



Universität Hamburg

DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Untersuchungen zur Reaktionsdynamik kleiner Moleküle mittels interferometrischer VUV-VUV Anrege-Abfrage Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik
und Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Oliver Schepp

Hamburg
2018

Gutachter/in der Dissertation:

Prof. Dr. Markus Drescher
Priv. Doz. Dr. Tim Laarmann

Zusammensetzung der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Markus Drescher
Priv. Doz. Dr. Tim Laarmann
Prof. Dr. Daniela Pfannkuche
Prof. Dr. Henning Moritz
Prof. Dr. Nils Huse

Vorsitzende/r der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Daniela Pfannkuche

Datum der Disputation:

22.11.2018

Vorsitzender des Fach-Promotionsausschusses
Physik:

Prof. Dr. Wolfgang Hansen

Leiter des Fachbereichs Physik:

Prof. Dr. Michael Potthoff

Dekan der Fakultät für Mathematik, Informa-
tik und Naturwissenschaften:

Prof. Dr. Heinrich Graener

Zusammenfassung

Die Dynamik unterschiedlicher atomarer und molekularer Systeme wird mit Hilfe der Anrege-Abfrage-Spektroskopie im VUV-Spektralbereich untersucht. Die hierfür nötigen intensiven ultrakurzen Lichtpulse liefert eine Hohe Harmonischen Quelle, die die fünfte Harmonische eines Titan:Sapphir-Lasersystems erzeugt. Diese werden mit Hilfe eines reflektiven Wellenfrontteilers in zwei Replika mit präzise einstellbarem optischen Wegunterschied aufgeteilt und zur zeitaufgelösten Messung verschiedener Photoionisationsprozesse genutzt. Das Konzept des Wellenfrontteilers verhindert eine Verkipfung der Pulsfronten der beiden Pulspaare, wodurch Messungen mit interferometrischen Kontrast möglich sind.

Mit einem Ionenmikroskop können die VUV-Pulse anhand der zeitaufgelöste Photoionisation von Edelgasen, welche die nichtlineare interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung erzeugt, präzise charakterisiert werden. Zusätzlich wird auch der Einfluss eines bichromatischen Lichtfelds auf das Signal der interferometrischen Autokorrelation theoretisch und experimentell untersucht. Anschließend gibt ein Anrege-Abfrage Experiment Aufschluss über die Photodissoziationsdynamik von molekularem Sauerstoff nach Anregung in das Schumann-Runge-Kontinuum. Neben der Zwei-Photonen-Absorption liefert die zeitaufgelöste Drei-Photonen-Absorption mit dem atomaren Sauerstoffion eine zusätzliche Observable, welche das intrinsische Ionisationsfenster erweitert.

Ein zweiter Aufbau ermöglicht die Aufzeichnung zeitaufgelöster Photoelektronenspektren zur Untersuchung der ultraschnellen Relaxation des Ethylenmoleküls und seinem deuterierten Derivat. Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren lassen die Beobachtung unterschiedlicher dynamischer Prozesse in verschiedenen Energiebereichen zu. Es können so Erkenntnisse über die Dynamik bei der Isomerisierung des Moleküls gewonnen werden.

Abstract

The dynamic of different atomic and molecular systems are studied by pump-probe spectroscopy. A high harmonic source delivers intense ultrashort light pulses of the fifth harmonic of a titan:sapphire laser system, which are split into two replica with precise adjustable delay by an all-reflective wavefront splitter and utilized for studying different time-resolved photoionisation processes. The wavefrontsplitting concept prevents a wavefront tilt, whereby the measurement with interferometric contrast is accesible.

An ion-microscope precisely characterizes the VUV pulses by time-resolved photionisation of rear-gases, yielding in the second-order non-linear interferometric autocorrelation. In addition, the influence of a bichromatic light field on the signal of the interferometric autocorrelation is theoretically and experimentally investigated. A pump-probe experiment provides insights into the photodissociation dynamics of molecular oxygen after excitation into the Schumann-Runge continuum. In comparison to the two-photon absorption, the time-resolved three-photon absorption with the atomic oxygen ion provides an additional observable, which extends the intrinsic ionization window.

A second setup allows the recording of time-resolved photoelectron spectra to study the ultrafast relaxation of the ethylene molecule and its deuterated isotopolouges. The time-resolved photoelectron spectra permit the observation of different dynamic processes in different energy ranges. It is thus possible to gain insights into the dynamics in the isomerization of the molecule.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theoretische Grundlagen	15
2.1	Photoionisation	15
2.2	Erzeugung Harmonischer niedriger Ordnung	18
2.3	Beschreibung ultrakurzer Laserpulse	21
2.4	Interferometrische Autokorrelation im VUV	24
2.5	Zeitaufgelöste Molekülphysik	28
3	Experimenteller Aufbau	35
3.1	Erzeugung ultrakurzer VUV-Pulse	35
3.2	Reflektiver Wellenfrontteiler	40
3.3	Aufbau zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen	42
3.4	Aufbau zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie	44
4	VUV-Pulscharakterisierung mit interferometrischer Auflösung	51
4.1	Kalibration und Stabilität des Interferometers	51
4.2	Nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation in Krypton	54
4.3	Interferometrische Autokorrelation bichromatischer Lichtfelder	57
5	Photodissoziationsdynamik von Sauerstoff	65
5.1	VUV-VUV Anrege-Abfrage Experiment	66
5.2	Drei-Photonen Anrege-Abfrage Experiment	71
5.3	Zusammenfassung	75
6	Ultraschnelle Relaxation von Ethylen	77
6.1	Charakterisierung des Photoelektronenspektrometers	77
6.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Ethylen	81
6.3	Zusammenfassung	92
7	Zusammenfassung	95
	Bibliographie	99

A	Anhang	111
A.1	Interferometrische Autokorrelation im VUV	111
A.2	Superposition mehrerer Harmonischer	112
A.3	Maxwell-Blochgleichungen	113
A.4	Ionen-Flugzeit-Spektrometer	117
A.5	Semiklassische Berechnung der Kerndynamik	117
A.6	Korrigiertes Photoelektronenspektrum	119
B	Danksagung	121
C	Eidesstattliche Erklärung	123

1 Einleitung

Die intrinsische Dynamik chemischer Reaktionen vollzieht sich auf einer Zeitskala von nur einigen Femtosekunden (1×10^{-15} s) bis hin zu wenigen Pikosekunden (1×10^{-12} s). Ereignisse auf derartigen Zeitskalen experimentell beobachten und beeinflussen zu können, war lange Zeit der Wunschtraum vieler Wissenschaftler, welche zwar umfassendes Wissen über die Struktur der Atome und Moleküle durch die statische Spektroskopie besaßen, aufgrund des Mangels experimenteller Methoden jedoch nur indirekt Rückschlüsse auf die Dynamik chemischer Reaktionen mit Hilfe der experimentell ermittelten Spektren schließen konnten. Der erstmalige Betrieb eines breitbandigen Titan:Saphir-Lasers, dessen ultrakurze Laserpulse durch die Kopplung der verschiebenden Lasermoden und Kompression erzeugt werden, führte in den späten 80er und frühen 90er Jahren zur kommerziellen Verfügbarkeit von Lasersystemen, welche die kürzesten von Menschen geschaffenen und kontrollierbaren Ereignisse produzieren konnte und dabei um mehr als eine Größenordnung unterhalb der zeitlichen Auflösung jeglicher elektronisch betriebener Detektoren lagen [1–3]. Diese ultrakurzen Laserpulse ermöglichten so erstmalig die Untersuchung atomarer und molekularer Vorgänge auf deren natürlicher Zeitskala. Die Pionierarbeit und erste bahnbrechende Ergebnisse zu dieser neuen Forschungsrichtung lieferte der Nobelpreisträger Ahmed Zewail mit seinen Experimenten zur zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Spektroskopie, bei denen es möglich war den Übergangszustand einer chemischen Reaktion zwischen Reaktant und Produkt einer chemischen Reaktion zeitaufgelöst zu untersuchen [4]. Mit einer Reihe derartiger Experimente begründete Zewail die sogenannte Femtochemie.

Das grundlegende Prinzip der Anrege-Abfrage-Spektroskopie ist meist die Anregung des zu untersuchenden Systems mit einem ultrakurzen Laserpuls. Nach der Anregung läuft die intrinsische Dynamik des Systems frei ab, bis diese schließlich mit einem zweiten variabel zeitverzögerten Laserpuls abgefragt wird. Durch Variation der Verzögerung der beiden Pulse kann die Dynamik untersucht werden. Auf diese Weise wurde es möglich, fundamentale photochemische Prozesse zeitaufgelöst zu untersuchen. Neben der Beobachtung der Photodissoziation und -ionisation konnte die photoinduzierte Isomerisierung, sowie die strahlungslose hoch effiziente Relaxation und Ladungsumverteilung durch Elektronen untersucht werden. Gerade letztgenannte Prozesse basieren auf einer starken Kopplung der verschiedenen angeregten Zustände mit dem Grundzustand und involvierten Zwischenzuständen. Ging man lange Zeit von einem Sonderfall dieser Kopplung aus, zeigten erst umfassende zeitaufgelöste Studien, dass dies bei molekularen Systemen zunehmender Größe und Komplexität eher die Regel als eine Ausnahme ist. Als Konsequenz ergibt sich eine nicht-adiabatische Dynamik zwischen Kern

und Elektronenwellenfunktion, die nicht mehr im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung behandelt werden kann und so auch die Entwicklung neuer theoretischer ab initio Methoden zur Vorhersage der ablaufenden Dynamik erforderlich machte.

Zum einen konnte durch die Weiterentwicklung der Lasersysteme in den letzten 30 Jahren bis in den Attosekundenzeitbereich vorgedrungen werden, zum anderen sorgte die Entwicklung laserbasierter Strahlungsquellen zur Erzeugung Hoher Harmonischer, sowie die Entwicklung Freier-Elektronen Laser für die Erschließung eines Wellenlängenbereichs vom sichtbaren Bereich über den ultravioletten Spektralbereich bis hin zur harten Röntgenstrahlung bei Pulsdauern von nur wenigen Femtosekunden. Damit werden die intrinsischen Anregungsenergien auch höherer Zustände molekularer und atomarer Systeme erreicht, ohne diese durch starke elektrische Felder wie sie bei der Mehrphotonenabsorption nötig sind zu beeinflussen und das natürliche ungestörte Verhalten zu untersuchen. Für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie wird wie oben angeführt ein Puls-Paar mit variabler Zeitverzögerung benötigt. Werden dazu unterschiedliche Lichtquellen verwendet, ist ein enormer Aufwand für die zeitliche Synchronisation der Pulse nötig, um weiterhin eine Auflösung im Bereich der Pulsdauer zu erhalten. Eine robustere Möglichkeit liefert die Erzeugung einer Kopie des initialen Pulses mit Hilfe eines Strahlteilers, welche intrinsisch synchronisiert ist. Verlässt man jedoch den sichtbaren Spektralbereich, wird es schwierig Materialien für einen transmissiven Strahlteiler zu finden. In dieser Arbeit wird daher auf das Konzept eines reflektiven Strahlteilers aus Silizium zurückgegriffen, welcher ähnlich einem Michelson-Interferometer ohne starke Beeinflussung der Wellenfronten der Pulse agiert [5].

Eine Quelle zur Erzeugung Hoher Harmonischer wird in dieser Arbeit genutzt um intensive Pulse als fünfte Harmonische eines Titan:Sapphir(Ti:Sa)-Lasersystems zu generieren. Die erzeugten Pulse im vakuum-ultravioletten (VUV) Spektralbereich werden mit Hilfe des reflektiven Wellenfrontteilers charakterisiert. Grundlage hierzu ist die nicht-resonante Zwei-Photonen-Absorption im Edelgas Krypton, welche der nichtlineare interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung entspricht und zusätzliche Informationen über die spektralen Komponente der Pulse enthält. So wird eine intrinsisch kalibrierte, äußerst präzise Bestimmung der Pulsdauer erreicht, welche eine kritische Größe für die durchzuführenden Anrege-Abfrage-Experimente an verschiedenen Molekülen darstellt. Erstmals werden mit diesem Experiment auch der Einfluss weiterer Harmonische auf die interferometrische Autokorrelation untersucht. Dazu werden die dritte und fünfte Harmonische des Lasersystems phasenstabil miteinander überlagert und das so geformte bichromatische Lichtfeld charakterisiert und mit einer Simulation verglichen. Mit Hilfe der präzisen Pulscharakterisierung kann der Fokus auf die Untersuchung der Photoreaktionsdynamik molekularer Systeme gelegt werden.

Untersucht wird zunächst die Photodissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls nach Anregung in das Schumann-Runge-Kontinuum durch VUV-Anregung. Durch die Anregung oberhalb der Dissoziationsschwelle des ersten Dipol-erlaubten Übergangs beginnt das Molekül zu dissoziieren. Ein zweiter VUV-Puls ionisiert das Molekül zeitverzögert und es können so Rückschlüsse auf die zugrundeliegende Dynamik gezogen werden. Es wird sich zeigen,

dass bei der Anregung des Sauerstoffmoleküls keine Kopplung mit anderen elektronischen Zuständen vorliegt, sodass die Dynamik noch im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung betrachtet werden kann. Vielmehr noch werden semi-klassische Berechnungen der Kerntrajektorien bei der Interpretation der Ergebnisse helfen. Weiterhin wird ein intrinsisches Ionisationsfenster für die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Absorption gefunden, dessen limitierenden Eigenschaften über die Abfrage durch Multiphotonenionisation im VUV-Spektralbereich überwunden wird.

Mit dem Molekül Ethylen wird im Gegensatz zum Sauerstoffmolekül ein System untersucht, dessen Dynamik nicht-adiabatisch verläuft. Als ungesättigtes Kohlenwasserstoff mit Kohlenstoff-Doppelbindung gilt es geradezu als Prototyp komplexer organischer Systeme und bietet einen hoch effizienten Mechanismus zur strahlungslosen Relaxation nach Anregung mit VUV-Licht, durch Isomerisierung, Pyramidalisierung und Protonen-Migration. Die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie wird hier verwendet um die ultraschnelle Relaxation in den Grundzustand zu untersuchen.

Der Aufbau dieser Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird in Kapitel 2 eine theoretische Einführung der wesentlichen Konzepte, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, kurz darstellen. Dies beginnt mit dem grundlegenden Prozess der Photoionisation, auf der zum einen die Erzeugung der Ionen und Elektronen basiert, welche als Observable für die Anrege-Abfrage-Experimente dienen. Zum Anderen fußt darauf ebenfalls die Erzeugung der VUV-Strahlung, die in einem eigenen Abschnitt behandelt wird. Es folgt ein Abschnitt zur mathematischen Beschreibung ultrakurzer Laserpulse, um darauf aufbauend, die Theorie zur interferometrischen Autokorrelation zu erläutern. Das Kapitel schließt mit einem kurzen Überblick wesentlicher Konzepte zur zeitaufgelösten Molekülphysik.

Kapitel 3 widmet sich anschließend der Beschreibung des experimentellen Aufbaus. Es beginnt mit dem Aufbau der zur Erzeugung hoher harmonischer eingesetzt wird. Ein eigener Abschnitt behandelt den reflektiven Wellenfrontteiler, um schließlich die Aufbauten der beiden Experimente zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen und zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie zu erläutern.

Kapitel 4–6 behandelt die Vorstellung, Interpretation und Diskussion der experimentellen Ergebnisse. Dabei behandelt Kapitel 4 die Charakterisierung der VUV-Pulse mittels interferometrischer Autokorrelation. Kapitel 5 zeigt die Ergebnisse zur Photodissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls, während Kapitel 6 die ultraschnelle Relaxation des Ethylenmoleküls mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie behandelt.

2 Theoretische Grundlagen

Inhaltsangabe

2.1 Photoionisation	15
2.2 Erzeugung Harmonischer niedriger Ordnung	18
2.3 Beschreibung ultrakurzer Laserpulse	21
2.4 Interferometrische Autokorrelation im VUV	24
2.5 Zeitaufgelöste Molekülphysik	28

Das vorliegende Kapitel dient der Einführung in die wesentlichen theoretischen und mathematischen Konzepte, welche zum Verständnis der hier präsentierten Forschungsarbeit notwendig sind. Es beginnt mit den Prozess der Photoionisation, welcher als elementare Form der Licht-Materie-Wechselwirkung für die Erzeugung der beobachteten experimentellen Observablen verantwortlich ist. Es leitet über zur Erzeugung Hoher Harmonischer, welche als Methode zur nichtlinearen Frequenzvervielfachung zur Erzeugung der intensiven ultrakurzen VUV-Pulse genutzt wird. Die theoretischen Grundlagen zur mathematischen Beschreibung dieser ultrakurzen Lichtpulse werden in einem eigenen Abschnitt behandelt, um schließlich die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Charakterisierung der ultrakurzen Laserpulse zu diskutieren. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels gibt einen kurzen Einblick zur zeitaufgelösten Molekülphysik in dem wesentlichen Konzepten, wie die Anregung der elektronischen Molekülorbitale und das Verhalten eines molekularen Wellenpakets, behandelt werden.

2.1 Photoionisation

Ionen, ionische Fragmente dissoziierter chemischer Verbindungen und die beim Ionisationsprozess emittierten Photoelektronen atomarer und molekularer Systeme bilden in dieser Arbeit die experimentell zugänglichen Observablen für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Der zugrundeliegende Prozess zur Entstehung der Ionen ist die Photoionisation. Ein oder mehrere Photonen der Energie $\hbar\nu$, welche in der Summe eine Energie höher oder gleich des Ionisationspotentials IP besitzen, werden absorbiert und anschließend ein oder mehrere Elektronen emittiert. Das Atom oder Molekül verbleibt als geladenes Ion. Das Phänomen ist als Photoeffekt bekannt, bei dem die überschüssige Energie aufgrund der Energieerhaltung als kinetische

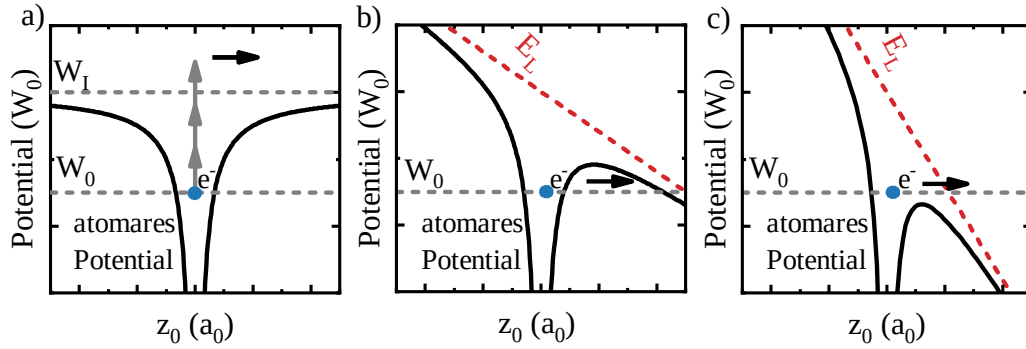


Abbildung 2.1: Photoionisationsmechanismen. a) Mehrphotonenionisation bei geringer Feldstärke des Laserfelds in Bezug zum Atompotential. b) Bei großen Feldstärken wird das Coulomb-Potential beeinflusst und Tunnelionisation ermöglicht. c) Die Barriere des Coulomb-Potentials liegt unter dem Energieniveau des Elektrons (engl. over-the-barrier ionization). Adaptiert aus [8].

Energie E_{kin} auf die emittierten Elektronen übertragen wird, sodass der Zusammenhang

$$E_{\text{kin}} = \hbar\nu - IP \quad (2.1)$$

gilt. Die kinetische Energie der Elektronen kann je nach Anregungsschema Aufschluss über die elektronische Struktur des Systems im Grundzustand oder angeregten Zustand geben. Während die Energie von Photonen im VUV-Spektralbereich gerade ausreicht, um Valenzelektronen auszulösen, kann kurzwelliges Licht im extrem ultravioletten (kurz: EUV) Spektralbereich mit ausreichend hoher Photonenenergie auch Innerschalenelektronen lösen, woraufhin sich eine komplexe Rekonfiguration des Systems abspielt, unter welcher weitere Elektronen verzögert ausgesendet werden. Dieser Effekt ist auch als Auger- bzw. Auger-Meitner-Effekt [6, 7] bekannt und wird aufgrund der hier verwendeten niedrigen Photonenenergie nicht weiter beschrieben.

Bei den Prozessen zur Ionisation kann prinzipiell zwischen der Ein-Photonen-Ionisation und Mehrphotonenionisation unterschieden werden. Hinzu kommt die Tunnelionisation, welche eine bedeutende Rolle bei der Erzeugung Hoher Harmonischer spielt und im entsprechenden Abschnitt behandelt wird. Bei der Ein-Photonen-Ionisation übersteigt die einfache Photonenenergie bereits die Ionisationsschwelle und das System wird ionisiert. Nach Koopmans-Theorem [9] repräsentiert die Ionisationsenergie bei molekularen Systemen bereits näherungsweise die negative Orbitalenergie für das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO), da sich die Lage der Molekülpotentiale während des Ionisationsprozess nicht ändert.

Das Ionisationspotential aller in dieser Arbeit untersuchten Atome und Moleküle liegt stets

über der Photonenenergie von 7.7 eV, welche der Energie eines einzelnen VUV-Photons der fünften Harmonischen entspricht, womit nur die Mehr-Photonen-Ionisation für die hier vorgestellten Experimente von Relevanz ist. Bei hohen Laserintensitäten lässt sich neben der direkten Photoionisation auch die Mehrphotonenionisation realisieren, bei der n Photonen absorbiert werden und die Überschussenergie ebenfalls wieder als kinetische Energie auf die Photonen übertragen wird. Der Prozess ist schematisch in Abb. 2.1 a) gezeigt. Für die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gilt

$$E_{\text{kin}} = n \cdot \hbar\nu - IP. \quad (2.2)$$

Bei ausreichend hoher Intensität können ebenfalls mehr Photonen absorbiert werden, als zum Erreichen der Ionisationsschwelle benötigt werden (engl. above threshold ionization), wobei sich die zusätzlich absorbierte Energie als charakteristische äquidistante Linien im Spektrum der emittierten Photoelektronen widerspiegelt [10]. Weiterhin kann bei der Mehrphotonenionisation zwischen sequentiellen und nicht-sequentiellen Prozessen unterschieden werden. Bei der sequentiellen Mehrphotonenionisation findet die Anregung resonant über ein oder mehrere reale Zwischenzustände des atomaren oder molekularen Systems mit langer Lebensdauer statt. Der sprunghafte Anstieg der Ionisationswahrscheinlichkeit bei Eintreten der Resonanz äußert sich ebenfalls im charakteristischen Photoelektronenspektrum und lässt Rückschlüsse auf die elektronische Struktur angeregter Zustände zu. Die Methode, welche auch in großem Maße in der chemischen Analytik Verwendung findet, wird als resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl. resonance enhanced multiphoton ionisation, kurz REMPI) bezeichnet. Ohne resonante Zwischenzustände werden die Photonen simultan über virtuelle Zwischenzustände nicht-sequentiell absorbiert.

Die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation aus dem gebundenen Zustand $|a\rangle$ in den Kontinuumszustand $|k\rangle$ kann für moderate elektrische Feldstärken mittels Störungsrechnung n -ter Ordnung angenähert werden. Nach [8] leitet sich die Übergangsrate in das Kontinuum ab zu

$$\Gamma_{k \leftarrow a}^n = \sigma^{(n)} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^n, \quad (2.3)$$

mit dem generalisierten Wirkungsquerschnitt $\sigma^{(n)}$ für die n -Photonenabsorption und dem Photonenfluss $\frac{I}{\hbar\omega}$. Die nichtlineare Ordnung kann so mit Hilfe von Gl. 2.3 im Experiment über den Verlauf der Signalstärke in Abhängigkeit der Intensität bestimmt werden. Der dargestellte Zusammenhang gilt generalisiert auch für Übergänge in neutrale gebundene Zustände $|b\rangle$, wodurch allgemein $\sigma^{(n)} \propto I^n$ gilt.

Mit steigenden Feldstärken kann die Licht-Materie-Wechselwirkung jedoch nicht mehr lediglich als kleine Störung des atomaren oder molekularen Potentials aufgefasst werden, sondern führt vielmehr zu einer erheblichen Beeinflussung und Verformung. Bei ausreichend kurzer Pulsdauer und hoher Intensität kann die Spitzenintensität des elektrischen Feldes der Laser-

pulse die Größenordnung des atomaren Coulomb-Potentials erreichen. Als Folge wird dem Elektron das Verlassen des Atompotentials durch Tunnelionisation ermöglicht, da die Potentialbarriere durch das elektrische Feld des Lasers bei jeder halben optischen Periode stark verringert ist. Der Prozess ist schematisch in Abb. 2.1 b) gezeigt. Steigt die Laserintensität, wird die Potentialbarriere vollständig unterdrückt und das Elektron ist im klassischen Sinne frei, wie es in Abb. 2.1 c) gezeigt ist. Ein quantitativer Ansatz zur Unterscheidung des Ionisationsregimes liefert der Keldyshparameter [11]

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2U_P}}, \quad (2.4)$$

mit dem Ionisationspotential IP und dem ponderomotiven Potential

$$U_P = \frac{e^2 I}{2\epsilon_0 c m_e \omega^2}. \quad (2.5)$$

Dabei entspricht I der Spitzenintensität des Laserpulses mit der Kreisfrequenz ω und e , m_e der Ladung und Masse des Elektrons. Weitere Naturkonstanten sind die elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und die Lichtgeschwindigkeit c . Anschaulich beschreibt das ponderomotive Potential die gemittelte kinetische Energie des freien Elektrons im elektrischen Feld des Lasers. Bei hohen Frequenzen oszilliert das elektrische Feld schnell und dem trägen Elektron bleibt weniger Zeit das Potential zu verlassen. So dominiert für $\gamma \ll 1$ die Tunnelionisation durch das vom Laserfeld stark beeinflusste Potential und für $\gamma \gg 1$ die Mehrphotonenionisation. Bewegt sich der Parameter um den Wert eins lässt sich keine scharfe Grenze zwischen den Regimen ziehen und eine individuelle Betrachtung des angeregten Systems ist notwendig. Die Erzeugung Hoher Harmonischer spielt sich hingegen eindeutig im Regime der Tunnelionisation ab bei der sehr hohe Feldstärken benötigt werden. Eine grobe Skizze zu den zugrundeliegenden Mechanismen bei der Erzeugung der Strahlung folgt nun im nächsten Abschnitt.

2.2 Erzeugung Harmonischer niedriger Ordnung

Die Erzeugung Harmonischer Strahlung eines fundamentalen intensiven Laserpulses stellt einen elementaren Prozess der Atom- bzw. Molekül-Licht-Wechselwirkung dar. Als Methode zur nichtlinearen Frequenzkonversion spielt er eine bedeutende Rolle bei der Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen vom UV- bis in den EUV-Spektralbereich und bei der Erzeugung von Attosekundenpulsen. Erste experimentelle Beobachtungen dieser Frequenzkonversion, bei der stets ungerade Vielfache der ursprünglichen Laserfrequenz erzeugt werden, machten sowohl *McPherson et al.* [12] als auch *Ferry et al.* [13] in den späten 80er Jahren. Nach weiteren grundlegenden Arbeiten zur Untersuchung der Strahlung folgte eine erste Theorie zur Erzeugung der Harmonischen von *Corkum et al.*, welche das Verhalten des einzelnen

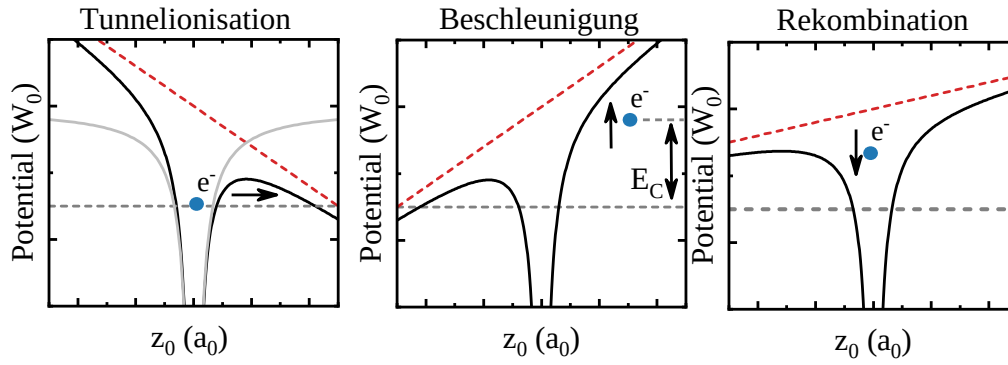


Abbildung 2.2: Drei-Stufen-Modell. Das Elektron verlässt das Atom zunächst durch Tunnelionisation. Das näherungsweise freie Atom wird unter dem Einfluss des Laserfelds beschleunigt und kann bei seiner Rückkehr vom Atomrumpf unter Aussendung eines Photons reabsorbiert werden. Adaptiert aus [18].

Atome im Lichtfeld qualitativ mit dem semi-klassischen Drei-Stufen-Modell beschreibt [14]. Mit der Starkfeld-Näherung (SFA) folgte eine quantitative Beschreibung [15]. Die Modelle eignen sich hervorragend, um die Erzeugung Harmonischer hoher Ordnungen zu beschreiben, bei denen die Gesamtenergie der absorbierten Photonen die Ionisationsschwelle des Wechselwirkungsmediums bei weitem übersteigt. Es zeigt sich ein differenzierteres Bild, wenn die Anzahl der absorbierten Photonen nahe oder gar unterhalb der Ionisationsschwelle des Mediums liegt, wie dies bei den Harmonischen niedriger Ordnung der Fall ist (engl. near- bzw. below-threshold harmonic generation). Üblicherweise befindet man sich dort in einem Regime, welches mit Hilfe der Störungstheorie n -ter Ordnung beschrieben werden kann. Dieses zunächst vernachlässigte Regime gewinnt in jüngster Zeit an Bedeutung. Es zeigt sich, dass sowohl die Starkfeld-Näherung als auch die Störungstheorie nicht vollständig geeignet sind, um den Prozess zur Erzeugung niedriger Harmonischer hinreichend zu beschreiben [16, 17] und es sich hierbei weitgehend um eine offene Frage handelt. Die Modelle reichen im Rahmen der Arbeit jedoch aus, um wesentliche beobachtete Größen bei der Erzeugung der Harmonischen beschreiben zu können. Besonders das Drei-Stufen-Modell eignet sich nach vor um die Frequenzkonversion qualitativ zu beschreiben und es soll daher zunächst erläutert werden.

Im Drei-Stufen-Modell wird dem Elektron bei ausreichend hohen Intensitäten, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, das Verlassen des Atompotentials durch Tunnelionisation ermöglicht. In diesem ersten Schritt verlässt das Elektron das Atom und wird vom Atomkern unter dem Einfluss des Laserfelds weg beschleunigt. Das Elektron kann näherungsweise als frei betrachtet werden und nach einer halben Periode des Lasers ändert das elektrische Feld unter der Voraussetzung eines linear polarisierten Laserstrahls das Vorzeichen. Das freie Elektron wird nun unter dem Einfluss des Laserfelds in einem zweiten Schritt

entgegengesetzt beschleunigt und bewegt sich wieder in Richtung des Atomkerns. Am Ursprungsort konkurrieren drei unterschiedliche Prozesse unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit miteinander. Das Elektron kann elastisch gestreut werden, ein zweites Elektron durch Stoßionisation freisetzen oder mit dem Ursprungsatom rekombinieren. Rekombiniert das Elektron, wird die initial aufgebrachte Energie zur Ionisation zuzüglich der akkumulierten kinetischen Energie im elektrischen Feld in Form eines Photons emittiert. Die Komponente der kinetischen Energie kann in Abhängigkeit der Zeit nach [14] klassisch berechnet werden mit

$$E(t) = \int_0^t -\frac{1}{2}m_e \frac{e}{m_e} E(t) dt + v_0 = -\frac{E_0 e}{\omega} \sin(\omega t + \phi) - \sin(\phi), \quad (2.6)$$

mit dem Phasenwinkel ϕ des elektrischen Felds. Aus der Gleichung folgt unter Anwendung von Gl. 2.5 eine maximale kinetische Energie von $3.17U_P$ und damit eine maximale Photonenenergie von

$$\hbar\omega_{\max} = 3.17U_P + IP. \quad (2.7)$$

Diese Energie wird als Cut-Off-Energie bezeichnet und ist in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Arbeiten [19]. Auffällig ist, dass im Spektrum stets ungerade Vielfache der fundamentalen Laserfrequenz beobachtet werden. Eine Erklärung liefert die Betrachtung im Frequenzraum. Der beschriebene Mechanismus spielt sich innerhalb eines jeden halben Laserzyklus ab und die Fourier-Transformation eines periodischen Zeitsignals mit der Periode $\frac{T}{2}$ ergibt im Frequenzraum einen Abstand der auftretenden Frequenzen von $2f$. Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass das Spektrum bei der Harmonischen Erzeugung diskret ist und nur ungerade Vielfache der fundamentalen Laserfrequenz auftreten können. Andere Frequenzen interferieren aus Gründen der Symmetrie destruktiv. Auch die Intensität der einzelnen Harmonischen besitzt einen charakteristischen Verlauf. Die Intensität der Harmonischen nimmt zunächst mit zunehmender Ordnung stark ab bis ein lineares Plateau erreicht wird, welches bis zur Cut-Off-Energie reicht.

Die hier gezeigte Erklärung liefert eine mikroskopische Beschreibung der Einzelatom-Antwort und ist nicht hinreichend für die Erzeugung Hoher Harmonischer in einem realen Medium im Experiment. Um eine nennenswerte Konversionseffizienz zu erreichen, müssen vor allem die makroskopischen Bedingungen für die Phasenanpassung erreicht werden, da es sich bei der Harmonischenerzeugung um einen hoch-kohärenten Prozess handelt. Die Ausdehnung des Mediums entlang der Strahlachse entspricht der Wechselwirkungszone und skaliert zum einen mit der Ausbeute, ist jedoch aufgrund der steigenden Reabsorption der erzeugten Harmonischen im Medium limitiert. Die Reabsorption skaliert ebenfalls mit der Dichte des verwendeten Mediums. Weiterhin ist die Konversion nur möglich, solange die Phasen der Fundamental und Harmonischen angepasst sind. Die Länge auf der diese Bedingung erfüllt ist, wird als Kohärenzlänge bezeichnet und ist im wesentlichen durch die von den freien Elektronen

erzeugte Dispersion im Medium abhängig. Aufgrund der Abhängigkeit der Plasmafrequenz von der Elektronendichte ist diese ebenfalls von der Dichte des Gasmediums abhängig. Zudem müssen auch geometrische Effekte bei der Fokussierung des Laserstrahls berücksichtigt werden, wie der Gouy-Phasensprung im Fokuspunkt, sowie der Effekt der Defokussierung bei hohen Laserintensitäten. Experimentell gilt es also, die Größen Druck, Ausdehnung des Mediums, sowie Fokussierung, Position und Intensität des Lasers bei gegenseitiger Abhängigkeit zu optimieren. Ausführliche experimentelle und theoretische Studien zur Phasenanpassung bei der Erzeugung Hoher Harmonischer finden sich in [20–22].

