symmetrie 1^1B_u . Ein Dipolübergang aus dem elektronischen Grundzustand $S_0(1^1A_g)$ ist also für beide Zustände erlaubt und entspricht jeweils einer $\pi - \pi^*$ Anregung. Dabei ist der stark absorbierende Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ durch eine HOMO \rightarrow LUMO Anregung

Zustand	VEE / eV		Besetzungszahl des Orbitals					Gewicht %	Korr. Zust. des Kations
	exp.	theor.	5b _g	6a _u	7a _u	8b _g	9b _g		
Neutral									
S ₀ (1 ¹ A _g)		0,00	2	2	2			100	D ₀ (² A _u)
S ₁ (1 ¹ B _u)	4,00	3,94(0,93)	2	2	1	1		100	D ₀ (² A _u)
S ₂ (2 ¹ B _u)	3,93 –	4,61(0,02)	2	1	2	1		49	D ₁ (² A _u)
	4,43		2	2	1		1	51	D ₀ (² A _u)
Kation									
D ₀ (² A _u)	7,6	7,40	2	2	1			100	
D ₁ (² A _u)	9,1	8,69	2	1	2			90	
			1	2	1	1		10	

Tabelle 4.1: Molekülorbital-Konfiguration für die niedrigsten elektronischen Zustände des *trans*-Stilben bzw. des *trans*-Stilben-Kations, sowie vertikale Anregungsenergien (VEE) für einen Übergang aus dem Grundzustand (Oszillatorstärken in Klammern) nach den Ergebnissen einer TD-DFT Rechnung von Improta und Santoro [150]. Die experimentellen Werte für S₁ und S₂ wurden aus [142], diejenigen für die Zustände des Kations aus [151, 152] entnommen. Die nicht angegebenen Orbitale 1a_u, 2b_g, 3a_u und 4b_g sind für alle Konfigurationen mit zwei Elektronen besetzt. In der letzten Spalte sind mögliche Koopmanns-Korrelationen für eine Ein-Photonen-Ionisation aus S₀, S₁ und S₂ angegeben. Nach diesem Schema korreliert S₁ nur mit D₀, wohingegen für S₂ eine Ionisation nach D₀ und D₁ möglich ist.

charakterisiert. S₂ resultiert aus lokalen Anregungen der Phenylgruppen. Dafür wurden zwei mögliche Konfigurationen gefunden, die mit etwa gleicher Gewichtung auftreten. Diese entsprechen einer (HOMO-1)→LUMO bzw. einer HOMO→(LUMO+1) Anregung. HOMO-1 bezeichnet dabei ein Elektron, das aus dem nächst tiefer liegenden Orbital des HOMO (7a_u) angeregt wurde, und entsprechend LUMO+1 das nächst höhere Orbital des LUMO (8b_g) (s. Tabelle 4.1). Aufgrund seines HOMO-LUMO Charakters hat der S₁ eine große Oszillatorstärke (0,93), d.h. dieser Zustand absorbiert stark. Dagegen ist die Oszillatorstärke des S₂ mit 0,02 deutlich geringer. Der Grundzustand des Kations D₀ hat ²A_u Symmetrie. Seine Orbitalkonfiguration entspricht der Wegnahme eines Elektrons aus dem HOMO des neutralen Systems.

Die vertikalen Anregungsenergien für den Übergang S₀→S₁ sind mit 3,95 eV in sehr guter Übereinstimmung mit den in [142] experimentell bestimmten Werten von 4,00 eV. Für den Übergang S₀→S₂ gibt es keine experimentelle Daten. Die in der Tabelle angegebenen Werte wurden nach [142] abgeschätzt. Für die ersten beiden Ionisationspotentiale liefert die Theorie mit 7,4 eV für D₀ und 8,69 eV für D₁ im Vergleich zu den experimentellen Werten um jeweils 0,4 eV zu geringe Werte. Die Differenz beider Ionisationspotentiale wurde in den Rechnungen jedoch korrekt bestimmt.

Anhand der Konfiguration der Molekülorbitale von S₁, S₂ und D₀ in Tabelle 4.1 können

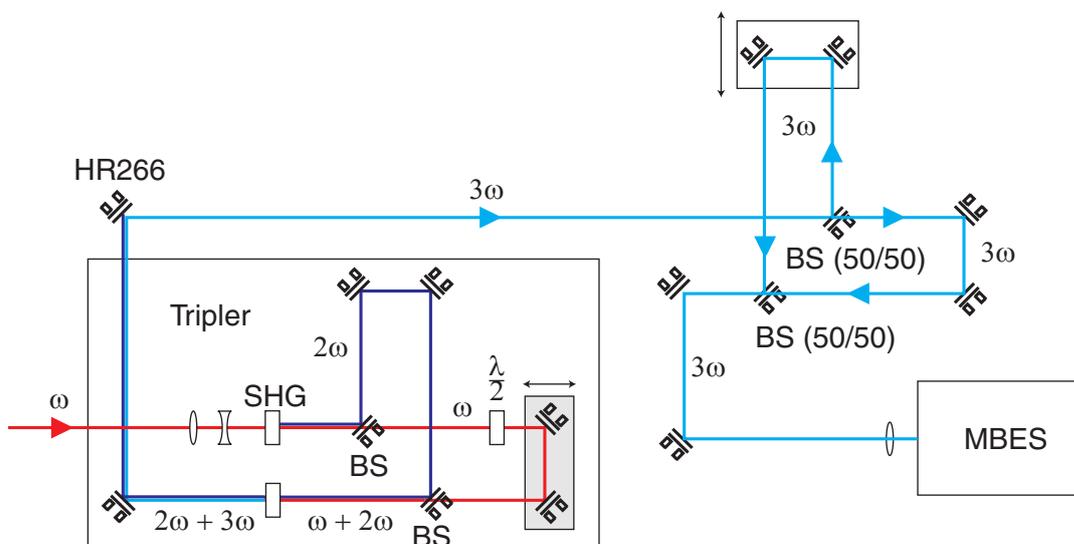


Abbildung 4.4: Experimenteller Aufbau des Pump–Probe–Experiments zur Untersuchung der Photoisomerisierungsreaktion von *trans*-Stilben.

nun sehr leicht Koopmans-Korrelationen (s. Kapitel 1.2.2) für eine 1-Photonen-Ionisation der beiden neutralen Zustände S_1 und S_2 abgelesen werden. Diese sind in der letzten Spalte von Tabelle 4.1 angegeben. So wird die Orbitalkonfiguration von D_0 erhalten, wenn aus S_1 ein Elektron aus dem $8b_g$ Orbital entfernt wird. Entsprechend führt die Wegnahme eines Elektrons aus dem Orbital $9b_g$ der $(\text{HOMO}-1) \rightarrow \text{LUMO}$ Konfiguration ebenfalls auf die Orbitalkonfiguration von D_0 . Desweiteren existiert eine Koopmans-Korrelation für die $\text{HOMO} \rightarrow (\text{LUMO}+1)$ Konfiguration von S_2 mit dem ersten angeregten Zustand D_1 des Kations.

4.3 Experimente zur Photoisomerisierung des *trans*-Stilben

In einem 266/266 nm Pump–Probe Experiment wurde die Photoisomerisierungsreaktion von *trans*-Stilben mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie als Nachweismethode untersucht. Der optische Aufbau für das Pump–Probe Experiment ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die dritte Harmonische (266 nm) wurde durch Frequenzverdreifung der Fundamentalen (800 nm) des Lasersystems in 0,1 mm dicken BBO-Kristallen erzeugt. Aufgrund der Dispersion haben die 266 nm Laserpulse eine signifikant längere Pulsdauer von abgeschätzt 200 fs. Pump– und Probe–Laserpuls gleicher Pulsenergie und Pulsdauer wurden in einem Mach–Zehnder–Interferometer generiert. Der Probe–Laserpuls durchläuft dabei eine variable Verzögerungstrecke, deren Länge mittels eines DC-Motors eingestellt werden konnte (s. Kapitel 2.1.2). Beide Laserpulse wurden am Ausgang des Interferometers kollinear überla-

gert. Der räumliche Überlapp konnte in diesem Fall durch Beobachtung des Interferenzbildes beider Laser überprüft werden. Pump- und Probe-Laser wurden mit einer Linse der Brennweite 300 mm in das Wechselwirkungsgebiet des Photoelektronenspektrometers fokussiert. Die Intensität im Wechselwirkungsgebiet für einen einzelnen Laserpuls lag dabei im Bereich von 10^{11} W/cm².

Zur Erzeugung des Molekularstrahls wurde in diesem Experiment die sogenannte Seeded-Beam-Technik verwendet (s. Kapitel 2.2.2). Dazu wurde *trans*-Stilben bei ca. 80 °C verdampft und bei einem Druck des Trägergases Argon von 1 bar in das Vakuum expandiert. Mittels eines Skimmers wurde der zentrale Teil des Molekularstrahls separiert und in das Wechselwirkungsgebiet des Photoelektronenspektrometers geleitet. Damit war es möglich, eine ausreichende Teilchendichte im Molekularstrahl zu erreichen, um bei gleichzeitig guter Statistik die Laserintensität im Bereich von 10^{11} W/cm² halten zu können. Zudem zeigten Vergleichsmessungen an einem effusiven *trans*-Stilben Molekularstrahl, dass mit der verwendeten Anordnung im Photoelektronenspektrum deutlich besser aufgelöste Strukturen beobachtet wurden, wobei sich gleichzeitig deren relative Intensitäten änderten. Damit kann hier infolge der Expansion unter hohem Druck von einer deutlichen Kühlung des Gases ausgegangen werden.

Das in unserem Experiment verwendete Anregungsschema ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die aus der Literatur übernommenen Anregungsenergien für die neutralen Zustände und die Ionisationspotentiale von *trans*-Stilben sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Pump-Laserpuls präpariert auf der $S_1(^1B_u)$ Zustandsfläche, etwa 0,67 eV oberhalb des S_1 Bandminimums, entsprechend seiner Bandbreite ein Vibrationswellenpaket. Legt man die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen zugrunde, liegt die Anregungsenergie ebenfalls im Bereich eines zweiten elektronischen Zustandes $S_2(^1B_u)$ gleicher Symmetrie. Mit einem 266 nm Photon kann dann gerade das Bandminimum dieses Zustandes erreicht werden. Der Probe-Laser ionisiert die zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegende Population in S_1 und S_2 . Aus der Ionisation des Moleküls in den Grundzustand D_0 des Kations mit einer Gesamtenergie von 9,3 eV werden nach dem Schema in Abbildung 4.5 Photoelektronen mit kinetischen Energien größer 0,3 eV detektiert. Aus der Abhängigkeit des Photoelektronensignals von der Pump-Probe-Verzögerungszeit kann auf die Dynamik der beiden neutralen Zustände S_1 und S_2 geschlossen werden. Im Falle von S_1 ist bekannt, dass dessen Dynamik zur Isomerisierung des *trans*-Stilben führt (s. Kapitel 4.1). Die Zeitkonstanten für diesen Prozess können mit früheren Experimenten verglichen werden. Der bislang nicht beobachtete S_2 Zustand könnte sich im Pump-Probe-Signal durch eine andere Zeitabhängigkeit identifizieren lassen. Eine Voraussetzung dafür ist, dass die Beiträge aus der Ionisation von S_1 und S_2 im Photoelektronenspektrum klar zuzuordnen sind.