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme werden Photonenenergien im Bereich der VUV-Strahlung benötigt und somit Harmonische sehr niedriger Ordnung. Eine hohe Effizienz in diesem Energiebereich wurde in einem Aufbau von *Takahashi et al* [23] bei einer langen Fokussierung von $f = 5$ m erreicht und diente bei dem verwendeten Aufbau als Vorlage. Betrachtet man die Harmonischen niedriger Ordnung mit Hilfe der Störungsrechnung, kann die erwartete Pulsdauer der Harmonischen in Abhängigkeit der Fundamentalen Pulsdauer berechnet werden. Die minimale Pulsdauer τ_p in Relation zur Fundamentalen τ_{Laser} ist nach [24] gegeben durch

$$\tau_p = \frac{1}{\sqrt{n}} \tau_{\text{Laser}}, \quad (2.8)$$

wobei n der Ordnung der erzeugten Harmonischen entspricht.

Im nächsten Abschnitt folgt nun die mathematische Beschreibung ultrakurzer Laserpulse. Die dargestellten Zusammenhänge können sowohl auf den treibenden Laserpuls als auch auf die erzeugten Harmonischen angewandt werden.

2.3 Beschreibung ultrakurzer Laserpulse

Die experimentelle Methodik zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse hat eine rasante technische Entwicklung hinter sich, sodass heute Systeme zur Verfügung stehen, welche Laserpulse mit nur wenigen optischen Zyklen bereitstellen und Pulsdauern von wenigen Femtosekunden bis hin zu sub-100 as Pulsen [25] möglich sind. Diese decken einen Spektralbereich von der Infrarotstrahlung bis hin zur EUV-Strahlung ab. Der Abschnitt geht nicht auf die technischen Details zur Erzeugung der Laserpulse ein, sondern gibt eine kurze Einführung in die theoretische Beschreibung und Eigenschaften dieser Pulse, sowie deren Wechselwirkung mit optischen Medien. Die dargestellten Zusammenhänge orientieren sich weitgehend an [26–28].

In allen hier vorgestellten Experimenten kann die magnetische Komponente des elektromagnetischen Feldes vernachlässigt werden und es genügt lediglich die elektrische Komponente zu betrachten, da in ihr die Ursache für die elektronische Anregung atomarer und molekularer Systeme liegt. Weiterhin wird die skalare Näherung des elektrischen Feldes verwendet, bei der die räumliche Ausdehnung sowie die Polarisation vernachlässigt werden, womit für

das elektrische Feld $\mathbf{E}(x, y, z, t) = E(t)$ gilt. Um negative Frequenzanteile bei der Überführung in den Frequenzraum zu vermeiden kann das zeitabhängige elektrische Feld an einem festen Punkt in komplexer Repräsentation geschrieben werden als

$$\tilde{E}(t) = \sqrt{I(t)} e^{i\phi(t)}. \quad (2.9)$$

Der Ausdruck $\sqrt{I(t)}$ entspricht dabei dem zeitabhängigen Intensitätsprofil und $\phi(t)$ der zeitabhängigen Phase. Idealerweise besitzt ein Laserpuls das Intensitätsprofil einer Gauß-Verteilung. Für die Betrachtung des Intensitätsprofils wird in dieser Arbeit auch von einer Gauß-Verteilung ausgegangen, sodass gilt

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^2}, \quad (2.10)$$

mit der Pulsdauer τ_p . Zwischen dem zeitabhängigen Intensitätsprofil und der realen Amplitude des elektrischen Felds gilt der Zusammenhang $I(t) \propto |E(t)|^2$. Das elektrische Feld kann sowohl im Zeitbereich als auch Frequenzbereich vollständig beschrieben werden. Die Fourier-Transformation überführt dabei das komplexe elektrische Feld in seine spektrale Darstellung

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.11)$$

und man erhält durch Separation der Intensität und der Phase

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{S(\omega)} e^{-i\phi(\omega)}, \quad (2.12)$$

wobei $S(\omega)$ dem Spektrum und $\phi(\omega)$ der spektrale Phase entspricht. Die physikalisch messbaren Größen lassen sich jeweils durch Realteilbildung der angeführten komplexen Ausdrücke erhalten. Selbstverständlich ermöglicht die inverse Fourier-Transformation wieder eine Rücktransformation

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (2.13)$$

Ein besseres Verständnis über den Einfluss der Phase auf den Laserpuls liefert die Taylor-Entwicklung des zeit- bzw. frequenzabhängigen Phasenterms. Sie lautet exemplarisch für die zeitliche Entwicklung der Phase zum Referenzzeitpunkt t_0

$$\phi(t) = \phi_0 + (t - t_0) \cdot \frac{\partial \phi(t_0)}{\partial t} + \frac{1}{2} (t - t_0)^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi(t_0)}{\partial t^2} + \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} (t - t_0)^n \cdot \frac{\partial^n \phi(t_0)}{\partial t^n}. \quad (2.14)$$

Analog zu diesem Ausdruck kann auch die spektrale Phase $\varphi(\omega)$ durch eine Taylor-Entwicklung um die Referenzfrequenz ω_0 dargestellt werden, worauf hier jedoch verzichtet wird. Der erste Term in Gl. 2.14 stellt eine zeitunabhängige Konstante dar und repräsentiert als Term nullter Ordnung die absolute Phase. Er wird auch als Träger-Einhüllende-Phase bezeichnet und stellt eine Beziehung zwischen der Phasenlage in Bezug auf die Einhüllende des Laserpulses dar. Sie gewinnt an Bedeutung, wenn die Pulslänge nur noch wenige Periodendauern entspricht, so wie dies bei der Erzeugung von Attosekundenpulsen der Fall ist [29], oder bei der Erzeugung eines optischen Frequenzkamms [30]. In dem hier vorgestellten Experiment kann der Einfluss dieses Phasenterms vernachlässigt werden, da die Pulsdauer der erzeugten VUV-Pulsen einem Vielfachen der Länge einer optischen Periode entspricht. Der darauffolgende Term erster Ordnung wird als linearer Phasenterm bezeichnet und verursacht eine Verschiebung des Pulses in der Zeit, bzw. in der Zentralwellenlänge bei der spektralen Phase. Der Term zweiter Ordnung spiegelt die quadratische Phase wieder und gibt die Änderungsrate der instantanen Frequenz als Funktion der Zeit an. Er wird auch als linearer Chirp oder Gruppengeschwindigkeitsdispersion bezeichnet und entsteht z.B. bei der Ausbreitung eines kurzen Laserpulses in einem dispersiven Medium mit wellenlängenabhängigen Brechungsindex. Damit einhergehend verbreitert sich auch das zeitliche Intensitätsprofil des Laserpulses. Höherwertige Terme verursachen weitere komplexe Störungen des zeitlichen Profils der Laserpulse wie Doppel-Pulse oder Vor- und Nach-Pulse. Während sich die Dispersion mit der Puls-Kompressor Einheit des Lasersystems kompensieren lässt, benötigt die Kompensation der Terme höherer Ordnung bereits mehr Aufwand. Eine Möglichkeit bietet z.B. die Phasenmodulation mit Hilfe programmierbarer akusto-optischer Modulatoren [31]. Eine untere Grenze der Pulsdauer $\Delta\tau$ ist über die Fourier-Theorie mit der spektralen Bandbreite $\Delta\nu$ des Pulses elementar verknüpft. Das Zeit-Bandbreiten-Produkt (ZBP)

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq \text{ZBP} \quad (2.15)$$

gibt eine Größe für diese Grenze an und ist abhängig von dem zeitlichen Profil der Einhüllenden. Für die hier angenommenen Gauß-Pulse liegt der Wert bei $\text{ZBP}_{\text{Gauß}} = 0.441$ [27]. Entspricht das ZBP diesem Wert, spricht man von Fourier-limitierten Pulsen, welche erreicht werden wenn die Terme zweiter und höherer Ordnung in Gl. 2.14 null sind.

Zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse werden daher breitbandige Verstärkermedien in Femtosekunden Oszillatoren eingesetzt, welche eine sehr hohe Anzahl longitudinaler Moden emittieren können. Die Kopplung der Phasenbeziehung dieser überlagerten Moden ist die Grundlage zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse. Neben der Erzeugung ist die quantitative Messung dieser Größen nicht trivial. Eine weitere Herausforderung entsteht, wenn die Wellenlänge durch nichtlineare Frequenzkonversion den sichtbaren Bereich verlässt und keine transmissiven Materialien verfügbar sind. Der nächste Abschnitt widmet sich daher den Methoden zur Metrologie ultrakurzer Laserpulse mit dem Fokus auf der nichtlinearen interferometrischen

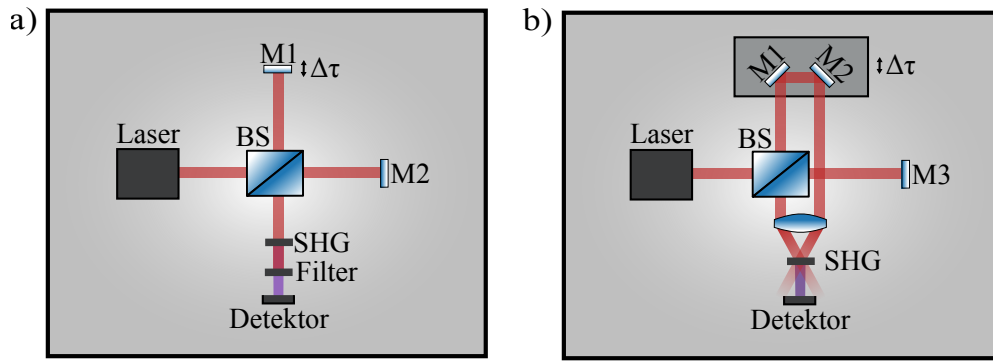


Abbildung 2.3: a) Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers. Der Laserstrahl wird durch einen Strahlteiler (BS) in zwei unabhängige Arme aufgeteilt. Einer der Arme kann variabel verzögert werden und wird anschließend auf einem Detektor mit dem zweiten Arm überlagert. Ein nichtlineares Medium (SHG) erhöht optional die Ordnung der Autokorrelation. b) Schematischer Aufbau für die untergrundfreie Intensitätsautokorrelation.

Autokorrelation im VUV-Spektralbereich.

2.4 Interferometrische Autokorrelation im VUV

Neben der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse ist die Charakterisierung der oben beschriebenen Größen technisch ebenso herausfordernd wie deren Generierung. Bei femto- und attosekunden Pulsen handelt es sich mit Abstand um das kürzeste von Menschen erzeugte Ereignis. Es ist unmöglich, diese mit herkömmlichen elektronischen Instrumenten zu messen. Die Rekombinationszeit der Elektron-Loch-Paare einer schnellen Photodiode liegt typischerweise bei einigen hundert Pikosekunden und auch digitale Speicheroszilloskope erreichen nur eine viel geringere zeitliche Auflösung. Eine etablierte Methode zur Messung ultrakurzer Laserpulse basiert jedoch auf der Möglichkeit, den erzeugten Laserpuls mit sich selbst zu vermessen. Die Korrelation eines Zeitsignals $x(t)$ mit sich selbst wird allgemein als Autokorrelation bezeichnet [32] und kann mathematisch ausgedrückt werden als

$$S_0(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau)dt. \quad (2.16)$$

Die selbstreferenzielle Abtastung des Signals lässt sich im Fall ultrakurzer Laserpulse optisch durch einen Strahlteiler realisieren, welcher den ursprünglichen Lichtpuls in zwei Replika

aufteilt. Für die beiden Kopien müssen unabhängige Strahlwege bereitgestellt werden, von denen sich einer im optischen Wegunterschied variieren lässt. Das anschließend überlagerte lineare Signal in Abhängigkeit des optischen Wegunterschieds entspricht dann Gl. 2.16, mit dem Wegunterschied $\Delta x = c_0 \Delta \tau$. Der typische Aufbau eines Michelson-Interferometers entspricht diesen Anforderungen und ist schematisch in Abb. 2.3 gezeigt. Verzichtet man auf das nichtlineare Medium, so werden die Pulse direkt auf dem linearen Detektor überlagert und die Messung entspricht der linearen optischen Autokorrelation, welche auch als Feldautokorrelation bezeichnet wird. Diese lässt sich vereinfacht schreiben als

$$I_{\text{FAC}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t) + E(t - \tau)|^2 dt. \quad (2.17)$$

Der langsame Detektor misst die Intensität und integriert dabei über das gesamte Zeitsignal. Nach dem Wiener-Chintschin-Kriterium entspricht die Fourier-Transformation der linearen Autokorrelation dem Spektrum weshalb es auch als Interferogramm bezeichnet wird. Es gilt somit

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau)_{\text{FAC}} e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (2.18)$$

Die Feldautokorrelation gibt lediglich Auskunft über das Spektrum der vermessenen Pulse. Eine Aussage über die Pulsdauer ist nur bei Fourier-limitierten Pulsen über das Zeit-Bandbreiten-Produkt möglich, wovon grundsätzlich nicht ausgegangen werden kann. Mehr Information liefert hingegen die nichtlineare Autokorrelation. Werden die beiden Pulse mit variabler Verzögerung in einem nichtlinearen Medium überlagert, kann die Autokorrelation zweiter oder höherer Ordnung detektiert werden. Für die nichtlineare Autokorrelation zweiter Ordnung mit interferometrischen Kontrast (engl. Fringe-resolved autocorrelation, kurz: FRIAC) gilt dann

$$I_{\text{FRIAC}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |(E(t) + E(t - \tau))^2|^2 dt \quad (2.19a)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} |E(t)^2 + 2E(t)E(t - \tau) + E(t - \tau)^2|^2 dt. \quad (2.19b)$$

Nach Expansion der Terme, Umformung und Einbezug der Intensität können nach [26] charakteristische Anteile des Signals identifiziert werden. Die Terme lauten im Einzelnen

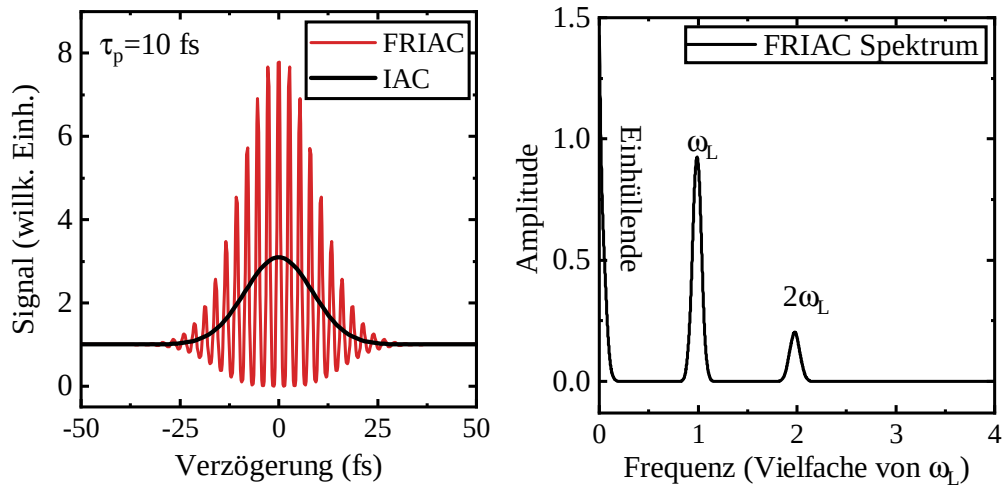


Abbildung 2.4: Nichtlineare interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung (rot) für einen Fourier-limitierten Puls mit einer Pulsdauer von 10 fs und einer Zentralwellenlänge von $\omega_L=800$ nm. Die Fouriertransformation zeigt das Spektrum des Signals mit den charakteristischen spektralen Anteilen ω_L und $2\omega_L$.

$$I_{\text{FRIAC}}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \{I(t)^2 + I(t-\tau)^2\} dt \quad (2.20a)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} \{I(t) + I(t-\tau)\} \Re \{E(t)E^*(t-\tau)\} dt \quad (2.20b)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} \Re \{E(t)^2 E^*(t-\tau)^2\} dt \quad (2.20c)$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t-\tau)dt. \quad (2.20d)$$

Der erste Term 2.20a ist das nichtlineare Signal der beiden einzeln betrachteten Puls-Replika und stellt einen konstanten Untergrund dar. Der Term 2.20b ist fast identisch mit dem Interferogramm und enthält die Frequenzkomponenten des Laserpulses. Gleichung 2.20c stellt das Interferogramm der zweiten Harmonischen des nichtlinearen Signals dar. Und letztlich stellt der Term 2.20d die Autokorrelation des zeitlichen Intensitätsverlaufs dar, dem eine besondere Rolle als Intensitätsautokorrelation zukommt. Eine grafische Darstellung der einzelnen Terme und das aus der Summe der Terme resultierende Signal sind exemplarisch in Abbildung A.1 im Anhang gezeigt. Das charakteristische im Experiment messbare Signal der nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation zweiter Ordnung ist in Abb. 2.4 a) gezeigt. Es ergibt sich ein theoretisch maximaler Kontrast von 8 : 1 abgeleitet aus dem Verhältnis der Lösung von Gl. 2.19a für $\tau \rightarrow \pm\infty$ und $\tau = 0$. Der berechneten Autokorrelation liegt ein Fourier-limitierter

Puls mit einer Pulsdauer von 10 fs und einer Zentralwellenlänge von $\omega_L=800$ nm zugrunde. Ein Chirp äußert sich im Verschwinden der Oszillationen in den äußeren Flügeln der Autokorrelation, welche dann in die ebenfalls gezeigte Intensitätsautokorrelation (IAC) übergehen, da sich die verschiedenen Frequenzen zu Beginn und am Ende des Pulses inkohärent überlagern und die Interferenzbedingung nicht mehr gegeben ist. Bei der interferometrischen Autokorrelation zweiter Ordnung handelt es sich um eine nicht-vollständige Methode zur Pulscharakterisierung. Für eine bekannte Pulsform kann die Pulsdauer bestimmt werden und bis zu einem gewissen Grad der lineare Chirp extrahiert werden. Die Pionierarbeit zu dieser Methode lieferte J.C. Diels [33] und eine Analyse des Chirps für die interferometrische Autokorrelation im VUV-Spektralbereich findet sich in [5, 34]. Verschiedene Arbeiten zeigen weiterhin, dass es mit Hilfe eines heuristischen Algorithmus möglich ist, aus der nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation bzw. Intensitätsautokorrelation in Kombination mit der linearen Autokorrelation die gesamte zeitliche Pulsinformation zu rekonstruieren [35–38]. Die Methodik benötigt jedoch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis der beiden Eingangssignale und konvergiert nicht bei komplexeren Zeitprofilen.

Die Gleichungen 2.20a-2.20d zeigten bereits, dass das Signal der interferometrischen Autokorrelation die Intensitätsautokorrelation beinhaltet. Die Intensitätsautokorrelation kann durch die Anwendung eines Tiefpass-Filters, der die ω_L - und $2\omega_L$ -Komponente unterdrückt, aus der interferometrischen Autokorrelation separiert werden und enthält lediglich noch den Untergrund aus Gleichung 2.20a. Auch hier ergibt sich wieder ein Maximum des theoretischen Kontrasts für die Grenzfälle $\tau \rightarrow \pm\infty$ und $\tau = 0$ von 3 : 1. Soll lediglich eine Pulsdauer bestimmt werden, liefert die Intensitätsautokorrelation ein schnelles Ergebnis. Unter der Annahme einer Gauß-Funktion für das zeitliche Profil der Laserpulse kann die Pulsdauer durch eine Anpassung schnell extrahiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die beobachtete vermeintliche Pulsdauer der Autokorrelation noch entfaltet werden muss und für die Faltung einer Gauß-Funktion allgemein

$$\Delta\tau_{AC} = \sqrt{2} \times \Delta\tau_{Puls} \quad (2.21)$$

gilt. Es stellt sich nun die Frage, welche experimentellen Anforderungen für die Messung der interferometrischen und der Intensitätsautokorrelation gelten. Berücksichtigt man die räumliche Ausdehnung der Strahlung ist die kollineare Propagation eine notwendige Bedingung um den interferometrischen Kontrast zu erreichen. Ist die Ausbreitung nicht kollinear, sind die Wellenfronten der beiden Puls-Replika entsprechend dem Winkel der beiden Teilstrahlen zueinander verkippt und die Felder der Pulse interferieren räumlich lediglich im Zentrum, wohingegen abseits des Zentrums linear zu dessen Abstand ein zusätzlicher Phasenversatz induziert wird [39, 40]. Die Folge ist eine Mittlung über die einzelnen Oszillationen des elektrischen Felds und das Signal verliert an Kontrast und geht folglich über zur Intensitätsautokorrelation. Soll lediglich die Intensitätsautokorrelation bestimmt werden, eignet sich ein Aufbau

wie er in Abb. 2.3 b) skizziert ist. Aufgrund der Geometrie ist die Messung untergrundfrei und es wird nur das nichtlineare Signal detektiert. Der Aufbau eignet sich auch, um eine Kreuzkorrelation zu bestimmen, bei der im Gegensatz zur Autokorrelation zwei voneinander unterschiedliche Pulse miteinander korreliert werden. Soll jedoch ein interferometrischer Kontrast erreicht werden, eignet sich der Aufbau eines Michelson-Interferometers für einen kollinearen Strahlweg. Elementarer Bestandteil ist dabei ein Strahlteiler, der unter Erhaltung der Wellenfronten zwei Replika des initialen Laserpuls erzeugt.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei der Auto- und Kreuzkorrelation um unvollständige Methoden zur Charakterisierung kurzer Laserpulse wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben wurden. Prominente und kommerziell verfügbare Methoden für die vollständige Pulscharakterisierung sind z.B. FROG [41] (Frequency-resolved optical gating, und SPIDER [42] (Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction). Diese rekonstruieren das zeitliche Profil und die Phase anhand zusätzlicher spektraler Informationen, bzw. durch selbstreferentielle Interferometrie im Frequenzraum mit Hilfe unterschiedlicher schneller Algorithmen. Die letztgenannte Technik wird in dieser Arbeit verwendet, um Informationen über den Fundamentalen Laserpuls zur Erzeugung Hoher Harmonischer zu gewinnen. Eine gute Übersicht weiterer Techniken findet sich in [43].

Ziel dieser Arbeit ist es, die intrinsische Dynamik angeregter Moleküle durch Anrege-Abfrage-Experimente im VUV-Spektralbereich zu untersuchen. Aufgrund fehlender transmittierender Materialien bei kürzeren Wellenlängen jenseits des sichtbaren Bereichs ist es, neben wenigen Ausnahmen für spezielle Wellenlängen [44], nicht mehr möglich einen transmittierenden Strahlteiler ohne erhebliche Verluste zu realisieren. Auch die Kompensation der Dispersion bei der Propagation durch solche Materialien wird aufgrund der Erzeugung der VUV-Pulse durch die nichtlineare Frequenzkonversion erschwert. Daher kommt an dieser Stelle eine neuartige Strahlteiler-Konzept zum Einsatz, welches reflektiv unter Erhaltung der Wellenfront eine kollineare Propagation der beiden Interferometerarme ermöglicht und in der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Markus Drescher entwickelt wurde. Die technische Umsetzung erfolgte durch Dr. Thomas Gebert, auf dessen Arbeit das hier vorgestellte Experiment aufbaut. Details zu Aufbau und Eigenschaften des Strahlteilers finden sich in [5, 34], sowie im nachfolgenden Kapitel 3. Neben dem VUV-Spektralbereich konnte das Konzept mittlerweile auch bei einer Wellenlänge von 38 nm am Freie-Elektronen-Laser FLASH erfolgreich eingesetzt werden [45, 46].

2.5 Zeitaufgelöste Molekülphysik

Die Entwicklung der ersten Ultrakurzpuls-Lasersysteme, welche zunächst Laserpulse mit Pulsdauern von mehreren hundert Pikosekunden erreichten und bis heute stabile Pulse von nur wenigen Femtosekunden Dauer liefern, eröffnete ein vollständig neues Feld zur Erforschung der intrinsischen Dynamik angeregter Moleküle auf deren natürlicher Zeitskala. Während die

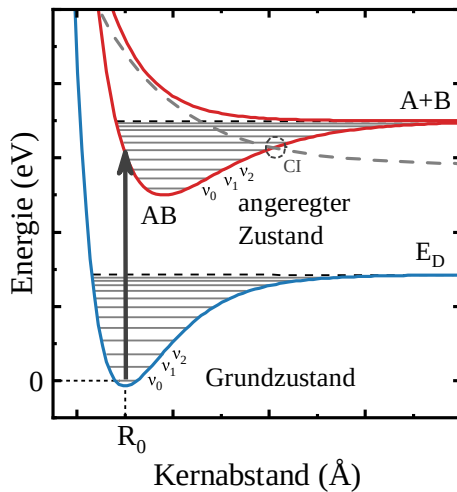


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Potentialenergiekurven eines Moleküls repräsentiert durch Morse-Potentiale. Blau zeigt den Grundzustand inklusive der Vibrationsszustände. Rot zeigt einen gebundenen und ungebundenen angeregten Zustand. Die gestrichelte Linie deutet einen gekoppelten Zustand an (conical intersection, kurz CI).

statische Spektroskopie die Fähigkeit besitzt, die interne Struktur molekularer Systeme abzubilden, kann die zeitaufgelöste Spektroskopie dynamische Prozesse, wie die Lebensdauer angeregter Zustände, intra- und intermolekularen Energietransfer, die Relaxationsdynamik, sowie photochemische Reaktionen untersuchen [47]. Die Femtochemie, welche auf der Pionierarbeit des Nobelpreisträgers Ahmed Zewail fußt, nutzt bis heute weitestgehend das Prinzip der Anrege-Abfrage-Spektroskopie (engl. pump-probe spectroscopy), um diese Dynamik zeitlich aufzulösen [48, 49]. Das zu untersuchende System wird hier mit einem ersten Laserpuls in einen elektronisch angeregten Nicht-Gleichgewichtszustand überführt, aus dem sich dann ein dynamischer Prozess wie z.B. Photodissoziation, Isomerisierung, Ladungstransfer entwickeln kann. Diese Dynamik wird mit einem zweiten Laserpuls mit variabler zeitlicher Verzögerung abgefragt, wobei das molekulare System durch die weitere Absorption eines oder mehrerer Photonen in einen Zustand überführt wird, der detektiert werden kann. Eine solche Zustandsänderung kann beispielsweise die Änderung der optischen Eigenschaften und damit einhergehend des transienten Absorptionsverhaltens des Moleküls sein oder auch die Ionisation, bei der die ionischen Fragmente und emittierte Photoelektronen detektiert werden können. Diese Messung kann analog zur Charakterisierung ultrakurzer Pulse, als Kreuzkorrelation zwischen der Instrumentenantwortfunktion, gegeben durch das Profil des initialen Laserpuls und der Systemantwortfunktion des zu untersuchenden Moleküls, verstanden werden. So wird auch deutlich, dass die erreichbare zeitlichen Auflösung im Experiment im wesentlichen von der Pulsdauer der verwendeten Laserpulse abhängig ist.

Dieser Abschnitt kann die theoretischen Konzepte zum Verständnis der durchgeführten Experimente nur grob skizzieren, wobei die jeweils untersuchten Systeme und deren Dynamik im Detail im jeweiligen Kapitel zusammen mit der Präsentation der experimentellen Ergebnisse erläutert werden. Umfassendere Beschreibungen zur Molekülphysik finden sich unter anderem in [8, 47, 50–53].

Die Betrachtung molekularer Systeme unterscheidet sich von atomaren Systemen im wesentlichen durch die zusätzliche Berücksichtigung der Freiheitsgrade, die durch die zusätzliche Kernbewegung der gebundenen Atome entstehen. Ein freies Molekül lässt sich quantenmechanisch mit Hilfe der Schrödinger Gleichung beschreiben. Sie lautet allgemein

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.22)$$

Der Hamilton-Operator für ein Molekül mit N Kernen und n Elektronen der Massen M und m , sowie den Ortsvektoren $\mathbf{R}$ und $\mathbf{r}$ im Schwerpunktsystem kann nach [53] geschrieben werden als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.23)$$

Die potentielle Energie $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ setzt sich dabei zusammen aus der Coulomb-Abstoßung der Kerne, der Anziehung der Elektronen durch die Kerne und der Abstoßung der Elektronen untereinander. Bereits für das einfachste neutrale Molekül H_2 lässt sich die Lösung dieser Gleichung nur numerisch berechnen und es existiert keine analytische Lösung. Da die Kernbewegung aufgrund der großen Masse im Vergleich zur Elektronenmasse viel langsamer abläuft, ist es sinnvoll Kernwellenfunktion und Elektronenwellenfunktion zu separieren. Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ schreibt sich dann zu

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{R}), \quad (2.24)$$

mit der elektronischen Wellenfunktion $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ und der Kernwellenfunktion $\psi(\mathbf{R})$. Es handelt sich dann um zwei separierte gekoppelte Differentialgleichungen. Bei einer Vielzahl von molekularen Systemen kann die Kopplung näherungsweise vernachlässigt werden, da sich aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Kernen und Elektronen die elektronische Wellenfunktion instantan mit der Kernwellenfunktion und somit dem Kernabstand ändert. Die Näherung wird als Born-Oppenheimer Näherung bezeichnet [54]. So kann die elektronische Wellenfunktion durch Parametrisieren des Kernabstands $\mathbf{R}$ für verschiedene eingefrorene Kernkoordinaten berechnet werden und man erhält die Eigenenergien $V(\mathbf{R})$ und Eigenfunktionen $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ für jeden Wert von $\mathbf{R}$. Die Eigenenergien der elektronischen Wellenfunktion in Abhängigkeit der Kernkoordinate wird auch als Potentialenergiekurve, bzw. bei mehr als einer Reaktionskoordinate als Potentialenergiefläche bezeichnet. Die entsprechenden Molekülorbitale, welche die chemische Bindung formen, ergeben sich aus den elektronischen Eigenfunktionen und die Vibrationszustände der gebundenen Molekülpotentiale entsprechen den Eigenenergien der Kernwellenfunktion. Eine schematische Potentialenergiekurve für ein zweiatomiges Molekül ist in Abb. 2.5 gezeigt. Bei großen Kernabständen erreicht die Potentia-

lennergiekurve asymptotisch die Energie der zwei separierten Atome, welche als Dissoziationslimit bezeichnet wird. Besitzt das Molekülpotential ein Minimum, so spricht man von einem gebundenen Zustand und analog dazu von einem ungebundenen Zustand wenn kein Minimum existiert. Für kleine Kernabstände konvergiert das Potential mit der Coulomb-Abstoßung. Beispielfhaft ist in Abb. 2.5 der gebundene Grundzustand, ein angeregter gebundener und ungebundener Zustand, sowie ein ungebundener gekoppelter Zustand gezeigt. Das Molekülpotential kann in vielen Fällen durch ein Morse-Potential angenähert werden.

Die einzelnen Zustände werden in der Spektroskopie durch eine eigene Notation¹ in Anlehnung an die Notation aus der Atomphysik beschrieben. Grundlage sind die Quantenzahlen, die zur vollständigen Beschreibung der Zustände aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung hervorgehen. Eine charakteristische Quantenzahl zur Beschreibung eines zweiatomigen Moleküls ist die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse $\Lambda = |M_L|$ mit den Bezeichnungen ($\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$). Weiterhin wird der Gesamtspin S bzw. die Multiplizität $2S + 1$ sowie die Parität angegeben. Die Parität ist abhängig von der Symmetrie der Wellenfunktion in Bezug auf die Inversion des Schwerpunkts und kann für zweiatomige Moleküle positiv und negativ, bzw. für homonukleare Moleküle gerade und ungerade sein. Der elektronischen Zustand eines zweiatomigen homonuklearen Moleküls kann somit wie folgt bezeichnet werden

$$X^{2S+1}\Lambda_{u,g}, \quad (2.25)$$

wobei die Zustände in energetischer Reihenfolge ausgehend vom Grundzustand mit den Buchstaben (X,A,B,...) bezeichnet werden.

Auf die vielfältigen unterschiedlichen ab initio Methoden zur Berechnung der Molekülorbitale und der zugehörigen Potentialenergiekurven kann nicht im Detail eingegangen werden. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass zumindest kleine Moleküle im Grundzustand und niedrig angeregte Zustände mit einschlägigen Methoden, wie der Hartree-Fock-Näherung und der Konfigurations-Wechselwirkung, in guter Näherung berechnet werden können. Größere Moleküle, hoch angeregte oder ionische Zustände und nicht voll besetzte Orbitale stellen jedoch nach wie vor eine große Herausforderung dar und benötigen immensen Rechenaufwand [52].

Im Folgenden wird die elektronische Anregung kleiner Moleküle durch die resonante Absorption von Photonen erläutert, welche einen fundamentalen Prozess zum Verständnis der Anrege-Abfrage-Experimente darstellt und anschließend zu der Behandlung der Moleküldynamik bzw. Wellenpaketdynamik überleitet. Ein Molekül kann analog zum Atom ein Photon absorbieren und als Folge dessen in einen höher angeregten elektronischen Zustand übergehen. Die Absorption geschieht in Relation zur Kerndynamik instantan, sodass sich die

¹Es existiert keine einheitliche Notation und so kommt es zu teils großen Abweichung zwischen verschiedenen Publikationen. Die hier gezeigte Notation bezieht sich auf [53]

Kernabstände während der Anregung nicht ändern. Die Anregung vollzieht sich nach dem Franck-Condon-Prinzip im Bild der Potentialenergiekurven (vgl. Abb. 2.5) also stets vertikal. Das Franck-Condon-Prinzip gilt selbstverständlich auch für die Relaxation durch Fluoreszenz. Durch die Arbeiten von James Franck und Edward Condon ist es durch die Einführung des Franck-Condon-Faktors zusätzlich möglich, Aussagen über die Wahrscheinlichkeit für die Übergänge zwischen verschiedenen Vibrationsniveaus inklusive der Änderung des elektronischen Zustands zu treffen. Der Franck-Condon-Faktor für einen Dipolübergang aus dem elektronischen Zustand $|a\rangle$ in den Zustand $|b\rangle$ mit unterschiedlichen Schwingungsquantenzahlen v'' und v' ergibt sich aus der Born-Oppenheimer-Näherung nach [52] zu dem Integral

$$FC_{v'',v'} = |\Psi_{\text{vib}(v'')}(R) \Psi_{\text{vib}(v')}(R) dR|^2. \quad (2.26)$$

Anschaulich beschreibt der Faktor das Überlappungsintegral der Kernwellenfunktion der beiden Zustände. Das bedeutet auch, dass solche Übergänge, deren Kernwellenfunktion nicht allzu stark voneinander abweichen, eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen. Neben den Franck-Condon-Faktoren, bei welchen der Vibrationszustand der Kernwellenfunktion betrachtet wird, gelten weiterhin jedoch strikte Auswahlregeln, was den elektronischen Übergang bei der Absorption von Licht betrifft. Die Auswahlregeln ergeben sich in der Dipol-Näherung direkt aus der Anwendung des Dipoloperators. Für elektronische Übergänge gilt für die Absorption eines Photons zunächst die notwendige Änderung der Parität ungerade $\rightarrow$ gerade und gerade $\rightarrow$ ungerade. Weiterhin muss der Gesamtspin der Elektronen bzw. die Multiplizität erhalten bleiben, sodass gilt $2S + 1 = 0$. Dies ist nicht gegeben, wenn die Ionisationschwelle überschritten wird und ein oder mehrere Elektronen mit beliebiger Spinquantenzahl emittiert werden. Es gilt zusätzlich für die Projektion des Gesamtdrehimpuls $\Lambda = (0, \pm 1)$. Hinzu kommen weitere Kriterien aufgrund der Anisotropie. Der Dipoloperator ist abhängig von der Polarisierung des Lasers und es ergeben sich unterschiedliche Extremfälle für parallel und senkrecht polarisiertes Licht in Bezug auf die Orientierung des Moleküls [55]. Da die Orientierung der Moleküle im Experiment jedoch zufällig bestimmt ist und kein winkelauflösender Detektor verwendet wird, wird dies hier nicht weiter ausgeführt. Nach der elektronischen Anregung durch die Absorption aus dem Grundzustand, der bei niedrigen Temperaturen dem Gleichgewichtszustand entspricht, befindet sich das Molekül auf einer Potentialenergiekurve höherer Energie. Unterscheidet sich diese Kurve, z.B. in der Lage des Gleichgewichtsabstand vom initialen Zustand, setzt sich ein dynamische Prozess in Gang, der unter dem Einfluss des angeregten Potentials bis zur Relaxation abläuft. Dieser Prozess soll nun kurz beschrieben werden soll.

Um die Reaktionsdynamik verschiedener Moleküle auf deren natürlicher Zeitskala studieren zu können, werden, wie eingangs ausführlich diskutiert, besonders kurze Laserpulse benötigt. Die ultrakurzen Laserpulse besitzen entsprechend Gl. 2.15 eine spektrale Bandbreite, welche den energetischen Abstand der benachbarten Schwingungszustände meist übersteigt. Folglich

wird nach dem Franck-Condon-Prinzip ein ganzes Ensemble verschiedener Schwingungszustände angeregt. Dieses Ensemble kann nach dem Superpositionsprinzip als Linearkombination stationärer Eigenzustände der Kernwellenfunktionen $\psi_v(R)$ ausgedrückt werden. Diese Superposition repräsentiert ein zeitabhängiges Wellenpaket $\psi(R, t)$ welches nach [56] ausgedrückt werden kann als

$$\psi(R, t) = \sum_v a_v e^{-iE_v t/\hbar} \psi_v(R). \quad (2.27)$$

E_v entspricht den einzelnen Eigenenergiewerten und a_v entspricht dem Überlappungsintegral der initialen Kernwellenfunktion und der angeregten Kernwellenfunktion

$$a_v = \int \psi_i^*(R) \psi_v(R) dR. \quad (2.28)$$

Es kann gewissermaßen als Amplitude des Beitrages der einzelnen Kernwellenfunktion zum gesamten Wellenpaket betrachtet werden. Wird die Dissoziationsschwelle eines gebundenen Zustands überschritten oder findet eine Anregung in einen ungebundenen Zustand statt, spricht man von einer Anregung in das Kontinuum und die Summe der einzelnen Wellenfunktionen in Gl. 2.27 kann als Integral geschrieben werden. Das Wellenpaket ist nur initial lokalisiert und wird in seiner zeitlichen Entwicklung delokalisiert. Dies liegt zum einen an der Anharmonizität der Molekülpotentiale und zum anderen an der Wechselwirkung des einzelnen Moleküls mit seiner Umwelt, wie z.B. durch Stöße. Im Kontinuum ist ein regelrechtes Auseinanderfließen des initialen Wellenpakets zu beobachten. Je nach Form des Molekülpotentials und Lage der individuellen Schwingungszustände kann es zu einer wiederkehrenden vollständigen oder partiellen kohärenten Überlagerung der initial angeregten Zustände kommen. Man spricht hier von der Wellenpaketrückkehr (engl. wave packet revival), die sich auch experimentell mit Hilfe der Anrege-Abfrage-Spektroskopie untersuchen lässt. Voraussetzung hierfür ist stets, dass das Wellenpaket ausreichend lange im angeregten elektronischen Zustand existiert und die Relaxation in den Grundzustand vergleichsweise langsam abläuft.

Bisher wurde stets davon ausgegangen, dass die Relaxationszeit lange im Vergleich zur ablaufenden Dynamik ist. Im Rahmen der behandelten Born-Oppenheimer-Näherung folgt die Elektronen-Verteilung adiabatisch der langsamen Kernbewegung. Dies ändert sich, wenn unterschiedliche elektronische Zustände wie in Abb. 2.5 exemplarisch gezeigt, aneinander gekoppelt sind. Ein Wellenpaket kann bei Erreichen der Durchschneidung der verschiedenen Zustände je nach Kopplung in einen anderen elektronischen Zustand übergehen. Die in der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigten Kopplungsterme sind dann nicht mehr null und die Näherung bricht zusammen. Diese Art von Dynamik wird auch als nicht-adiabatische Dynamik bezeichnet und spielt in einer Vielzahl molekularer Systeme eine bedeutende Rolle bei der hoch effizienten strahlungslosen Relaxation nach Absorption von UV- oder VUV-Licht

[57, 58]. Ein Prototyp für ein solches System stellt das Ethylenmolekül dar, welches ebenfalls unterschiedliche nicht-adiabatische Dynamik nach Anregung mit VUV-Licht zeigt und in Kapitel 6 ausführlich behandelt wird. Im Gegensatz dazu kann das Sauerstoffmolekül, welches Gegenstand von Kapitel 5 sein wird, bei Anregung im VUV-Bereich vollständig im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden. Vielmehr noch kann hier, wie bei vielen weiteren Systemen, die Dynamik im Rahmen einer semi-klassischen Rechnung angenähert werden, wie sich im entsprechenden Kapitel zeigen wird.

Nach dieser theoretischen Einführung und Vorstellung wesentlicher Konzepte, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, folgt nun eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus der für die Erhebung der Daten verwendet wurde.

3 Experimenteller Aufbau

Inhaltsangabe

3.1 Erzeugung ultrakurzer VUV-Pulse	35
3.2 Reflektiver Wellenfrontteiler	40
3.3 Aufbau zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen	42
3.4 Aufbau zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie	44

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Erhebung der Daten präsentiert. Zunächst wird im Abschnitt zur Erzeugung der ultrakurzen VUV-Pulse das verwendete Lasersystem beschrieben und anschließend die Quelle zur nichtlinearen Frequenzkonversion. Der Aufbau wurde von Dr. Thomas Gebert und Dr. Dimitrios Rompotis entwickelt und für die Erzeugung intensiver VUV-Pulse der fünften Harmonischen optimiert. Der Betrieb dieser Harmonischenquelle geschah in Zusammenarbeit mit Arne Baumann. Es folgt ein kurzer Abschnitt über den reflektiven Wellenfrontteiler, der in allen zeitaufgelösten Experimenten für die variable optische Weglängenänderung verwendet wird. Nach dieser Darstellung folgen die Aufbauten zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen und zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie, mit denen die Experimente zur molekularen Dynamik von Sauerstoff und Ethylen durchgeführt wurden.

3.1 Erzeugung ultrakurzer VUV-Pulse

Zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im infraroten (IR) Wellenlängenbereich kommt ein kommerzielles Ti:Sa-Lasersystem (Amplitude-Technologies Pulsar) mit dem Prinzip der Verstärkung gechirpter Pulse (engl. Chirped Pulse Amplification) zum Einsatz. Das System liefert bei einer Repetitionsrate von 25 Hz Laserpulse mit einer Energie von bis zu 15 mJ bei einer Pulsdauer von 35 fs. Die Zentralwellenlänge liegt bei 805 nm bei einer Bandbreite von 30 nm. Mit Verwendung des verbauten programmierbaren akusto-optischen Modulators (Fastlite Mazzler) zur frequenzabhängigen selektiven Verstärkung im Resonator können Pulsdauern von <21 fs erreicht werden. Als Ausgangspunkt für die Verstärkung der Laserpulse dient ein modengekoppelter Ti:Sa Oszillator (Femtolasers Synergy), gepumpt von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser, mit einer Repetitionsrate von 75 MHz, der ultrakurze breitbandige IR Pulse mit ca. 5 nJ Energie pro Puls liefert. Diese IR Pulse werden mit Hilfe eines Reflexionsgitters um mehrere Größenordnungen in ihrer Pulsdauer verlängert, um die Energiedichte in

dem darauffolgenden zweistufigen Verstärker unterhalb der Zerstörschwelle der Ti:Sa Kristalle zu halten. Nach Durchlaufen eines regenerativen und eines Multipass-Verstärkers werden die verstärkten Pulse anschließend mit Hilfe eines reflektiven Gitterkompressors zeitlich komprimiert. Zwischen den beiden Verstärkerstufen werden die einzelnen Laserpulse durch eine Pockelszelle selektiert, wobei 975 Pulse/Sekunde für einen weiteren, hier nicht näher beschriebenen Zweig des Lasersystems (3 mJ, 20 fs) ausgekoppelt werden und die übrigen 25 Pulse/Sekunde für die hier beschriebenen Experimente zur Verfügung stehen.

Die intensiven Laserpulse werden umgehend nach Verlassen des Lasersystems durch ein anti-reflex beschichtetes CaF_2 -Fenster mit einer Dicke von 1.5 mm in ein modulares Vakuumsystem mit optischen Komponenten zur Strahlführung (kurz: Beamline) eingekoppelt, welches in Abb. 3.1 dargestellt ist. Durch einen möglichst kleinen Strahlweg an Luft sollen störende und parasitäre Effekte wie Selbstfokussierung (engl. self-focusing) und Selbstaufsteilung (engl. self-steepening) vermieden werden, da diese die räumlichen und zeitlichen Strahlparameter erheblich beeinflussen. Eine Vergrößerung des Stahldurchmessers, welche diese intensitätsabhängigen nichtlinearen Effekte vermeiden würde, ist aufgrund des abgeschlossenen Designs des Lasersystems nicht möglich. CaF_2 wurde als Material für das Einkoppelfenster gewählt, da es im entsprechenden Wellenlängenbereich einen vergleichsweise niedrigen nichtlinearen Brechungsindex besitzt. Die Dispersion, die den ultrakurzen Pulsen bei der Propagation durch Luft, das Einkoppelfenster und über die verwendeten dielektrischen Spiegel widerfährt, kann durch Induzieren eines positiven linearen Chirp am Gitterkompressor kompensiert werden.

Die erste Vakuumkammer enthält die notwendigen Optiken zur Strahlführung und zur Fokussierung des Strahls für die Harmonischenerzeugung. Mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe wird ein Druck im Bereich von 10^{-4} mbar erreicht. Die Spiegel zur Strahlführung in dieser Kammer sind dielektrische Mehrlagenspiegel mit einer Reflektivität von $> 0.99\%$, optimiert für Wellenlängen im Bereich von 760 nm bis 840 nm und einer hohen Zerstörschwelle (0.5 J cm^{-2} bei einer Pulsdauer von 150 fs). Ein sphärischer Spiegel mit einem Radius von 10 m fokussiert den Strahl mit einer Brennweite von 5 m in die Wechselwirkungszone, welche aus einem mit Gas gefülltem Medium, im weiteren als Gaszelle bezeichnet, besteht. Mehrere 0° -Spiegel falten den Strahlverlauf, um den Raum für die benötigte Wegstrecke bis zur Wechselwirkungszone zu verkleinern. Der durch den letzten 45° -Umlenkspiegel transmittierte Strahl (Transmission < 0.01) wird auf einen CMOS-Sensor (IDS UI-1220LE) geführt, welcher im Fokus platziert ist. Mit dieser Kopie des Fokus kann die Strahllage in der Gaszelle zur Harmonischen Erzeugung in Echtzeit überwacht werden. Eine hierfür entwickelte Software erkennt den Schwerpunkt des Fokus und kompensiert Drifts. Der Fokus wird so stabil in der Gaszelle gehalten und ein tägliches Justieren des optischen Strahlverlaufs entfällt. Bevor sich der nächste Abschnitt der Erzeugung Hoher Harmonischer widmet, sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass der Strahl durch das Herausfahren des ersten (Umlenk-)Spiegels in Abbildung 3.1 für eine zweite Beamline freigegeben wird, welche weitestgehend parallel zu dem hier beschriebenen Aufbau verläuft. Dort werden Hohe Harmonische mit Hilfe einer gepulsten Gasdüse erzeugt und durch einen reflektiven Gitter-Monochromator selektiert und für Expe-

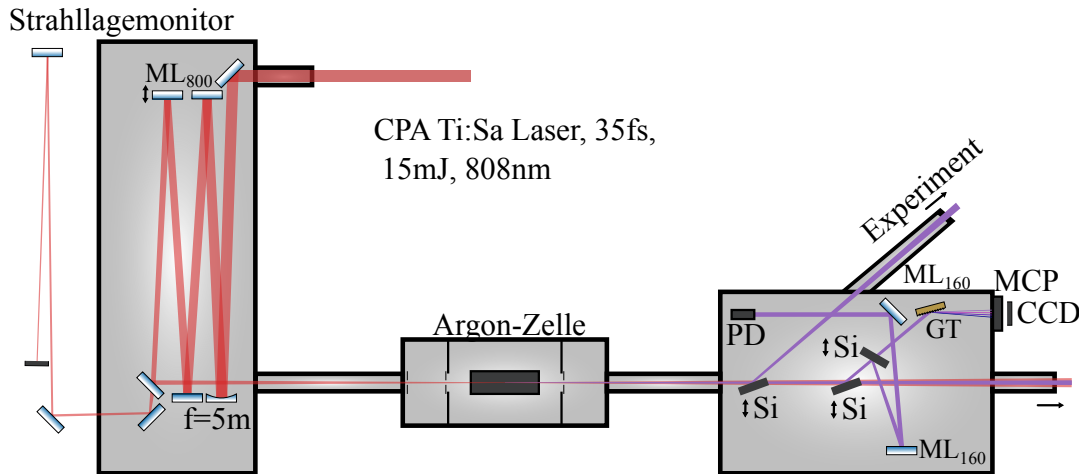


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus zur Erzeugung und Charakterisierung der Hohen Harmonischen Strahlung und Verteilung auf verschiedene Experimente. ML₈₀₀: dielektrische Mehrlagenspiegel optimiert für kurze Laserpulse bei 800 nm, Si: Silizium-Spiegel, PD: Photodiode XUV100, GT: Gitter, ML₁₆₀: Mehrlagenspiegel optimiert für die Selektion der 5. Harmonischen des Lasersystems.

perimente bereitgestellt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 nicht gezeigt.

Die Gaszelle zur Erzeugung der VUV-Pulse befindet sich in einer weiteren Vakuumkammer, welche durch drei Unterteilungen differentiell gepumpt werden kann (Pfeiffer SplitFlow 310). Die Gaszelle selbst ist ebenfalls als Kammer-System aufgebaut, sodass am Ausgang der Zelle zwei weitere differentiell Druckstufen vorliegen. Abgeschlossen sind die jeweiligen Kammern durch dünne Aluminiumfolie bzw. Polyimid-Folie, wobei die sub-mm Eintritts- und Austrittsapertur durch den Laserstrahl selbst erzeugt wird. So kann der Druck im weiteren Strahlengang niedrig gehalten werden ($<10^{-5}$ mbar), um zum einen die Reabsorption der Harmonischenstrahlung durch das Gas aus der Gaszelle zu minimieren und zum anderen um Detektoren mit Hochspannung betreiben zu können. Um die Bedingungen für die Phasenanpassung zur Harmonischenerzeugung kontrollieren zu können, kann die Länge der Gaszelle, der Gasdruck in der Zelle, sowie die Fokusposition variiert werden. Ersteres ist möglich, da das vordere Ende der Gaszelle aus einem ineinandergeschobenen Rohrsystem mit Spielpassung besteht, welches durch einen Lineartisch bewegt werden kann. Der Gasdruck kann durch ein Feindosierventil geregelt werden und die Fokusposition kann durch Änderung der optischen Weglänge mit Hilfe eines auf einem Lineartisch mit großem Hub positionierten Mehrlagenspiegel in der ersten Vakuumkammer verändert werden. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung des Aufbaus zur Erzeugung der Harmonischenstrahlung findet sich in der Publikation von *Rompotis et al.* [59], sowie in [34, 60].

In der dritten Vakuumkammer (Abbildung 3.1 rechts) folgen die Aufbauten zur Charakterisierung der erzeugten Harmonischenstrahlung und zur Verteilung auf die einzelnen Experimente. Mit Hilfe von Lineartischen können verschiedene optische Komponente bewegt werden und so unterschiedliche Strahlführungen realisiert werden. Einer der Zweige dient zur Messung der Pulsenergie der 5. Harmonischen. Ein Siliziumspiegel im Brewster-Winkel für 800 nm (Einfallswinkel 75°) unterdrückt das p-polarisierte Laserlicht um einen Faktor von ca. 10^{-4} und reflektiert gleichzeitig die 5. Harmonische ($R \approx 0.65$). Die Werte wurden mit der Erweiterung IMD der Software XOP berechnet [61]. Hierbei wurde eine natürliche Oxidschicht von 1 nm angenommen. Ein weiterer Siliziumspiegel und zwei Mehrlagenspiegel (Layertec, $R_{160\text{nm}} > 0.90$, $\text{GDD} < 20 \text{ fs}^2$), welche die 5. Harmonische spektral separieren, lenken den Strahl auf eine kalibrierte XUV-Photodiode (OPTO DIODE Corp. AXUV100G). Das Datenblatt des Hersteller gibt bei der verwendeten Wellenlänge eine Quanteneffizienz (QE) von 0.93 an. Mit einer Transmission von $T = 0.29$ für den gesamten Strahlweg der 5. Harmonischen kann so mit einem digitalen Speicheroszilloskop bei bekannter Eingansimpedanz (50Ω) durch Messung der Fläche unter dem Spannungspuls die übertragene Ladung bestimmt werden und daraus die Pulsenergie berechnet werden. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$Q_{\text{Diode}} = \int I_{\text{Diode}}(t) dt = \frac{1}{R} \int U_{\text{Diode}}(t) dt = N_e \cdot e \quad (3.1)$$

Durch die bekannte Quanteneffizienz kann die Anzahl der Elektronen N_e als Photonenzahl ausgedrückt werden und mit Hilfe des Zusammenhangs $E = hc/\lambda$ erhält man durch Umformung einen Ausdruck für die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Fläche des gemessenen Spannungspulses A :

$$E(\text{nJ}) = \frac{1}{T} \cdot \frac{A(\text{nVs})}{50 \Omega} \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{\text{QE}} \cdot \frac{7.7 \text{ eV}}{\text{Photon}} \cdot e \cdot \frac{\text{J}}{\text{eV}} \quad (3.2)$$

$$E(\text{nJ}) = 0.57 \cdot A(\text{nVs}) \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet e die Elementarladung. Bei jeder Energiemessung wird der Untergrund der infraroten Strahlung der Fundamentalen abgezogen. Die theoretische Transmission des IR-Strahls sollte zwar durch die Reflexion an Silizium im Brewster-Winkel und den darauffolgenden Mehrlagenspiegeln $< 10^{-6}$ sein, jedoch zeigte sich bei Messungen des Untergrunds, dass noch ein Anteil von bis zu 10% vorhanden ist. Dies liegt zum einen daran, dass der Brewster-Winkel nicht exakt getroffen wird und auch die Ausrichtung in der Polarisatonebene des Lasers eine Ungenauigkeit mit sich bringt. Ein viel größeren Anteil hat jedoch gestreutes Licht an den Oberflächen der Kammern und optischen Komponenten. Durch Abschirmen der Diode in einem anodisierten Rohr mit beweglicher Blende wurde dieser Anteil bereits minimiert.

Das Herausfahren des zweiten Siliziumspiegels ermöglicht neben der absoluten Energiemes-

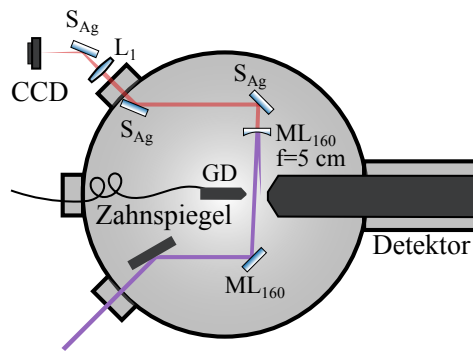


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Experiments. Der Kammspiegel dient als reflektiver Strahlteiler und erzeugt einen variablen Zeitversatz. Der Strahl wird in die Wechselwirkungszone des Detektors fokussiert. Ein Bruchteil transmittierter IR Strahlung wird auf einen CCD-Sensor fokussiert. ML_{160} : Mehrlagenspiegel optimiert für die Selektion der 5. Harmonischen des Lasersystems. GD: Gasdüse, S_{Ag} : Silberspiegel, L_1 : Linse.

sung der 5. Harmonischen auch eine spektrale Untersuchung aller erzeugten Harmonischen bis zu einer Wellenlänge von ca. 30 nm. Dazu wird ein Spektrometer verwendet, welches aus einem Gold- bzw. Aluminiumgitter und MCP-Phosphor Schirm besteht und hier nicht weiter beschrieben wird.

Ein Siliziumspiegel gleich zu Beginn der Vakuumkammer lenkt den Strahl wahlweise zur Experimentierkammer oder zu einem weiteren Experiment, in dem ein Einzelschuss-Autokorrelator betrieben wird [60, 62, 63]. Der Spiegel befindet sich ebenfalls im Brewster-Winkel für 800 nm um den fundamentalen Anteil der Laserstrahlung im Experiment zu minimieren. Die Experimentierkammer ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac MAG 300) evakuiert die Kammer bis zu einem Druck $<10^{-7}$ mbar. Das erste Element in der Experimentierkammer ist der Wellenfrontteiler, der den Puls in zwei Pulse aufspaltet und eine variable Verzögerung einführt. Über weitere Mehrlagenspiegel zur Selektion der 5. Harmonischen werden die Pulse in die Wechselwirkungszone fokussiert. Ein geringer Bruchteil der verbliebenen IR Strahlung wird mit Hilfe mehrerer Silberspiegel und einer Linse auf einen CCD-Sensor fokussiert und ermöglicht verschiedene diagnostische Methoden, die weiter unten beschrieben werden. Je nach Aufbau wird eine dünne Kapillare bzw. eine gepulste Gasdüse verwendet, um ein Wechselwirkungsmedium bereitzustellen. Der Detektor steht senkrecht zum fokussierten Strahl und liegt in der Strahlebene. Je nach durchgeführtem Experiment wird als Detektor ein Elektronenflugzeitspektrometer oder ein abbildendes Ionenmikroskop verwendet. Die Abbildung skiz-

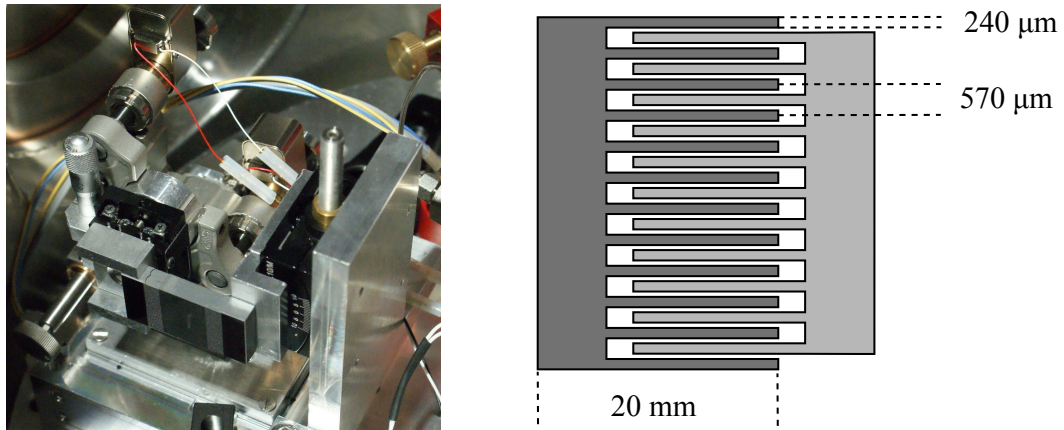


Abbildung 3.3: Reflektiver Wellenfrontteiler im Experiment. Eine schematische Darstellung zeigt die Abmessungen.

ziert daher den Aufbau nur sehr allgemein und eine detaillierte Beschreibung der wichtigsten Elemente folgt nun in den Abschnitten [3.2](#) bis [3.4](#)

3.2 Reflektiver Wellenfrontteiler

Um zeitaufgelöste Experimente im Femtosekundenbereich durch Abtastung nach dem Pump-Probe Prinzip durchführen zu können, muss für jeden Abtastpunkt eine unterschiedliche zeitliche Verzögerung der Pulse realisiert werden. Dabei bestimmen prinzipiell zwei wesentliche Herausforderungen den Erfolg des Experiments: Zum einen die stabile Synchronisation der Puls-Paare und zum anderen die Präzision und Stabilität beider optischer Strahlwege. Durch Verwendung transmissiver Strahlteiler, wie sie kommerziell in vielfältigen Ausführungen verfügbar sind, wird ein einlaufender Laserpuls aus nur einer Quelle in zwei identische Kopien aufgespalten, welche intrinsisch synchronisiert sind. Dieses Verfahren kommt bei einem Großteil der abtastenden Anrege-Abfrage Experimente zum Einsatz. Will man jedoch einen ultrakurzen Laserpuls fern des sichtbaren Spektralbereichs im kürzeren Wellenlängenbereich wie dem VUV- oder EUV-Spektralbereich replizieren, versagen transmissive Strahlteiler. Eine Lösung bietet der hier vorgestellte reflektive Wellenfrontteiler, der wie bereits zu Beginn dieser Arbeit beschrieben einige Vorzüge gegenüber einem zweigeteilten Spiegel besitzt. In [\[5, 34\]](#) findet sich eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung dieses Wellenfrontteilers, sodass hier nur ein kurzer Überblick des Aufbaus dargestellt ist.

Der reflektive Wellenfrontteiler besteht aus zwei identischen Kammspiegeln (Pilz-Optics in Kooperation mit Siliciumbearbeitung Andrea Holm GmbH), welche aus der mechanischen Bearbeitung eines polierten Siliziumblocks erstellt wurden. [Abbildung 3.3](#) zeigt den Zahnspiegel im verbauten Zustand zusammen mit einer schematischen Darstellung. Die Stegbreite

eines einzelnen Zahns beträgt 0.24 mm und die Länge 20 mm. Die Zwischenräume haben eine Breite von 0.33 mm woraus sich eine Periodizität von 0.57 mm^{-1} ergibt. Insgesamt besitzt eine Spiegelhälfte 36 Zähne. Der Gesamtaufbau des reflektiven Wellenfrontteilers befindet sich fest verbunden auf einem vakuumkompatiblen piezoelektrischen 2-Achsen Lineartisch (Physik Instrumente (PI) 733.2VD) und bildet so eine abgeschlossene portable Komponente. Der Lineartisch besitzt laut Hersteller einen Stellweg von $100 \mu\text{m}$, eine Auflösung im geregelten Betrieb von 0.3 nm und eine Wiederholgenauigkeit von $<2 \text{ nm}$. Eine der beiden Spiegelhälften ist über ein Goniometer zur Verkipfung der Zähne zueinander auf dem unbeweglichen Rahmen verschraubt, bzw. mit gering schrumpfenden 2-Komponenten Epoxidharz verklebt [34]. Die andere Hälfte steht auf dem beweglichen Teil des piezoelektrischen Lineartisches und ist durch zwei weitere Lineartische in X- und Z-Richtung zur Justage beweglich. Ein motorisierter Spiegelhalter (Newport Inc. Suprema Mount, Newport Inc. 8301-UHV) ermöglicht die Justage der räumlichen Überlappung der beiden Teilstrahlen.

Die größte Herausforderung besteht in der Minimierung von Erschütterungen und Vibrationen, denen die Einheit ausgesetzt ist. Ein piezoelektrischer Verschiebetisch stellt zunächst ein schwingungsfähiges System mit eigener Resonanzfrequenz dar. Der Hersteller gibt die Resonanzfrequenz des unbelasteten Verschiebetischs mit $(500 \pm 100) \text{ Hz}$ an. Es ist jedoch zu beachten, dass die Resonanzfrequenz bei einer Belastung in Abhängigkeit dieser sinkt und das System anfälliger für niederfrequente Schwingungen aus der experimentellen Umgebung wird. Ein Verringern der Traglast durch leichtere Komponente wäre nur um einen Bruchteil möglich, möchte man die Freiheitsgrade zur Justage erhalten. Um Vibrationen aufgrund nicht-planarer Auflageflächen von Breadboard und Rahmen der Stage zu verhindern wurde der Lineartisch auf Spitzen in Drei-Punkt-Lagerung fixiert. Zum Positionieren und Auslesen des Lineartisches wird ein Controller (Physik Instrumente (PI) E-761 Digital Piezo Controller PCI Board) verwendet, der ein schnelles Regeln und Auslesen der Position mit bis zu 900 Hz ermöglicht. Die hohe Ausleserate eignet sich hervorragend zur direkten frequenz aufgelösten Detektion von Vibrationen.

Der Einfallswinkel der Strahlung zur Normalen des Zahnspiegels beträgt im Aufbau 60° . Bei diesem Winkel besitzt der Wellenfrontteiler noch eine Reflektivität von 0.59 für parallel polarisiertes Licht bei einer Wellenlänge von 160 nm (berechnet mit IMD [61]). Der hier genannte Einfallswinkel stellt eine kritische Größe für die zeitaufgelösten Experimente dar, da der Winkel den relativen optischen Wegunterschied der beiden Teilstrahlen in Abhängigkeit der relativen Position des Lineartisches und damit die zeitliche Verzögerung der Pulse definiert. Aus einer geometrischen Betrachtung folgt nach [34]:

$$\Delta\tau = \frac{2 \cdot \Delta x}{c_0} \cos \alpha \quad (3.4)$$

Mit dem relativen zeitlichen Versatz $\Delta\tau$, dem relativen Wegunterschied der Spiegelhälften Δx , der Lichtgeschwindigkeit c_0 und dem Einfallswinkel α . Damit ergibt sich ein einstellbarer

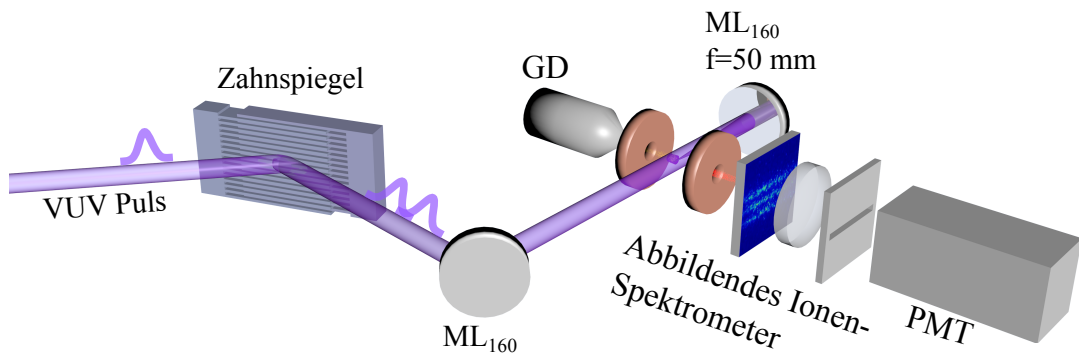


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen. Der reflektive Wellenfrontteiler erzeugt ein Pulspaar mit präzise einstellbarer Verzögerung. Das abbildende Ionen-Flugzeitspektrometer ermöglicht eine orts aufgelöste Detektion. ML: Mehrlagenspiegel; GD: Gasdüse; PMT: Photoelektronenvervielfacher.

Bereich der Verzögerung von ± 166 fs mit einer theoretischen Wiederholgenauigkeit von < 7 as, welche im Experiment jedoch aufgrund von Vibrationen des Aufbaus nicht erreicht wird, wie an späterer Stelle zeigen wird. Es folgt nun die Beschreibung des Aufbaus, der für die Detektion von Ionen verwendet wurde.

3.3 Aufbau zur zeitaufgelösten Detektion von Ionen

Nachdem nun im vorangegangenen Abschnitt der Aufbau zur Erzeugung eines Pulspaares mit variabler zeitlicher Verzögerung erläutert wurde, befasst sich der folgende Abschnitt mit dem experimentellen Aufbau zur Detektion von Ionen. Neben der Strahlführung weicht der Aufbau im Vergleich zum Aufbau für die Detektion von Elektronen, der im darauffolgenden Abschnitt beschrieben wird, im wesentlichen durch Verwendung eines unterschiedlichen Detektorschemas ab. Für die Ionendetektion kommt ein abbildendes Ionen-Flugzeitspektrometer zum Einsatz. Der Aufbau dient sowohl zur Pulscharakterisierung der VUV-Pulse, als auch zur Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von molekularem Sauerstoff.