Abschließend sei zu Abbildung 4.5 bemerkt, dass die Energie von zwei 266 nm Photonen ausreicht, um auch das zweite Ionisationspotential D_1 zu erreichen. Nach der im letzten Abschnitt beschriebenen Koopmans-Korrelation zwischen einer Konfiguration von S_2 und D_1 ,

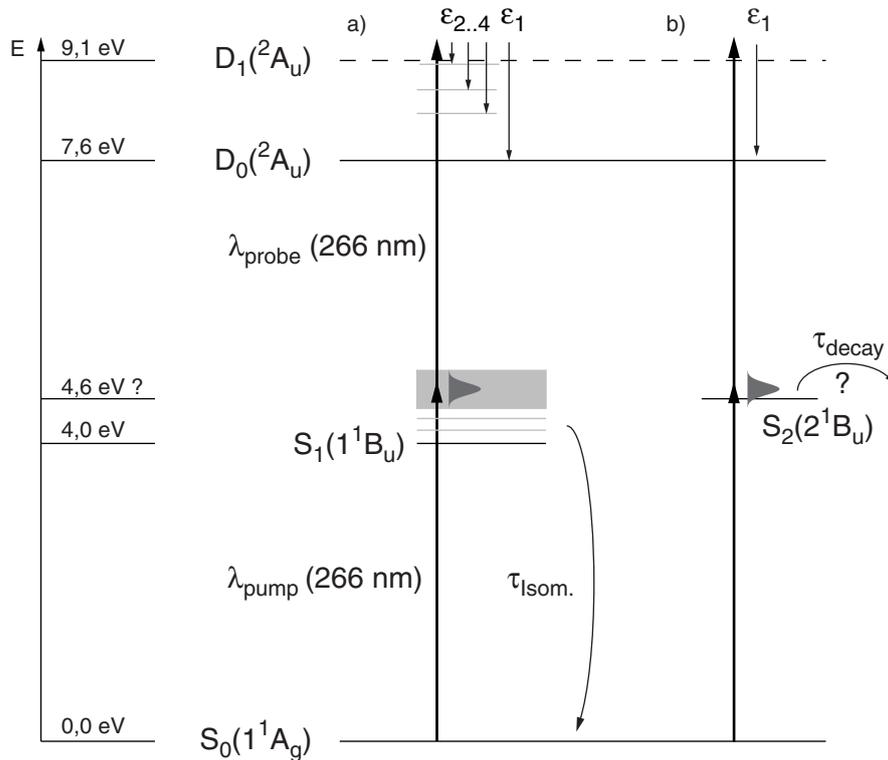


Abbildung 4.5: Energieniveauschema für *trans*-Stilben. In einem 266/266 nm Pump–Probe Experiment können die ersten beiden angeregten Zustände (S_1 und S_2) durch den Pump–Laser präpariert werden. (a) Dabei werden im S_1 Zustand höhere Vibrationszustände erreicht. (b) Nach theoretischen Untersuchungen liegt der S_2 Zustand energetisch etwa 0,6 eV oberhalb S_1 . Mit dem Pump–Laser kann dann gerade das Bandminimum dieses Zustandes erreicht werden.

ließe sich der S_2 Zustand auch anhand dieser Photoelektronen nachweisen. Jedoch sind die Nachweiseigenschaften des Spektrometers für kinetischen Energien kleiner 0,3 eV begrenzt. Deshalb wird im Folgenden nur die Ionisation in den elektronischen Grundzustand D_0 des Kations betrachtet.

4.3.1 266 nm REMPI-PES-Experiment

Zunächst wurden Photoelektronenspektren von *trans*-Stilben durch Ionisation mit einem einzelnen 266 nm Laserpuls nach einem (1+1)REMPI-Schema aufgenommen (REMPI: resonance enhanced multi-photon-ionization) gemessen. Das Anregungsschema entspricht dem aus Abbildung 4.5. Ein Photoelektronenspektrum als Funktion der Flugzeit ist in Abbildung 4.6a aufgetragen. Das daraus erhaltene kalibrierte Spektrum zeigt Abbildung 4.6b. Im Spektrum ist im Bereich von 0,3 eV bis 1,1 eV eine breite Elektronenverteilung mit drei deutlichen Peaks ϵ_2 (1,0 eV), ϵ_3 (0,6 eV) und ϵ_4 (0,4 eV) und bei etwa 1,7 eV ein weiterer Peak (ϵ_1) zu erkennen.

Als erstes sollen die Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 besprochen werden. Dabei wird von einer resonanzunterstützten 2-Photonen-Ionisation mit S_1 als resonantem Zwischenzustand ausgegangen. Die Energie eines 266 nm Photons liegt nach Abbildung 4.5a etwa 0,67 eV über dem Minimum von S_1 . Bei dieser Vibrationsanregung ist die Zustandsdichte nach [145] von der Größenordnung $10^9/\text{cm}^{-1}$. Deshalb wurde hier angenommen, dass die Anregungsenergie von S_1 auf eine sehr große Anzahl von Vibrationszuständen verteilt ist. Diese werden durch Absorption eines weiteren 266 nm Photons ionisiert. Das Kation befindet sich dann in seinem elektronischen Grundzustand D_0 . Die Energie der emittierten Photoelektronen ist nun bestimmt durch den energetischen Abstand der Vibrationsniveaus von D_0 und S_1 und der Energie eines 266 nm Photons (4,65 eV):

$$E_{kin} = E_{266\text{ nm}} - (E_{D_0,\nu''} - E_{S_1,\nu'}) \quad (4.1)$$

wobei ν die Vibrationsniveaus von S_1 bzw. D_0 bezeichnet. Die maximale kinetische Energie wird gerade dann erhalten, wenn D_0 in seinem Vibrationsgrundzustand ($\nu'' = 0$) vorliegt. Mit dem bekannten Ionisationspotential von *trans*-Stilben von 7,665 eV (s. Tabelle 4.1) ergibt sich für die maximale kinetische Energie etwa 1,7 eV.

Die kinetische Energie des intensivsten Peaks ϵ_2 ist etwa 1 eV. Dies ist um 0,7 eV weniger als die maximale kinetische Energie, die aus der Ionisation nach $D_0(\nu'' = 0)$ resultieren würde, und entspricht dabei sehr gut der Überschussenergie von 0,67 eV, mit der S_1 durch Absorption des ersten Photons präpariert wurde. ϵ_2 resultiert damit aus der Ionisation von $S_1 \rightarrow D_0$, wobei D_0 dann im selben Vibrationsniveau wie S_1 vorliegt (s. Abbildung 4.5). Die Peaks ϵ_3 und ϵ_4 liegen bei kleineren kinetischen Energien als ϵ_2 . Entsprechend liegt das Kation dann in einem energetisch höher liegenden Vibrationszustand von D_0 vor. Eine genaue Zuordnung der Peaks zu einzelnen Schwingungsmoden des *trans*-Stilben allein anhand des Spektrums aus Abbildung 4.6b ist nicht möglich. Jedoch lassen sich aus den Differenzen der kinetischen Energien der Peaks einige Anhaltspunkte gewinnen: So beträgt der Abstand von ϵ_2 zu ϵ_3 etwa 0,4 eV bzw. 3000 cm^{-1} . Dies ist ein typischer Wert, wie er für C-H Schwingungen gefunden wird. ϵ_3 zu ϵ_4 haben einen Abstand von etwa 1600 cm^{-1} . Dies ist wiederum ein typischer Wert für C-C Schwingungen. Das wichtigste Ergebnis dieser Betrachtung ist dabei, dass die Ionisation hoher Vibrationsniveaus des S_1 Zustands mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer gleichen oder größeren Vibrationsanregung des D_0 führt. Würden niedrigere Vibrationsniveaus dieser Schwingungen in D_0 bevölkert, führte dies zur Emission von Photoelektronen mit kinetischen Energien größer als 1 eV. Somit müssten im Spektrum zwischen 1,0 eV und 1,7 eV weitere Peaks mit einem Abstand von 3000 cm^{-1} bzw. 1600 cm^{-1} zu sehen sein.

Um dies genauer zu untersuchen, werden die experimentellen Ergebnisse nun mit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen verglichen. Dazu wurden in Franck-Condon-Näherung Photoelektronenspektren für eine 1-Photonen-Ionisation des S_1 berechnet [153]. Im Vergleich zum Experiment entspricht dies der Ionisation des durch Absorption des ersten Photons präparierten Zustandes S_1 in seinem jeweiligen Vibrationszustand durch ein weiteres 266 nm Photon.

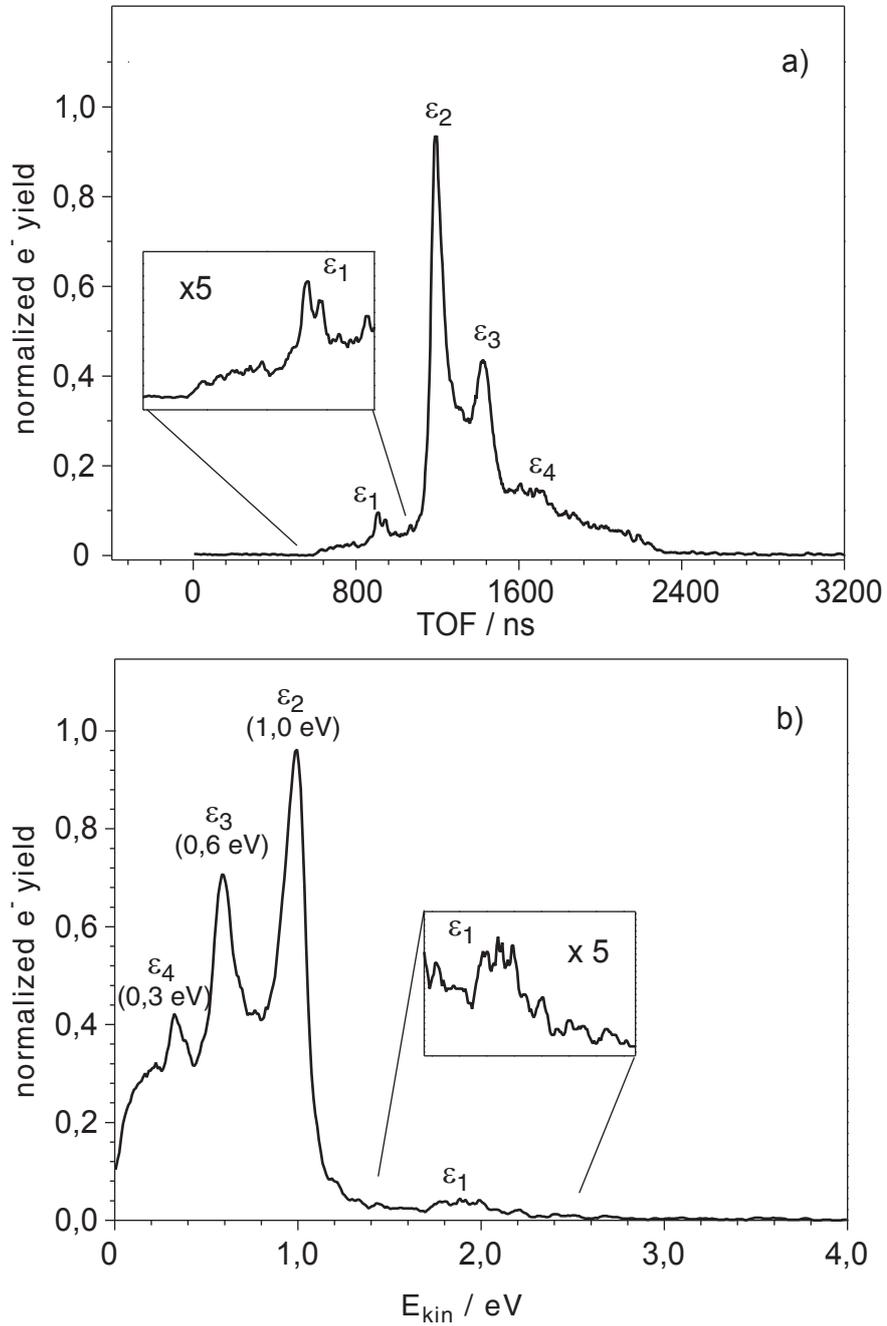


Abbildung 4.6: (a) Flugzeit-Photoelektronenspektren von *trans*-Stilben durch 2-Photonen-Photoionisation mit einem 266 nm-Laserpuls. (b) Dasselbe Spektrum aufgetragen über die kinetische Energie der Photoelektronen.