Die Strahlführung in die Wechselwirkungszone ist mit für die 5. Harmonische optimierte Mehrlagenspiegel realisiert. Auf einen 45° Umlenkspiegel folgt ein sphärischer Mehrlagenspiegel mit Radius 10 cm, der den Strahl in die Wechselwirkungszone fokussiert. Der Strahlenweg ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Eine gepulste Gasdüse (Parker Series 9) lässt das Wechselwirkungsmedium frei ins Vakuum expandieren. Die gepulste Düse mit kleiner Apertur und konischer Öffnung wird verwendet, um eine möglichst hohe Gasdichte zu erzeugen und gleichzeitig die Gaslast bei hohem Vordruck so gering wie möglich zu halten. Eine schnelle Photodiode (Thorlabs) in der Kompressoreinheit des Lasersystem stellt für die gesamte Beamline ein

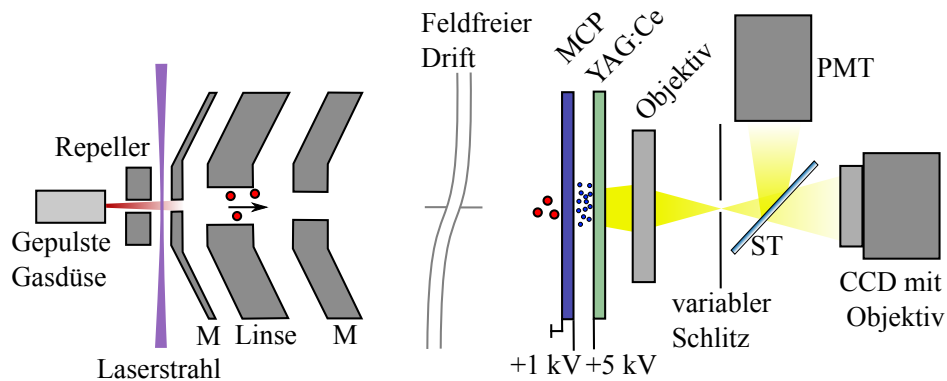


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des ortsauflösenden Ionenmikroskops. M: Masseelektrode, MCP: Mikrokanalplatte (engl. microchannel plate), ST: Strahlteiler, PMT: Photoelektronenvervielfacher (engl. photomultiplier)

Trigger-Signal zur Verfügung. Die Steuereinheit der gepulsten Düse (Parker Iota One) wird so über einen Delaygenerator (Quantum Composers, Model 9512 Pulse Generators) mit dem Laserpuls synchronisiert. Die in der Wechselwirkungszone erzeugten Ionen werden anschließend von einem abbildenden Ionen-Flugzeitspektrometer detektiert, welches bereits in [34] beschrieben wird. Eine ausführliche Diskussion einer modifizierten Version dieses Detektortyps findet sich in [59, 60]. Die erzeugten Ionen werden durch eine Elektrode, im Folgenden Repeller genannt, an der eine Spannung von 10 kV anliegt, beschleunigt. Ein Satz aus drei Elektroden, von denen zwei auf Masse liegen und einer Mittleren, welche mit einer Spannung von 4.7 kV versehen ist, bilden eine elektrostatische Linse. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 3.5. Die Elektroden werden mit zwei Hochspannungsnetzteilen versorgt, wobei direkt vor der jeweiligen Elektrode jeweils 10 M Ω -Widerstände geschaltet sind, um den Stromfluss bei elektrischen Durchschlägen auf ein Minimum zu reduzieren. Da bei Überschlüssen vor allem die in direkter räumlicher Nähe betriebene gepulste Gasdüse getroffen wird, wurden in der Steuerleitung der Düse Varistoren verbaut, die bei Erreichen einer Schwellspannung leitend werden und den Hochspannungspuls zu Masse ableiten. Die Linsenspannung ist in Kombination mit dem Repeller so gewählt, dass erzeugte Ionen im Laserfokus nach einer längeren Driftstrecke im feldfreien Raum auf der Ebene des Detektors scharf abgebildet werden. Die theoretische Vergrößerung kann mit dem Wert $V = 28$ angegeben werden und wurde experimentell in [34] bestätigt ($V_{exp.} = 27.1 \pm 2.6$). Unterschiedliche ionische Spezies mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladungsverhältnis erfahren verschiedene Beschleunigungen durch das Linsensystem. Die Driftstrecke dient dazu die Ionen mit unterschiedlicher kinetischer Energie räumlich zu separieren, um sie über die Ankunftszeit am Detektor zu identifizieren. Die Trajektorien der erzeugten Ionen unter dem Einfluss der Spannungen des Linsensystems wurde mit der Simulationssoftware SIMION [64] optimiert. Expe-

rimentell werden die Linsenspannungen auf eine möglichst scharfe Abbildung bei gleichzeitig guter Trennung der Beugungsordnungen optimiert und weichen nur um wenige Prozent von den simulierten ab. Das gesamte Ionenmikroskop kann durch einen XYZ-Manipulator bewegt werden, um den Laserfokus zentral in die Fokalebene zu legen. Nach der Driftstrecke treffen die Ionen mit hoher Geschwindigkeit auf einen ortsauflösenden Sekundärelektronenvervielfacher, realisiert durch eine Mikrokanalplatte (engl. microchannel plate, kurz MCP), der bei jedem im Kanal auftreffenden Ion einen Elektronenlawine auslöst. Die Elektronenwolke wird durch eine positive Spannung auf einen aluminiumbedampften YAG:Ce Schirm beschleunigt, der bei auftreffenden Teilchen Licht im gelb-grünen Spektralbereich emittiert und so eine sichtbare Abbildung der Fokalebene auf dem Schirm liefert. Ein Objektiv bildet diese in einem Zwischenbild, in der ein mechanisch justierbarer Schlitz positioniert ist, ab. Dieser kann so eingestellt werden, dass nur die 0. Beugungsordnung des Kammspiegels selektiert wird und alle weiteren Ordnungen geblockt werden. Dies ist notwendig, um den interferometrischen Kontrast zu erhalten und im Folgenden nicht über alle Ordnungen zu mitteln (vgl. Kapitel 2.4). Die Zwischenebene mit dem justierbaren Schlitz wird zur Überprüfung der Justage erneut auf einer Kamera abgebildet (QImaging, QICAM). Ein Strahlteiler vor der Kamera reflektiert ca. 50% des emittierten Lichts ohne weitere Fokussierung auf einen Photoelektronenvervielfacher (Hamamatsu, H6780), der mit einem digitalen Speicheroszilloskop ausgelesen wird. Bei schwachem Signal kann der Strahlteiler optional zur Justage entfernt werden und durch einen Spiegel, der sämtliches Licht auf den Photoelektronenvervielfacher umlenkt, ersetzt werden. Dieses Signal liefert die eigentliche Messspur und unterschiedliche ionische Spezies mit unterschiedlichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis sind durch ihre Flugzeit unterscheidbar. Die zeitliche Auflösung ist maßgeblich durch die Abklingzeit des YAG:Ce von 70 ns bestimmt.

Aus den Simulationen zur Ionentrajektorie ergibt sich, dass unterschiedliche ionische Spezies mit gleicher Ladung mit einer Massendifferenz von einer Atommasse sauber getrennt werden können. Falls aus anderen Gründen eine höhere Auflösung von wenigen Nanosekunden benötigt wird, erhält man diese durch Auskoppeln des Signals an der Hochspannungsversorgung des beschichteten YAG:CE Schirms, verliert dann jedoch jegliche Ortsauflösung. Zur Durchführung einer kompletten zeitaufgelösten Messung werden Flugzeitspektren in Abhängigkeit der Position des Lineartischs und somit in Abhängigkeit von der relativen Verzögerung der Laserpulse aufgenommen.

3.4 Aufbau zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie

Die zeitaufgelöste Detektion von Ionen liefert bei Experimenten zur Anrege-Abfrage-Spektroskopie vor allem zeitliche Informationen über die ionischen Fragmente. Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht hingegen die Untersuchung der elektronischen Struktur der Systeme. So können anhand der Innerschalen-Ionisation bei Atomen komplexe ultraschnelle Pro-

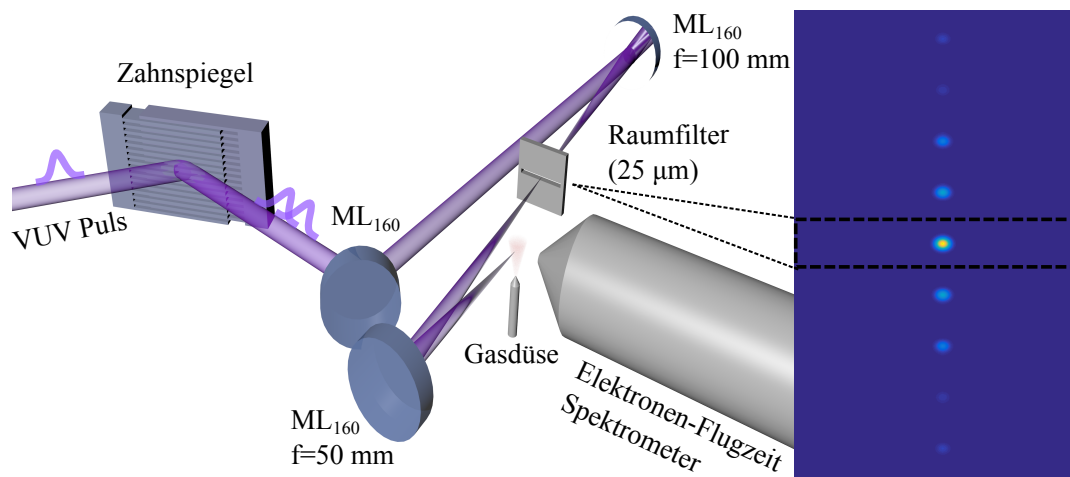


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Detektion von Elektronen. In der Ebene des Zwischenbilds ist ein 25 µm Schlitz zum räumlichen Filtern der 0. Beugungsordnung platziert.

zesse wie Auger-Kaskaden beobachtet werden. In Molekülen geben die Spektren Auskunft über die elektronische Konfiguration und Kernbewegung, die Rückschlüsse auf die Wellenpaketdynamik nach der Anregung zulassen. Während die Ionisation von Atomen im Attosekundenzeitbereich stattfindet und für Innerschalen-Anregung Wellenlängen im EUV-Spektralbereich nötig sind, spielt sich die Kerndynamik in Molekülen im Bereich einiger Femtosekunden ab und lässt sich bereits mit VUV-Strahlung initiieren.

Um neben den ionischen Spezies auch die Verteilung der kinetischen Energien der emittierten Elektronen untersuchen zu können, wird der im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Aufbau modifiziert. Eine schematische Darstellung des grundlegenden Konzepts zeigt Abb. 3.6. Dazu wird zunächst das abbildende Ionen-Flugzeitspektrometer durch ein Elektronen-Flugzeitspektrometer ersetzt. Ähnlich dem Ionenmikroskop besteht das Elektronen-Flugzeitspektrometer aus einem Linsensystem, einem Flugrohr, in dem die feldfreie Driftstrecke realisiert wird, und einer Detektoreinheit. Da das Elektron im Vergleich zu dem verhältnismäßig leichten H^+ -Ion um den Faktor 5.4×10^{-4} leichter ist, ergeben sich erhebliche Unterschiede aufgrund der viel größeren Wirkung elektrischer und magnetischer Felder, bedingt durch die geringe Trägheit der Elektronen.

Das Linsensystem zum Kollimieren der emittierten Elektronen besteht aus sechs frei einstellbaren elektrostatischen Linsen. Hinzu kommt die Möglichkeit eine Retardierspannung an das Flugrohr anzulegen, um Elektronen zusätzlich abzubremesen oder zu beschleunigen. Nach einer feldfreien Driftstrecke, die zur Abschirmung niederfrequenter Magnetfelder mit μ -Metall ummantelt ist, treten die Elektronen durch ein dünnes engmaschiges Kupfernetz in die Detektoreinheit ein. Das Kupfernetz soll dabei ein Eindringen der Feldlinien in die Driftstrecke ver-

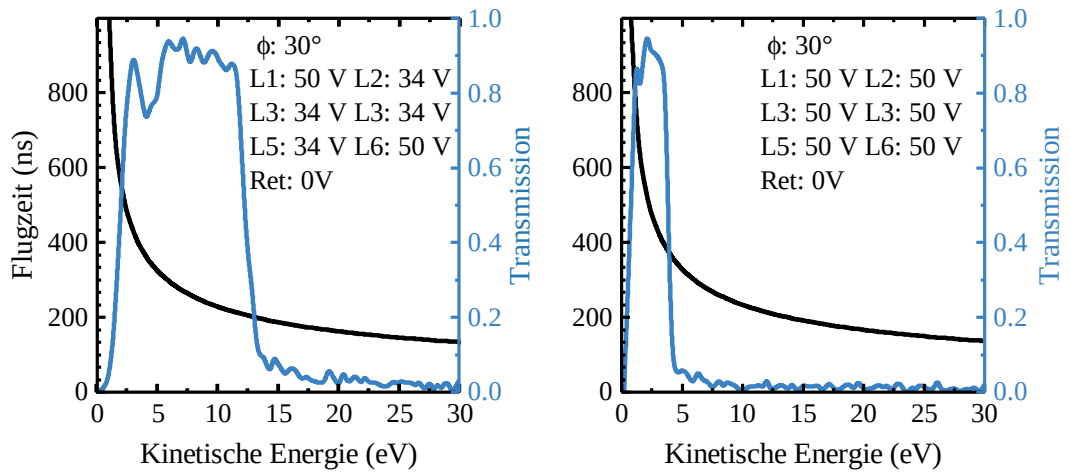


Abbildung 3.7: Simulation der Elektronen-Flugzeit und Transmission in Abhängigkeit der initialen kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Linsenspannungen.

hindern. Die Elektronen werden nach Passieren des Kupfernetzes auf eine mit Hochspannung betriebene Doppel-MCP Anordnung beschleunigt. Die so durch ein initiales Elektron ausgelöste Sekundärelektronenwolke trifft nach Austreten aus der MCP Anordnung auf eine Anode und kann über einen Kondensator und Widerstand als Spannungspuls ausgekoppelt werden. Da keinerlei Erfahrungen vorhanden waren, solch langsame Elektronen mit dem zur Verfügung stehendem Elektronen-Flugzeitspektrometer zu detektieren, wurden geeignete Linsenspannungen mit Hilfe der Simulationssoftware SIMION ermittelt. Die Wahl für die geeigneten Linsenspannungen unterlag den folgenden Kriterien: die erreichbare absolute Transmission in dem relevanten Energiebereich und die energetische Auflösung. Abbildung 3.7 zeigt zwei Kurven der Transmission der Elektronen und deren Flugzeit in Abhängigkeit der initialen kinetischen Energie aus der Wechselwirkungszone. Simuliert wurden für jeden Datenpunkt die gemittelten Trajektorien von 300 geladenen Teilchen, erzeugt mit einer dreidimensionalen Normalverteilung ($\sigma = 10 \mu\text{m}$) mit dem Ursprung zentrisch 4 mm vor der Eingangsapertur ($d = 4 \text{ mm}$). Die kinetische Energie wird in Schritten von 0.3 eV variiert, wobei auch hier eine Normalverteilung mit der Standardabweichung $\sigma = 0.072 \text{ eV}$ verwendet wird, was einer spektralen Bandbreite von $\text{FWHM} = 0.17 \text{ eV}$ entspricht. Dieser Wert entspricht der Bandbreite der verwendeten VUV-Pulse, wie sich im späteren Verlauf der Arbeit zeigen wird. Der Richtungsvektor der Anfangsgeschwindigkeit liegt zufällig in einem Konus mit halben Öffnungswinkel $\phi = 30^\circ$ verteilt, wobei die Hauptachse des Konus gleich der Detektorachse ist. Während der simulierte Spannungssatz in Abb. 3.7 a) die Detektion von Elektronen bis zu einer kinetischen Energie von 12.5 eV erlaubt, ist eine nennenswerte Transmission von Elektronen erst ab ei-

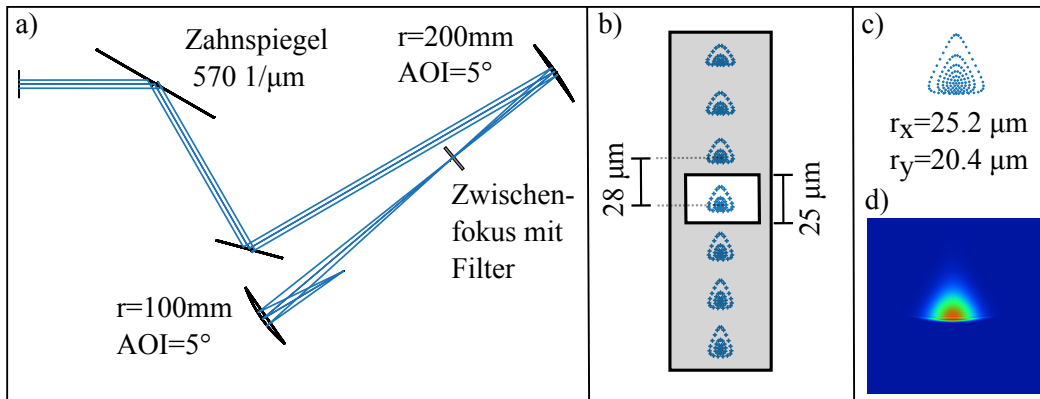


Abbildung 3.8: a) Strahlverlauf simuliert mit ZEMAX. b) Beugungsordnungen im Zwischenfokus. Die nullte Beugungsordnung wird durch einen 25 μm Schlitz gefiltert. c) Simulierter Fokus mit Astigmatismus in der Wechselwirkungszone. d) Ebenso wie c) jedoch simuliert durch Physical Beam Propagation.

ner kinetischen Energie von 2.5 eV erreicht. Der Spannungssatz der in Abb. 3.7 b) simuliert wurde, ermöglicht hingegen die Detektion von Elektronen mit kinetischer Energie <0.5 eV, jedoch schließt die Transmissionsfunktion bereits bei Energien >5 eV. Bevor die Spannungssätze optimiert werden, sollte daher zunächst abgeschätzt werden welcher Energiebereich zur Untersuchung des physikalischen Systems benötigt wird. Da in den hier vorgestellten Anrege-Abfrage-Experimenten jeweils ein Photon das System in einen angeregten neutralen Zustand überführt und dieser Zustand nur mit ein bis zwei Photonen durch Ionisation abgefragt wird, reicht die doppelte Photonenergie von 15.4 eV bei weitem aus, um alle emittierten Photoelektronen detektieren zu können. Es soll also eine möglichst große und homogene Transmission in einem Energiebereich von 0-15 eV erreicht werden. Die Simulationssoftware SIMION lässt sich mit Hilfe einer umfassenden Programmierschnittstelle über die Skriptsprache LUA steuern. Auf diese Weise konnte eine automatisierte Optimierung realisiert werden. Nach der Beschreibung des Elektronen-Flugzeitspektrometers erfolgt nun eine genauere Erläuterung des Strahlengangs.

Das verwendete Flugzeitspektrometer besitzt aufgrund seiner Detektoreinheit keinerlei Ortsauflösung. So lassen sich die vom Wellenfrontteiler induzierten Beugungsordnungen nicht separieren und der interferometrische Kontrast würde verloren gehen. Um den Kontrast zu erhalten, wird ein alternativer Ansatz gewählt. Noch vor der Wechselwirkungszone wird ein Zwischenfokus erzeugt, in dem durch eine Schlitzblende die Selektion der nullten Beugungsordnung ermöglicht wird. Die Schlitzblende hat eine Breite von 25 μm und ist durch vakuumkompatible motorisierte Lineartische (Newport Corp., Gothic-Arch, Newport Corp. Picomotor) entlang der Strahlachse und der Strahlhöhe justierbar. Da dieser Schlitz im Zwischenfo-

kus platziert wird, ist es unvermeidlich, dass die Fokussierspiegel unter einem Einfallswinkel $>0^\circ$ getroffen werden. Um den Einfallswinkel mit den gegebenen Strahlparametern möglichst gering zu halten, den so erzeugten Astigmatismus abschätzen zu können und dies mit den Abmessungen der Vakuumkammer und der Verfügbarkeit der Optiken zu vereinbaren, wurde der Strahlverlauf mit der Simulationssoftware ZEMAX vorab simuliert. Abbildung 3.8 a) zeigt das Ergebnis des simulierten Strahlverlaufs. Der Kamm Spiegel wurde vereinfacht als Gitteroberfläche mit der Gitterkonstante $570 \mu\text{m}^{-1}$ simuliert. Ein 45° -Umlenkspiegel führt den Strahl unter einem Einfallswinkel von 5° auf den ersten Fokussierspiegel ($r = 200 \text{ mm}$). Dieser erzeugt einen Zwischenfokus, welcher in Abb. 3.8 b) zu sehen ist. Der Schlitz, welcher die nullte Beugungsordnung separiert, ist schematisch dargestellt. Ein zweiter sphärischer Spiegel ($r = 100 \text{ mm}$) refokussiert den Strahl in die Wechselwirkungszone. Dieser Fokus ist in Abb. 3.8 c) und d) gezeigt, simuliert durch Ray-Tracing bzw. Physical Beam Propagation. Der Einfallswinkel auf beiden Fokussierspiegeln beträgt so maximal 5° und wird in der Realisierung des Aufbaus eher unterschritten. Der Astigmatismus ist bereits im Zwischenfokus deutlich zu erkennen und vergrößert sich noch einmal bei der Refokussierung.

Im Experiment wurde zunächst ein phosphorbeschichteter CCD Sensor in der Wechselwirkungszone zur genauen Untersuchung des Fokus platziert. Später steht dieser in einiger Entfernung im divergenten Strahl, wie in Abb. 3.9 zu erkennen ist. Der Sensor ist zur Justage unabdingbar. Mit herausgefahrenem Schlitz wird zunächst durch Justage einer Hälfte des Kammspiegels der Überlapp der beiden Teilstrahlen so eingestellt dass ein starkes Interferenzmuster, welches sich durch Streifen äußert, entsteht. Eine Vorjustage des Überlapp kann mit Hilfe der ersten Kamera ausserhalb der Vakuumkammer erfolgen, da diese das Fernfeld des verbliebenen IR Strahls abbildet. In einem zweiten Schritt wird nun der Schlitz hereingefahren und die nullte Beugungsordnung, erkennbar durch die größte Intensität, selektiert. Der Schlitz wird nun in der Ebene und entlang der Strahlachse so justiert, dass eine totale Auslöschung der Beugungsordnung bei entsprechend eingestelltem optischen Wegunterschied des Kammspiegels erreicht wird. Ist dies nicht möglich, kann an dieser Stelle auch der Überlapp in kleinen Schritten korrigiert werden.

In der Wechselwirkungszone erzeugt eine Gasdüse einen effusiven Gasstrahl, der das Target bereitstellt. Auf die Verwendung einer gepulsten Gasdüse wurde bewusst verzichtet. Die im vorherigen Aufbau beschriebene gepulste Gasdüse wird mit Spannungspulsen von bis zu 400 V betrieben, welche in einer Spule ein Magnetfeld induzieren, das die Düse öffnet und schließt. Während dieses Feld aufgrund ihrer großen Masse kaum Einfluss auf Ionen hat, würde es die Trajektorien der Elektronen erheblich beeinflussen, bis hin zur völligen Ablenkung von der Eingangsapertur des Elektronen-Flugzeitspektrometers. Da bereits das Erdmagnetfeld einen Einfluss auf die Trajektorie zeigt, werden zusätzlich Helmholtzpulen zur Kompensation des Erdmagnetfelds eingesetzt.

Nach der Beschreibung des experimentellen Aufbaus folgt nun der Hauptteil der Arbeit, bei dem die Ergebnisse der durchgeführten Experimente vorgestellt werden.

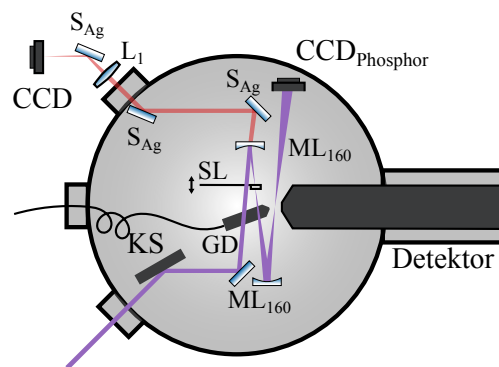


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Aufbaus zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. KS: Kammspiegel, ML₁₆₀: Mehrlagenspiegel optimiert für die Selektion der 5. Harmonischen des Lasersystems. GD: Gasdüse, SL: justierbarer Schlitz (25 μm), S_{Ag}: Silberspiegel, L₁: Linse.

4 VUV-Pulscharakterisierung mit interferometrischer Auflösung

Inhaltsangabe

4.1 Kalibration und Stabilität des Interferometers	51
4.2 Nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation in Krypton	54
4.3 Interferometrische Autokorrelation bichromatischer Lichtfelder	57

Die nun folgenden Kapitel widmen sich der Vorstellung, Analyse und Diskussion der experimentell gewonnenen Daten. Im Fokus dieses Kapitels steht die Charakterisierung der VUV-Pulse mittels interferometrischer Autokorrelation. Zur Untersuchung der Photoreaktionsdynamik von Molekülen durch Anrege-Abfrage Experimente, wie dies in Kapitel 5 und 6 der Fall ist, ist es unabdingbar Kenntnisse über die Eigenschaften der Pulse zu haben, die die Reaktion hervorrufen. Insbesondere, wenn die erwarteten Prozesse auf ähnlichen Zeitskalen wie anregender und abfragender Puls liegen, ist es notwendig das gemessene Signal als Faltung zwischen initialen Puls und Antwort des zu untersuchendem System zu verstehen.

Für die Pulscharakterisierung wird hier zunächst die nichtlineare Autokorrelation 2. Ordnung verwendet. Als nichtlineares Medium wird Kryptongas verwendet, welches nicht-resonant durch Zwei-Photonen Absorption ionisiert wird. Vor der Darstellung der Ergebnisse erfolgt ein kurzer Abschnitt zur Kalibrierung des Strahlteilers. Anschließend werden die Messungen zur Charakterisierung der VUV-Pulse präsentiert. In einem eigenen Abschnitt soll zuletzt noch gezeigt werden, welchen Einfluss Pulse mit unterschiedlichen Wellenlängen auf das interferometrische Signal haben.

4.1 Kalibration und Stabilität des Interferometers

Die zeitaufgelösten Messungen sind bestimmt durch die Zeitverzögerung zwischen den VUV-Pulsen. Um diesen Zeitversatz quantifizieren zu können muss bekannt sein, in welchem Verhältnis der optische Wegunterschied zur Position des piezoelektrischen Lineartischs steht. Dieses ist, wie in Kapitel 3.2 aus geometrischen Überlegungen gezeigt wurde, durch den Einfallswinkel α definiert. Zwar wird ein Winkel von 60° angestrebt, es kann jedoch nicht garantiert werden, dass dieser im Experiment auch realisiert wird und Abweichungen von wenigen Grad sind möglich. Im Bereich des Einfallswinkel von 60° verändert sich die Zeitachse pro Grad

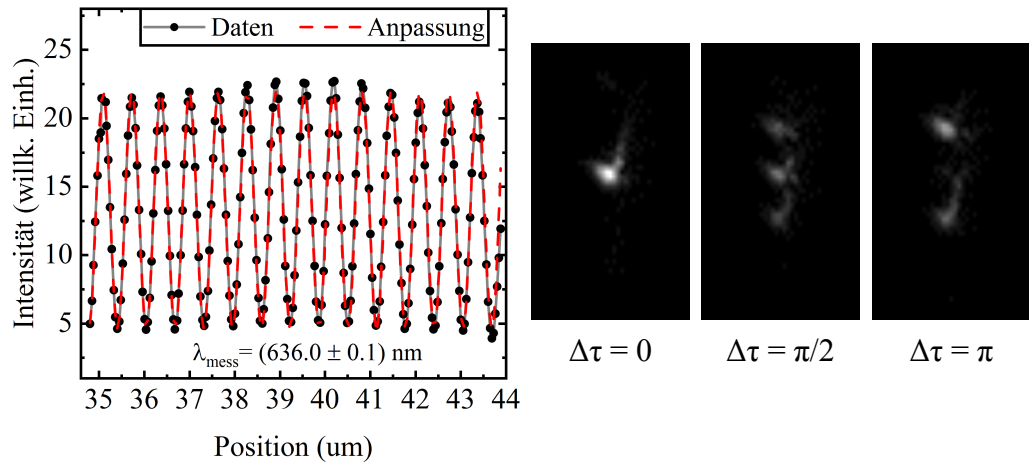


Abbildung 4.1: a) Kalibration des optischen Wegunterschieds des Kammspiegels durch Interferenz der Beugungsordnungen eines Dauerstrichlasers mit bekannter Wellenlänge. b) Rohdaten für drei unterschiedliche optische Wegunterschiede.

um den Faktor 0.03 und führt so zu einem nicht vernachlässigbaren systematischen Fehler. Um dies zu vermeiden, wird anstatt der sehr ungenauen direkten Messung des Winkels eine indirekte Messung über das Interferometer selbst durchgeführt. Dazu wird der Justierlaser der Beamline verwendet, welcher dem selben Strahlverlauf folgt wie der fundamentale IR-Laser. Auf dem Fernfeldmonitor, bestehend aus einem CCD-Sensor (vgl. Abb. 3.2 und 3.9), können die Beugungsordnungen, erzeugt durch den Kammspiegel, aufgelöst werden. Da es sich bei dem Justierlaser um einen Dauerstrichlaser ($\lambda_{\text{cwL}} = 532 \text{ nm}$) handelt, erzeugt eine lineare Bewegung der Kammspiegelhälfte ein kontinuierliche Oszillation der Intensität. Abbildung 4.1 zeigt die Intensität der 0. Beugungsordnung über einige µm Verfahrenweg des Lineartischs. Über die Fouriertransformation oder eine Anpassung lässt sich die Periode der Oszillation bestimmen. Durch Umformung von Gl. 3.4 erhält man den Einfallswinkel α aus der Wellenlänge des Dauerstrichlasers $\Delta\lambda_{\text{cwL}}$ und der gemessene Wellenlänge λ_{Mess} der Oszillation.

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\Delta\lambda_{\text{cwL}}}{2 \cdot \lambda_{\text{Mess}}}\right) \quad (4.1)$$

Für die in Abbildung 4.1 gezeigte Kalibrationskurve erhält man einen Einfallswinkel von $(65.27 \pm 0.01)^\circ$. Aus diesem Wert errechnet sich nach Gl. 3.4 für ein Wegunterschied von 1 µm eine Zeitverzögerung von $(2.791 \pm 0.003) \text{ fs}$. Diese Art der Kalibration wird bei jeder Veränderung von optischen Komponenten, welche den Strahlverlauf beeinflussen, durchgeführt.

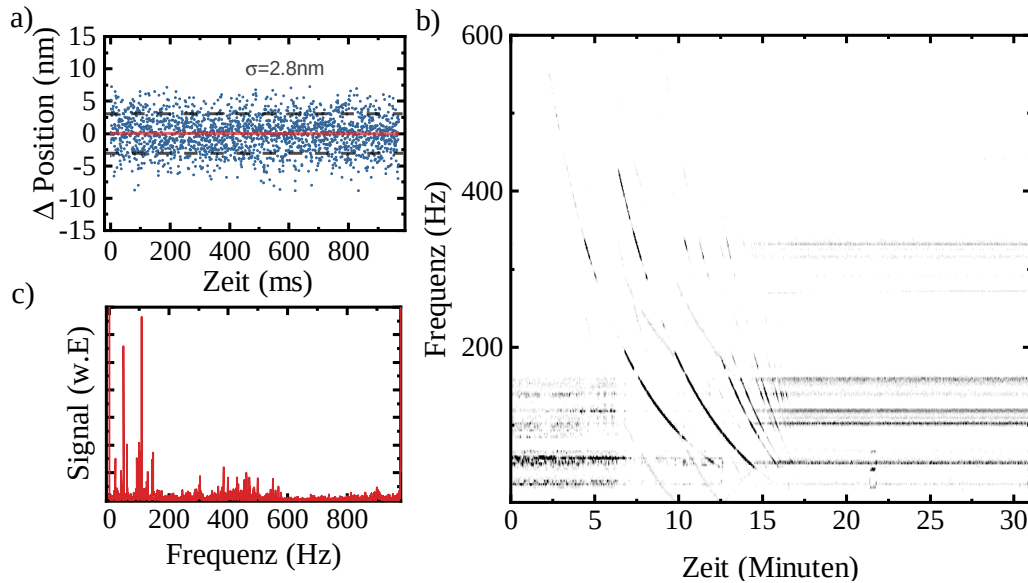
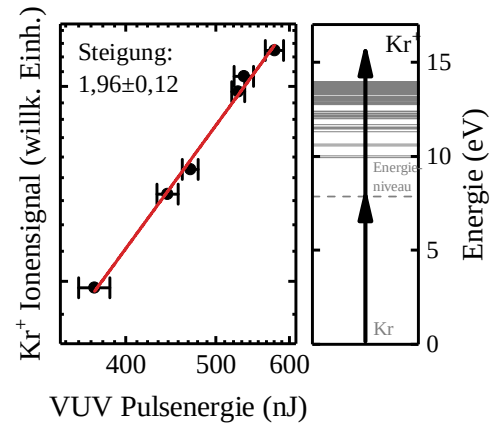


Abbildung 4.2: a) Ausgelesene Position des Lineartischs mit Mittelwert und Standardabweichung. b) Aus Abweichung berechnetes Frequenzspektrum. c) Zeitlicher Verlauf des Frequenzspektrums.

Zusätzlich zu der exakten Kalibration für die Übersetzung zwischen Encoder-Position des Lineartischs und der Zeitverzögerung durch die optische Weglänge ist die zeitliche Stabilität des Interferometers von großer Bedeutung. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, führen mechanische Anregungen aus der Umgebung unvermeidlich zu Schwingungen des Kammspiegels. Neben der Verwendung eines externen Beschleunigungssensor zur Detektion von Vibrationen aus der Umwelt zeigt sich das direkte Auslesen der Position des Lineartischs als hochsensitive Methode zur Schwingungsdetektion. Die Position kann mit bis zu 2 kHz ausgelesen und gespeichert werden. Abbildung 4.2 a) zeigt 2000 Messpunkte aufgenommen in unter einer Sekunde. Dort liegt die maximale Abweichung von der angefahrenen Position bei ± 9 nm und die Standardabweichung beträgt 2.8 nm. Die so ermittelte Standardabweichung wird für alle durchgeführten Experimente und bei der Reduktion störender Umwelteinflüsse stets als Vergleichsgröße verwendet. Um einzelne Quellen für Vibrationen im Aufbau besser identifizieren zu können, ist es ratsam durch Fourier-Transformation auf das Frequenzspektrum der Schwingung zurückzugreifen. Ein solches Spektrum ist in Abb. 4.2 c) dargestellt. Auffällig sind hier die beiden prägnanten scharfen Peaks bei 50, bzw. 100 Hz. Diese konnten in einer Analyse der experimentellen Umgebung keiner mechanischen Schwingung zugeordnet werden, sodass davon auszugehen ist, dass es sich hierbei um die Netzfrequenz und eine Oberschwingung der Netzfrequenz handelt. Es bleibt offen, ob die Netzfrequenz auch in den Piezo-Verfahrtisch einkoppelt und eine mechanische Schwingung verursacht oder ob nur die Ausleseelektronik davon betroffen ist. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf des Frequenzspektrums, erhält man

Abbildung 4.3: Lineare Anpassung des Krypton Ionensignals in Abhängigkeit der VUV-Pulsenergie in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die nicht-resonante Zwei-Photon-Absorption in Krypton wird experimentell verifiziert.



das in Abb.4.2 b) gezeigte Spektrogramm. Hier wurde zu Demonstrationszwecken die am Experiment befindliche Turbomolekularpumpe ausgeschaltet und die Kammer langsam belüftet. Die durch die Pumpe induzierten Schwingungen und Obertöne sind bei niedrigen Drehzahlen fern der normalen Betriebsbedingung deutlich zu erkennen. Alles in allem stellt diese Methode ein sehr nützliches Werkzeug zur gezielten Minderung und Beseitigung von störenden Umwelteinflüssen dar. Auf diese Weise konnten durch unterschiedlichste Veränderungen der experimentellen Umwelt eine durchschnittliche Standardabweichung von der angefahrenen Position von ca. 2.9 nm realisiert werden. Vor Ergreifen dieser Maßnahmen lag die Standardabweichung bei 12 nm. Bei einer einmaligen Gelegenheit, bei der die gesamte Gebäudetechnik inklusive Lüftungsanlagen heruntergefahren wurde und sämtliche Experimente stromlos waren (der Messrechner wurde extern versorgt), konnte eine Standardabweichung von 1.4 nm ermittelt werden.

4.2 Nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation in Krypton

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde, wie eine Kalibration der Zeitinformation realisiert und das Interferometer stabilisiert wird, widmet sich dieser Abschnitt nun der Pulscharakterisierung mit Hilfe der nichtlinearen Autokorrelation 2. Ordnung im VUV-Spektralbereich. Der in Kapitel 3.2 beschriebene reflektive Wellenfrontteiler in Form eines Kammspiegelpaares erzeugt die erforderlichen Pulspaare mit variabler Zeitverzögerung. Die nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation eines Edelgases dient als nichtlineares Medium, wobei die erzeugten Ionen mit Hilfe des in Kapitel 3.3 beschriebenen abbildenden Ionen-Flugzeitspektrometers detektiert werden.

Die Nichtlinearität zweiter Ordnung kann experimentell über die Steigung einer doppelt-logarithmischen graphischen Darstellung von Pulsenergie zu Ionensignal entsprechend Gl. 2.3 überprüft werden. Eine solche Messung ist in Abb. 4.3 gezeigt. Die Energie der VUV-Pulse

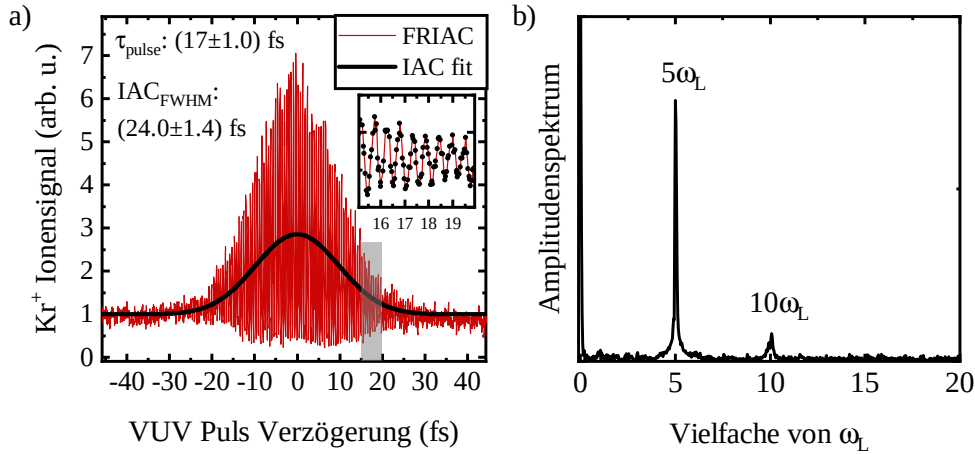


Abbildung 4.4: a) Nicht-resonante Zwei-Photonen-Ionisation in Krypton liefert die interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung. Aus dieser lässt sich die Pulsdauer der VUV-Pulse bestimmen. b) Die Fouriertransformation des Signals gibt Aufschluss über die spektralen Komponenten.

wird mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen kalibrierten Photodiode gemessen, wobei die Pulsenergie durch Abschwächung des fundamentalen IR-Laser variiert wird. Eine lineare Anpassung liefert eine Steigung von 1.96 ± 0.12 und bestätigt die Zwei-Photonen-Absorption. Für die Messung der interferometrischen Autokorrelation wird die 0. Beugungsordnung selektiert und das Ionensignal in Abhängigkeit der Verzögerung der VUV-Pulse aufgezeichnet. Von der gemessenen Spur wird zunächst der Untergrund abgezogen und anschließend durch den Wert der Basislinie dividiert, um diese auf eins zu normieren. So kann der interferometrische Kontrast der Messung direkt abgelesen werden. In Abb. 4.4 a) ist exemplarisch eine solche Messung gezeigt. Es wird eine Verzögerung von ± 45 fs mit einer Schrittweite von 55 as abgetastet. Dabei besteht jeder Datenpunkt aus dem Mittel von 20 Laserpulsen. Der Fehler des Ionensignals entspricht der Standardabweichung aus diesem Mittel und liegt bei $< 5\%$. Der Fehler der Verzögerungszeit entspricht der Standardabweichung der Position des Lineartisches und liegt bei < 8 as. Der theoretisch mögliche Kontrast von 1:8 wird nahezu erreicht. Die Oszillationen, welche durch die interferierenden Lichtfelder der beiden VUV-Pulse bestimmt sind, sind am deutlichsten in der Vergrößerung zu erkennen. Das Signal verhält sich im Gegensatz zur linearen Feldautokorrelation asymmetrisch entlang der Basislinie, was direkt auf das nichtlineare Verhalten bei hohen Intensitäten zurückzuführen ist. Die Interferenz ist bis zum Abklingen des Signals auf die Basislinie zu erkennen. Unter Annahme eines Gauß-förmigen Laserpulses lässt sich die Pulsdauer der VUV-Pulse mit einer Anpassung einer Gauß-Verteilung an die gemessenen Daten ermitteln. Dazu wird ein Tiefpassfilter verwendet, der mathematisch der Separation des ersten Terms in Gl. 2.20d von den Termen mit

den Frequenzkomponenten ω bzw. 2ω entspricht. Dieser erste Term repräsentiert die Intensitätsautokorrelation 2. Ordnung, aus welcher sich die Pulsdauer durch eine Anpassung einer Gauß-Funktion extrahieren lässt. Eine direkte Anpassung an die Daten in Abb. 4.4 ohne Bandpassfilter ist ebenfalls zur schnellen Auswertung möglich und führt zur gleichen Pulsdauer, allerdings mit schlechterer Güte der Anpassung. Die Anpassung ergibt eine Halbwertsbreite von $IAC_{FWHM} = (24.0 \pm 1.4)$ fs. Da die Autokorrelation einer Faltung des initialen Laserpulses mit sich selbst entspricht, lässt sich mit Hilfe von Gl. 2.21 eine Pulsdauer von $\tau_{\text{Puls}} = (17.0 \pm 1.0)$ fs extrahieren. Mit Hilfe einer Anpassung der beiden Einhüllenden der interferometrischen Autokorrelation konnte analog zum Vorgehen in [5] ein Chirp von $(4.8 \pm 0.7) \times 10^{-3} \text{ rad fs}^{-2}$ abgeschätzt werden. Das Vorzeichen kann auf Grund der Symmetrie der Autokorrelation nicht bestimmt werden. Von besonderer Bedeutung ist diese Pulscharakterisierung für die folgenden Anrege-Abfrage-Experimente, da sie die Instrumentenantwortfunktion darstellt, welche im wesentlichen die zeitliche Auflösung des Experiments wiedergibt. Lassen sich die untersuchten ionischen Spezies anhand der Flugzeit von der Kryptonreferenz unterscheiden, ist auch eine gleichzeitige Messung der Instrumentenantwortfunktion, zusammen mit der Untersuchung der Moleküldynamik möglich. Auf diese Weise lassen sich dynamische Prozesse untersuchen, die kürzer sind als die eigentliche Instrumentenantwortfunktion, da die Dynamik der Systemantwort bis zu einem gewissen Grad von der Instrumentenantwortfunktion entfaltet werden kann. Sollte die Messung nicht gleichzeitig erfolgen können, wird die Pulsdauer vor und nach dem eigentlichen Anrege-Abfrage-Experiment durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Pulsdauer bei unveränderten Parametern des Lasersystems über mehrere Tage stabil ist und kaum Drifts über den Tagesverlauf beobachtbar sind. Im Mittel liegt die Pulsdauer der 5. Harmonischen bei 18 fs und die kürzeste mit dem Experiment gemessene Pulsdauer liegt bei 16 fs. Neben der Pulsdauer und dem Chirp lassen sich ebenso Informationen über das Spektrum der Pulse aus der Messung gewinnen.

Abbildung 4.4 b) zeigt die Fouriertransformation der interferometrischen Autokorrelation. Deutlich zu erkennen ist die spektrale Komponente der Zentralwellenlänge von 161 nm, ausgedrückt in Vielfachen der Fundamentalen. Ebenso erkennt man die zweite Harmonische dieser Komponente, bezeichnet als $10\omega_L$, wie es für einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung zu erwarten ist. Aus der $5\omega_L$ -Komponente lässt sich neben der Zentralwellenlänge auch die spektrale Bandbreite der VUV-Pulse ermitteln. Die Halbwertsbreite des Spektrums beträgt 3.55 nm bzw. 0.17 eV. Um zu überprüfen, ob die spektrale Information der nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation 2. Ordnung korrekt ist, wurde ebenfalls die Feldautokorrelation mit Hilfe eines phosphor-beschichteten CCD-Sensors vermessen. Das durch Fouriertransformation erhaltene Spektrum ergab ebenfalls eine Bandbreite von 3.55 nm. Das Zeit-Bandbreite-Produkt (engl. time-bandwidth-product) entspricht damit: $\tau \cdot \Delta\nu = 0.70$. Für einen Gauß-förmigen Fourier-limitierten Puls wird ein Wert von 0.441 erwartet. Die VUV-Pulse sind also nicht Fourier-limitiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass die Pulse direkt nach Erzeugung und vor der Einkopplung in das Experiment kürzer sind als beobachtet wurde, da die Spiegel zur Selektion der 5. Harmonischen die Pulse durch die Gruppenverzögerungs-

dispersion (engl. group delay disperion, GDD) verlängern. Die GDD wird vom Hersteller der Spiegel mit $<20 \text{ fs}^2$ angegeben. Somit würden zwei dieser Spiegel wie im Experiment verwendet einen initialen Puls mit der Pulsdauer 15.4 fs auf 17 fs verbreitern. Dies ist auch im Einklang mit der Beobachtung, dass der in [65] beschriebene Einzelschuss-Autokorrelator systematisch kürzere Pulsdauern ($\approx 1 \text{ fs}$) misst, da hier nur ein Mehrlagenspiegel verwendet wird. Die Beobachtung verdeutlicht jedoch auch, dass kürzeren Pulsdauern der Harmonischenquelle im Experiment ein Limit gesetzt ist. Bei einer initialen Pulsdauer von 10 fs wird im Experiment eine Pulsdauer von ca. 15 fs erreicht, die bei kürzere initialen Pulsen wieder überschritten wird.

4.3 Interferometrische Autokorrelation bichromatischer Lichtfelder

Dieser Abschnitt widmet sich dem Fall, bei dem zwei überlagerte Harmonischenpulse unterschiedlicher Ordnung bzw. Frequenz mit Hilfe einer interferometrischen Kreuzkorrelation untersucht werden. Neben maßgeschneiderten Lichtfeldern (engl. tailored light fields), erzeugt durch die Beeinflussung der spektralen Phase und zeitlichen Struktur ultrakurzer Laserpulse, spielen auch bichromatische Felder eine nicht unerhebliche Rolle bei dem Versuch Reaktionen durch kohärente Kontrolle (engl. coherent control) zu steuern und zu beeinflussen. [66–68]. An dieser Stelle soll die Überlagerung zweier Harmonischer, welche durch den Prozess der Harmonischenerzeugung bereits intrinsisch phasenstabil zueinander gekoppelt sind, mit Hilfe des reflektiven Interferometers untersucht werden. Eine derartige interferometrische Messung von phasenstabilen bi- oder gar multichromatischen elektromagnetischen Pulsen ist zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit aus der Literatur nicht bekannt.

Der zeitliche Verlauf eines komplexen elektrischen Felds $\tilde{E}(t)$ zweier Pulse mit den beiden unterschiedlichen Zentralwellenlängen ω_A und ω_B lässt sich mit Hilfe von Gl. 2.9 nach dem Superpositionsprinzip wie folgt ausdrücken

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{I_A(t)} e^{i(\omega_A t - \phi_A(t))} + \sqrt{I_B(t)} e^{i(\omega_B t - \phi_0 - \phi_B(t))} \right). \quad (4.2)$$

Dabei entspricht $I_i(t)$ dem jeweiligen Intensitätsverlauf, also dem zeitlichen Profil der Pulse, $\phi_X(t)$ der zeitlichen Verlauf der Phase der jeweiligen Pulse und ϕ_0 einem zusätzlichen Versatz der absoluten Phase. Als Intensitätsverlauf wird eine Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ angenommen für die gilt

$$I_i(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}. \quad (4.3)$$

Bevor die experimentellen Ergebnisse diskutiert werden, wird das so erwartete Signal für die interferometrische Autokorrelation berechnet. Hierzu wird das elektrische Feld für die Superposition entsprechend Gl. 4.2 beschrieben. Die Zentralwellenlängen entsprechen der 3. und 5. Harmonischen der fundamentalen Laserstrahlung ($\omega_A = 266 \text{ nm}$, $\omega_B = 160 \text{ nm}$) und die Pulsdauer beträgt 10 fs. Zu Vereinfachung wird $\phi_0 = 0$ gewählt. Im Anhang findet sich das so definierte Feld in Abbildung A.2.

Für die Simulation der interferometrischen Auto- bzw. Kreuzkorrelation zweiter Ordnung wird das Integral aus Gl. 2.19a numerisch für dieses Feld berechnet. Die Lösung ist in Abbildung 4.5 a) gezeigt. Es ist ein charakteristisches Interferenzmuster zu erkennen, welches in Abhängigkeit der absoluten Phase der beiden Pulse zueinander variiert. Eine systematische Untersuchung des Einfluss dieses Phasenversatz ist im Anhang in Abb. A.3 gezeigt, bei dem ϕ_0 variiert. Bemerkenswert ist die Asymmetrie des Interferenzmusters um den zeitlichen Nullpunkt bei unterschiedlichem Phasenversatz. Ebenso sei darauf hingewiesen, dass das Interferenzmuster bei einer absoluten Phase von 2.67 fs wieder exakt dem in Abb. 4.5 a) gezeigten entspricht. Betrachtet man diesen zeitlichen Phasenversatz im Frequenzraum wird das Verhalten verständlich. Der Wert entspricht genau der Periodendauer einer Schwingung des elektrischen Felds der Fundamentalen von 800 nm nach der die Träger-Einhüllende-Phase der dritten und fünften Harmonischen im Nulldurchgang wieder identisch ist. Abbildung 4.5 b) zeigt das mit Hilfe der Fourier-Transformation gewonnene Spektrum des Signals. Deutlich zu erkennen sind zunächst die spektralen Komponenten der dritten und fünften Harmonischen, welche zu gleichen Anteilen vorhanden sind. Ebenso sind auch die doppelten Frequenzen, hier als $2\omega_{H3}$, bzw. $2\omega_{H5}$ bezeichnet, von jeder Harmonischen vorhanden. Wie für einen nichtlinearen Prozess zu erwarten, finden sich auch die Summenfrequenz und die Differenzfrequenz von dritter und fünfter Harmonischer als spektrale Komponente wieder. Im folgenden sollen nun die experimentell gewonnenen Daten mit denen der Simulation verglichen werden.

Der experimentelle Aufbau zur Erhebung der Daten unterscheidet sich nicht von dem in Kap. 3.3 beschrieben. Lediglich die verwendeten Mehrlagenspiegel optimiert für die Reflexion von Licht mit der Wellenlänge 160 nm wurden ersetzt durch solche die durch eine Beschädigung der oberen Lagen einen geringeren Anteil des Lichts der Wellenlänge 160 nm reflektieren und gleichzeitig Licht der dritten Harmonischen mit der Wellenlänge 266 nm nicht mehr vollständig unterdrücken. Da die Intensität der dritten Harmonischen bereits um ein Vielfaches höher ist als das der Fünften, gelangt ein signifikanter Anteil in die Wechselwirkungszone. Krypton dient wieder als nichtlineares Medium. Abbildung 4.6 zeigt das aufgezeichnete Signal zusammen mit den spektralen Komponenten, erhalten durch Fourier-Transformation. Das charakteristische Interferenzmuster, welches durch die Superposition der dritten und fünften Harmonischen erzeugt wird, ist deutlich ausgeprägt. Um eine möglichst gute spektrale Auflösung zu erhalten und so auch höhere Frequenzen auflösen zu können, wurde in dieser Messung nur ein Bruchteil des möglichen Zeitbereichs mit hoher Auflösung aufgezeichnet. Der frei wählbare Parameter ϕ wird in der Simulation so angepasst, dass er mit dem experimentell beobachteten Interferenzmuster übereinstimmt. Die Anpassung ergibt,

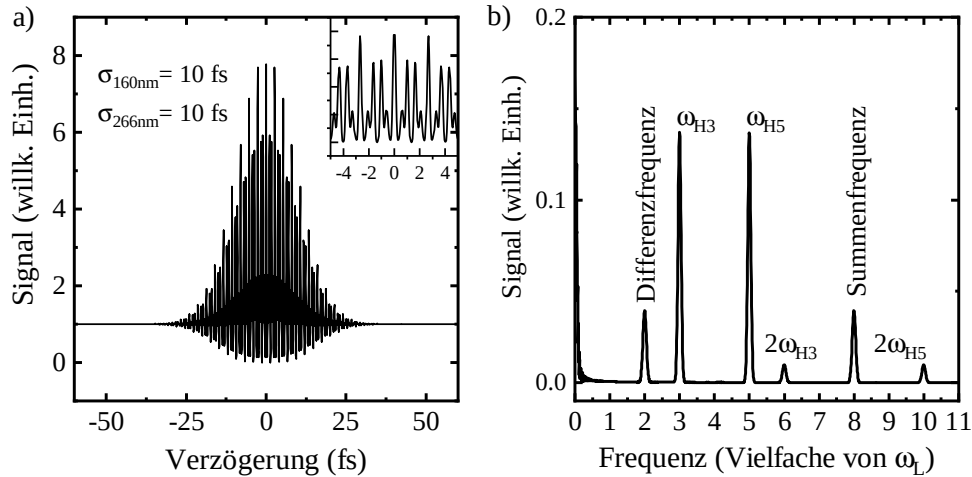


Abbildung 4.5: a) Simulation der interferometrischen Autokorrelation mit zwei-farbigem Feld. b) Das Fourier-transformierte Signal zeigt die unterschiedlichen Frequenzkomponenten.

dass zwischen fünfter und dritter Harmonischer ein relativer Phasenunterschied von ca. 945 as oder einem Vielfachen dieses Wertes vorliegt. Das Fourierpektrum der Messung ist mit dem der Simulation vergleichbar. Jedoch ist im experimentellen Spektrum neben den spektralen Komponenten der dritten und fünften Harmonischen und deren Mischtermen auch noch die spektrale Komponente der Fundamentalen schwach vorhanden. Dies wird auf einen nicht vollständig unterdrückten IR-Puls zurückgeführt. Ebenso ist zu erkennen, dass die Intensität der dritten Harmonischen etwas größer ist als die der fünften Harmonischen. Neben dem statischen Spektrum des Signals lassen sich aus dem Interferenzmuster auch zeitliche Informationen über die Pulse gewinnen. Unter der Voraussetzung, dass kein oder nur ein geringer Chirp vorliegt und die beiden Teilstrahlen nahezu perfekt überlappen wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, spiegelt die jeweilige Oszillation der entsprechenden Frequenz auch die Pulsdauer der einzelnen Harmonischen wieder. Eine geeignete Analyseform um diese Informationen zu extrahieren, stellt die Zeit-kontinuierliche Kurzzeit-Fourier-Transformation dar. Dazu wird das gesamte Signal entlang der Zeitachse mit einer entsprechenden Fensterfunktion in Abschnitte eingeteilt und diese durch Fourier-Transformation in den Spektralbereich überführt. So kann die zeitliche Änderung des Frequenzspektrums des Signals visualisiert werden. Die Breite und Form der Fensterfunktion haben dabei erheblichen Einfluss auf das gewonnene Spektrogramm. Nach der Unbestimmtheitsrelation hat das Produkt aus Zeit und Frequenz einen konstanten Wert, sodass eine hohe Auflösung im Zeitbereich zu einer niedrigeren Auflösung im Frequenzbereich führt und umgekehrt. Für die Analyse des vorliegenden Signals wurde ein Hamming-Fenster mit einer Breite von 6.7 fs verwendet, welches so

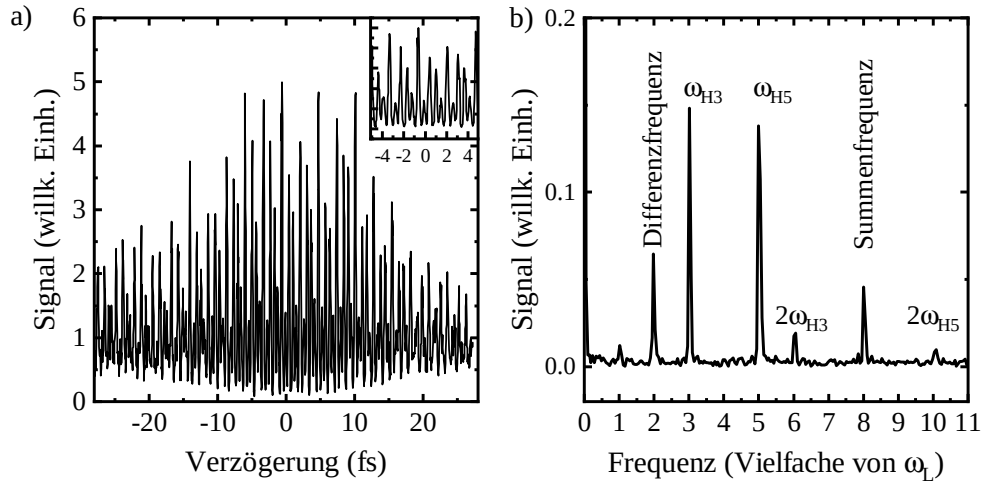


Abbildung 4.6: a) Messung zur interferometrischen Autokorrelation mit zwei-farbigem Feld.
b) Das Fourier-transformierte Signal zeigt die unterschiedlichen Frequenzkomponenten.

gewählt ist, dass die bereits bekannten Frequenzkomponenten gerade sauber getrennt werden können und gleichzeitig eine hohe zeitlicher Auflösung erreicht wird. Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 a) gezeigt. Es können die erwarteten Frequenzkomponenten bis auf die $2\omega_{H3}$ -Komponente, also die nichtlineare Komponente der dritten Harmonischen, aufgelöst werden. Das Fehlen dieser Komponente kann auf eine geringe Intensität der dritten Harmonischen in dieser Messung zurückgeführt werden. Da für die fünfte Harmonische im vorangegangenen Abschnitt 4.2 nur ein geringer Chirp diagnostiziert wurde, kann eine qualitative Aussage über die Pulsdauer erfolgen. Wie aus dem Spektrogramm ersichtlich wird, ist das Signal der fünften Harmonischen kürzer als das Signal der dritten Harmonischen. Das Verhalten entspricht den Erwartungen aus der Störungstheorie. Geht man von einer Pulsdauer der Fundamentalen von $\tau_F = 40$ fs aus, erhält man entsprechend Gl. 2.8 ca. 18 fs für die fünfte Harmonische und 23 fs für die dritte Harmonische. Auffällig ist ein fast konstanter Anteil der Summenfrequenz ($8\omega_L$) in allen aufgezeichneten Spuren über den gesamten Zeitbereich, also auch dort, wo keine Überlappung zwischen den Pulsen existiert. Da auch die numerische Simulation zur interferometrischen Autokorrelation mit bichromatischen Feldern keine Hinweise auf eine derartig kontinuierliche Frequenzkomponente liefert, wird der Ursprung der Erscheinung bei der Ionisation der Krypton Atome selbst vermutet. Bei der Oszillation des Signals mit einer Frequenz von $8\omega_L$ handelt es sich um ein hoch kohärentes Phänomen. Da die Oszillation jedoch auch fern des Überlapp der beiden Teilstrahlen zu beobachten ist, muss die Kohärenzinformation der VUV/UV-Pulse in irgendeiner Form aufrecht erhalten bleiben. Schaut man sich das Ionisationschema in Abb. 4.7 b) an, erkennt man, dass bereits die Anregung mit ei-

nem Teilstrahl im Gegensatz zur monochromatischen Anregung mit der separierten fünften Harmonischen, resonant erfolgt. Gezeigt sind dort nur die atomaren Zustände, welche nach den Dipolauswahlregeln für die Zwei-Photonen-Absorption erlaubt sind. Die Ionisation findet resonant mit mehreren langlebigen Rydbergzuständen statt. Ähnlich wie es bei Rabi Oszillationen der Fall ist, können diese Rydbergzustände prinzipiell die kohärente Information des anregenden bichromatischen Pulses konservieren, bis sie mit dem zweiten Puls abgefragt werden. Eine Bedingung dafür ist, dass die Phasen-Relaxationszeit des atomaren Systems deutlich über der Pulsdauer der anregenden Pulse liegen. Eine Möglichkeit, die Abhängigkeit des beobachteten Phänomens von der resonanten Anregung durch Rydbergzustände zu untersuchen, liefert die Modellierung des Systems mit Hilfe der Maxwell-Blochgleichungen.

Die Maxwell-Bloch-Gleichungen, oder auch optischen Bloch-Gleichungen, gehen zurück auf die 1946 von Felix Bloch veröffentlichten Bewegungsgleichungen eines Zweiniveausystems zur Deutung des paramagnetischen Resonanzeffekts [69] und wurden später verallgemeinert, um allgemeine Kohärenzphänomene der Quantenmechanik und Populationsdichten für Zweiniveausysteme beschreiben zu können. In dieser Arbeit wird zur Modellierung des Systems auf den von Sebastian Bauch entwickelten C++ Code, welcher auch in [34] zur Analyse einiger experimenteller Daten verwendet wurde, zurückgegriffen. Der Code wurde dahingehend entwickelt, um auch das zeitabhängige Ionensignal mit interferometrischen Kontrast als zugängliche Observable zu erhalten. Um auch das hier vorgestellte Experiment abbilden zu können, wird der Ursprungscode so abgeändert, dass auch ein bichromatisches elektromagnetisches Feld mit zwei unterschiedlichen Zentralwellenlängen simuliert werden kann. Eine umfassende Diskussion der Gleichungen und deren praktische Anwendung findet sich in [27, 52, 70]. Die Gleichungen für die numerische Simulation finden sich im Anhang A.3.

Das zweifarbige elektrische Feld der Laserpulse wird auch hier wieder mit Hilfe von Gl. 4.2 beschrieben und für das zeitliche Profil der Pulse wird die Gauss-Funktion verwendet, wobei alle folgenden Angaben in atomaren Einheiten angegeben werden. Die Pulsdauer beträgt $\sigma_P = 75$ mit den beiden Photonenenergien $\omega_{P1} = 1$ und $\omega_{P2} = 0.6$ entsprechend dem Verhältnis der fünften und dritten Harmonischen. Das Drei-Niveau-System wird durch den Grundzustand $|0\rangle$, den Zwischenzustand $|1\rangle$ und den finalen Zustand $|2\rangle$ mit der Energiedifferenz $\omega_1 = 1.6$ zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ und $\omega_2 = 1.6$ zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ beschrieben. Hinzu kommen Parameter für die Zerfallszeit der einzelnen Zustände und für die Phasen-Relaxationszeit des jeweiligen Zustands. Der resonante und nicht-resonante Fall für die Zwei-Photonen-Absorption kann dabei über die Parameter Γ_{ab} der Matrixelemente modelliert werden (vgl. A.3). Der nicht-resonante Fall entspricht der Ionisation über einen virtuellen Zwischenzustand der keinerlei kohärente Information in sich tragen kann. Dazu werden die Zerfallskonstante der Dephasierung Γ_{11} , Γ_{22} und Γ_{2020} gleich eins gesetzt, was einer sofortigen Dephasierung gleich kommt. Ebenso wird die Zerfallskonstante für den spontanen Zerfall der Population vom Zwischenzustand $|1\rangle$ in den Grundzustand $|0\rangle$ gleich eins gewählt. Das Differentialgleichungssystem bestehend aus den Dichtematrixelementen wird jeweils für unterschiedliche zeitliche Verzögerungen τ der Pulspaare von ± 150 fs in 0.1 fs

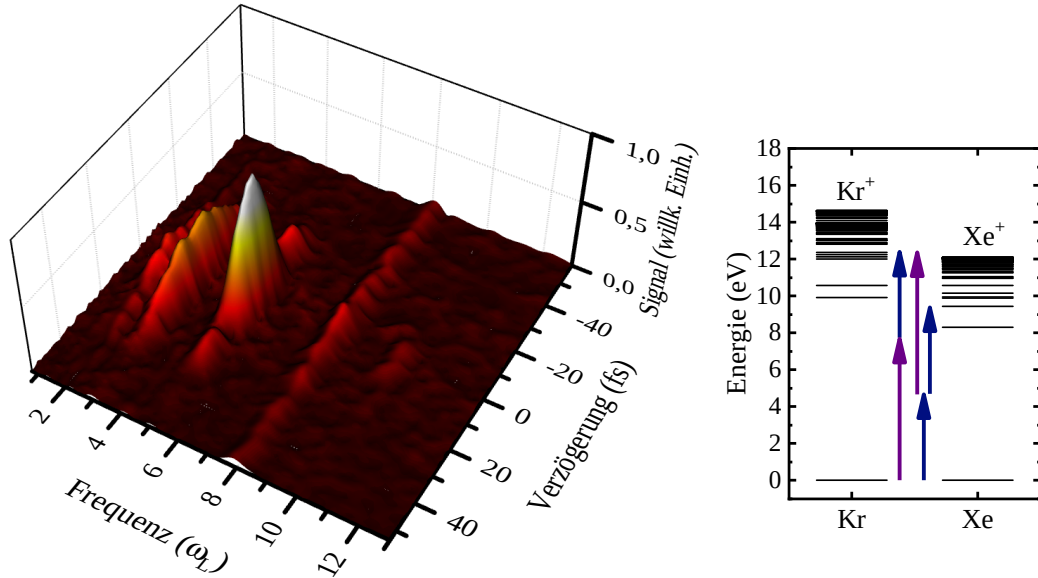


Abbildung 4.7: Spektrogramm der interferometrischen Autokorrelation in Krypton mit bichromatischen Feldern. Unerwartet findet sich auch fern der Überlappung der beiden Pulse eine Oszillation der Summenfrequenz von $8\omega_L$. Rechts ist das Anregungsschema zur Ionisation gezeigt.

Schritten gelöst und zur Berechnung der im Experiment verfügbaren Observable wird die Population $\rho_{22}(\tau, t)$, welche den finalen ionischen Zustand darstellt, über die Zeit t integriert. Das Ergebnis der Rechnung wird analog zur Auswertung der in Abb. 4.6 gezeigten Spur mit Hilfe der Zeit-kontinuierlichen Kurzzeit-Fourier-Transformation in den Frequenzraum überführt und ist in Abb. 4.8 a) gezeigt. Es enthält die gleichen Frequenzkomponenten wie sie auch aus der Berechnung des Signals für die nichtlineare Autokorrelation zweiter Ordnung (Abb. 4.5) vorkommen und auch das aus diesen Daten berechnete Spektrogramm (hier nicht gezeigt) ist exakt identisch. Die Intensität der dritten und fünften Harmonischen sowie die Pulsdauer beider spektralen Komponenten sind identisch, was direkt aus den Simulationsparametern folgt. Die $8\omega_L$ -Komponente weist eine vergleichbare Intensität wie die $2\omega_L$ -Komponente (Differenzfrequenz) auf und ist nicht verbreitert.

Um nun die Rolle der resonanten Anregung durch die in Krypton vorhandenen Rydbergzustände zu untersuchen, wird ein langsamer Zerfall des resonanten Zwischenzustands $|1\rangle$ angenommen ($\Gamma_{10} = 0.005$) und ebenfalls langsame Dephasierungsraten ($\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 0.005$). Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 4.8 b) gezeigt. Daraus ergibt sich eine deutliche Änderung bei der $8\omega_L$ -Komponente. Sie ist entlang der Zeitachse erheblich verbreitert und auch intensiver. Die Frequenz ist auch dann noch zu beobachten, wenn beide Pulse nicht mehr miteinander überlappen. Das beobachtete Verhalten ist ein starkes Indiz für die eingangs genannte Hypothese, dass die resonante und kohärente Anregung über Rydbergzustände für

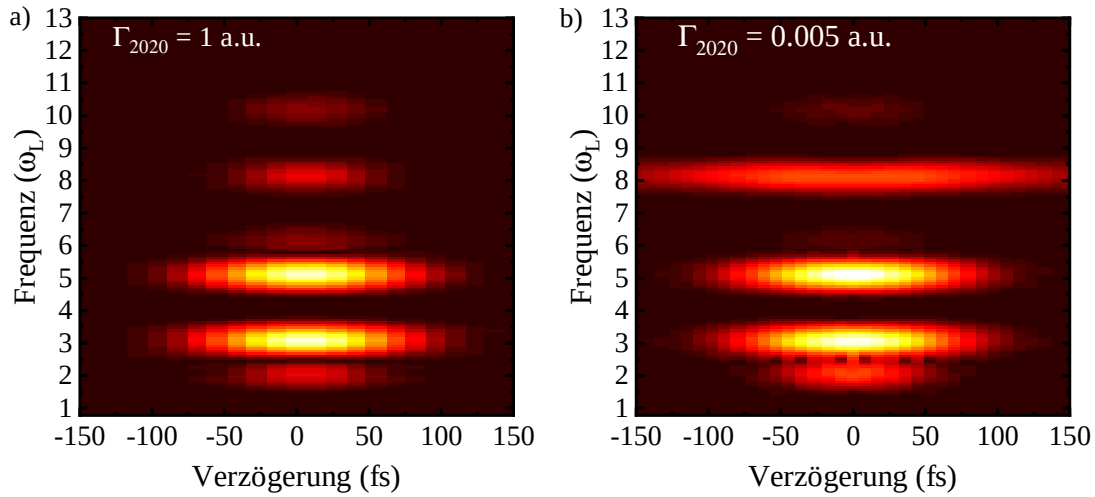


Abbildung 4.8: Direkter Vergleich der numerischen Simulation mit Hilfe der optischen Blochgleichungen. Ein resonanter Zwischenzustand verursacht eine Oszillation der Summenfrequenz, welche mit dem gewählten Parameter für die Dephasierung abklingt.

die zeitliche Verbreiterung der $8\omega_L$ -Komponente verantwortlich ist. Sollte diese Hypothese jedoch korrekt sein, ließe sich über die hier gezeigte Messung experimentell eine Zeitkonstante für die Dephasierung bestimmen. Die Anpassung eines symmetrischen exponentiellen Zerfalls gefaltet mit der Instrumentenantwortfunktion für die eine Pulsdauer von 17 fs aus Abschnitt 4.2 angenommen wurde an die $8\omega_L$ -Komponente, lässt eine grobe Abschätzung von ca. 40–80 fs für die Zerfallskonstante zu.

Eine weitere mögliche Ursache für das beobachtete Phänomen könnte jedoch auch in den unterschiedlichen miteinander konkurrierenden Ionisationspfaden, durch die phasenstabile Kombination zweier Harmonischer liegen, welche zu Interferenzeffekten (quantum beating) führen kann wie dies kürzlich von *Carström et al.* [71] gezeigt wurde. In dieser Arbeit wurde jedoch auch gezeigt, dass die Interferenzerscheinung, übertragen von den phasenstabilen Harmonischen als kohärente Superposition des angeregten elektronischen Wellenpakets, abhängig ist von der Resonanz der Energiedifferenz der Harmonischen gegenüber der Spin-Bahn-Kopplung des untersuchten Atoms. Für Krypton liegt diese Energiedifferenz bei 0.67 eV, was erheblich unter der Energiedifferenz der dritten und fünften Harmonischen von 3.09 eV liegt. Die Anwendung der Maxwell-Bloch-Gleichungen geben an dieser Stelle nur ein Indiz für den Ursprung der Oszillation und nur eine vollständige ab initio Rechnung kann abschließend die Ursache für die verbreiterte $8\omega_L$ -Komponente klären.