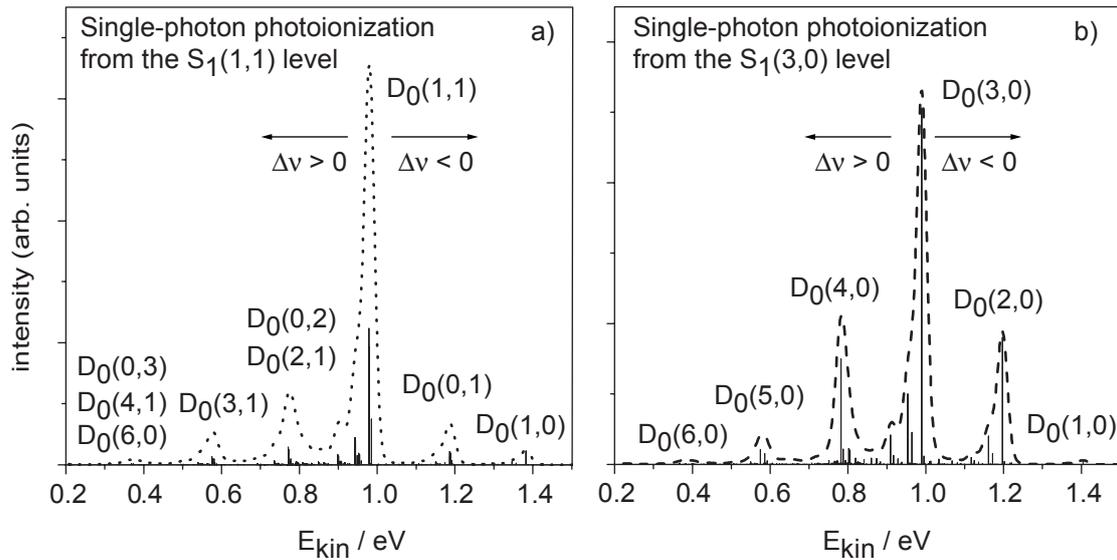


Abbildung 4.7: Berechnete Photoelektronenspektren von *trans*-Stilben für eine Ionisation des (a) $S_1(1,1)$ Vibrationsniveaus und (b) des $S_1(3,0)$ Vibrationsniveaus. Die Zahlen in Klammern geben den Anregungszustand der C-C bzw. C-H Schwingung an. (aus [153])

Um die relevanten Schwingungsmoden des S_1 Zustandes für eine Berechnung der Franck-Condon-Spektren zu erhalten, wurde zunächst das Absorptionsspektrum für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ berechnet. Dazu wurde für Vibrationseigenzustände die harmonische Näherung benutzt, d.h. Anharmonizitäten des S_1 -Potentials wurden nicht berücksichtigt. Eine Analyse dieses Absorptionsspektrums ergab, dass für die Berechnung der Photoelektronenspektren vor allem Obertöne einer C-C Streckschwingung im Anregungszustand $\nu = 3$ und eine Linearkombination einer C-C Streckschwingung mit $\nu = 1$ und einer symmetrischen C-H Schwingung mit ebenfalls $\nu = 1$ des S_1 Zustandes zu berücksichtigen sind [153].

Für diese Vibrationszustände wurden dann in Franck-Condon-Näherung die Photoelektronenspektren berechnet. Diese sind in Abbildung 4.7a und b als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt. Die Balken geben die Vibrationszustände von D_0 an, die nach der Ionisation angeregt sind. Um diese Spektren mit dem Experiment vergleichen zu können, musste das begrenzte Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers berücksichtigt werden. Dazu wurden die Balken-Spektren mit einer Gaußfunktion mit der Halbwertsbreite 50 meV gefaltet. Das Ergebnis dieser Prozedur ist in den Abbildungen als gestrichelte Linie dargestellt. Das berechnete Photoelektronensignal ist jeweils proportional zu den Franck-Condon-Faktoren, d.h. zum Betrag des Überlappintegrals von Ausgangs- und Endzustand für einen Übergang aus S_1 nach D_0 . Im Falle der kombinierten C-C und C-H Mode in Abbildung 4.7a ist dieser gegeben durch

$$FC = |\langle S_1(1, 1) | D_0(x, y) \rangle|^2 \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnen x und y die Vibrationsquantenzahlen der C-C (x) bzw. C-H Mode (y). Im

Falle der reinen C-C Mode in Abbildung 4.7b erhält man

$$FC = |\langle S_1(3, 0) | D_0(z, 0) \rangle|^2 \quad (4.3)$$

Dabei ist z wiederum die Vibrationsquantenzahl der C-C Mode in D_0 . Sind mehrere Kombinationen möglich, die die gleiche Energie haben, sind diese ebenfalls in Abbildung 4.7 angegeben. Zu beachten ist dabei, dass infolge der Entartung Kopplungen auftreten können, die nicht berücksichtigt wurden.

Die simulierten Spektren zeigen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum aus Abbildung 4.6b einen intensiven Peak bei 1 eV. Dies entspricht gerade der kinetischen Energie der Photoelektronen für eine Ionisation nach D_0 in den gleichen Vibrationszustand wie dem des S_1 ($\Delta\nu = 0$). Daneben sind zu beiden Seiten des höchsten Peaks weitere Peaks zu sehen, die jeweils einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der Vibrationsanregung der C-C bzw. C-H Schwingung entsprechen. Die daraus resultierenden Peaks sind jeweils größer auf der linken Seite, was einer größeren Wahrscheinlichkeit entspricht, dass höhere Vibrationsniveaus in D_0 besetzt werden. Diese Asymmetrie ist in dem experimentellen Spektrum aus Abbildung 4.6b noch deutlicher ausgeprägt, da hier die Peaks bei kinetischen Energien größer 1 eV komplett fehlen. Dabei ist zu sehen, dass die simulierten Spektren kein Signal für kinetische Energien größer 1,4 eV enthalten.

Darüberhinaus gibt es zwischen dem experimentellen Spektrum und den Simulationen auch Unterschiede: Im experimentellen Spektrum sind die Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 Teil einer breiten Verteilung von Photoelektronen mit kinetischen Energien von 0,3 eV bis 1,7 eV. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Experiment sehr viel mehr Vibrationszustände in dem hoch angeregten S_1 Zustand sowie in D_0 besetzt sind, die in den Simulationen nicht berücksichtigt werden konnten. Desweiteren stimmen die Intensitäten der Peaks ϵ_3 (0,6 eV) und ϵ_4 (0,4 eV) nicht mit dem Experiment überein. Bei 0,8 eV zeigen die Spektren aus Abbildung 4.7 einen signifikanten Beitrag, der einer Erhöhung der Vibrationsquantenzahl der C-C Schwingungs-mode in D_0 um $\Delta\nu = 1$ entspricht. Dieser ist im experimentellen Spektrum nur sehr schwach ausgeprägt und nur im Flugzeitspektrum aus Abbildung 4.6a in einer leichten Schulter auf der rechten Flanke von ϵ_2 zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in den Simulationen Kopplungen der entarteten Schwingungsniveaus nicht einbezogen sind.

Der noch nicht besprochene Peak ϵ_1 bei kinetischen Energien von 1,8 eV bis 2,0 eV entspricht in etwa der maximalen Energie der Photoelektronen von 1,7 eV für eine Ionisation von *trans*-Stilben durch zwei 266 nm Photonen. Das *trans*-Stilben Kation liegt dann gerade im Vibrationsgrundzustand ($\nu = 0$) von D_0 vor. Die Abweichung von dem berechneten maximalen Wert für eine Ionisation von *trans*-Stilben mit der Gesamtenergie von 9,3 eV muss Fehlern in der Kalibration des Spektrums zugeschrieben werden (zur Begründung s. Kapitel 2.3.2). Nach dem Schema in Abbildung 4.5a und b kann dieser Peak einer Ionisation von hoch angeregten Niveaus des S_1 oder der Ionisation eines zweiten elektronischen Zustandes S_2 zugeordnet werden.

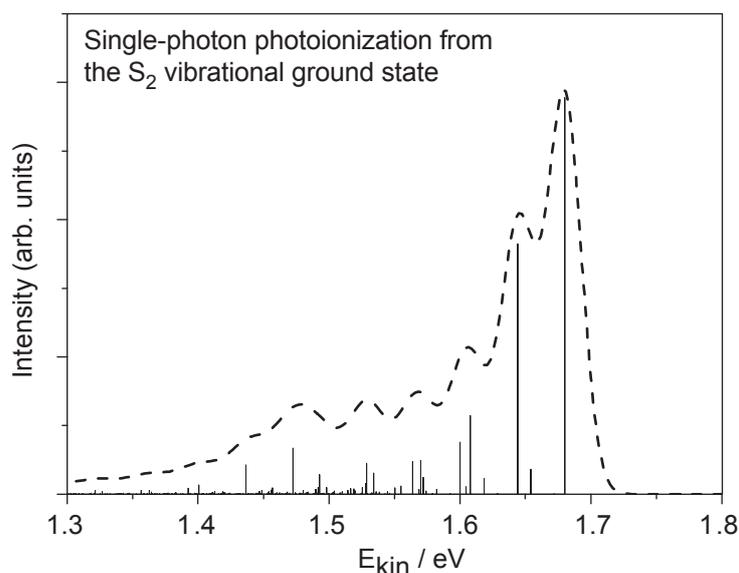


Abbildung 4.8: Berechnetes Photoelektronenspektrum von *trans*-Stilben für eine Ionisation des S_2 im Vibrationsgrundzustand durch ein Photon der Wellenlänge 266 nm. (aus [153])

Auf dieser Basis wurde nun ebenfalls in Franck-Condon-Näherung ein Photoelektronenspektrum für eine 1-Photonen-Ionisation des S_2 Zustandes mit der Energie eines 266 nm Photons berechnet (Abbildung 4.8), wobei sich S_2 in seinem Vibrationsgrundzustand befindet. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers ist wiederum durch eine Faltung mit einer Gaußfunktion berücksichtigt. Im simulierten Spektrum wird die höchste Elektronenausbeute bei etwa 1,7 eV gesehen. Dies ist gerade die kinetische Energie, die ein Elektron erhält, wenn D_0 im Vibrationsgrundzustand ($\nu = 0$) vorliegt. Kleinere kinetische Energien der Photoelektronen bedeuten dann wiederum einen höheren Anregungszustand von D_0 . Das Spektrum zeigt, dass für diesen Fall die Photoelektronenausbeuten rasch mit kleiner werdenden kinetischen Energien abnehmen. Vergleicht man das simulierte Elektronenspektrum für die Ionisation des S_2 mit denjenigen aus Abbildung 4.7 für S_1 , erkennt man insbesondere, dass beide Spektren nicht überlappen. Dies erklärt, warum im experimentellen Spektrum der Peak ϵ_1 sehr gut getrennt von den dominanten Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 aus der Ionisation des S_1 Zustandes liegt und unterstützt die Vermutung, dass der Peak ϵ_1 im experimentellen Spektrum nicht aus der Ionisation des S_1 Zustandes resultiert.

4.3.2 266/266 nm Pump-Probe-Experiment

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, wurde die Photoisomerisierungsreaktion von *trans*-Stilben in einem 266/266 nm Pump-Probe-Experiment untersucht. Ein weiterer elektronischer Zustand im Bereich des S_1 Zustands, mit einer im allgemeinen anderen Lebensdauer als S_1 , könnte sich so durch eine andere Abhängigkeit des Photoelektronensignals von der Pump-Probe-Verzögerungszeit identifizieren lassen.

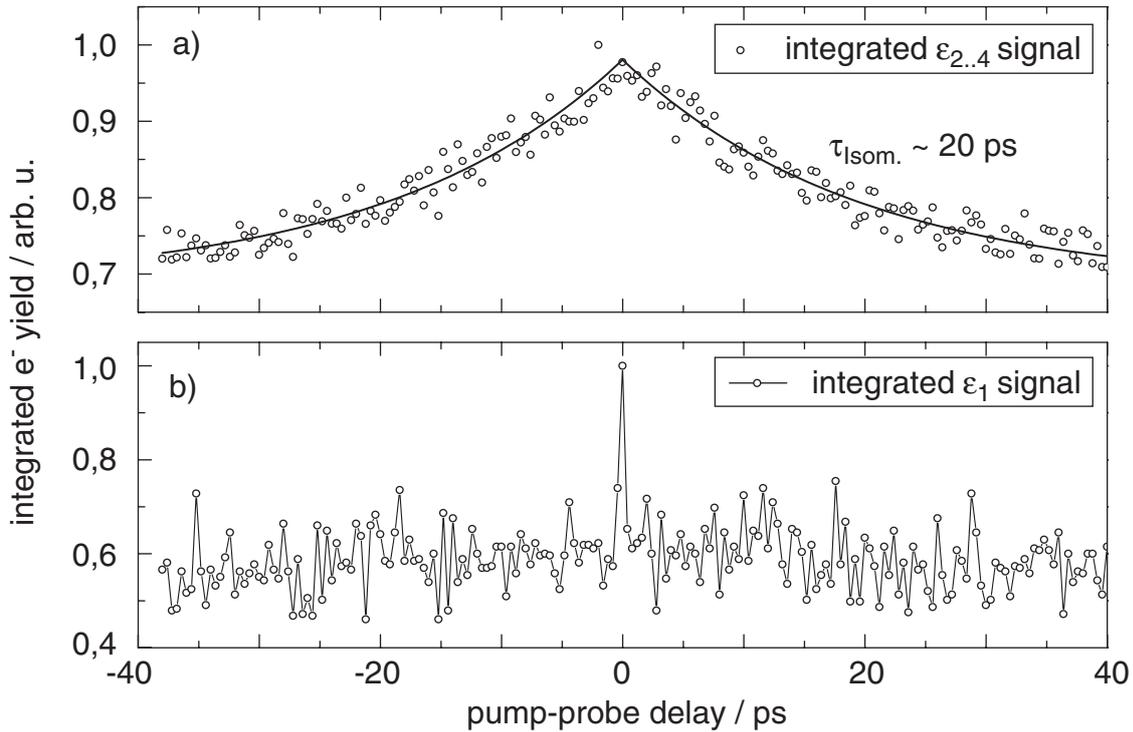


Abbildung 4.9: Transientes Photoelektronensignal integriert (a) über die Peaks ϵ_2 – ϵ_4 und (b) den Peak ϵ_1 für Pump–Probe–Verzögerungszeiten von -40 ps bis 40 ps. Das Signal ist jeweils auf den Wert bei $t = 0$ normiert. In (a) ist zusätzlich der Fit mit einer Exponentialfunktion aufgetragen, mit dem die Zeitkonstante für den Abfall des Signals bestimmt wurde.

Abbildung 4.9a zeigt das transiente Photoelektronensignal integriert über die Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 als Funktion der Pump–Probe Verzögerungszeit für Verzögerungszeiten von -40 ps bis 40 ps. Dies ist die relevante Zeitskala für die Photoisomerisierung von *trans*-Stilben. Da Pump- und Probe-Laserpuls gleiche Wellenlänge und Pulsenergie hatten, ist die Transiente symmetrisch bezüglich des Zeitpunktes $t = 0$, bei dem beide Laserpulse vollständig zeitlich überlappen. Zur Bestimmung der Zeitkonstante τ_{decay} des exponentiellen Abfalls wurde die Funktion

$$y = A \exp\left(\frac{-|t - t_0|}{\tau}\right) \quad (4.4)$$

in einem "Nonlinear-Least-Squares-Fit" an die Messdaten angepasst. Diese Kurve ist ebenfalls in Abbildung 4.9a eingezeichnet. Die Zeitkonstante für den exponentiellen Abfall des Signals wurde zu $\tau_{\text{decay}} = (19 \pm 1)$ ps bestimmt. In diesem Fall wurde auf eine Faltung der Exponentialfunktion mit der Kreuzkorrelation von Pump– und Probe–Laserpuls verzichtet, da die Zeitkonstante für den exponentiellen Abfall hier viel länger als die Pulsdauer war. Wie in Abbildung 4.9a zu erkennen ist, ist das Pump–Probe–Signal nach 40 ps noch nicht wieder vollständig auf einen konstanten Wert abgeklungen, der gemessene Zeitbereich reicht aber aus, um die Zeitkonstante für den Zerfall der Population des S_1 Zustandes zu ermitteln. Der gefundene Wert für die Zeitkonstante ist in sehr guter Übereinstimmung mit den

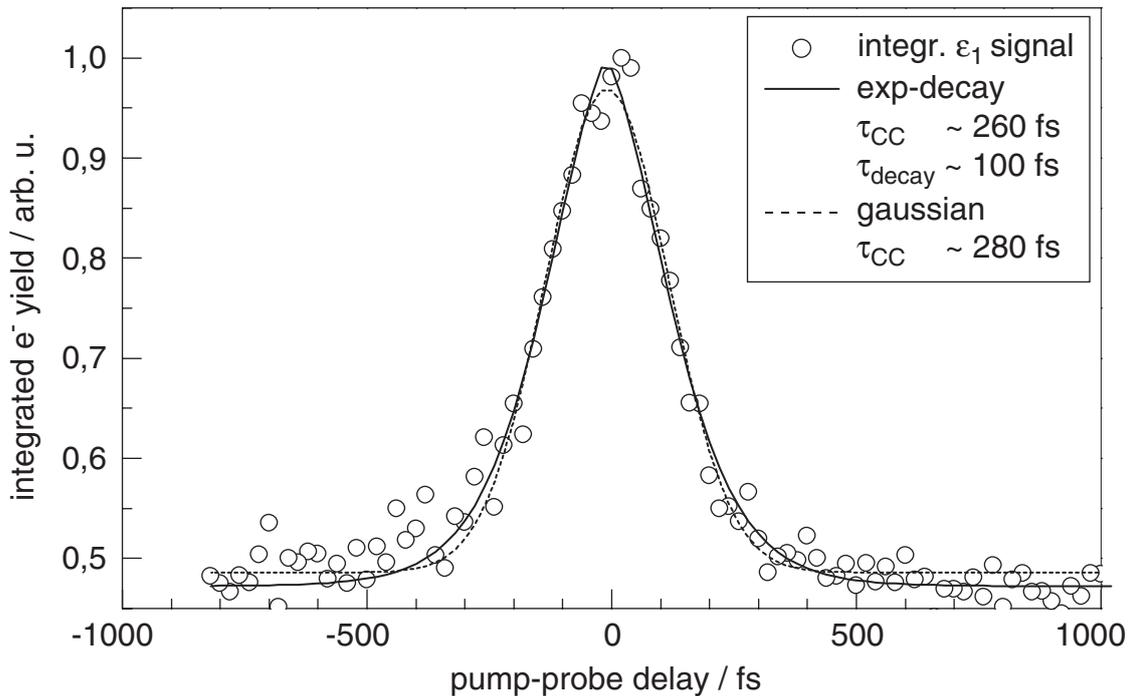


Abbildung 4.10: Transientes Photoelektronensignal integriert über den Energiebereich von ϵ_1 für kurze Pump–Probe Verzögerungszeiten (offene Kreise). Die Daten sind auf den Wert für $t = 0$ normiert. Zur Bestimmung der Abfallszeiten wurden die Messdaten mit einem exponentiellen Zerfall mit der Zeitkonstanten $\tau_{decay} \approx 100$ fs, gefaltet mit der Kreuzkorrelation von Pump– und Probe–Laserpuls ($\tau_{CC} \approx 260$ fs) modelliert (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist eine reine Kreuzkorrelation mit der Breite $\tau_{CC} \approx 280$ fs dargestellt (gestrichelte Linie).

in [154] (17 ps) und [145] (≈ 20 ps) angegebene Zeitkonstanten für die Photoisomerisierung von *trans*-Stilben. Mit dieser Übereinstimmung kann die Zuordnung der breiten Photoelektronenverteilung mit den Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 zur Ionisation des S_1 bestätigt werden.

In Abbildung 4.9b ist das transiente Photoelektronensignal von ϵ_1 ebenfalls für Verzögerungszeiten von -40 ps bis 40 ps aufgetragen. Das Signal zeigt im dargestellten Zeitbereich außer für sehr kleine Verzögerungszeiten keine Zeitabhängigkeit. Um diesen sehr schnellen Abfall des Signals untersuchen zu können, wurde das transiente Photoelektronensignal in Zeitschritten von 20 fs über einen Bereich von -1000 fs bis 1000 fs aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Anhand dieser Transienten wurde die Zeitkonstante für den Abfall des Signals von ϵ_1 ermittelt. Dazu wurden die Messdaten einmal mit einem exponentiellen Zerfall, gefaltet mit der Kreuzkorrelation von Pump– und Probe–Laserpuls, und zum Vergleich mit einer reinen Kreuzkorrelationsfunktion modelliert (vgl. Kapitel 3.3.2). Für den exponentiellen Abfall wurde eine Zeitkonstante τ_{decay} von etwa 100 fs bei einer Breite der Kreuzkorrelation τ_{CC} von 260 fs gefunden. Für den Fit mit einer reinen Kreuzkorrelationsfunktion wurde $\tau_{CC} = 280$ fs bestimmt. Während die Messdaten für Zeiten im Bereich -200 fs bis 300 fs von beiden Modellfunktionen ausreichend beschrieben werden,

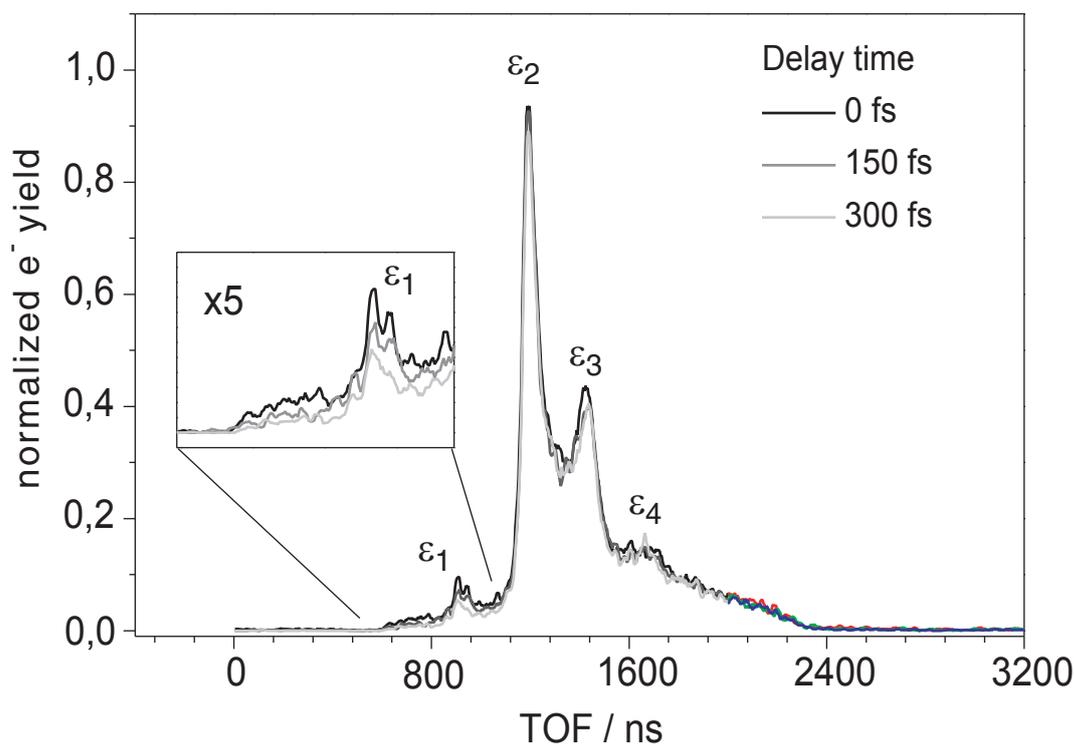


Abbildung 4.11: Photoelektronenspektren von *trans*-Stilben für Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0, 150 fs und 300 fs. Für das Signal bei ϵ_1 ist eine deutliche Zeitabhängigkeit auf einer Femtosekunden-Zeitskala zu sehen. Dagegen bleibt das Signal der Peaks ϵ_2 bis ϵ_4 auf dieser Zeitskala konstant.