5 Photodissoziationsdynamik von Sauerstoff

Inhaltsangabe

5.1 VUV-VUV Anrege-Abfrage Experiment	66
5.2 Drei-Photonen Anrege-Abfrage Experiment	71
5.3 Zusammenfassung	75

Dieses Kapitel widmet sich der Untersuchung der ultraschnellen Dissoziationsdynamik molekularen Sauerstoffs mittels VUV-VUV Anrege-Abfrage-Spektroskopie.¹ Nach einer kurzen Einleitung mit einem Überblick der bisherigen Beiträge zu der noch offenen Diskussion über die Dissoziationsdynamik, werden die Ergebnisse des Anrege-Abfrage Experiments im Abschnitt 5.1 präsentiert und diskutiert. Der darauffolgende Abschnitt 5.2 beschreibt den besonderen Fall, bei dem die Abfrage durch Mehrphotonenionisation im VUV-Bereich durchgeführt wurde.

Aufgrund der herausragenden Bedeutung für photochemische Prozesse in der Natur ist das Sauerstoffmolekül Untersuchungsgegenstand zahlreicher experimenteller Studien [73–76] und theoretischer Arbeiten [77–80]. Die hier angeführten grundlegenden Arbeiten stellen jedoch stets statische Untersuchungen mit Hilfe monochromatischer Strahlungsquellen dar und zeitaufgelöste Studien wurden erst in jüngster Zeit durchgeführt. Die Absorption im UV-, sowie VUV-Spektralbereich ist verantwortlich für die Abschwächung des Sonnenlichts in der Erdatmosphäre und insbesondere für den Ozon-Sauerstoff-Zyklus in der Stratosphäre [81]. Dies wird auch durch die in Abbildung 5.1 gezeigten Absorptionsquerschnitte verdeutlicht. Während für die Bildung von Ozon im Wesentlichen das Herzberg-Kontinuum verantwortlich ist, führt eine Anregung im VUV-Spektralbereich, wie es in dem hier vorgestellten Experiment bei einer Wellenlänge von 160 nm der Fall ist, zur Dissoziation über das Schumann-Runge-Kontinuum. Die nach Anregung mit VUV-Licht ablaufende ultraschnelle Dissoziation ist Gegenstand mehrerer experimenteller Arbeiten [82–84]. *Farmanara et al.* [82] berichtete erstmalig in einem Anrege-Abfrage Experiment mit einer Anregung bei 155 nm und Abfrage bei 258 nm über eine schnelle Zerfallszeit des beobachteten O_2^+ -Ions von (40 ± 20) fs. *Peralta-Conde et al.* [83] führt ein Ein-Farben Pump-Probe Experiment bei 160 nm durch, welches diesen widerspricht. Bei einer durch Autokorrelation parallel gemessenen VUV-Pulsdauer von

¹Die experimentellen Daten und Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [72] veröffentlicht.

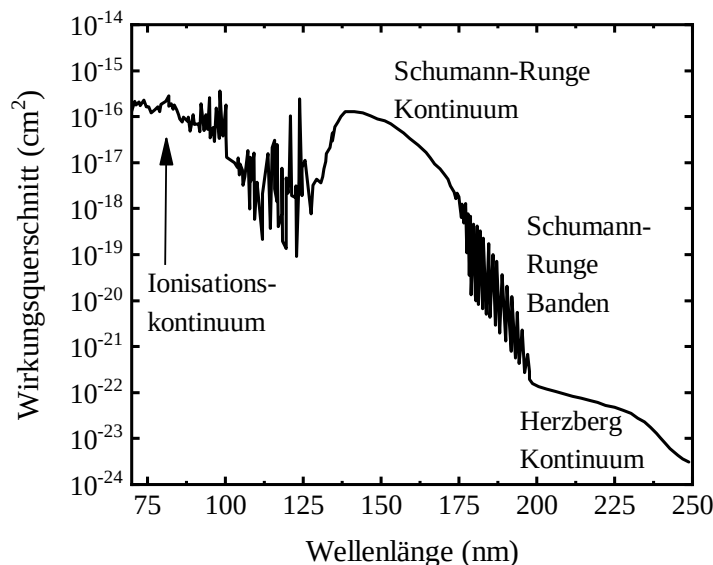


Abbildung 5.1: Photo-Absorptionsquerschnitt des Sauerstoffmoleküls im relevanten Wellenlängenbereich mit Schumann-Runge-Kontinuum und Banden sowie dem Herzberg-Kontinuum. Adaptiert aus [81]

(27 ± 2) fs kommt *Peralta-Conde et al.* zu der Schlussfolgerung, dass die Dissoziationszeit unterhalb der erreichten zeitlichen Auflösung liegen muss, da kein Unterschied zur gemessenen Autokorrelation zu erkennen ist. *Trushin et al.* [84] erreichen eine entsprechende zeitliche Auflösung und geben eine Zeitkonstante von (4.3 ± 0.2) fs an. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Experimenten fand hier jedoch die Abfrage mit infraroten Lichtpulsen durch Multiphotonenionisation statt.

5.1 VUV-VUV Anrege-Abfrage Experiment

Zum besseren Verständnis des Anrege-Abfrage Schemas und der zugrundeliegenden Dynamik der Photodissoziation des O_2 Moleküls können die Potentialenergiekurven des Moleküls zu Rate gezogen werden. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die Anregung durch einen VUV-Puls, als auch die Abfrage durch ein zweites zeitverzögertes Photon der gleichen Energie. Ebenso zeigt es den beteiligten ionischen Zustand, welcher die im Experiment zugängliche Variable darstellt. Die Auswahl dipol-erlaubter gebundener elektronischer Zustände in Abb. 5.2 sind aus unterschiedlichen Rechnungen und experimentellen Arbeiten zusammengetragen [75, 76, 78, 79, 85]. Die Absorption eines VUV-Photons mit einer Energie von 7.7 eV, bzw. einer Wellenlänge von 161 nm führt zum ersten optisch erlaubten Übergang aus dem Grundzustand $X^3\Sigma_g^-$ zum angeregten $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand. Die Anregung liegt damit um ca. 0.6 eV über dem Dis-

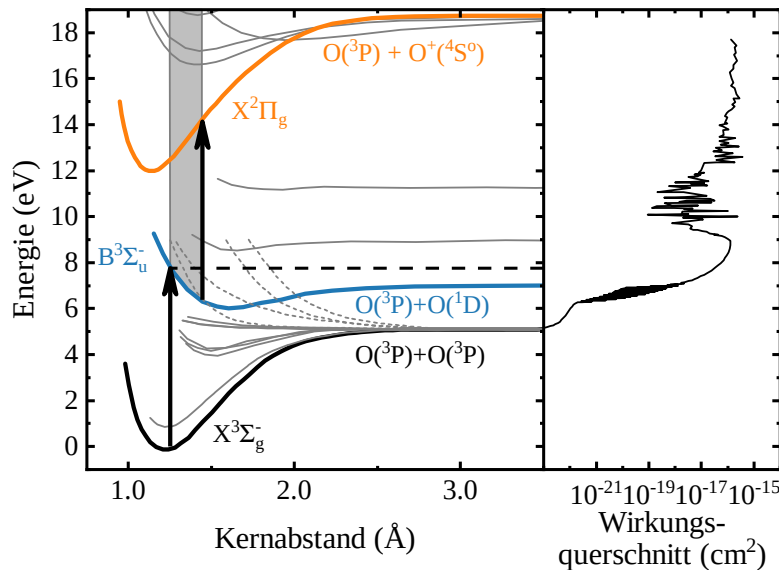


Abbildung 5.2: Potentialenergiekurven Auswahl für das Sauerstoffmolekül zusammen mit dem Absorptionsspektrum zusammengetragen aus verschiedenen experimentellen und theoretischen Arbeiten [75, 76, 78, 79, 85]. Die Pfeile illustrieren die VUV-Anregung bzw. zeitverzögerte VUV-Abfrage mit 7.7 eV Photonen. Der grau hinterlegte Bereich zeigt das Ionisationsfenster für die zeitverzögerte Zwei-Photonen Absorption.

soziationslimit des $B^3\Sigma_u^-$ -Zustands. Folglich dissoziiert das Molekül zu den zwei Fragmenten atomaren Sauerstoffs $O(^3P) + O(^1D)$. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Dissoziation in diesem Zustand ungestört verläuft. Zwar koppelt der angeregte Zustand mit den vier abstoßenden elektronischen Potentialen $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, $^5\Pi_u$ und $2^3\Sigma_u^+$ (gestrichelte Potentiale in Abb. 5.2), das Experiment von *Lin et al.* [86] zeigt jedoch, dass die Prädissoziation über diese Kanäle vernachlässigt werden kann. Das präparierte Wellenpaket kann nun mittels eines zweiten Photons, einem zeitverzögerten Replik des anregenden Photons, abgefragt werden. Ist die Verzögerung null, wird das Molekül ionisiert und befindet sich im gebundenen ionischen Grundzustand ($X^2\Pi_g$).

Bei vielen Pump-Probe Experimenten spiegelt die zeitliche Entwicklung des Ionensignals auch die zeitliche Entwicklung der Dissoziation wieder. Ist das Molekül dissoziiert, wird nicht mehr das ionisierte Molekül detektiert sondern die dissoziierten, teils ionisierten Fragmente. Die Ionisation wird dabei oft vereinfacht als Übergang in das Kontinuum verstanden. Das hier vorgestellte Experiment zeigt jedoch von welcher Bedeutung der Einbezug der beteiligten ionischen Zustände ist. Wie Abb. 5.2 zu entnehmen ist, erreicht das Wellenpaket bei der zeitlichen Entwicklung einen Kernabstand ($\approx 1.43 \text{ \AA}$), bei der die Photonenenergie nicht

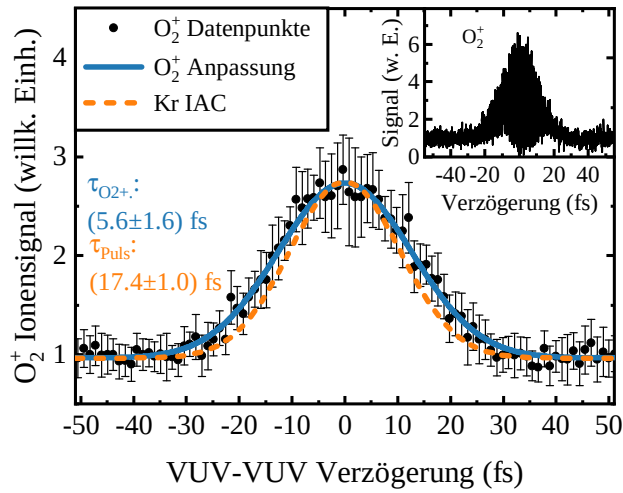


Abbildung 5.3: Tiefpass gefiltertes O_2^+ Signal in Abhängigkeit der VUV-VUV Verzögerung. Das ungefilterte Signal mit interferometrischen Kontrast ist oben rechts gezeigt. Die Instrumentenantwortfunktion (orange) ist als Referenz zusammen mit der Anpassung (blau), aus der die Zerfallskonstante bestimmt wird, gezeigt.

mehr ausreicht um den ionischen Grundzustand aus dem präparierten $\text{B}^3\Sigma_u^-$ -Zustand anzuregen. Gleichzeitig ist das Sauerstoffmolekül bei diesem Kernabstand noch vor seinem Gleichgewichtsabstand dieses Zustands und bei weitem nicht dissoziiert. Dieses Ionisationsfenster (grauer Bereich in Abb. 5.2) hat erheblichen Einfluss auf das gemessene Pump-Probe Signal und sollte sich so auch in den gemessenen Daten widerspiegeln.

Abbildung 5.3 zeigt das tiefpassgefilterte gemessene O_2^+ -Signal zusammen mit der gleichzeitig aufgezeichneten Kr^+ -Referenz als Funktion der zeitlichen Verzögerung des VUV-Pulspaars. Das ungefilterte O_2^+ Signal ist in der oberen rechten Ecke zum Vergleich eingefügt. Die Selektion der ionischen Spezies erfolgt über die Trennung durch das Masse-zu-Ladung-Verhältnis, gewonnen aus der Flugzeit des Ionenmikroskop (vgl. Abb. A.4 im Anhang). Der Kontrast in der ungefilterten bzw. der gefilterten Spur entspricht fast dem erwarteten theoretischen Kontrast von 1:8 bzw. 1:3 für die interferometrische Autokorrelation bzw. der Intensitätsautokorrelation. Aus der Referenzmessung, welche durch Verwendung eines Krypton-Sauerstoff Gasgemischs simultan erfolgt, kann die Pulsdauer durch Anpassung einer Gauß-Verteilung an die gemessenen Daten bestimmt werden. Die Halbwertsbreite der gemessenen Autokorrelation kann so mit (24.6 ± 1.4) fs angegeben werden, was nach Gl. 2.21 einer Pulsdauer von τ_{Puls} (17.4 ± 1.0) fs entspricht. Es zeigt sich in allen durchgeführten Messungen stets eine signifikante Verbreiterung des O_2^+ Signals im Vergleich zur Referenzmessung. Das Signal der Anrege-Abfrage-Spektroskopie kann, wie in Kapitel 2.5 beschrieben, als Faltung zwischen

der Instrumentenantwortfunktion und der Molekülantwortfunktion verstanden werden. Unter der Annahme eines exponentiellen Abklingens des O_2^+ Signals und einer Gauß-förmigen Zeitprofils des Laserpulses kann eine Funktion zur Anpassung an das beobachtete Signal A_{Signal} wie folgt lauten:

$$A_{\text{Signal}}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left(-\frac{\tau^2}{2\sigma^2}\right) \otimes \exp\left(-\frac{|\tau|}{\tau_{\text{Zerfall}}}\right). \quad (5.1)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich nun die Verbreiterung durch einen exponentiellen Zerfall der Ionisationswahrscheinlichkeit in Relation zur Verzögerung τ quantifizieren und die Zeitkonstante $\tau_{\text{O}_2^+}$ extrahieren. Aus der Mittlung von 5 unabhängigen Messungen geht eine Zerfallskonstante $\tau_{\text{O}_2^+} = (5.6 \pm 1.6)$ fs hervor. Der Fehler resultiert aus der empirischen Standardabweichung der einzelnen Messungen, welcher größer ist als die Fehler der Anpassung. Da die Instrumentenantwortfunktion, gegeben durch die Autokorrelation zweiter Ordnung, parallel mit hoher Präzision in jeder Messung bestimmt wird, ist die Bestimmung der Zerfallskonstante möglich, obwohl sie kürzer ist als der verwendete Puls. Die Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung geht so als Konstante inklusive des Fehlers in die Anpassung mit ein. Um abzuschätzen, wie sich eine falsche Annahme über die Pulsform auswirkt, wurde berechnet welchen Einfluss die Annahme einer Gaußfunktion für die Instrumentenantwortfunktion bei Vorliegen einer sech^2 -Funktion hat. Für die hier beobachtete Zeitkonstante ergibt sich eine Steigerung von 0.7 fs. Bei Längeren Zerfallszeiten sinkt der Fehler.

Für eine Interpretation der gemessenen Zeitkonstanten wird die Kerndynamik des Sauerstoffmoleküls nach der Anregung mit Hilfe klassischer Trajektorien, basierend auf Newtons Bewegungsgleichungen, unter dem Einfluss des Molekülpotentials simuliert. Dies ist möglich, da die Dynamik in adiabatischer Näherung behandelt werden kann und der besetzte $\text{B}^3\Sigma_u^-$ -Zustand, wie oben angeführt, mit keinen weiteren Zuständen gekoppelt ist. Ist die Potentialenergie als Funktion des Kernabstands sowie die Startparameter bekannt, kann die zeitliche Entwicklung der Bewegung der Kerne berechnet werden. Details zur Berechnung finden sich im Anhang A.5. Aus Abb. 5.2 geht hervor, dass bei einer Anregungsenergie von 7.7 eV der resonante elektronische Übergang bei einem Kernabstand von $R_i = 1.27$ Å stattfindet. Von dort aus propagiert das Wellenpaket im $\text{B}^3\Sigma_u^-$ -Zustand und das Molekül dissoziiert schließlich. Um die Trajektorie zu simulieren, wurde ein Morsepotential an den $\text{B}^3\Sigma_u^-$ -Zustand angepasst und die erhaltene Dissoziationsenergie D_e , der Kernabstand im Gleichgewicht R_e und die Steifigkeit a des Potentials für die numerische Lösung der Differentialgleichung, hergeleitet aus den newtonschen Bewegungsgleichungen, eingesetzt. Abbildung 5.4 zeigt die Trajektorie des dissoziierenden Sauerstoffmoleküls nach Anregung bei 7.7 eV. Die Unschärfe resultiert aus einer Bandbreite der VUV-Pulse von 0.17 eV. Die Simulation ergibt, dass das eingezeichnete Ionisationsfenster bei einem Kernabstand $R = 1.43$ Å nach etwa 5.3 fs erreicht ist und stimmt damit sehr gut mit der experimentell ermittelten Zeitkonstante überein. Dabei ist zu beachten, dass die Simulation sehr stark von der Genauigkeit des Molekülpotentials abhängt und dieses

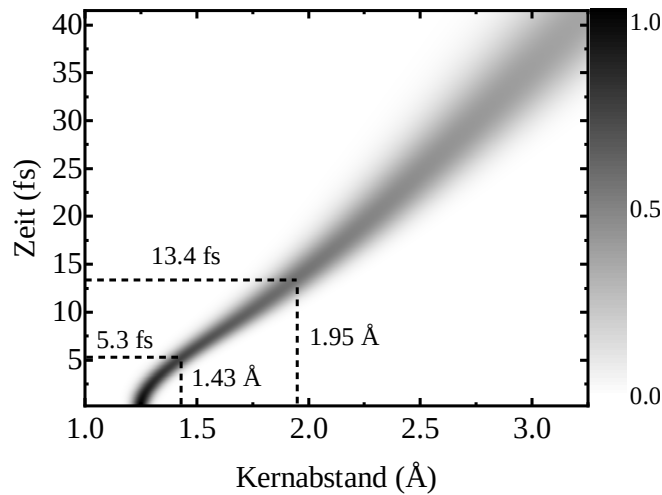


Abbildung 5.4: Semi-klassische Trajektorien Simulation. Gezeigt ist die verstrichene Zeit als Funktion des Kernabstands nach Anregung mit einem 7.7 eV Photon nach dem Übergang aus dem Grundzustand in den $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand. Dabei wurde eine Bandbreite der anregenden Pulse von 0.7 eV berücksichtigt.

hier aus spektroskopischen Messungen [75] aus der Literatur entnommen wurde.

Mit diesen Berechnungen kann die beobachtete Zeitkonstante aus den experimentell gewonnenen Daten interpretiert werden. Sie wird verstanden als die Zeit, die das Sauerstoffmolekül nach der Anregung benötigt, um einen Kernabstand zu erreichen, von dem aus eine Ionisation energetisch nicht mehr möglich ist. Sie repräsentiert somit das Zeitfenster für die Zwei-Photonen Ionisation. Das Ergebnis ist auch im Einklang mit Messungen von *Trushin et al.* [84]. Dort wurde zwar die gleiche Anregungsenergie bei einer Wellenlänge von 162 nm verwendet, die Abfrage erfolgte jedoch durch Mehrphotonenionisation bei 810 nm. Durch die hohe Nichtlinearität bei der Mehrphotonenionisation sind hohe Intensitäten und damit sehr starke Felder verbunden, die einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Molekülpotential haben können. Eine guter Überblick über mögliche auftretende Effekte, wie die lichtinduzierte Verstärkung und Abschwächung der molekularen Bindung, gar das Entstehen neuer elektronischer Zustände (engl.: dressed states), ist bei *Posthumus et al.* [87] zu finden. Zusätzlich erhöht sich durch die variabel zeitverzögerte Mehrphotonenionisation die Anzahl beteiligter Resonanzen, die das Signal beeinflussen. So treten bei *Trushin et al.* mehrere Zeitkonstanten auf, die Resonanzen mit verschiedenen Ionenpaar-Zuständen widerspiegeln und lediglich die kürzeste auftretende Zeitkonstante wird als Dauer interpretiert, bei der mehr als 4-5 Photonen zur Ionisation benötigt werden. Bei vergleichbar kleiner Intensität ($I_0 \approx 3 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$) treten entsprechende Effekte im hier beschriebenen Experiment nicht auf und auch die Anzahl beteiligter Zustände bleibt auf einen Zustand bei der Anregung und einen finalen Zustand

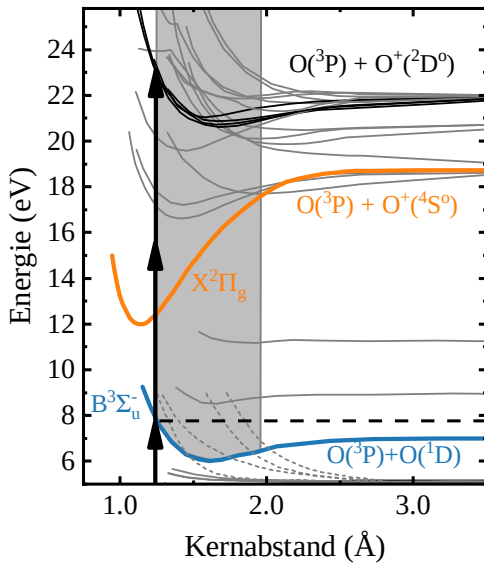


Abbildung 5.5: Erweiterte Potentialenergiekurven für ein Anrege-Abfrage Experiment mit Drei-Photonen-Absorption. Der grau hinterlegte Bereich verweist auf das erweiterte Ionisationsfenster, welches durch Ionisation in höher liegende Energieniveaus erreicht wird. Zusammengetragen aus [75, 76, 78, 79, 85].

durch den abfragenden Puls beschränkt.

Es sei noch angemerkt, dass eine neuere Studie zur ultraschnellen Photodissoziation des Wassermoleküls und seinen deuterierten Derivaten für ein ähnliches Ionisationsfenster nach theoretischen Rechnungen zu dem Ergebnis kommt, das intrinsische Ionisationsfenster mit Hilfe einer einfachen Rechteckfunktion als Molekülantwortfunktion zu modellieren [62]. Da für die hier beschriebenen Prozesse keine quantenmechanischen Rechnungen zur Dissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls vorliegen, wird das in vorangegangenen Arbeiten verwendete Modell des exponentiellen Zerfalls wie oben beschrieben verwendet. Nichtsdestotrotz soll auch hier eine Abschätzung für den Einfluss der Molekülantwortfunktion nicht fehlen. Die in Abb. 5.3 gezeigten Daten werden mit dem Modell aus [62] angepasst, was zu einem Zeitfenster von $\tau_{\text{O}_2^+} = (6.6 \pm 1.7) \text{ fs}$ führt und im Rahmen des Fehlers noch im Einklang mit dem semi-klassisch berechneten Ionisationsfenster ist.

Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie mit Hilfe der intensiven VUV-Pulse eine zusätzliche Observable detektiert werden kann und so weitere Einblicke in die Dissoziationsdynamik möglich sind. Die Intensität der Pulse reicht aus, um neben dem O_2^+ Signal auch ein schwaches Signal des atomaren Sauerstoff-Ions als zusätzliche Observable zu detektieren.

5.2 Drei-Photonen Anrege-Abfrage Experiment

Mit der zur Verfügung stehenden Photonenzahl der VUV-Quelle ist es auch möglich, O^+ Ionen, also atomaren ionisierten Sauerstoff, zu erzeugen und über die Flugzeit des Ionenmikroskops zu selektieren. Die Molekülpotentiale für dieses Anregungsschema sind in Abb. 5.5 dargestellt. Es zeigt die relevanten bindenden und antibindenden Potentiale, die nach Dipolauswahlregeln für die Drei-Photonen Absorption in zweiatomigen Molekülen erreichbar sind.

So zeichnet sich ein weitaus komplexeres Bild ab, als dies noch bei der Zwei-Photonen Ionisation der Fall war. Nichtsdestotrotz sollen die möglichen Mechanismen zur Erzeugung des O^+ Signals kurz diskutiert werden.

Die Gesamtenergie, die bei der Absorption von drei VUV-Photonen übertragen wird, entspricht 23.1 eV. Sie liegt damit stets über der Dissoziationsschwelle der in Abb. 5.5 gezeigten ionischen Zustände, wohingegen die Energie bei der Absorption von nur zwei Photonen zu keinem Zeitpunkt ausreicht, um O^+ Ionen zu erzeugen. Auch nicht nachdem die Dissoziation im angeregten Zustand abgeschlossen ist, da die Ionisierungsenergie von atomaren Sauerstoff bei 13.6 eV liegt [88]. Bei dem Pump-Probe Experiment handelt es sich um ein Ein-Farben Experiment und damit ist es nicht möglich, zwischen den zeitverzögerten Puls-Paaren zu unterscheiden. Das Pump-Probe Signal ist wie die Autokorrelation stets symmetrisch im Gegensatz zur Kreuzkorrelation. Daher gibt es bei der zeitaufgelösten sequentiellen Erzeugung des atomaren Ions durch die Absorption von drei Photonen zwei unterschiedliche Kanäle. Zum einen können zunächst zwei Photonen absorbiert werden worauf hin sich das Molekül im gebundenen ionischen Grundzustand $X^2\Pi_g$ befindet. Dieser wird zeitverzögert mit einem weiteren Photon abgefragt, womit, wie oben beschrieben, die Dissoziationsschwelle überschritten wird und atomare Sauerstoffionen entstehen ($2 + 1$). Zum anderen kann zunächst nur ein Photon absorbiert werden und, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, die Dissoziation über den neutralen $B^3\Sigma_u^-$ Zustand mit zwei zeitverzögerten Photonen abgefragt werden ($1 + 2$). Im ersten Fall würden Vibrationszustände im gebundenen ionischen Zustand angeregt werden. Deren Signatur könnte, wenn das Wellenpaket bei kurzen Kernabständen das Ionisationsfenster verlässt und schließlich wieder an den Ausgangspunkt der Anregung, der Franck-Condon-Region, zurückkehrt, im Signal als wiederkehrende Modulation beobachtet werden. Der zweite Fall ($1 + 2$) würde bedeuten, dass die Dissoziation auch für größere Kernabstände beobachtet werden könnte und zeitlich nicht durch das in Abschnitt 5.1 beschriebene Ionisationsfenster limitiert ist.

Abbildung 5.6 zeigt das aufgenommene tiefpassgefilterte O^+ Pump-Probe Signal. Die ungefilterte Spur ist wieder in der oberen rechten Ecke zum Vergleich eingefügt. Der Kontrast dieser Messung liegt unter dem theoretischen Kontrast von 1:32 bzw. 1:10 für die interferometrische bzw. die Intensitätsautokorrelation dritter Ordnung. Dies wird zurückgeführt auf das sehr schwache Signal und das damit verbundene schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis. Die Zerfallskonstante τ_{O^+} wird, analog zu Kapitel 5.1, durch die Anpassung einer Gauß-Verteilung, gefaltet mit einem symmetrischen exponentiellen Zerfall beschrieben. Es wurde bereits diskutiert, dass die Erzeugung von atomaren Sauerstoffionen nur durch die Drei-Photonen-Absorption stattfinden kann. Daher weist das gemessene Signal eine Nichtlinearität dritter Ordnung auf und ist entsprechend auch mit einer Autokorrelation dritter Ordnung gefaltet. Als Referenz wird jedoch nur das Zwei-Photonen Signal der nicht-resonanten Ionisation von Krypton gemessen, weshalb die gemessene Halbwertsbreite der Autokorrelation um einen Faktor $\sqrt{3}/2 \approx 0.866$ korrigiert wird. Dieser Faktor gibt das Verhältnis der Pulsdauer der Autokorrelation zweiter und dritter Ordnung wieder [89]. So lässt sich die Halbwerts-

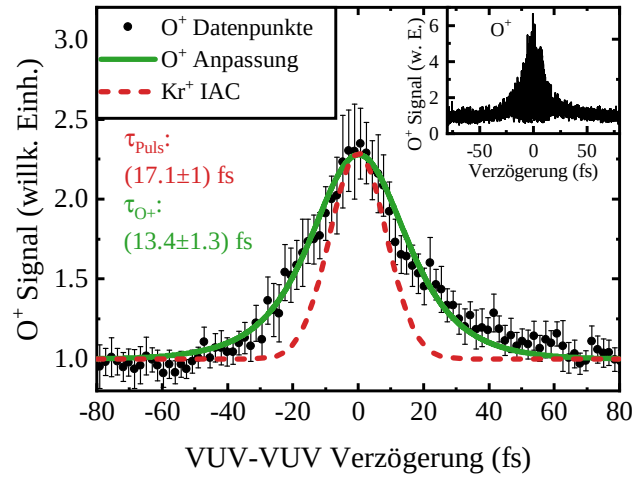


Abbildung 5.6: Tiefpass gefiltertes O^+ Signal in Abhängigkeit der VUV-VUV Verzögerung. Das ungefilterte Signal mit interferometrischen Kontrast ist oben rechts gezeigt. Die Instrumentenantwortfunktion (rot) ist als Referenz zusammen mit der Anpassung (grün), aus der die Zerfallskonstante bestimmt wird, gezeigt.

breite einer theoretischen Instrumentenantwortfunktion dritter Ordnung aus der experimentell gewonnenen Autokorrelation zweiter Ordnung berechnen und für die Entfaltung verwenden. Mit einer berechneten Instrumentenantwortfunktion von $IAF_{FWHM}^{3Ph} = (19.8 \pm 1.1)$ fs ergibt die Anpassung eine Zerfallskonstante $\tau_{O^+} = (13.4 \pm 1.3)$ fs. Das Modell bei dem eine Rechteckfunktion als Molekülanwortfunktion verwendet wird konvergiert an dieser Stelle nicht. Dies verdeutlicht bereits, dass es sich hier um einen komplexeren Prozess als ein einfaches Ionisationsfenster handelt. In dem gemessenen Anrege-Abfrage Signal lässt sich keine Signatur einer Wellenpaketrückkehr, wie es oben in dem $(2+1)$ Anregungsschema beschrieben ist, erkennen. Um zu überprüfen ob eine Wellenpaketrückkehr im $X^2\Pi_g$ prinzipiell beobachtbar wäre, werden wieder die in A.5 hergeleiteten Differentialgleichungen numerisch für die Anfangsbedingungen gelöst. Als Lösung erhält man eine periodische anharmonische Schwingung, die dem angeregten Vibrationszustand mit einer Schwingungsperiode von 25 fs entspricht. Das Ergebnis ist im Anhang A.5 gezeigt. Diese Oszillation sollte, wenn vorhanden, mit der gemessenen Verzögerung von ± 80 fs prinzipiell beobachtet werden können. Lediglich ein an den Zwischenzustand gekoppelter unbekannter Zustand könnte die Wiederkehr des Wellenpakets unterdrücken. Da das Molekül jedoch in unzähligen Arbeiten spektroskopisch untersucht wurde wird in diese Möglichkeit im weiteren Verlauf der Interpretation nicht weiter berücksichtigt. Es wird somit davon ausgegangen, dass die Anregung mit zwei Photonen und Abfrage mit einem weiteren Photon keinen oder nur einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur Erzeugung des O^+ Signals liefert. Damit wird für die Erzeugung des Signal die Anre-

gung mit einem Photon, was zur Dissoziation im $B^3\Sigma_u^-$ Zustand führt, und die Ionisation mit zwei weiteren Photonen in Betracht gezogen. Die aus den Daten extrahierte, mehr als doppelt so große Zerfallskonstante im Vergleich zur Zerfallskonstante des Zwei-Photonen-Prozesses, deutet darauf hin, dass sich das Ionisationsfenster erweitert und von dem letztgenannten Prozess ausgegangen werden kann. Mit der semiklassischen Trajektorien-Simulation lässt sich der beobachteten Zerfallskonstante ein Kernabstand von 1.95 Å zuordnen. Dieser Abstand ist auch als Ionisationsfenster für die Zwei-Photonen Abfrage in Abb. 5.5 eingezeichnet. Die durch Absorption von drei Photonen erlaubten Übergänge führen jedoch zu einem weitaus komplexeren Bild bezüglich des finalen Zustands, als dies bei dem Zwei-Photonen Pump-Probe Experiment der Fall war. Es finden sich eine Vielzahl erlaubter gebundener und ungebundener Zustände, von denen vier zu Beginn bei kurzen Kernabständen resonant mit der Anregung verlaufen. Zwar hängt die Ionisationswahrscheinlichkeit stark von diesen Zuständen ab und beeinflusst das zeitaufgelöste Ionensignal signifikant, eine genauere Identifikation welche Zustände hier einen Beitrag leisten kann jedoch leider nicht erfolgen. Das Ensemble an Zuständen konvergiert bei großen Kernabständen zu drei unterschiedlichen Dissoziationslimits. Eine Methode die beteiligte Zustände einzuschränken ermöglicht sich aus der bei der Dissoziation freigesetzten kinetischen Energie (engl. kinetic energy release). Die beiden Fragmente des ursprünglichen Sauerstoffmoleküls entfernen sich dabei in entgegengesetzte Richtung parallel zum Vektor der Polarisierung der linear polarisierten VUV-Pulse mit genau der Energie, die der Differenz aus Anregungsenergie und Dissoziationsenergie entspricht. Eine solche Messung wurde bereits in [60] gezeigt, wobei das ortsauflösende Ionenmikroskop in diesem Aufbau senkrecht zur Polarisierungsebene befand. In der vorliegenden Arbeit befindet sich die Detektorachse des Ionenmikroskops in der gleichen Ebenen der Polarisierung. Das bedeutet, dass sich die Energiedifferenz zwischen den zum Detektor und vom Detektor weg beschleunigten ionisierten Fragmenten aufgrund des entgegen gerichteten Impuls in einer Differenz der Flugzeit äußert. Um dies zu überprüfen, wurde das Signal der MCP direkt ausgekoppelt, da der verwendete Phosphor des Detektors mit einer Abklingzeit von ca. 70 ns nicht die entsprechende zeitliche Auflösung erbringen kann. Die erreichte Auflösung reichte jedoch nicht aus, um auch mit der direkten Auskopplung eine Flugzeitdifferenz in den Fragmenten aufzulösen. Eine Simulation mit Hilfe der Software SIMION lieferte eine Flugzeitdifferenz der beiden ionischen Fragmente von 390 ps.

Zuletzt wird, um sicher zu gehen, dass es sich tatsächlich um einen Prozess dritter Ordnung handelt, das interferometrische O^+ Pump-Probe Signal im Frequenzraum betrachtet. Abb. 5.7 zeigt das durch Fourier-Transformation gewonnene Frequenzspektrum des Signals. Deutlich zu erkennen sind wieder die zentrale Frequenz der fünften Harmonischen, gekennzeichnet durch $5\omega_L$ und deren doppelte Frequenz $10\omega_L$. Anders als bei den bisher untersuchten Frequenzspektren der interferometrischen Autokorrelation findet sich hier nun auch eine spektrale Komponente von $15\omega_L$ wie sie für einen nichtlinearen Prozess dritter Ordnung zu erwarten ist. Damit wird das angenommene Anregungsschema noch einmal bestätigt und weiterhin kann ein Beitrag der Fundamentalen und deren dritter Harmonischer in der Erzeugung des Signal

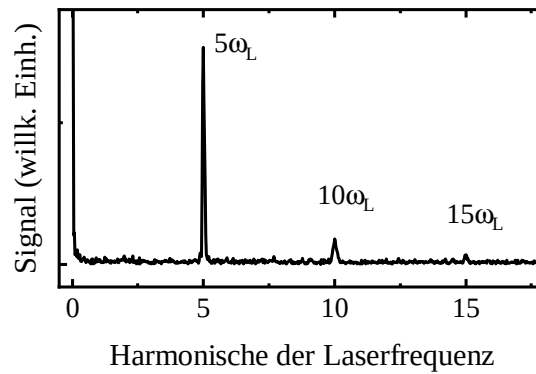


Abbildung 5.7: Fourier-Transformation des ungefilterten O^+ -Signals. Die erwarteten Frequenzanteile eines nichtlinearen Prozess dritter Ordnung sind deutlich zu erkennen und bestätigen das beschriebene Anrege-Abfrage-Schema.

sicher ausgeschlossen werden.

5.3 Zusammenfassung

Mit dem als Funktion der Verzögerung der VUV-Pulse aufgenommenen O_2^+ und O^+ Ionen-Signal wurde die ultraschnelle Photodissoziation von molekularem Sauerstoff im $B^3\Sigma_u^-$ Zustand untersucht. Bei Anregung und Abfrage mit einem 161-nm VUV-Puls konnte eine Zeitkonstante von $\tau_{O_2} = (5.6 \pm 1.6)$ fs ermittelt werden und mit Hilfe der semi-klassischen Trajektorien-Simulation als Ionisationsfenster identifiziert werden. Ebenfalls konnte ein schwaches zeitabhängiges O^+ Ionen-Signal aufgenommen werden und es zeigte sich, dass durch Anregung mit einem VUV-Photon und Abfrage durch zwei Photonen das intrinsische Ionisationsfenster verlängert wird und der Dissoziation für größere Kernabstände gefolgt werden kann. Beide Experimente zeigten eindrucksvoll, welche Bedeutung den finalen Zuständen hier zugeschrieben werden muss. Das Pump-Probe Signal entsteht stets aus der Konstellation des angeregten Zustands und dem finalen Zustand, sowie der Energie der verwendeten Photonen, was bei der Interpretation der ablaufenden Dynamik berücksichtigt werden muss. Dieses Erkenntnis wird neben den hier vorgestellten Ergebnissen ein weiteres Mal bei der Interpretation von Messungen zur Photodissoziation von H_2O in [62] verdeutlicht.

6 Ultraschnelle Relaxation von Ethylen

Inhaltsangabe

6.1 Charakterisierung des Photoelektronenspektrometers	77
6.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Ethylen	81
6.3 Zusammenfassung	92

Dieses Kapitel behandelt die Untersuchung der ultraschnellen Relaxation des Moleküls Ethylen und dem vollständig deuterierten Derivat nach Anregung durch VUV Strahlung mit Hilfe der zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie. Ethylen, mit der Summenformel C_2H_4 , bzw. C_2D_4 ist eine ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung, welche zur Gruppe der Alkene zählt und in großen Mengen durch die chemische Industrie hergestellt wird. Zum einen ist es die Grundlage für die Produktion einer Vielzahl an Folgeprodukten, wie z.B. Polyethylen, zum anderen gilt es als Pflanzenhormon und beeinflusst wesentlich den Reife- und Wachstumsprozess vieler Pflanzenarten. Es stellt die einfachste Verbindung mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung dar und gilt als prototypisches System für unzählige organische Moleküle, in welchen sich ebenfalls ultraschnelle strahlungslos relaxierende Prozesse anregen lassen. Die Anregung des π -Orbitals der Doppelbindung ist relevant für die Photochemie unzähliger weiterer komplexer Verbindungen und kann durch ein breites Absorptionsmaximum im UV- und VUV-Spektralbereich mit geringer Intensität angeregt werden.

Aus den genannten Gründen existiert eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Arbeiten zur Photochemie des Moleküls, welche für den relevanten Wellenlängenbereich in diesem Kapitel, zusammen mit den experimentellen Ergebnissen, vorgestellt und diskutiert werden. Bei der Zwei-Photonen Ionisation durch die Absorption von VUV-Strahlung entstehen aufgrund des Ionisationspotentials Photoelektronen mit einer geringen kinetischen Energie bis unter 1 eV. Daher wird zunächst im folgenden Abschnitt die Optimierung und Kalibrierung des Elektronen-Flugzeitspektrometers für diese niedrigen kinetischen Energien beschrieben, bevor die Ergebnisse zur ultraschnellen Relaxation des Ethylenmoleküls präsentiert werden.

6.1 Charakterisierung des Photoelektronenspektrometers

Für die Messung der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren wird der in Abschnitt 3.4 beschriebene Aufbau verwendet. Zunächst besteht die Herausforderung darin, das Elektronen-Flugzeitspektrometer für die niedrige kinetische Energie der Photoelektronen zu optimieren.

Tabelle 6.1: Initiale Linsenspannungen des Photoelektronenspektrometers, optimiert für die Detektion niederenergetischer Photoelektronen und erstellt mit einem Algorithmus für die Simulationssoftware SIMION.

Bezeichnung	L1	L2	L3	L4	L5	L6	Fl.R.
Spannung (V)	30	0	20	20	25	45	1

Bei einem Flugzeitspektrometer werden Elektronen in der Wechselwirkungszone im feldfreien Raum erzeugt und solche deren Anfangsimpuls noch im Akzeptanzwinkel des Flugzeitspektrometers liegen, werden durch das Linsensystem kollimiert und nach einem Drift im feldfreien Flugrohr auf den Detektor beschleunigt. Ein Teil des elektrischen Felds des Linsensystems tritt dabei wenige Millimeter aus der Öffnung des Spektrometers heraus. Zwar werden die Photoelektronen im Linsensystem je nach Spannung zunächst stark beschleunigt, das Potential des gesamten Linsensystems gleicht diese jedoch aus, sodass sie nach Verlassen des Linsensystems wieder die ursprüngliche kinetische Energie besitzen. Bei einem sehr niedrigem Anfangsimpuls bis hin zu einer kinetischen Energie gleich null ist eine signifikante Transmission bis zum Detektor kaum möglich. Eine Möglichkeit die Transmission zu erhöhen besteht darin, mit Hilfe einer zusätzlichen Elektrode vor der Eingangsapertur des Flugzeitspektrometers ein beschleunigendes, möglichst homogenes elektrisches Feld in Richtung der Eingangsapertur in der Wechselwirkungszone zu erzeugen. In der Umsetzung zeigte sich, dass die Transmission von besonders langsamen Elektronen zwar ansteigt, dies jedoch auch mit einer dramatischen Verschlechterung der zeitlichen Auflösung einhergeht, da das elektrische Feld, dem die Elektronen in der räumlich ausgedehnten Wechselwirkungszone ausgesetzt sind, linear abfällt. Als zweckmäßiger erwies sich die im Linsensystem beschleunigten Elektronen durch ein erhöhtes Potential des gesamten Flugrohrs nicht auf ihre ursprüngliche Geschwindigkeit abzubremesen, sondern einen Teil der Beschleunigung zu erhalten.

Da für den zu untersuchenden Energiebereich der Photoelektronen keine Spannungssätze für das Linsensystem bekannt sind, liefert die Optimierung der unterschiedlichen Linsenspannungen mit Hilfe der Simulationssoftware SIMION einen ersten Ansatz. Durch ein angefertigtes Skript konnten erste optimierte Spannungssätze gefunden werden. Diese wurden anschließend im Experiment weiter auf ein möglichst hohes Signal bei gleichzeitig guter Auflösung der Flugzeit optimiert und finden sich in Tabelle 6.1. Der Stromfluss durch die in Kap. 3.4 beschriebene Helmholtz-Spule ($I = 0.9 \text{ A}$) wurde auf ein maximales Elektronensignal optimiert. Messungen mit einer Hall-Sonde zeigten, dass dieser Wert in etwa das Erdmagnetfeld kompensiert. Der Akzeptanzwinkel des verwendeten Elektronen-Flugzeitspektrometers wird

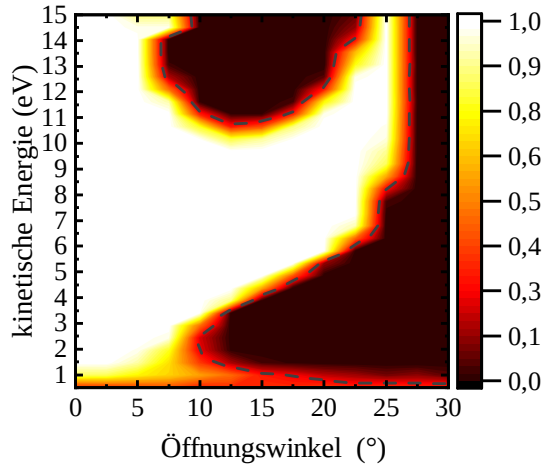


Abbildung 6.1: Simulation der Transmission des Photoelektronenspektrometers in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen sowie des halben Öffnungswinkels eines Konus, welcher den Richtungsvektor des initialen Impuls der Elektronen beschreibt.

in früheren Arbeiten mit $\pm 16^\circ$ bei Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 78 eV [90] bzw. mit ca. 10–30 eV [91] angegeben. Für niedrigere Energien wird mit Hilfe der Software SIMION das Verhalten simuliert. Dabei werden Elektronen mit jeweils unterschiedlicher kinetischer Energie in der Wechselwirkungszone erzeugt. Die räumliche Verteilung entspricht wieder einer dreidimensionalen Gauß-Funktion und der Richtungsvektor liegt entlang eines Konus, wobei der Öffnungswinkel θ von 0 bis 30° variiert. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 6.1 gezeigt. Die gestrichelte Linie stellt die Höhenlinie dar, bei der eine Transmission von 25 % vorliegt. Daraus lässt sich bereits ablesen, dass Elektronen im gesamten Energiebereich detektiert werden können, die Transmissionsfunktion jedoch nicht konstant über den Energiebereich verläuft.

Um nun den im Experiment gemessenen Flugzeiten eine kinetische Energie zuweisen zu können, muss das Flugzeitspektrometer kalibriert werden. Dazu werden Spektren von Systemen aufgezeichnet, bei denen die Bindungsenergie der Elektronen gut bekannt ist. In diesem Fall sind dies die niedrigst gebundenen Valenzelektronen der Edelgase Krypton und Xenon. Bei ausreichender zeitlicher Auflösung kann dabei auch die durch Spin-Bahn-Kopplung herbeigeführte bekannte Feinstruktur des Grundzustands verwendet werden. Abb. 6.2 zeigt die Photoelektronenspektren von Xenon und Krypton zusammen mit dem Anregungsschema. Bei dem Spektrum von Xenon kann die Feinstrukturaufspaltung mit einem Abstand von $\Delta E = 1.30 \text{ eV}$ [92] sauber aufgelöst werden, während eine Trennung bei Krypton mit einem Energieunterschied von $\Delta E = 0.67 \text{ eV}$ [93] noch möglich ist, die Photoelektronenpeaks jedoch bereits überlappen. Damit lässt sich die experimentelle Auflösung des Flugzeitspektrometers in diesem Energiebereich mit ca. 0.3 eV abschätzen. Die vier bekannten Linien können nun den Flugzeiten zugeordnet werden, wodurch das Flugzeitspektrometer kalibriert wird. Für den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E und Flugzeit t gilt näherungsweise der

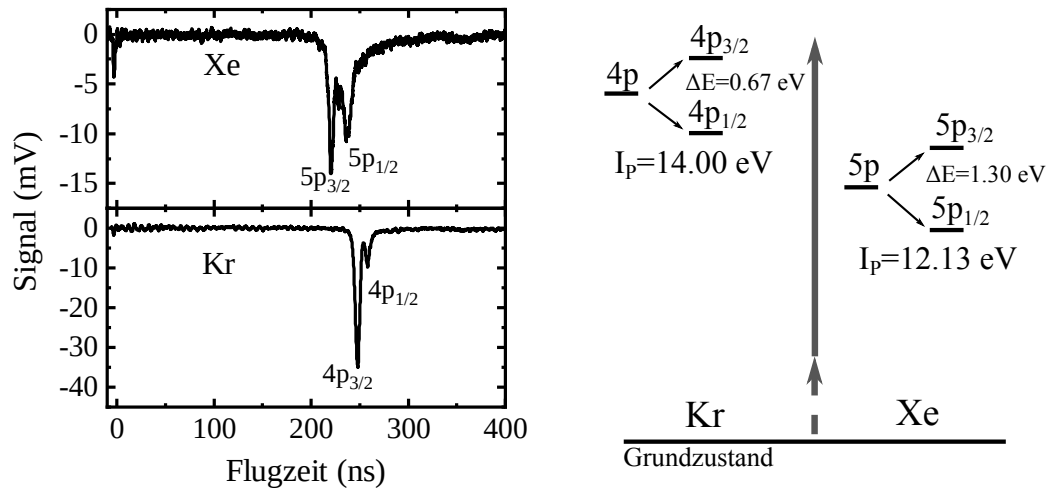


Abbildung 6.2: Emittierte Photoelektronen nach Zwei-Photonen-Absorption in Krypton und Xenon für die Flugzeit-Energie-Kalibrierung. Deutlich sichtbar ist die Feinaufspaltung der Photolinien durch Spin-Bahn-Kopplung. Das Anregungsschema mit Ionisationspotential und Feinstrukturaufspaltung ist rechts gezeigt.

Zusammenhang.

$$E(t) = \left(\frac{C}{t + t_0} \right)^2 - U, \quad (6.1)$$

mit den freien Parametern C , t_0 und U . Durch eine Anpassung der freien Parameter an die Funktion erhält man den Zusammenhang für die Flugzeit-Energie-Konversion, bei der zusätzlich noch die Flächenerhaltung des Signals gewährleistet werden muss. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das Flugzeitspektrometer nach jeder Beeinflussung des Strahlengangs oder Veränderungen in der Experimentierkammer neu kalibriert werden muss. Bereits kleine elektrische Felder z.B. erzeugt durch nicht geerdete leitende Materialien im Aufbau, magnetisierbare Materialien und eine Änderung der Position der Wechselwirkungszone haben einen erheblichen Einfluss auf die Flugzeiten der langsamen Photoelektronen. So wurde das Flugzeitspektrometer vor jedem Tag an denen Messungen durchgeführt wurden neu kalibriert. Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels folgt nun die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an Ethylen und seinem deutierten Derivat.

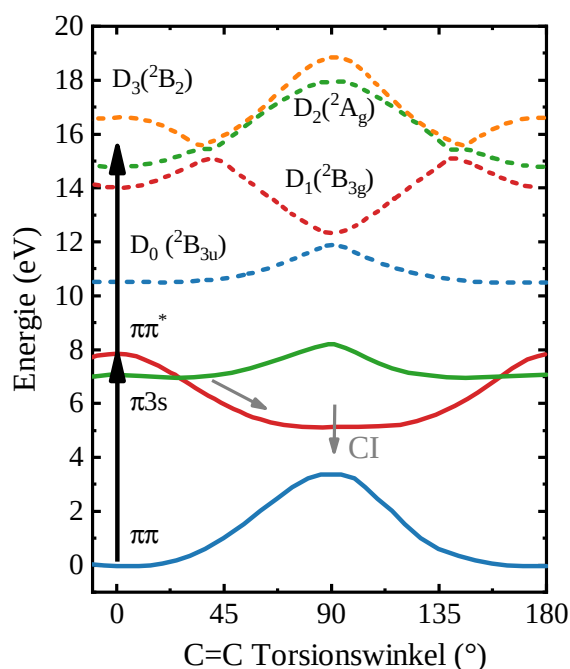


Abbildung 6.3: Potentialenergie der relevanten molekularen Zustände in Abhängigkeit des Torsionswinkels der Doppelbindung. Durchgezogene Linien zeigen neutrale Zustände (entnommen aus [96]), während gestrichelte Linien ionische Zustände darstellen (entnommen aus [97]). Weitere Freiheitsgrade wurden im Gleichgewichtsabstand fixiert.

6.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Ethylen

Ethylen stellt, wie Eingangs erwähnt, als einfachstes System mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung einen Prototypen für organische Moleküle dar, dessen Dynamik angeregter Zustände leicht durch Bestrahlung im VUV-Spektralbereich zugänglich ist. Es sei zunächst auf den Nobelpreisträger Robert Sanderson Mulliken verwiesen, welcher durch sorgfältige Interpretation verschiedener Absorptionsspektren bereits vor über 60 Jahren die Basis für das heutige Verständnis der Moleküldynamik legte [94, 95].

Nach Anregung des Moleküls bei einer Energie von 7.7 eV mit VUV-Photonen vollführt Ethylen eine hocheffiziente Relaxation in den Grundzustand mit dem komplexen Zusammenspiel aus Isomerisierung und Kopplung verschiedener Zustände durch konische Durchschneidungen der Potentialenergieflächen. Primär angeregt wird dabei zunächst der $\pi \rightarrow \pi^*$ Zustand, welcher in der Notation von Mulliken auch als Valenz-Zustand bezeichnet wird. Gleichzeitig findet anteilig zu etwa 5–10 % eine Anregung des $\pi 3s$ -Rydbergzustands statt [98, 99]. Die entsprechenden Potentialenergien der molekularen Zustände sind in Abb. 6.3 im Abhängigkeit des Torsionswinkels¹ der Doppelbindung gezeigt. Die restlichen Freiheitsgrade des Moleküls, also Streckung der Doppelbindung, Streckung der einzelnen Wasserstoffatome, der Winkel zwischen diesen und der Winkel der Pyramidalisierung sind dabei im Gleichgewichtsabstand

¹Torsionswinkel bezeichnet hier den Winkel zwischen den beiden Flächen, welche von den Wasserstoffpaaren, gebunden mit dem jeweiligen Kohlenstoffatom, aufgespannt werden.

fixiert. Es sei angemerkt, dass diese Abbildung die im folgenden erläuterten dynamischen Prozesse nur schematisch skizzieren kann und der Gesamtmechanismus nur durch multidimensionale Potentialenergieflächen beschreibbar ist.

Im elektronischen Grundzustand ($1\Sigma_g^+$) liegt das Ethylen-Molekül in planarer Gleichgewichtskonfiguration vor (vgl. Abb. 6.4) und besitzt bei einem Torsionswinkel 0° und 180° zwei isoenergetische Minima. Im Gegensatz dazu hat der erste elektronisch angeregte Valenzzustand ($^1\Sigma_u^+$) ein energetisches Minimum in einer um 90° gedrehten orthogonalen Geometrie, da ein Elektron aus dem bindenden π -Orbital in ein antibindendes π^* -Orbital angeregt wird. Die Coulomb-Abstoßung der Wasserstoffatome kann so nicht mehr kompensiert werden und das Molekül relaxiert durch die Drehung. Der $\pi 3s$ -Rydbergzustand besitzt hingegen ein Minimum bei nur leicht verdrehter Geometrie gegenüber dem planaren Grundzustand. Beide Zustände können aufgrund unterschiedlicher Symmetrie überlappen und schneiden sich bei einem Torsionswinkel von 35° [100]. Die Population des Rydbergzustands kann somit barriereelos in den Valenzzustand transferieren. Der Einfluss des Rydbergzustands auf die Dynamik der Relaxation wurde zunächst in theoretischen Arbeiten vernachlässigt [101–106], hat jedoch ebenfalls erheblichen Einfluss auf die Dynamik [107, 108]. Bei der Relaxation in den elektronischen Grundzustand konnten so drei Prozesse identifiziert werden. Das Molekül vollführt nach Anregung durch ein VUV-Photon zunächst die Isomerisierung, welche hier eine Drehung um den Torsionswinkel kombiniert mit der Pyramidalisierung der Doppelbindung ist. In dieser stark gestörten Geometrie bei einem Torsionswinkel von 80 – 90° findet sich eine konische Durchschneidung des angeregten Potentials mit einem zwitterionischen Zustand. Aus diesem Zustand relaxiert das Molekül dann über eine weitere konische Durchschneidung in hoch angeregte Vibrationszustände des elektronischen Grundzustands (engl. hot ground state) [109, 110]. Zusätzlich kann sich unter der stark verdrehten und gefalteten Geometrie ein Wasserstoffatom lösen und zum benachbarten Kohlenstoffatom migrieren. In der Vergangenheit wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten durchgeführt, um die Dynamik dieser Mechanismen genauer zu untersuchen. Im folgenden soll ein kurzer Überblick zu den zeitaufgelösten experimentellen Arbeiten gegeben werden.

Erste experimentelle Arbeiten zur Dynamik des Ethylenmoleküls wurden bei Wellenlängen von 155 – 267 nm von *Farmanara et al.* durchgeführt und konnten mit Pulsdauern von 125 – 450 fs nur eine Abschätzung der Lebenszeit des angeregten Zustands von (40 ± 20) fs angeben [82, 111]. *Mestdagh et al.* erhielten bei der Anregung mit Photonen der Wellenlänge 200 nm und Abfrage bei 266 nm eine Zeitkonstante von 20 fs [110]. Die kürzeste Zeitkonstante wurde mit 10 fs von *Stert et al.* gemessen bei einer Anregung von 198 nm und Abfrage durch Multiphotonenionisation im IR-Wellenlängenbereich [112]. Dieser Ansatz führte bei *Kosma et al.* bei der Anregung mit Photonen der Wellenlänge 162 nm zur Beobachtung von fünf unterschiedlichen Zeitkonstanten im Bereich von 20 fs– 11 ps und dem Auftreten kohärenter Oszillationen mit vier unterschiedlichen Frequenzen, welche als Streck- bzw. Torsionsschwingungen interpretiert wurden [113]. Bei *Peralta Conde et al.* wurden diese Schwingungen in einem Einfarben-VUV Anrege-Abfrage-Experiment nicht beobachtet [83]. Eine umfassen-

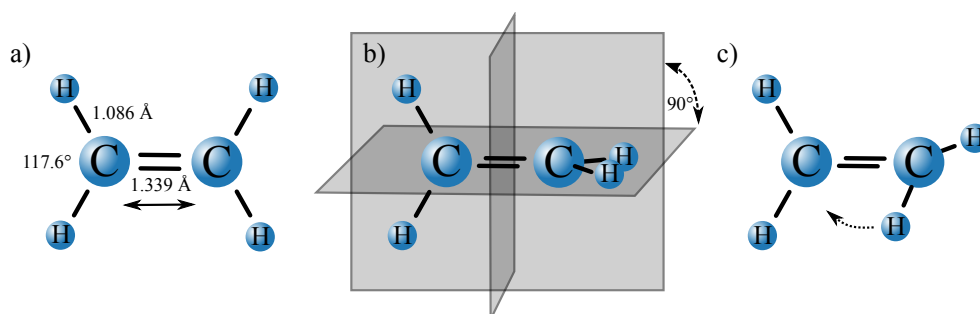


Abbildung 6.4: a) Geometrie des Ethylenmoleküls im elektronischen Grundzustand. b) Torsion in gedrehte Gleichgewichtsgeometrie des angeregten $\pi\pi^*$ -Valenzzustand. c) Protonenmigration führt zur Ethylenid-Konfiguration nach Pyramidalisierung.

de zweiteilige Studie wurde von *Tao und Allison et al.* durchgeführt, bei der VUV/VUV-Anrege/Abfrage- [104] und VUV/XUV-Anrege-Abfrage-Experimente [114] kombiniert mit ab initio Berechnungen vollzogen wurden und diese die Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten kurzen Zerfallskonstanten und den theoretisch vorhergesagten längeren Zerfallszeiten auflösten (vgl. [102, 105, 109, 115, 116]). Besonders auf die dort durchgeführten ab initio multiple spawning Rechnungen zu den zeitaufgelösten Photoelektronenspektren wird später in diesem Kapitel zurückgegriffen. *Kobayashi et al.* beobachtete ebenfalls eine Zeitkonstante von 20 fs bei Anregung im VUV- und Abfrage im EUV-Wellenlängenbereich [117] und beobachtete die Rückkehr des Wellenpakets in die Franck-Condon Zone. Die genannten Arbeiten nahmen dabei nur bedingt Bezug auf den ebenfalls angeregten und durch Kopplung mit dem Valenzzustand beteiligten Rydbergzustand. Der Einfluss wurde theoretisch bereits von *Mori et al.* in [107] untersucht und konnte kürzlich experimentell von *Champenois et al.* nachgewiesen werden [96]. Im nächsten Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse zur Relaxationsdynamik des Ethylenmoleküls dieser Arbeit präsentiert und in einer anschließenden Diskussion an entsprechender Stelle wieder auf die genannten Arbeiten Bezug genommen.

Für die zeitaufgelösten Messungen werden Ethylen oder das deuterierte Derivat über eine effusive Gasnadel in die Wechselwirkungszone expandiert und die jeweiligen Photoelektronenspektren in Abhängigkeit der relativen Verzögerung der VUV-Pulse aufgenommen. Als Referenzmessung diente wieder die nicht-resonante Zwei-Photonen-Absorption in Krypton und Xenon. Im Gegensatz zum Ionenflugzeitspektrometer lässt die Photoelektronenspektroskopie keine Selektivität bezüglich der atomaren und molekularen Probe zu, sodass die Referenzmessungen vor und nach jeder Aufnahme eines Datensatzes durchgeführt werden müssen. Dabei wurde der in Kap. 3.4 beschriebene Raumfilter zur Selektion der Bergungsordnungen

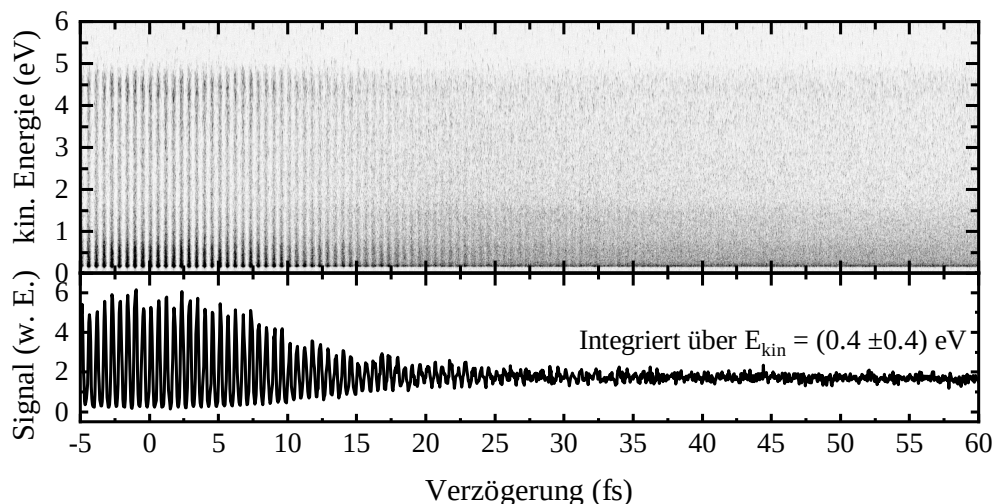


Abbildung 6.5: Ausschnitt der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren des vollständig deuterierten Ethylenderivats C_2D_4 . Darunter ist der Signalverlauf integriert über einen kleinen Energiebereich in Abhängigkeit der VUV-VUV Verzögerung gezeigt.

entfernt, um mit geringerer Auflösung die Intensitätsautokorrelation zu erhalten.²

Abbildung 6.5 zeigt im oberen Teil exemplarisch den Ausschnitt einer Messung des deuterierten Ethylenderivats C_2D_4 . Es wurde insgesamt ein Bereich von ± 150 fs mit einer Schrittweite von 48 as gescannt. Deutlich zu erkennen ist der interferometrische Kontrast bei kleiner Verzögerung in dem Bereich wo beide VUV-Pulse überlappen. Je nach kinetischer Energie können die Photoelektronenspektren unterschiedliche Dynamiken aufweisen, da die Photoelektronen der VUV-Pulse unterschiedlichen Ionisationskanälen stammen können. Exemplarisch wurde in Abb. 6.5 unten ein Energiebereich von 0.8 eV integriert, wodurch das charakteristische Pump-Probe-Signal des Aufbaus erhalten wird. Integriert man entlang der Zeitachse können momentane Photoelektronenspektren zu einer definierten Verzögerung der VUV-Pulse gewonnen werden. Abbildung 6.6 zeigt solch ein Spektrum, integriert über wenige Femtosekunden bei einer Verzögerung von 0, 25 und 60 fs. Das Spektrum bei 0 fs entspricht einer vertikalen Anregung mit zwei Photonen und repräsentiert die Franck-Condon-Region. Es treten Photoelektronen bis zu einer kinetischen Energie von 4.5 eV auf. Bei dieser Energie liegt ein prägnanter Peak, der schon bei kleiner Verzögerung rapide abnimmt. Zieht man die Berechnungen von Mori *et al.* [107] zu Rate, deutet sich an, dass es sich bei diesem Peak um die spektroskopische Signatur des $\pi 3s$ -Rydbergzustand handelt. In der theoretischen Arbeit wurde der Einfluss des Rydbergzustands auf die Photoionisationsdynamik untersucht und zeitaufgelös-

²Eine umfassende Parameterstudie ergab stets gleiche Pulsdauern im Rahmen des Fehlers für Messungen mit und ohne interferometrischen Kontrast.

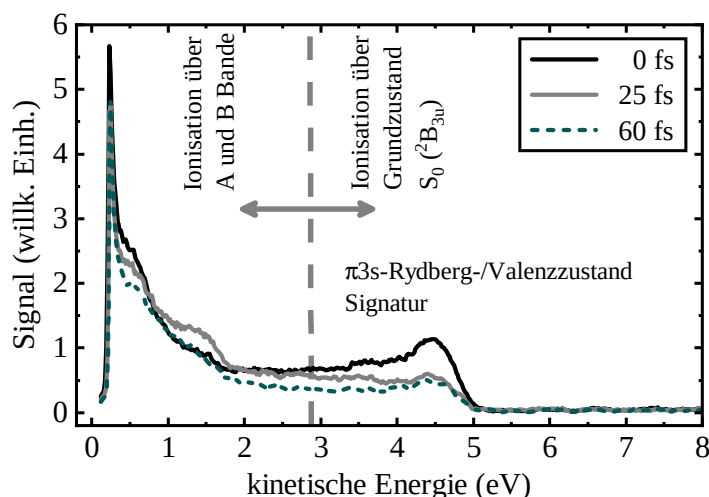


Abbildung 6.6: Statisches Photoelektronenspektrum integriert über 5 fs bei 0 fs, 25 fs und 60 fs entlang der Zeitachse. Der prägnante steile Peak bei niedriger kinetischer Energie wird anhand der Transmissionsfunktion als Artefakt interpretiert.

te Photoelektronenspektren mit und ohne Einbeziehung des Rydbergzustands berechnet. Bei Berücksichtigung des Zustands tritt ein scharfer prägnanter Peak bei ca. 3.6 eV auf. Die dort verwendete Photonenenergie zur Ionisation betrug 0.7 eV weniger als die im hier vorgestellten Experiment, woraus sich eine erwartete kinetischen Energie von 4.3 eV für die Signatur des Rydbergzustands ergibt. Dagegen spricht die geringere Energie des Rydbergzustands im Vergleich zum Valenzzustand, wonach der Peak mit höchster kinetischer Energie der Ionisation aus dem neutralen Valenzzustand in den ionischen Grundzustand entspricht. In der Literatur weichen die numerisch berechneten Energien der Molekülpotentiale je nach gewählter Methode teilweise um mehrere eV voneinander ab, sodass in Tab. 6.2 die spektroskopisch ermittelten Energien der niedrigsten Schwingungsmoden relevanter Zustände für C₂H₄ und C₂D₄ gezeigt sind. Danach berechnet sich die ungefähr erwartete kinetische Energie für den Rydbergzustand zu 4.32 eV und für den Valenzzustand zu 4.84 eV. Es ist davon auszugehen, dass die Zustände aufgrund der geringen Auflösung des Flugzeitspektrometers bei langsamen Photoelektronen nicht getrennt werden können und besonders durch die Anregung mehrere Schwingungsmoden sehr stark überlagern. Auch die Position ändert sich in Abhängigkeit der Verzögerung nicht, was in Übereinstimmung mit weiteren experimentellen Arbeiten ist [104, 117] und auf den weitgehend parallel zum Rydbergzustand verlaufenden Grundzustand des Kations zurückgeführt werden kann [107]. Es folgt ein breites Plateau bis zu einer Energie von 2 eV, das auf angeregte Schwingungsmoden des Moleküls im Valenz- und Rydbergzustand hindeutet. Der prägnanteste Peak des Spektrums bei 0.23 eV muss als Artefakt gedeutet werden,

Tabelle 6.2: Lage der jeweiligen Energien relevanter Zustände bei vertikaler Anregung in die Franck-Condon-Region, angegeben in Elektronenvolt. N: Grundzustand, R: Rydbergzustand, V: Valenzzustand und D₀-D₂: ionische Zustände.

Zustand	C ₂ H ₄	C ₂ D ₄
N (¹ A _g)	0	0
R (¹ B _{3u})	7.11 ^a	7.14 ^a
V (¹ B _{1u})	7.66 ^b	7.68 ^b
D ₀ (² B _{3u})	10.51 ^c	10.52 ^c
D ₁ (² B _{3g})	12.46 ^c (14.02 ^d)	12.48 ^c
D ₂ (² A _g)	14.46 ^c (14.82 ^d)	14.45 ^c

^a [118]

^b [95]

^c [119]

^d [97]

vor allem da die Peak-Breite weit unter der Auflösung des Elektronen-Flugzeitspektrometers liegt. Je langsamer die Elektronen, desto größer wird der detektierbare Raumwinkel, sodass die Transmission rapide ansteigt. Das gleiche Artefakt wurde auch bei der Untersuchung der emittierten Photoelektronen des Sauerstoffmoleküls beobachtet, bei der ebenfalls Elektronen mit kinetischer Energie gleich null erwartet werden. Eine mathematische Korrektur der Spektren mit Hilfe der Transmissionsfunktion ist zwar theoretisch möglich, jedoch kann diese experimentell nicht ermittelt werden und die durch Simulation erhaltene Transmissionsfunktion stellt bei niederenergetischen Photoelektronen nur eine grobe Annäherung an die realen Trajektorien dar. Eine Korrektur ist exemplarisch im Anhang in Abb. A.6 gezeigt. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen simulierter Transmissionsfunktion und den Beobachtungen im Experiment wird die Korrektur nicht auf die weiteren Daten angewandt, da das ursprüngliche Signal so in unbekanntem Ausmaß verfälscht wird. Neben dem Artefakt sind bei leicht höheren Energien zwei breite Signaturen mit einem Zentrum bei 1.4 eV und 0.6 eV erkennbar. Es wird vermutet, dass deren Ursprung in der Photoionisation über den ersten und zweiten angeregten Zustand des Kations liegt (vgl. D₁ und D₂ in Abb. 6.3). Joalland *et al.* untersuchte die photochemische Dynamik des Kations C₂H₄⁺ und berechnete dabei die ionischen Zustände D₀-D₃ mit hoher Präzision. Eine Ionisation durch vertikale Anregung über den ersten bzw. zweiten angeregten ionischen Zustand würde demzufolge zu einer Überschussenergie von 1.34 eV bzw. 0.54 eV führen (vgl. Tab. 6.2). Zwar bezogen sich die Berechnung auf undeute-

riertes Ethylen, es ist jedoch davon auszugehen, dass die Energien der angeregten ionischen Zustände ähnlich der spektroskopischen Ergebnisse bei dem deuterierten Derivat nur um wenige meV größer sind.