erkennt man für Zeiten größer ± 300 fs eine Abweichung der reinen Kreuzkorrelation von dem Verlauf der Messdaten. Aufgrund der beschränkten Zeitauflösung des Experiments von ca. 260 fs ist dieser Unterschied jedoch nicht mehr signifikant. Um diese Dynamik auflösen zu können, wären Laserpulse mit deutlich kürzerer Pulsdauer nötig gewesen. Aus diesem Experiment kann nur geschlossen werden, dass der Abfall des Signals auf einer Zeitskala von etwa 100 fs stattfindet. Im Vergleich dazu kann nun die Zeitabhängigkeit des Signals ϵ_2 bis ϵ_4 , die zuvor der Isomerisierung auf der S_1 Potentialfläche zugeordnet wurde, auf derselben Zeitskala betrachtet werden. Dazu sind in Abbildung 4.11 Flugzeit-Photoelektronenspektren für Pump-Probe-Verzögerungszeiten von 0, 150 fs und 300 fs aufgetragen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, bleibt nicht nur das gemittelte Signal von ϵ_2 bis ϵ_4 auf dieser Zeitskala im Wesentlichen konstant, sondern auch die Beiträge der einzelnen Peaks.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Experimente zur Photoisomerisierungsdynamik von *trans*-Stilben vorgestellt. Mit der Femtosekunden Pump-Probe-Spektroskopie in Kombination mit der Pho-

toelektronenspektroskopie wurde die Dynamik auf dem ersten angeregten Zustand des Moleküls, S_1 , untersucht. Dazu wurde *trans*-Stilben durch einen 266 nm Pump-Laserpuls aus dem Grundzustand etwa 400 cm^{-1} oberhalb der Isomerisierungsbarriere des S_1 angeregt und die durch Ionisation mit einem 266 nm Probe-Laserpuls emittierten Photoelektronen in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit gemessen. Aus den Photoelektronenspektren konnte aus der Abfallszeit des Signals der Beitrag aus der Ionisation des S_1 Zustandes eindeutig identifiziert werden. Für die Lebensdauer des S_1 Zustandes wurde so ein Wert von 19 ps bestimmt. Dieser ist in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Experimenten, in denen die Photoisomerisierung unter ähnlichen Bedingungen untersucht wurde [154, 145].

Das Photoelektronenspektrum zeigt für die Ionisation des S_1 Zustandes eine Serie von drei Peaks im Abstand von etwa 1600 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} . Dies sind typische Werte, wie sie für C-C und C-H Schwingungen gefunden werden. Die größte Intensität entfällt dabei auf den Peak bei 1,0 eV. Mit dem bekannten Ionisationspotential von *trans*-Stilben entspricht dies einer Vibrationsanregung des D_0 Zustandes von 0,7 eV. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Vibrationsanregung des durch den Pump-Laser präparierten S_1 Zustandes überein. Da die beiden anderen Peaks dieser Serie bei kleinen kinetischen Energien liegen, resultieren diese aus einer Erhöhung der Vibrationsanregung in D_0 . Dagegen ist die Photoelektronenausbeute für kinetischen Energien zwischen 1,1 eV und 1,7 eV um einen Faktor zehn geringer.

Neben der Ionisation des S_1 Zustandes wurde im Photoelektronenspektrum ein geringer Beitrag bei einer kinetischen Energie von 1,7 eV gefunden. Die Zeitkonstante für den Abfall dieses Signals wurde im Pump-Probe-Experiment zu 100 fs bestimmt. Damit zeigt dieses Signal eine deutlich andere Zeitabhängigkeit, als sie für die Dynamik des S_1 Zustandes beobachtet wurde, so dass Beiträge aus dem S_1 Zustand zu diesem Peak weitgehend ausgeschlossen werden können. Dies deutet auf einen weiteren neutralen Zustand des *trans*-Stilben hin. Diese Interpretation wird auch durch die Ergebnisse einer quantenmechanischen TD-DFT Rechnung unterstützt [150]. Diesen zufolge existiert etwa 0,6 - 0,7 eV oberhalb des S_1 Bandminimums ein weiterer, schwach absorbierender Zustand S_2 . Die Energie eines 266 nm Photons reicht damit gerade aus, um das Bandminimum des Zustands zu erreichen. Die sehr schnelle Dynamik des S_2 Zustandes konnte bislang noch nicht erklärt werden und erfordert weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Aspekte der Femtochemie mit den Methoden der Femtosekunden–Laserspektroskopie untersucht. Dabei wurden folgende Ziele verfolgt: Einerseits sollte die jüngst entwickelte Technik der adaptiven Pulsformung auf das Problem bindungsselektiver Photodissoziationsreaktionen angewandt werden, zum Anderen bestand die Aufgabe darin, die nichtadiabatische, photoinduzierte Dynamik am Beispiel der Photoisomerisierung von Stilben mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zeitaufgelöst zu untersuchen.

Die Methode der adaptiven Pulsformung wurde mit dem Ziel eingesetzt, eine bindungsselektive Photodissoziation zu verwirklichen. Dazu wurde diese Technik in Verbindung mit einem massenspektroskopischen Nachweis der Photofragmente verwendet. Die Experimente wurden an einigen Spezies der Methylhalogenide (CH_2XY , X,Y = Halogen) durchgeführt. Diese Verbindungen dienten bereits in zahlreichen Arbeiten, die sich mit dem Thema einer bindungsselektiven Chemie beschäftigten, als Modellsysteme. Dabei zeigte sich, dass in Abhängigkeit der Halogenliganden einige dieser Spezies stark gekoppelte konkurrierende Dissoziationskanäle aufweisen und dadurch mit älteren Methoden der modenselektiven Laseranregung nicht kontrollierbar sind. Mit dem hier durchgeführten Experiment an CH_2ClBr wurde erfolgreich erstmals die Anwendung der adaptiven Femtosekunden-Pulsformung auf das Problem einer bindungsselektiven Photodissoziation demonstriert. Dabei konnte eine Steigerung der Dissoziation der stärkeren Kohlenstoff–Halogen Bindung um einen Faktor zwei erreicht werden. Weiterhin konnte experimentell gezeigt werden, dass das optimierte Produktverhältnis nicht durch eine einfache Variation der Laserpulsdauer oder Laserpulsenergie erzielt werden kann. Es wurde ein möglicher Mechanismus für die Kontrolle diskutiert, der im Gegensatz zu einem unmodulierten Laserpuls die Wellenpaketdynamik auf neutralen dissoziativen Potentialflächen zur Steuerung des Produktverhältnisses involviert.

Wie sich aus einer genaueren Analyse des Fragmentspektrums ergab, wird durch den optimalen Laserpuls die Dissoziation in komplexer Weise moduliert. Dies zeigte sich z.B. auch durch eine Änderung des Isotopenverhältnisses in der Ausbeute des dissoziierten Br–Liganden vor und nach der Optimierung. Dieser Frage nach einer isotopenselektiven Photodissoziation wurde in einem weiteren Experiment an CH_2Br_2 nachgegangen. Dabei konnte jedoch nur eine geringe Variation von etwa fünf Prozent gegenüber dem natürlichen Isoto-

penverhältnis festgestellt werden. Als größtes experimentelles Problem stellte sich dabei die starke Intensitätsabhängigkeit der Produktausbeuten heraus, was die Suche nach der optimalen Pulsform stark einschränkte.

Anhand des molekularen Photodetachments $\text{CH}_2\text{I}_2 \xrightarrow{\hbar\omega} \text{CH}_2 + \text{I}_2$ wurde gezeigt, dass durch die Analyse der optimalen Pulsformen Informationen über die Dynamik dieses Prozesses gewonnen werden können. Dazu wurde zunächst in einem Pump–Probe–Experiment die Dynamik der I_2 -Fragmentation nach einer Mehrphotonen-Anregung von CH_2I_2 mit 266 nm – Laserpulsen untersucht. Dieses Experiment ergab, dass das Molekül über einen angeregten Zwischenzustand auf einer sehr schnellen Zeitskala über Dissoziationskanäle zerfallen kann. Der dominante Kanal führt zu einer sequentiellen Abgabe einer der I-Liganden und resultiert in den Photoprodukten CH_2I und I. Im anderen Kanal, dem molekularen Photodetachment, werden die Photoprodukte I_2 und CH_2 gebildet. In einem Kontrollexperiment wurde dann versucht, das molekulare Photodetachment gegenüber dem dominanten sequentiellen Kanal mit geformten 800 nm–Laserpulsen zu optimieren. Es wurden Optimierungen mit dem Ziel der Maximierung der Ausbeute an den Photoprodukten I_2 und CH_2 gegenüber CH_2I durchgeführt. Diese Experimente ergaben, dass für beide Fragmente des molekularen Photodetachments eine Steigerung des Produktverhältnisses um etwa einen Faktor drei möglich ist. Dabei zeigte sich, dass eine Maximierung auf ein Produktverhältnis (z.B. $\text{I}_2/\text{CH}_2\text{I}$) eine Steigerung des anderen um etwa den gleichen Faktor hervorruft. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass beide Photoprodukte über denselben Dissoziationskanal gebildet werden. Ein weiterer Hinweis wurde aus der Analyse der optimalen Pulsformen erhalten: In beiden Fällen weisen diese eine markante Doppelpulsstruktur mit einem zeitlichen Abstand von etwa 400 fs auf. Dies erinnert stark an die Situation des Pump–Probe–Experiments, wo durch die Analyse des transienten Signals ebenfalls eine "optimale Verzögerungszeit" zwischen dem Pump– und Probe–Laserpuls von etwa 400 fs ermittelt werden konnte, bei der die Produktverhältnisse gerade maximal sind.

Im Vergleich zur Massenspektroskopie liefert die Photoelektronenspektroskopie in der kinetischen Energie der Photoelektronen eine zusätzliche Messgröße, die direkt Informationen über die Kerngeometrie des Systems liefern kann. Mit dieser Technik wurde die *trans-cis*-Photoisomerisierung von Stilben im ersten elektronisch angeregten Zustand $S_1(1^1B_u)$ zeitaufgelöst untersucht. Dabei ging es speziell um die Frage nach der Existenz eines weiteren 1^1B_u Zustandes, der in neueren theoretischen Untersuchungen diskutiert wurde. In einem Pump–Probe–Experiment wurde dazu das im Molekularstrahl präparierte *trans*-Stilben durch einen 266 nm–Laserpuls angeregt und die Dynamik durch einen weiteren 266 nm–Laserpuls abgefragt. Im Photoelektronenspektrum konnten zwei signifikante Beiträge mit unterschiedlicher Dynamik gefunden werden. Das transiente Signal des ersten Beitrags weist eine Zeitkonstante von etwa 20 ps auf und konnte eindeutig der Isomerisierung des $S_1(1^1B_u)$ Zustandes zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu zeigte das Signal des zweiten Beitrags eine Zeitkonstante von 100 fs. Dieses Signal könnte aus der Ionisation des $S_2(2^1B_u)$ Zustandes

resultieren, welcher bislang experimentell nicht beobachtet werden konnte.

Die vorgestellten Experimente zur Steuerung photochemischer Prozesse basierten auf der Flugzeitmassenspektroskopie zur Gewinnung der Rückkopplungssignale für den Evolutionsalgorithmus und bleiben in dieser Form auf die Untersuchung von Photodissoziationsreaktionen beschränkt. Will man weitergehende Experimente an isolierten Systemen durchführen, wie z.B. Photoisomerisierungsreaktionen, ist man gezwungen, eine andere Nachweismethode zu verwenden. Die Photoelektronenspektroskopie besitzt dazu ein großes Potential, wie in diesem Zusammenhang an atomaren Systemen bereits gezeigt werden konnte [155]. Der am besten geeignete experimentelle Ansatz, um dies auch an polyatomaren Systemen zu verwirklichen, besteht in der Anwendung der Pump–Probe–Technik, wobei hier ein geformter Pump–Laserpuls verwendet wird, um die Dynamik zu starten und das Reaktionsergebnis zu einem festem Zeitpunkt von einem Probe–Laserpuls abgefragt wird. Dies erlaubt es, die Wellenlänge des Probe–Laserpulses so zu wählen, dass die Ionisation durch eine 1–Photonen Absorption erfolgt und die Spektren interpretierbar bleiben. An der Umsetzung dieser Methode wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe gearbeitet.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. ZEWAIL
Femtochemistry, Band 1+2
World Scientific, Singapore (1994)
- [2] J. MANZ und L. WÖSTE (Herausgeber)
Femtosecond chemistry
Wiley–VCH, Weinheim (1995)
- [3] S. A. RICE und M. ZHAO
Optical Control of Molecular Dynamics
Wiley, New York (2000)
- [4] M. NISOLI, S. STAGIRA, S. D. SILVESTRI, O. SARTANIA, Z. CHENG, M. LENZNER,
C. SPIELMANN und F. KRAUSZ
*A novel–high energy pulse compression system: generation of multigigawatt sub–5–fs
pulses*
Appl. Phys. B **65**, 189 (1997)
- [5] A. ASSION, T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED,
M. STREHLE und G. GERBER
*Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser
pulses*
Science **282** (5390), 919–922 (1998)
- [6] V. SEYFRIED
Beobachtung und Kontrolle molekularer Dynamik durch Femtosekundenlaserpulse
Dissertation, Universität Würzburg (1998)
- [7] J.-C. DIELS und W. RUDOLPH
Ultrashort Laser Pulse Phenomena
Academic Press, London (1996)
- [8] T. BRABEC und F. KRAUSZ
Nonlinear optical pulse propagation in the single–cycle regime
Phys. Rev. Lett **78**, 3282 (1997)

- [9] E. SOROKIN, G. TEMPEA und T. BRABEC
Measurement of the root-mean-square width and the root-mean-square chirp in ultrafast optics
J. Opt. Soc. Am. B **17** (1), 146–150 (2000)
- [10] T. BAUMERT, M. GROSSER, R. THALWEISER und G. GERBER
Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na₂ system
Phys. Rev. Lett. **67** (27), 3753–3756 (1991)
- [11] S. LOCHBRUNNER, J. J. LARSEN, J. P. SHAFFER, M. SCHMITT, T. SCHULTZ, J. G. UNDERWOOD und A. STOLOW
Methods and application of femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy
J. Electron. Spec. **112** (3), 184 (2000)
- [12] G. R. FLEMING
Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy
Oxford University Press, New York (1986)
- [13] M. J. ROSKER, M. DANTUS und A. H. ZEWEIL
Femtosecond real time probing of reactions: I. The technique
J. Chem. Phys. **89**, 6113 (1988)
- [14] F. RAKSI, K. R. WILSON, Z. JIANG, A. IKHELF, C. Y. COT und J. C. KIEFFER
Ultrafast X-ray absorption probing of a chemical reaction
J. Chem. Phys. **104**, 6066 (1996)
- [15] C. ROSE-PETRUCK, R. JIMINEZ, T. GUO, A. CAVALLIERI, C. W. SIDERS, F. RAKSI, J. SQUIER, B. C. WALKER, K. R. WILSON und C. P. J. BARTY
Picosecond-milliangstrom lattices dynamic measured by ultrafast X-ray diffraction
Nature **398**, 310 (1999)
- [16] M. DANTUS, M. J. ROSKER und A. H. ZEWEIL
Femtosecond real-time probing of reactions. 2. The dissociation reaction of ICN
J. Chem. Phys. **89**, 6128 (1988)
- [17] J. H. D. ELAND
Photoelectron Spectroscopy
Butterworth, London (1974)
- [18] M. SEEL und W. DOMCKE
Femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of ultrafast internal-conversion dynamics in polyatomic-molecules - theory and computational studies
J. Chem. Phys. **95**, 7806 (1991)
- [19] T. BAUMERT, R. THALWEISER und G. GERBER
Femtosecond 2-photon ionization spectroscopy of the B-state of NA₃ clusters
Chem. Phys. Lett **209**, 29 (1993)

-
- [20] D. R. CYR und C. C. HAYDEN
Femtosecond time-resolved photoionization and photoelectron spectroscopy studies of ultrafast internal conversion in 1,3,5-hexatriene
J. Chem. Phys. **104**, 771 (1996)
- [21] D. R. CYR und C. C. HAYDEN
Photoelectron studies of resonant multiphoton ionization of molecular nitrogen
J. Chem. Phys. **81**, 3444 (1984)
- [22] V. BLANCHET, M. Z. ZGIERSKI und A. STOLOW
Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. I. Complementary ionization correlations
J. Chem. Phys. **114**, 1194 (2001)
- [23] M. SCHMITT, S. LOCHBRUNNER, J. P. SCHAFFER, J. J. LARSEN, M. Z. ZGIERSKI und A. STOLOW
Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. II. Corresponding ionization correlations
J. Chem. Phys. **114**, 1206 (2001)
- [24] V. S. LETOKHOV
Photophysics and photochemistry
Phys. Today **5**, 23–32 (1977)
- [25] A. H. ZEWAIL
Laser chemistry—Is it possible?
Phys. Today **33** (11), 27–33 (1980)
- [26] J. JORTNER, R. D. LEVINE und S. A. RICE (Herausgeber)
Photoselective Chemistry, Band 47 von *Advances in Chemical Physics*
Wiley, New York (1981)
- [27] N. BLOEMBERGEN und A. H. ZEWAIL
Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited
J. Phys. Chem. **88**, 5459–5465 (1984)
- [28] T. ELSAESSER und W. KAISER
Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids
Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 83–107 (1991)
- [29] D. J. NESBITT und R. W. FIELD
Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution
J. Phys. Chem. **100**, 12735–12756 (1996)
- [30] M. GRUEBELE und R. BIGWOOD
Molecular vibrational energy flow: Beyond the golden rule
Int. Rev. Phys. Chem. **17** (2), 91–145 (1998)

- [31] P. BRUMER und M. SHAPIRO
Control of unimolecular reactions using coherent light
Chem. Phys. Lett. **126** (6), 541–546 (1986)
- [32] M. SHAPIRO, J. W. HEPBURN und P. BRUMER
Simplified laser control of unimolecular reactions: Simultaneous (ω_1, ω_3) excitation
Chem. Phys. Lett. **149** (5,6), 451 (1988)
- [33] C. CHEN, Y. YIN und D. S. ELLIOTT
Interference between optical transitions
Phys. Rev. Lett. **64** (5), 507–510 (1990)
- [34] L. C. ZHU, V. D. KLEIMAN, X. N. LI, S. P. LU, K. TRENTelman und R. J. GORDON
Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI
Science **270** (5233), 77–80 (1995)
- [35] S. M. PARK, S. P. LU und R. J. GORDON
Coherent laser control of the resonance-enhanced multiphoton ionization of HCl
J. Chem. Phys. **94** (12), 8622 (1991)
- [36] D. J. TANNOR und S. A. RICE
Control of selectivity of chemical reaction via control of wavepacket evolution
J. Chem. Phys. **83**, 5013–5018 (1985)
- [37] D. J. TANNOR, R. KOSLOFF und S. A. RICE
Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations
J. Chem. Phys. **85** (10), 5805–8520 (1986)
- [38] T. BAUMERT und G. GERBER
Fundamental interactions of molecules (Na_2, Na_3) with intense femtosecond laser pulses
Isr. J. Chem. **34**, 103 (1994)
- [39] T. BAUMERT, J. HELBING und G. GERBER
Coherent control with femtosecond laser pulses
In P. Gaspard und I. Burghardt (Herausgeber), *Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale. XXth Solvay Conference on Chemistry, Advances In Chemical Physics*, S. 47, New York (1997). Wiley
- [40] S. TERSIGNI, P. GASPARD und S. A. RICE
On using the shaped-pulses to control the selectivity of product formation in a chemical reaction: An application to a multiple level system
J. Chem. Phys. **93**, 1670 (1990)
- [41] S. TERSIGNI und S. A. RICE
A generalization of the method of stimulated emission pumping
Int. J. Quantum. Chem. **39**, 325 (1991)
- [42] R. KOSLOFF, S. A. RICE, P. GASPARD, S. TERSIGNI und D. J. TANNOR
Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses
Chem. Phys. **139**, 201 (1989)

-
- [43] A. SHI, A. WOODY und H. RABITZ
Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules
J. Chem. Phys. **88** (11), 6870–6883 (1988)
- [44] A. P. PEIRCE, M. DAHLEH und H. RABITZ
Optimal control of quantum-mechanical systems: Existence, numerical approximation, and applications
Phys. Rev. A **37** (12), 4950–4964 (1988)
- [45] D. J. TANNOR und S. A. RICE
Coherent pulse sequence control of product formation in chemical reactions, Band 70 von
Advances in chemical physics, S. 441
Wiley, New York (1988)
- [46] W. JAKUBETZ, J. MANZ und H. J. SCHREIER
Theory of optimal laser pulses for selective transitions between molecular eigenstates
Chem. Phys. Lett. **165** (1), 100 (1990)
- [47] M. V. KOROLKOV, J. MANZ und G. K. PARAMONOV
Theory of ultrafast laser control for state-selective dynamics of diatomic molecules in the ground electronic state: vibrational excitation, dissociation, spatial squeezing and association
Chem. Phys **217**, 1953 (1997)
- [48] W. S. ZHU, J. BOTINA und H. RABITZ
Rapidly convergent iteration methods for quantum-optimal control of population
J. Chem. Phys. **108** (5), 1953–1963 (1998)
- [49] M. ZHAO und S. A. RICE
Comment concerning the optimum control of transformations in an unbounded quantum system
J. Chem. Phys. **95** (4), 2465–2471 (1991)
- [50] M. DEMIRALP und H. RABITZ
Optimally controlled quantum molecular dynamics: A perturbation formulation and the existence of multiple solutions
Phys. Rev. A **47** (2), 809–816 (1993)
- [51] G. TURINICI und H. RABITZ
Quantum wavefunction controllability
Chem. Phys. **267** (1-3), 1–9 (2001)
- [52] R. S. JUDSON und H. RABITZ
Teaching lasers to control molecules
Phys. Rev. Lett. **68** (10), 1500–1503 (1992)
- [53] D. E. GOLDBERG
Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning
Addison-Wesley, Reading (1993)

- [54] H.-P. SCHWEFEL
Evolution and Optimum Seeking
Wiley, New York (1995)
- [55] E. SCHÖNEBURG, F. HEINZMANN und S. FEDDERSEN
Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien
Addison-Wesley, Reading, Mass., Bonn (1994)
- [56] M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, M. STREHLE und G. GERBER
Controlling the femtochemistry of $Fe(CO)_5$
J. Phys. Chem. A **103** (49), 10381–10387 (1999)
- [57] T. BAUMERT, T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER
Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback
Appl. Phys. B **65**, 779 (1997)
- [58] D. STRICKLAND und G. MOUROU
Compression of chirped amplified optical pulses
Opt. Comm. **56**, 219 (1985)
- [59] U. WETHMAR
Aufbau eines Kerr-Lens Modensynchronisierten Titan–Saphir ($Ti : Al_2O_3$) Lasers zur Erzeugung von Femtosekunden–Laserpulsen
Diplomarbeit, Universität Freiburg (1993)
- [60] A. ASSION
Femtosekunden-zeitaufgelöste Untersuchungen molekularer Dyanamik in schwachen und starken Laserfeldern
Dissertation, Universität Würzburg (1998)
- [61] A. M. WEINER und D. E. LEAIRD
Generation of terahertz-rate trains of femtosecond pulses by phase-only filtering
Opt. Lett. **15** (1), 51–53 (1990)
- [62] A. M. WEINER, D. E. LEAIRD, A. PATEL und J. R. W. II
Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid-crystal phase modulator
IEEE J. Quantum Electron. **28** (4), 908–920 (1992)
- [63] M. M. WEFERS und K. A. NELSON
Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators
J. Opt. Soc. Am. B **12** (7), 1343 (1995)
- [64] M. M. WEFERS und K. A. NELSON
Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical wave-forms
Opt. Lett. **20** (9), 1047 (1995)

-
- [65] M. STREHLE
Femtosekunden-Pulsformung und Multiphotonen-Ionisation von Na₂ mit phasenmodulierten Femtosekundenpulsen
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996)
- [66] T. BRIXNER
Kohärente Kontrolle von Photodissoziationsreaktionen mit optimal geformten ultrakurzen Laserpulsen
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998)
- [67] J.-C. DIELS, J. J. FONTAINE und W. RUDOLPH
Ultrafast diagnostics
Physics Abstracts (1987)
- [68] D. J. KANE und R. TREBINO
Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating
Opt. Lett. **18** (10), 823–825 (1993)
- [69] D. J. KANE und R. TREBINO
Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating
IEEE J. Quantum Electron. **29** (2), 571–579 (1993)
- [70] R. TREBINO, K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, J. N. SWEETSER, M. A. KRUMBÜGEL, B. A. RICHMAN und D. J. KANE
Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating
Rev. Sci. Instrum. **68** (9), 3277–3295 (1997)
- [71] J. PAYE, M. RAMASWAMY, J. G. FUJIMOTO und E. P. IPPEN
Measurement of the amplitude and phase of ultrashort light pulses from spectrally resolved autocorrelation
Opt. Lett. **18** (22), 1946–1948 (1993)
- [72] K. W. DELONG, D. N. FITTINGHOFF, R. TREBINO, B. KOHLER und K. R. WILSON
Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based method of generalized projections
Opt. Lett. **19** (24), 2152–2154 (1994)
- [73] C. FROEHLY, A. LACOURT und J. C. VIENOT
Notions de réponse impulsionnelle et de fonction de transfert temporelles des pupilles optiques, justifications expérimentales et applications
J. Opt. (Paris) **4**, 183 (1973)
- [74] J. PIASECKI, B. COLOMBEAU, M. VAMPOUILLE, C. FROEHLY und J. A. ARNAUD
Nouvelle méthode de mesure de la réponse impulsionnelle des fibres optiques
Appl. Opt. **19** (22), 3749 (1980)

- [75] L. LEPETIT, G. CHÉRIAUX und M. JOFFRE
Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy
J. Opt. Soc. Am. B **12** (12), 2467–2474 (1995)
- [76] C. DORRER, B. DE BEAUVOIR, C. L. BLANC, J.-P. ROUSSEAU, S. RANC,
P. ROUSSEAU, J.-P. CHAMBARET und F. SALIN
Characterization of chirped-pulse amplification systems with spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction
Appl. Phys. B **70**, S77–S84 (2000)
- [77] C. DORRER, N. BELABAS, J.-P. LIKFORMAN und M. JOFFRE
Experimental implementation of Fourier-transform spectral interferometry and its application to the study of spectrometers
Appl. Phys. B **70**, S99–S107 (2000)
- [78] D. N. FITTINGHOFF, J. L. BOWIE, J. N. SWEETSER, R. T. JENNINGS, M. A.
KRUMBÜGEL, K. W. DELONG, R. TREBINO und I. A. WALMSLEY
Measurement of the intensity and phase of ultraweak, ultrashort laser pulses
Opt. Lett. **21** (12), 884–886 (1996)
- [79] T. BRIXNER
Adaptive femtosecond quantum control
Dissertation, Universität Würzburg (2001)
- [80] B. A. MAMYRIN
Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry
Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **131**, 1 (1993)
- [81] B. KIEFER
Femtosekunden Experimente an $Fe(CO)_5$ in der Gasphase
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997)
- [82] B. KIEFER
Femtochemie: Beobachtung und Steuerung molekularer Dynamik
Dissertation, Universität Würzburg (2000)
- [83] W. C. WILEY und I. H. MCLAREN
Time-of-Flight mass spectrometer with improved resolution
Rev. Sci. Instrum. **12**, 1150 (1955)
- [84] C. DIETL
Femtosekunden Photodissoziationsdynamik von Organometallkomplexen und Aufbau eines hochauflösenden Photoelektronenspektrometers
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1999)
- [85] W. DEMTRÖDER und H. J. FOTH
Molekülspektroskopie in kalten Düsenstrahlen
Phys. Bl. **43**, 7 (1987)

-
- [86] G. SCOLES
Atomic and molecular beam methods
Oxford Univ. Press, New York (1988)
- [87] P. KRUIT
Photoionization of atoms in strong laser fields: an electron spectroscopy study
Dissertation, Universiteit van Amsterdam (1982)
- [88] L. J. BUTLER, E. J. HINTSA und Y. T. LEE
Bond selective photochemistry in CH₂BrI through electronic excitation at 210 nm
J. Chem. Phys. **84**, 4104 (1986)
- [89] L. J. BUTLER, E. J. HINTSA, S. F. SHANE und Y. T. LEE
The electronic state-selective photodissociation of CH₂BrI at 248, 210, and 193 nm
J. Chem. Phys. **86**, 2051 (1987)
- [90] W. B. T. Y. R. LEE und S. M. LIN
Photodissociation of CH₂BrCl at 248 and 193 nm investigated by translational spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **227**, 467 (1994)
- [91] W. S. MCGIVERN, R. LI, P. ZOU und S. W. NORTH
Photodissociation dynamics of CH₂BrCl studied using resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) with time-of-flight mass spectrometry
J. Chem. Phys. **111**, 5771 (1999)
- [92] S. H. LEE, Y. J. JUNG und K. H. JUNG
Photodissociation dynamics of CH₂BrCl at 234 nm
Chem. Phys. **260**, 143 (2000)
- [93] G. BAUM und J. R. HUBER
Photodissociation of CF₂BrCl at 193 nm investigated by photofragment translational spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **213**, 427 (1993)
- [94] A. YOKOYAMA, K. YOKOYAMA und T. TAKAYANAGI
Photodissociation dynamics of CBrClF₂ at 157.6 nm. II. A theoretical study using wave packet propagation
J. Chem. Phys. **114**, 1617 (2001)
- [95] Y. J. JUNG, M. S. PARK, Y. S. KIM, K. H. JUNG und H. R. VOLPP
Photodissociation of CBrCl₃ at 234 and 265 nm: Evidence of the curve crossing
J. Chem. Phys. **111**, 4005 (1999)
- [96] Y. R. LEE, W. B. TZENG, Y. J. JANG, Y. Y. LIN und S. M. LIN
Photodissociation of CBrCl₃ at 248 nm by translational spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **222**, 141 (1994)
- [97] Y. R. LEE, Y. J. YANG, Y. Y. LIN und S. M. LIN
Photodissociation of CBrCl₃ at 193 nm by translational spectroscopy
J. Chem. Phys. **103**, 6966 (1995)

- [98] T. TAKAYANAGI und A. YOKOYAMA
The role of nonadiabatic coupling in bond-selective dissociations - 2-dimensional model-calculations
Bull. Chem. Soc. Jpn. **68**, 2225 (1995)
- [99] J. BERKOWITZ
Photoabsorption, photoionization, and photoelectron spectroscopy
Academic Press, Inc., New York (1979)
- [100] T. IBUKI, A. HIRAYA und K. SHOBATAKE
Vacuum ultraviolet-absorption spectra and photodissociative excitation of CHBr_2Cl and CHBrCl_2
J. Chem. Phys. **96**, 8793 (1992)
- [101] S. SUZUKI, K. MITSUKE, T. IMAMURA und I. KOYANO
Negative-ion mass-spectrometric study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet .6. $\text{CH}_3\text{X}^{--}\text{X}^- + \text{CH}_3$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
J. Chem. Phys. **96**, 7500 (1992)
- [102] K. SUTO, Y. SATO, C. L. READ, V. SKOROKHODOV, Y. MATSUMI und M. KAWASAKI
Ion fragment imaging of the ion-pair photodissociation of CH_3Cl , CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, and $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ at 118 nm
J. Phys. Chem. A **101**, 1222 (1997)
- [103] M. LEIBSCHER und I. S. AVERBUKH
Optimal control of wave-packet isotope separation
Phys. Rev. A **6304** (4) (2001)
- [104] V. PARTHASARATHY, A. K. NAYAK und S. K. SARKAR
Control strategies for laser separation of carbon isotopes
Proc. Ind. Ac. Sci.–Chem. Sci. **114** (6), 639 (2002)
- [105] P. A. BOKHAN, V. V. BUCHANOV, D. E. ZAKREVSKII, M. A. KAZARYAN, M. M. KALUGIN und N. V. FATEEV
Current trends in laser separation of isotopes in monatomic vapors
J. Russian Laser Res. **24** (2), 159 (2003)
- [106] I. S. AVERBUKH, M. J. J. VRAKKING, D. M. VILLENEUVE und A. STOLOW
Wave packet isotope separation
Phys Rev Lett **77** (4), 3518 (1996)
- [107] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY
Chemistry Webbook
<http://www.webbook.nist.gov> (2003)
- [108] S.-Y. CHIANG, Y.-S. FANG, K. SANKARAN und Y.-P. LEE
Experimental and quantum-chemical study on photoionization and dissociative photoionization of CH_2Br_2
J. Chem. Phys. **120**, 3270 (2004)

- [109] H. OKABE
Photochemistry of small molecules
Wiley, New York (1978)
- [110] H. OKABE, A. H. LAUFER und J. J. BALL
Photodissociation of $OC\text{Cl}_2$ in vacuum ultraviolet - production and electronic energy of excited Cl_2
J. Chem. Phys. **55**, 373 (1971)
- [111] U. MARVET, E. BROWN und M. DANTUS
Femtosecond concerted elimination of halogen molecules from halogenated alkanes
Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 885 (2000)
- [112] M. KAWASAKI, S. LEE und R. BERSOHN
Photodissociation of molecular beams of methylene iodide and iodoform
J. Chem. Phys. **63**, 809 (1975)
- [113] P. KROGER, P. DEMOU und S. RILEY
Polyhalide photofragment spectra. I. Two-photon two-step photodissociation of methylene iodide
J. Chem. Phys. **65**, 1823 (1976)
- [114] B. TSAI, T. BAER, A. WERNER und S. LIN
A photoelectron-photoion coincidence study of the ionization and fragment appearance potentials of Bromo- and Iodomethanes
J. Phys. Chem. **79**, 570 (1975)
- [115] B. J. SCHWARTZ, J. C. KING, J. Z. ZHANG und C. B. HARRIS
Vibrational-relaxation of $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{CR}, \text{MO}, \text{W}$) - effect of metal mass on vibrational cooling dynamics and non-boltzmann internal energy-distributions
Chem. Phys. Lett. **203**, 503 (1993)
- [116] K. SAITOW, Y. NAITOH und K. T. K. YOSHIHARA
Photo-induced reactions of CH_2I_2 in solution studied by the ultrafast transient absorption spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **262**, 621 (1996)
- [117] W. KWOK und D. PHILLIPS
Solvation effects and short-time photodissociation dynamics of CH_2I_2 in solution from resonance raman-spectroscopy
Chem. Phys. Lett. **235**, 260 (1995)
- [118] W. KWOK und D. PHILLIPS
Solvation and solvent effects on the short-time photodissociation dynamics of CH_2I_2 from resonance Raman spectroscopy
J. Chem. Phys. **104**, 2529 (1996)
- [119] J. ZHANG, E. J. HELLER, D. HUBER, D. G. IMRE und D. TANNOR
 CH_2I_2 photodissociation - dynamical modeling
J. Chem. Phys. **89**, 3602 (1988)

- [120] P. J. DYNE und D. W. G. STYLE
Fluorescence obtained from formic acid, carbonyl chloride, and methylene iodide
J. Chem. Soc. **26**, 2122 (1952)
- [121] D. W. G. STYLE und J. C. WARD
The origins of the fluorescences obtained from formic acid and methylene iodide
J. Chem. Soc. **26**, 2125 (1952)
- [122] G. BLACK
Research on high energy amplifiers
Doktorarbeit (1976)
- [123] H. OKABE und M. KAWASAKI
The photodissociation of CH₂I₂: Production of electronically excited I₂
J. Chem. Phys. **73**, 6162 (1980)
- [124] U. MARVET, Q. ZHANG, E. BROWN und M. DANTUS
Femtosecond dynamics of photoinduced molecular detachment from halogenated alkanes. I. Transition state dynamics and product channel coherence
J. Chem. Phys. **109**, 4415 (1998)
- [125] Q. ZHANG, U. MARVET und M. DANTUS
Femtosecond dynamics of photoinduced molecular detachment from halogenated alkanes. II. Asynchronous concerted elimination of I₂ from CH₂I₂
J. Chem. Phys. **109**, 4428 (1998)
- [126] I. PASTIRK
Quantum control of the yield of a chemical reaction
J. Chem. Phys. **103**, 6966 (1998)
- [127] B. P. TSAI, T. BAER, A. S. WERNER und S. F. LIN
A photoelectron-photoion coincidence study of the ionization and fragment appearance potentials of bromo- and iodomethanes
J. Phys. Chem. **79**, 570 (1975)
- [128] J. L. FRANKLIN und M. A. HANEY
Recent Developments in Mass Spectroscopy, Kapitel Energy distribution in ionic decomposition processes, S. 909
Park Press, Baltimore (1970)
- [129] S. V. MENON, J. P. NIBARGER und G. N. GIBSON
A framework for understanding molecular ionization in strong laser fields
J. Phys. B **35**, 2961 (2002)
- [130] B. P. TSAI, T. BAER, A. S. WERNER und S. F. LIN
A photoelectron-photoion coincidence study of the ionization and fragment appearance potentials of bromo- and iodomethanes
J. Phys. Chem. **79**, 570 (1975)

- [131] W. V. NIESSEN, L. ASBRINK und G. BIERI
30.4 nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part VI. Halogeno-compounds (C,H,X: X = Cl, Br, I)
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **26**, 173 (1982)
- [132] M. BERGT
Photodissoziationsdynamik metallorganischer Moleküle: Beobachtung und Steuerung chemischer Reaktionen mit Femtosekunden-Laserpulsen
Dissertation, Universität Würzburg (1997)
- [133] R. SCHOENLEIN, L. PETEANU, R. MATHIES und C. SHANK
The first step in vision: Femtosecond isomerization of rhodopsin
Science **254**, 412 (1991)
- [134] N. J. TURRO
Modern molecular photochemistry
University Science Books, Columbia University (1991)
- [135] L. H. SPANGLER, R. VAN ZEE und T. S. ZWIER
Assignment of the low-frequency modes in trans-stilbene - evidence for planarity in the isolated molecule
J. Phys. Chem. **91**, 2782 (1987)
- [136] L. H. SPANGLER, R. VAN ZEE, C. BLANKSPOOR und T. S. ZWIER
Additional evidence for planarity in isolated trans-stilbene - a study of alpha-deuterio-trans-stilbene
J. Phys. Chem. **91**, 6077 (1987)
- [137] B. B. CHAMPAGNE, J. P. PFANSTIEL, D. F. PLUSQUELLIC, D. W. PRATT und W. M. VAN HERPEN
Trans-stilbene - a rigid, planar asymmetric-top in the zero-point vibrational levels of its S_0 and S_1 electronic states
J. Phys. Chem. **94**, 6 (1990)
- [138] M. TRÆTTEBERG, E. B. FRANTSEN, F. C. MIJLHOFF und A. HOEKSTRA
Gas electron-diffraction study of molecular-structure of trans-stilbene
J. Mol. Struct. **26**, 57 (1975)
- [139] G. ORLANDI und W. SIEBRAND
Model for direct photoisomerization of stilbene
Chem. Phys. Lett. **30**, 352 (1975)
- [140] D. H. WALDECK
Photoisomerization dynamics of stilbenes
Chem. Rev. **91**, 415 (1991)
- [141] M. S. GUDIPATI, M. MAUS, J. DAVERKAUSEN und G. HOHLNEICHER
Higher excited states of aromatic hydrocarbons. III. Assigning the in-plane polarized transitions of low-symmetry molecules: Chrysene and Stilbene
Chem. Phys. **192**, 37 (1995)

- [142] G. HOHLNEICHER, R. WRZAL, D. LENOIR und R. FRANK
Two-photon spectra of Stiff Stilbenes: a contribution to the assignment of the low lying electronically excited states of the Stilbene system
J. Phys. Chem. A **103**, 8969 (1999)
- [143] J. A. SYAGE, P. M. FELKER und A. H. ZEWEIL
Picosecond dynamics of the photoisomerization of Stilbene in supersonic beams. II. Reaction rates and potential energy surface
J. Chem. Phys. **81**, 4706 (1984)
- [144] V. D. VACHEV, J. H. FREDERICK, B. A. GRISHANIN, V. N. ZADKOV und N. I. KOROTEV
Quasiclassical molecular dynamics simulation of the photoisomerization of Stilbene
J. Phys. Chem. **99**, 5247 (1995)
- [145] J. S. BASKIN, L. BANARES, S. PEDERSEN und A. H. ZEWEIL
Femtosecond real-time probing of reactions. 20. Dynamics of twisting, alignment, and IVR in the trans-Stilbene isomerization reaction
J. Phys. Chem. **100**, 11920 (1996)
- [146] J. BERNSTEIN
Spectroscopic evidence for existence of multiple transitions in low-energy absorption-band of trans-stilbene
Spectrochim. Acta **29A**, 147 (1973)
- [147] V. MOLINA, M. MARCHÁN und B. O. ROOS
Theoretical study of the electronic spectrum of trans-stilbene
J. Phys. Chem. A **100**, 3478 (1997)
- [148] L. GAGLIARDI, G. ORLANDI, V. MOLINA, P.-A. MALMQVIST und B. ROOS
Theoretical study of the lowest 1B_u states of trans-Stilbene
J. Phys. Chem. A **106**, 7355 (2002)
- [149] P. C. CHEN und Y. C. CHIEH
Azobenzene and Stilbene: a computational study
J. Mol. Struct. **624**, 193 (2002)
- [150] R. IMPROTA, F. SANTORO, C. DIETL, E. PAPASTATHOPOULOS und G. GERBER
Investigation of the two lowest 1B_u states of trans-Stilbene by time dependent DFT calculations
Chem. Phys. Lett. **387**, 509 (2003)
- [151] T. KOBAYASHI, H. SUZUKI und K. OGAWA
Conformational-analysis of stilbenes by photo-electron spectroscopy
Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 1734 (1982)
- [152] P. RADEMACHER, A. L. MARZINIK, K. KOWSKI und M. E. WEISS
Photoelectron Spectra, electronic structures, and conformational properties of (E)-Stilbene, Styrylthiophenes, and (Thienylethenyl)pyridines
Eur. J. Org. Chem. **1**, 121 (2001)

- [153] C. DIETL, E. PAPASTATHOPOULOS, P. NIKLAUS, R. IMPROTA und F. S. G. GERBER
Femtosecond photoelectron spectroscopy of trans-stilbene above the reaction barrier
in Vorbereitung
- [154] B. I. GREENE, R. M. HOCHSTRASSER und R. B. WEISSMANN
Picosecond dynamics of the photoisomerization of trans-Stilbene under collision-free conditions
J. Chem. Phys. **71**, 544 (1979)
- [155] E. PAPASTATHOPOULOS, M. STREHLE und G. GERBER
Optical control of fs multiphoton double ionization of atomic calcium
eingereicht by Phys. Rev. A

Abschließend möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. G. Gerber für die Vergabe dieses interessanten Themas und für die vielen Freiheiten, die er mir während dieser Jahre gewährt hat und nicht zuletzt für die Bereitstellung der Mittel, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Evangelos Papastathopoulos für die ausgezeichnete Zusammenarbeit beim Aufbau des Photoelektronenspektrometers und den Experimenten zur Photoisomerisierung des *trans*-Stilben. Dabei speziell ein Dankeschön für die äußerst freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Dr. Fabrizio Santoro und Dr. Roberto Improta haben die quantenchemischen Rechnungen zum Stilben durchgeführt und uns damit den Weg für das Experiment gewiesen. Dafür ein herzliches Dankeschön.

Patrick Niklaus für die Pflege des Lasersystems ohne das kein Experiment hätte durchgeführt werden können. Und ein weiteres Dankeschön für die tatkräftige Mitarbeit bei der Pflege des Computernetzes.

Dr. Niels Damrauer, Sung-Hae Lee und Gerhard Krampert für die gute Zusammenarbeit bei den Experimenten zur Photodissoziation des CH_2ClBr .

Den Korrekturen dieser Arbeit: Patrick Niklaus und Sandra Dantscher

Ihnen allen, allen „Ehemaligen“, sowie allen weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Christian Dietl
Wohnort: Wittelsbacherstr. 8, 97074 Würzburg
geboren am: 01. Mai 1973 in München
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1979 - 1981 Grundschule Kirchdorf
1981 - 1983 Grundschule Raubling
1983 - 1992 Gymnasium der Benediktiner Schäftlarn
(neusprachlicher Bildungszweig)
06/1992 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

7/92 - 6/93 Fernmelder in Bad Reichenhall

Studium:

1993 - 1999 Studium der Physik an der Bayerischen–Julius–Maximilians–
Universität Würzburg
10/1995 Vordiplom
12/1999 Diplom in Physik
Thema der Diplomarbeit:
„Femtosekunden Photodissoziationsdynamik von Organometallkomplexen
und Aufbau eines hochauflösenden Photoelektronenspektrometers“

Berufsweg:

02/2000 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation in Experimentalphysik
an der Universität Würzburg am Lehrstuhl Prof. Dr. G. Gerber
02/2000–04/2000 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Würzburg
seit 04/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg

Würzburg, den 13.04.2004

Christian Dietl

Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß § 6 Abs. 1 Ziff. 3 und 7
der Promotionsordnung der
Fakultät für Physik und Astronomie der Universität
Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder vollständig noch teilweise einer anderen Hochschule mit dem Ziel, einen akademischen Grad zu erwerben, vorgelegt.

Am 04. Feb. 2000 wurde mir von der Universität Würzburg der akademische Grad „Diplom-Physiker (Univ.)“ verliehen. Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 14.04.2004

Christian Dietl