Das so aufgezeichnete statische Photoelektronenspektrum ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem von *Tao et al.* [104] mit Hilfe der Dyson-Orbital-Methode berechneten Spektrum. Dort wurde aus dem besetzte Valenzzustand mit einer Energie von 7.7 eV, die genau der im Experiment verfügbaren Elektronenenergie entspricht, ionisiert. In der genannten Arbeit findet sich jedoch keine Interpretation oder Zuordnung der simulierten Photoelektronen zu den elektronischen Zuständen des Moleküls aus denen diese stammen. Das Spektrum lässt sich ebenfalls mit dem gemessene Spektrum von Kobayashi et al. [117] vergleichen, welches aufgrund einer geringeren Abfrage-Energie von 6.26 eV zu niedrigeren Energien verschoben ist. Nach der Interpretation dieses Spektrums, welches der vertikalen Anregung in die Franck-Condon-Zone des Moleküls entspricht, folgt nun eine Analyse des dynamischen Signalverlaufs, induziert durch die Verzögerung der VUV-Pulse.

Abbildung 6.6 zeigt neben dem Photoelektronenspektrum bei einer Verzögerung von 0 fs zwei weitere Spektren bei einer Verzögerung von 25 fs bzw. 60 fs. Die Signatur des Rydberg-/Valenzzustands nimmt bereits bei kleiner Verzögerung rapide ab. Im Gegensatz dazu zeigt die Signatur der Ionisation über den ersten angeregten Zustand des Kations ein auffälliges Verhalten. Die Signalstärke übersteigt bei einer Verzögerung von 25 fs sogar den Wert des initialen Spektrums. Der Signalverlauf lässt sich detailliert untersuchen, in dem die zweidimensionalen Daten entlang eines definierten Energiebereichs integriert werden und führt zu dem in Abb. 6.7 gezeigten Signalverläufen. Integriert wurden drei Bereiche über eine Bandbreite jeweils von 0.65 eV, welche in der oberen rechten Ecke gezeigt sind. Weiße Kreise zeigen das gemittelte Signal über 75 Datenpunkte. Die blaue Kurve entspricht der Modellierung des Signals mit einer Anpassungsfunktion, die im Laufe des nächsten Abschnitts näher beschrieben wird.

Bereich A zeigt den Signalverlauf für die Ionisation über den Grundzustand. Der Kontrast entspricht mit 1:4 nur der Hälfte des theoretischen Kontrasts von 1:8, was auf ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zurückgeführt wird. Der Signalverlauf zeigt im wesentlichen die Instrumentenantwortfunktion. Die Anpassung einer Gauß-Kurve an das Signal ergibt eine Halbwertsbreite, vergleichbar mit der Halbwertsbreite der Krypton Referenzmessung. Dies bedeutet, dass die Dynamik der Emission der Photoelektronen in diesem Energiebereich weit unterhalb der zeitlichen Auflösung liegt. Ein Erklärungsansatz liefert das von *Tao et al.* [104] berechnete zeitabhängige Photoelektronenspektrum. Während die vertikale Zwei-Photonen-Absorption Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 3.5–4.8 eV erzeugt, werden nach der freien Propagation des Wellenpakets im Valenzzustand bereits bei 10 fs nur noch Elektronen mit niedrigerer kinetischer Energie emittiert. *Tao et al.* gehen aufgrund der Ergebnisse ihrer Berechnungen, bei denen auch der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation berechnet wurde, davon aus, dass durch die schnelle Isomerisierung kritische Resonanzbedingungen nach kurzer Zeit verloren gehen und die Ionisationswahrscheinlichkeit rapide fällt. Einen interessanten Signalverlauf zeigen die Energiebereiche B und C in Abbildung 6.7. Das

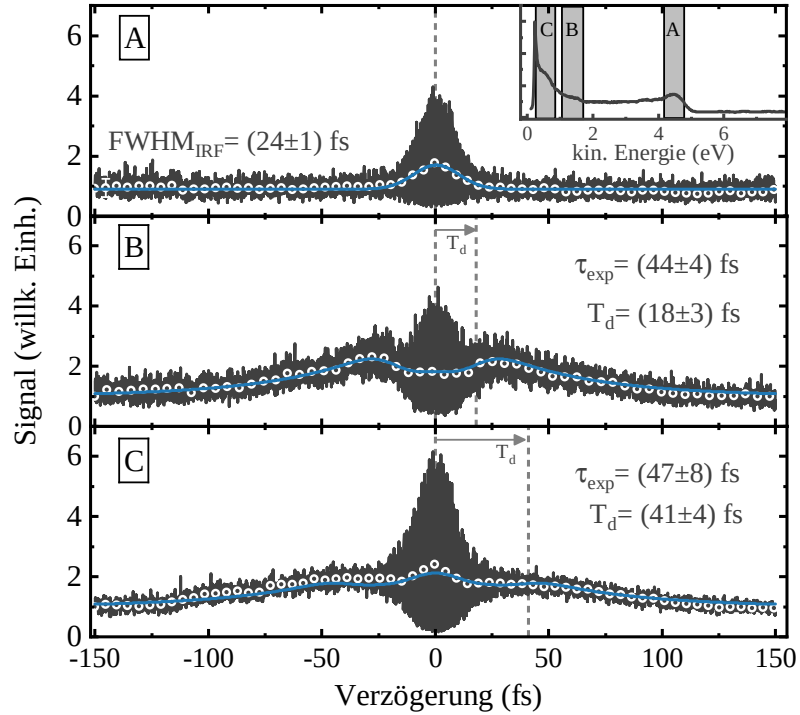


Abbildung 6.7: Signalverlauf für C_2D_4 , integriert über die drei Energiebereiche A, B und C des Photoelektronenspektrums. Kreise repräsentieren das durch einen Tiefpass gefilterte Signal. In blau ist das Ergebnis der nichtlinearen Anpassung gezeigt. Ein exponentielles Abklingen des Signals setzt in Bereich B und C mit einer Verzögerung ein, ausgedrückt durch den Anpassungsparameter T_d .

Signal fällt zunächst mit steigender Verzögerung der VUV-Pulse ab und steigt anschließend wieder auf ein Maximum bei einer Verzögerung von $\pm 27 \text{ fs}$ im Bereich B bzw. $\pm 46 \text{ fs}$ im Bereich C. Zunächst lässt dies nur die Aussage zu, dass das initiale Wellenpaket sich in einen Bereich bewegt, aus dem die Ionisationswahrscheinlichkeit aufgrund eines kleineren Wirkungsquerschnitts geringer ist und sich anschließend wieder in einen Bereich mit größerer Ionisationswahrscheinlichkeit bewegt. Die Modellierung des Signalverlaufs mit Hilfe eines einfachen symmetrischen exponentiellen Zerfalls gefaltet mit der Instrumentenantwortfunktion wie in [82, 111, 112, 120] geschehen, oder die Verwendung des Zwei-Stufen-Modells aus [104, 110] schlägt an dieser Stelle fehl. Sollte der erneute Anstieg periodisch moduliert sein, kann dies mit Einschränkungen auf die Rückkehr des Wellenpakets in die Franck-Condon-Region zurückgeführt werden und eine oder mehrere Schwingungsmoden des Moleküls repräsentieren. Vorangegangene Arbeiten modellierten den exponentiellen Zerfall bei der Beobachtung kohärenter Oszillationen zusätzlich mit einer oder mehreren periodischen Funktionen [113, 117]. Auch dieses Modell schlägt hier fehl. Die genannten Arbeiten sind mit dem hier durch-

geführten Experiment nicht direkt vergleichbar, da entweder eine abweichende Wellenlänge zur Anregung bzw. Abfrage verwendet wurde, oder die hier verfügbare zeitliche Auflösung nicht gegeben war. Es ist an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass sich ein Großteil durchgeführter Anrege-Abfrage-Experimente bei der Beobachtung von Dynamiken im Bereich von wenigen hundert Femtosekunden bis hin zu einigen Pikosekunden auf ein Modell mit Raten-gleichungen bezieht, wie sie auch bei der Reaktionskinetik in der physikalischen Chemie zu finden sind. Bei sorgfältigem Studium des zu beobachteten Systems kann die Reaktionsdynamik vieler Modellsysteme damit exzellent abgebildet werden. So kann etwa die Lebensdauer eines angeregten Zustands oder gar die Dissoziationsdynamik experimentell untersucht werden. Ändert sich jedoch der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Photons zu Abfrage des angeregten Zustands sehr stark mit der Zeit, d.h. schneller als die eigentliche Lebenszeit des Zustands oder der Dissoziationsdynamik, kann nicht mehr von einem einfachen oder mehrfachen exponentiellen Zerfall ausgegangen werden. So repräsentiert das Pump-Probe-Signal doch vor allem die Potentialenergiefläche zwischen angeregten und finalen Zustand. Dies wurde im vorangegangenen Kapitel zur ultraschnellen Photodissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls bereits deutlich und zeigt sich erneut in einer gemeinsamen theoretischen und experimentellen Arbeit zur Photodissoziationsdynamik des Wassermoleküls [62, 65]. Bei der letztgenannten Arbeit zeigt sich sogar eine erhebliche Diskrepanz zwischen der Modellierung des Pump-Probe-Signals mit einer einfachen Exponentialfunktion und mit einer sich aus der Simulation ergebenden Systemantwortfunktion. Für das Ethylenmolekül, bei dem sich ein Großteil der Isomerisierung in einer stark veränderten Geometrie innerhalb der ersten 50 fs abspielt, gilt ähnliches. Auch *Ben-Nun et al.* machen aufgrund ihrer umfassenden Berechnungen zur Isomerisierung des Ethylenmoleküls deutlich, dass die Modellierung mit einfacher Exponentialfunktion ungeeignet ist und sich bisherige Experimente nicht mit den Berechnungen vergleichen lassen [101]. Da in keiner der vorgestellten Arbeiten ein theoretisches Modell für den experimentell beobachteten Signalverlauf bereitgestellt wird, kann an dieser Stelle nur eine phänomenologische Erklärung angewandt werden.

Die Anpassung einer symmetrischen Exponentialfunktion an die Signalverläufe im Bereich C und B scheitert vor allem bei der anfänglichen Dynamik und konvergiert sehr schnell nach Durchlaufen der Maxima bei ± 27 fs bzw. ± 46 fs. Eine simple Modifikation der Anpassungsfunktion genügt, um auch bei kleiner Verzögerung zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen. Dem symmetrischen exponentiellen Zerfall wird eine Verzögerungskonstante T_d als freier Parameter hinzugefügt, bis zu deren Erreichen ein konstantes Plateau A_0 gehalten wird. Die Funktion wird anschließend mit der Instrumentenantwortfunktion $g(\tau)$ gefaltet. Ein ähnliches Modell zur Ausgleichsrechnung wurde bereits von *van Tilborg et al.* [121, 122] für die Ionisationsdynamik des Ethylenmoleküls vorgestellt und von einer weiteren Gruppe angewandt

[123]. Die Anpassungsfunktion schreibt sich damit wie folgt:

$$S(\tau) = g(\tau) \otimes \begin{cases} A_0 & \text{für } -T_d < \tau < T_d \\ A_1 \cdot \exp\left(\frac{\tau}{\tau_{\text{exp}}}\right) + 1 & \text{für } -T_d \geq \tau \geq T_d \end{cases} \quad (6.2)$$

Aus der Anpassungsrechnung ergibt sich für den Bereich B in Abb. 6.7 eine Verzögerung für das Einsetzen des Zerfalls von $T_d = (18 \pm 3)$ fs und eine Zerfallskonstante $\tau_{\text{exp}} = (44 \pm 4)$ fs. Im niedrigeren Energiebereich C ist das Plateau mit $T_d = (47 \pm 8)$ fs wesentlich breiter, die Zerfallskonstante ändert sich jedoch kaum und kann mit $\tau_{\text{exp}} = (44 \pm 4)$ fs angegeben werden. Zunächst soll nun diskutiert werden, ob es sich bei den beobachteten Signalverläufen um die Signatur einer Wellenpaketrückkehr handeln kann.

Kohärente Oszillationen wurden zuerst in einem Experiment bei Anregung im VUV mit einer Wellenlänge von 161 nm von *Kosma et al.* für das Ethylenmolekül und seinem vollständig deuterierten Derivat beobachtet [113]. Nach einer umfassenden Analyse des Ursprungssignals wurden die Modulationen im Signal jeweils drei Schwingungsmoden des Ethylenmoleküls (631 cm^{-2} , 1113 cm^{-2} und 1572 cm^{-2}) bzw. des deuterierten Derivats (512 cm^{-2} , 891 cm^{-2} und 1263 cm^{-2}) zugeschrieben. Bei dieser Deutung der kohärenten Oszillationen muss jedoch beachtet werden, dass die Abfrage in diesem Experiment durch Mehrphotonenionisation im IR-Spektralbereich stattfindet. Die Forschungsgruppe deutet einige Zeit später in zwei weiteren Experimenten zur Dissoziationsdynamik von Wasser und Sauerstoff bei gleicher Anregung und Abfrage die beobachtete Modulation des Signals als Resonanzphänomen. Bei der freien Propagation des Wellenpakets nimmt die notwendige Energie zum Erreichen der Ionisationsschwelle zu und in Abhängigkeit der Verzögerung werden mehr IR-Photonen zur Ionisation benötigt, wobei die Anregung kurzfristig hoch resonant wird und eine Modulation des Signals herbeiführt [84, 124]. Für das hier durchgeführte Experiment kann dieses Resonanzphänomen jedoch ausgeschlossen werden, da sich sowohl die Anregung als auch Abfrage mit einem VUV-Photon abspielt. *Kobayashi et al.* beobachteten ebenfalls eine Modulation des Pump-Probe Signals von Ethylen [117]. Bei einer Anregung mit Photonen der Wellenlänge 159 nm und Abfrage mit 198 nm findet sich im zeitaufgelösten Photoelektronenspektrum bei einer Energie von ca. 3 eV ein Wiederanstieg des Signals bei 18 fs. Dies wird dort interpretiert als die Zeit, in der das Molekül eine Drehung um die Torsionsachse von 180° vollführt und sich das Wellenpaket aufgrund der nicht Unterscheidbarkeit der Symmetrie wieder partiell zurück in die Franck-Condon-Zone bewegt. Für das deuterierte Ethylenderivat wird die Drehung durch den Isotopeneffekt um einen Faktor 1.4 verlangsamt und entspricht so 25 fs. Die Gruppe orientiert sich dabei an theoretischen Rechnungen von *Mori et al.* [107], die für die Drehung eine Zeit von 20 fs angeben. Es wird ebenfalls angegeben, dass mindestens eine Auflösung von 15 fs erreicht werden muss, um die Wellenpaketrückkehr zu beobachten. Durch frühere Berechnungen von *Viel et al.* [102] und anschließend ergänzt von *Brill et al.* [103] wurde jedoch bereits deutlich, dass die Betrachtung der Dynamik nur eines Freiheitsgrades nicht mit den

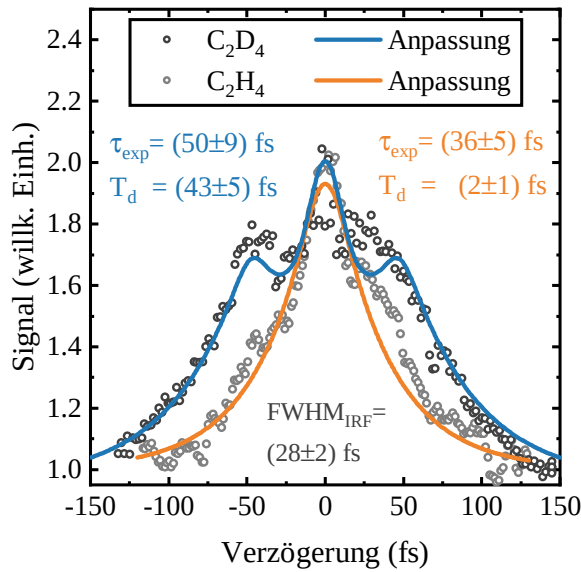


Abbildung 6.8: Direkter Vergleich der Pump-Probe Signale von C_2H_4 C_2D_4 mit gleicher Anpassungsfunktion. Durch einen sehr kleinen Wert für T_d geht das Anpassungsmodell für C_2H_4 in einen einfachen symmetrischen exponentiellen Zerfall über.

experimentell zugänglichen Observablen vergleichbar ist. So wurden für die Wellenpaketrückkehr bei einzelner Betrachtung der CH-Streckschwingung bzw. der Torsionsschwingung sehr unterschiedliche Zeiten im Vergleich zur Kombination beider Moden beobachtet, bei dem eine partielle Wiederkehr des Wellenpakets zuerst nach 50 fs auftritt. Berechnungen basieren auf dem Ethylenmolekül und sollte beim deuterierten Derivat abhängig vom Isotopeneffekt größer sein und übersteigen die in diesem Experiment beobachteten maximale Verzögerung von 46 fs. Somit weichen die in früheren Studien beobachteten periodischen Modulationen des Signals zum einen im beobachteten Energiebereich stark ab, zum anderen unterscheiden sich ebenfalls beobachtete Zeitkonstanten erheblich. Hinzu kommt, dass besonders der im Experiment beobachtete Signalverlauf aus Bereich B nicht vereinbar mit der erwarteten Signatur einer Wellenpaketrückkehr ist. Selbst bei der vollständigen Rückkehr, also der kohärenten Überlagerung des gesamten Wellenpakets, wäre die Ionisationswahrscheinlichkeit nicht größer als zum Zeitpunkt der initialen Zwei-Photonen-Absorption. Findet zeitgleich noch eine Relaxation in den Grundzustand statt, wie es hier der Fall ist, wäre die Signalthöhe bei der Wiederkehr zusätzlich wesentlich geringer. Dies widerspricht deutlich der These, dass es sich bei der beobachteten Signatur um eine Wellenpaketrückkehr handelt.

Der beobachtete Signalverlauf zeugt vom Transfer der Population in einen Bereich mit höherer Ionisationswahrscheinlichkeit. Um diesen Transferkanal zu identifizieren, sollte auch die Relaxationsdynamik nach der konischen Durchschneidung in Betracht gezogen werden. Es herrscht weitgehend Einigkeit darüber, dass die dissoziierten ionischen Fragmente CH_3^+ und CH_2^+ ihren Ursprung aus dem 'heißen', also hoch angeregten Grundzustand heraus haben, welcher erst nach der Relaxation erreicht wird [125]. Stammen die detektierten Elektronen im entsprechenden Energiebereich aus der Ionisation der Fragmente, erklärt dies die beobachte-

te Verzögerung. Zunächst muss die Isomerisierung bis zum Erreichen der konischen Durchschneidung bei einer um 90° gedrehten Geometrie abgeschlossen sein, bevor das Molekül im hoch angeregten Schwingungszustand teilweise dissoziiert und die Fragmente ionisiert werden können. Der Isotopeneffekt durch Deuterierung äußert sich hier in doppelter Hinsicht. Zum einen verlangsamt er die Torsion, zum anderen benötigt das Molekül ebenfalls mehr Zeit für die Dissoziation. Dies könnte ebenfalls erklären, warum das hier beobachtete Verhalten in vielen Studien, bei denen lediglich C_2H_4 untersucht wurde, nicht beobachtet werden konnte. Abbildung 6.8 zeigt den direkten Vergleich der charakteristischen Signalverläufe für C_2H_4 und C_2D_4 . Während das deuterierte Derivat das oben beschriebene Verhalten aufweist, geht das beschriebene mathematische Modell mit Verzögerungskonstante T_d bei einer Anpassungsrechnung für das Signal der nicht deuterierten Variante über in einen einfachen symmetrischen exponentiellen Zerfall. Die Zerfallskonstante kann mit $\tau_{\text{exp}} = (36 \pm 5)$ fs angegeben werden. Da die elektronische Konfiguration des Systems durch Deuterierung nicht beeinflusst ist, wird das gleiche Verhalten für C_2H_4 vermutet. Es bleibt zunächst jedoch die Frage offen, warum sich der Effekt bei Ethylen, wenn vorhanden, auf einer solch schnelleren Zeitskala abspielt, sodass die gegebene zeitliche Auflösung nicht ausreicht. Wie bereits erwähnt handelt es sich hierbei zunächst um einen phänomenologischen Erklärungsversuch des beobachteten Signals. Eine experimentelle Überprüfung der These könnte in zukünftigen Experimenten durch die koinzidente Messung mit Hilfe eines Elektronen/Ionen Flugzeitspektrometers realisiert werden. Auf diese Weise könnten detektierte Elektronen einer konkreten ionischen Spezies zugeordnet werden und der entsprechende Ionisationskanal identifiziert werden. Das hier entwickelte Experiment bietet aufgrund der Realisierung eines selektiven Filters für die Beugungsordnungen des Wellenfrontteilers erstmals die Möglichkeit einer koinzidente Messung ohne die Notwendigkeit einer ortsauflösenden Detektion des Ionenkanals im Fokus. Lediglich die niedrige Repetitionsrate des hier verwendeten Lasersystems von 25 Hz stellt eine große Herausforderung an die Langzeitstabilität des Experiments dar.

6.3 Zusammenfassung

Es wurde ein Aufbau realisiert, der durch eine räumliche Trennung der Beugungsordnungen des reflektiven Wellenfrontteilers in einem Zwischenfokus auch die nicht-ortsauflösende Detektion der Observablen in Anrege-Abfrage Experimente ermöglicht. Ein Elektronen-Flugzeitspektrometer wurde für die Detektion von Elektronen mit sehr niedriger kinetischer Energie optimiert. So konnte anschließend ein Anrege-Abfrage Experiment im VUV-Spektralbereich mit interferometrischem Kontrast zur ultraschnellen Relaxationsdynamik des Ethylenmoleküls und seinem deuterierten Derivat mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden. Aufgezeichnete Spektren sind in exzellenter Übereinkunft mit theoretischen Vorhersagen und experimentellen Beobachtungen für die Zwei-Photonen-Absorption. Durch die Spektroskopie der Elektronen konnte eine unterschiedliche Dynamik für

verschiedene Energiebereiche herausgestellt werden. Während ein beobachteter einfacher exponentieller Zerfall für Ethylen im Einklang mit vorangegangenen Arbeiten ist, wurde ein bisher unbekannter Signalverlauf für das deuterierte C_2D_4 -Molekül aufgezeichnet, welcher als Effekt der Isomerisierung und anschließender Dissoziation des Moleküls gedeutet wird.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zeitaufgelöste Anrege-Abfrage Experimente mit intensiven ultrakurzen Laserpulsen im VUV-Spektralbereich an verschiedenen atomaren und molekularen Systemen mit Hilfe eines reflektiven Wellenfrontteilers durchgeführt. Neben der erstmaligen Untersuchung bichromatischer phasenstabiler Lichtfelder mit Hilfe der interferometrischen Autokorrelation, erzeugt durch die Zwei-Photonen-Absorption und einhergehender Ionisation in Edelgasen, wurde die Photodissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls nach Anregung in das Schumann-Runge-Kontinuum untersucht und mit klassischen Trajektorien-Simulationen verglichen. Nach einer Umgestaltung des Aufbaus, der es ermöglicht Photoelektronenspektren zeitaufgelöst aufzuzeichnen und dabei den interferometrischen Kontrast der Messung zu erhalten, wurde ein Experiment zur ultraschnellen Relaxationsdynamik des Ethylenmoleküls und seinem deuterierten Derivat durchgeführt, das die Beobachtung der Isomerisierung ermöglichte.

Um die zeitintensiven Messungen mit dem theoretisch erwarteten maximalen interferometrischen Kontrast zu realisieren, wurde der Gesamtaufbau durch eine aktive Strahlstabilisierung erweitert, wodurch die Langzeitstabilität des Experiments ($> 8\text{h}$) gewährleistet wird. Ebenfalls wurde die Wiederholgenauigkeit und Stabilität des reflektiven Wellenfrontteilers durch die hoch effiziente Detektion von mechanischen Schwingungen aus der experimentellen Umgebung durch verschiedene Maßnahmen kontinuierlich verbessert. Die Positioniergenauigkeit des beweglichen Interferometerarms des Wellenfrontteilers konnte so von ursprünglich durchschnittlich 12.0 nm auf 2.9 nm erheblich reduziert werden. Die Neugestaltung des optischen Strahlengangs für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie wurde dahin gehend ausgelegt, dass eine Selektion der nullten Beugungsordnung, verursacht durch den Wellenfrontteiler, bereits räumlich in einem Zwischenfokus realisiert wird. Auf diese Weise kann auf einen abbildenden und ortsauflösenden Detektor verzichtet werden und die Durchführung von Anrege-Abfrage Experimenten mit interferometrischen Kontrast wird ermöglicht, bei denen ein Velocity-Map-Imaging Spektrometer oder gar Elektronen-Ionen-Koinzidenz Spektrometer verwendet werden kann und so weitere, simultan zu bestimmende Observablen zugänglich werden.

Mit Hilfe der interferometrischen Autokorrelation konnten die VUV-Pulse durch die zeitabhängige Zwei-Photonen-Ionisation des Edelgas Krypton präzise in Ihrer Pulsdauer charakterisiert und zusätzlich Informationen über den Chirp und das Spektrum erhalten werden. Dieser robusten Routine zur Charakterisierung der Pulse kommt eine hohe Bedeutung bei der Auswertung zeitaufgelöster Anrege-Abfrage Experimente zu, bei denen sich die erwartete Dyna-

mik nahe an der Pulsdauer der verwendeten Laserpulse bewegt. Eine Studie zu bichromatischen Lichtfeldern, bei denen die dritte und fünfte Harmonische in der Wechselwirkungszone überlagert wurden, zeigte die aus den Simulationen zu erwartenden Frequenzanteile inklusive der Summen- und Differenzfrequenzerzeugung. Eine Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Frequenzanteile zeigte ein bemerkenswertes Verhalten der Summenfrequenz, welche von der erwarteten Simulation der analytischen Lösung für die interferometrische Autokorrelation abwich. Ein Programm zur Lösung der Maxwell-Bloch-Gleichungen wurde dahingehend geändert, um auch das bichromatische Feld abbilden zu können und so den Einfluss resonanter Zwischenzustände, welche im Edelgas in Form von Rydbergzuständen vorliegen, zu untersuchen. Die Simulation konnten das beobachtete Signal reproduzieren, woraus geschlussfolgert wurde, dass es sich bei dem beobachteten Verhalten der zeitlichen Entwicklung der Summenfrequenz um ein Resonanzphänomen handelt.

Mit den nun präzise charakterisierten VUV-Pulsen wurde ein Anrege-Abfrage-Experiment zur ultraschnellen Photodissoziationsdynamik des Sauerstoffmoleküls durchgeführt. Die Frage nach der Dissoziationszeit des Moleküls ist trotz zahlreicher durchgeführter Studien noch nicht beantwortet. Die Abhängigkeit der gemessenen Zeitkonstante von dem konkreten Verlauf des Molekülpotentials im angeregten Zustand sowie dem ionischen Zustand konnte im Einklang mit semi-klassisch berechneten Trajektorien eindrucksvoll gezeigt werden. So spiegelt die gemessene Zeitkonstante von $\tau_{O_2} = (5.6 \pm 1.6)$ fs hier stets den Zeitraum wieder, innerhalb dem die einfache Photonenenergie zur Ionisation ausreicht. In einem Experiment, bei dem zur Anregung nach wie vor ein VUV-Photon absorbiert wurde, die Abfrage jedoch durch die nicht-sequentielle Zwei-Photonen-Absorption realisiert wurde, konnte dieses Ionisationsfenster aufgrund der höheren Energie mit einer beobachteten Zeitkonstante von $\tau_{O^+} = (13.4 \pm 1.3)$ fs erweitert werden. In zukünftigen Experimenten könnte die komplette Kerndynamik anhand des beobachteten Zusammenhangs mit Hilfe einer durchstimmbaren Lichtquelle, welche bei den geforderten Intensitäten noch große Herausforderungen mit sich bringt, vollständig aufgelöst verfolgt werden.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurde die ultraschnelle Relaxation des Moleküls Ethylen und seinem deuterierten Derivat untersucht. Ethylen gilt als Prototyp für viele organische Verbindungen und weist nach Anregung im VUV-Bereich reichhaltige nicht-adiabatische Prozesse zur schnellen Relaxation auf. Die gemessenen statischen Photoelektronenspektren sind in exzellenter Übereinkunft mit den theoretischen Vorhersagen. Durch die zeitaufgelöste Messung konnte für Photoelektronen verschiedener kinetischer Energien eine unterschiedliche Dynamik beobachtet werden, die sich nicht mit einem einfachen oder bi-exponentiellen Zerfall erklären lässt. Es wurde ein Modell zur Anpassung an die gewonnenen Daten gewählt, welches einen verzögerten Einsetzen des exponentiellen Zerfalls bekräftigt. Demnach läuft zunächst die Isomerisierung in eine verdrehte Geometrie ab, bis schließlich der Zerfall einsetzt. Eine mögliche Interpretation wurde in der Entstehung der dissoziierten ionischen Fragmente gefunden, welche nach der Relaxation in den hoch angeregten Grundzustand entstehen. Nach dieser Interpretation lässt sich die Isomerisierung, also

die komplexe Neuordnung der Kerne, nach der Anregung beobachten. Für eine vollständige Verifikation der Interpretation sollten koinzidente Messung der Photoelektronen zusammen mit den ionischen Fragmenten in Betracht gezogen werden. Mit dem neu entwickelten optischen Strahlengang zur Trennung der Beugungsordnungen im Zwischenfokus ist dies ohne das Problem der fehlenden Ortsauflösung durch den Tausch des Detektors möglich.

Bibliographie

- [1] P. F. Moulton. „Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 3.1 (1986), S. 125. DOI: 10.1364/josab.3.000125.
- [2] N. Sarukura, Y. Ishida, H. Nakano und Y. Yamamoto. „Cw passive mode locking of a Ti:sapphire laser“. In: *Applied Physics Letters* 56.9 (1990), S. 814–815. DOI: 10.1063/1.102671.
- [3] D. Strickland und G. Mourou. „Compression of amplified chirped optical pulses“. In: *Optics Communications* 55.6 (1985), S. 447–449. DOI: 10.1016/0030-4018(85)90151-8.
- [4] A. H. Zewail. „Laser Femtochemistry“. In: *Science* 242.4886 (1988), S. 1645–1653. DOI: 10.1126/science.242.4886.1645.
- [5] T. Gebert, D. Rompotis, M. Wieland, F. Karimi, A. Azima und M. Drescher. „Michelson-type all-reflective interferometric autocorrelation in the VUV regime“. In: *New Journal of Physics* 16.7 (2014), S. 073047. DOI: 10.1088/1367-2630/16/7/073047.
- [6] L. Meitner. „Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der β -Strahlung“. In: *Zeitschrift für Physik* 11.1 (1922), S. 35–54. DOI: 10.1007/bf01328399.
- [7] P. Auger. „Les rayons β de collision (Rayons δ)“. In: *Journal de Physique et le Radium* 7.3 (1926), S. 65–68. DOI: 10.1051/jphysrad:019260070306500.
- [8] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-30617-7.
- [9] T. Koopmans. „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms“. In: *Physica* 1.1-6 (1934), S. 104–113. DOI: 10.1016/s0031-8914(34)90011-2.
- [10] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite und N. K. Rahman. „Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms“. In: *Physical Review Letters* 42.17 (1979), S. 1127–1130. DOI: 10.1103/physrevlett.42.1127.
- [11] L. V. Keldysh. „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave“. In: *ZhETF* 47.5 (1965), S. 1945.

- [12] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer und C. K. Rhodes. „Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 4.4 (1987), S. 595. DOI: 10.1364/josab.4.000595.
- [13] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray und C. Manus. „Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 21.3 (1988), S. L31–L35. DOI: 10.1088/0953-4075/21/3/001.
- [14] P. B. Corkum. „Plasma perspective on strong field multiphoton ionization“. In: *Physical Review Letters* 71.13 (1993), S. 1994–1997. DOI: 10.1103/physrevlett.71.1994.
- [15] M. Lewenstein, P. Salières und A. L’Huillier. „Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation“. In: *Physical Review A* 52.6 (1995), S. 4747–4754. DOI: 10.1103/physreva.52.4747.
- [16] P.-C. Li, Y.-L. Sheu, C. Laughlin und S.-I. Chu. „Dynamical origin of near- and below-threshold harmonic generation of Cs in an intense mid-infrared laser field“. In: *Nature Communications* 6.1 (2015). DOI: 10.1038/ncomms8178.
- [17] J. Heslar und S.-I. Chu. „Unravelling the dynamical origin of below- and near-threshold harmonic generation of H₂⁺ in an intense NIR laser field“. In: *Scientific Reports* 6.1 (2016). DOI: 10.1038/srep37774.
- [18] T. Pfeifer, C. Spielmann und G. Gerber. „Femtosecond x-ray science“. In: *Reports on Progress in Physics* 69.2 (2006), S. 443–505. DOI: 10.1088/0034-4885/69/2/r04.
- [19] A. L’Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, J. Larsson und C. G. Wahlström. „High-order Harmonic-generation cutoff“. In: *Physical Review A* 48.5 (1993), R3433–R3436. DOI: 10.1103/physreva.48.r3433.
- [20] P. Balcou und A. L’Huillier. „Phase-matching effects in strong-field harmonic generation“. In: *Physical Review A* 47.2 (1993), S. 1447–1459. DOI: 10.1103/physreva.47.1447.
- [21] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin und P. Agostini. „Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases: Model and Experiment“. In: *Physical Review Letters* 82.8 (1999), S. 1668–1671. DOI: 10.1103/physrevlett.82.1668.
- [22] T. Brabec und F. Krausz. „Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics“. In: *Reviews of Modern Physics* 72.2 (2000), S. 545–591. DOI: 10.1103/revmodphys.72.545.

- [23] E. Takahashi, Y. Nabekawa, M. Nurhuda und K. Midorikawa. „Generation of high-energy high-order harmonics by use of a long interaction medium“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 20.1 (2003), S. 158. DOI: 10.1364/josab.20.000158.
- [24] P.Jaeglé. „7. Vacuum Ultraviolet Lasers“. In: *Experimental Methods in the Physical Sciences*. Elsevier, 1998, S. 101–118. DOI: 10.1016/s0076-695x(08)60041-1.
- [25] T. Gaumnitz, A. Jain, Y. Pertot, M. Huppert, I. Jordan, F. Ardana-Lamas und H. J. Wörner. „Streaking of 43-attosecond soft-X-ray pulses generated by a passively CEP-stable mid-infrared driver“. In: *Optics Express* 25.22 (2017), S. 27506. DOI: 10.1364/oe.25.027506.
- [26] R. Trebino. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer US, 2002. 448 S.
- [27] J.-C. Diels und W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Hrsg. von Paul F. Liao und Paul Kelley. 2nd. Elsevier, 2006.
- [28] A. Weiner. *Ultrafast Optics*. John Wiley & Sons Inc, 2009. 580 S.
- [29] F. Krausz und M. Ivanov. „Attosecond physics“. In: *Reviews of Modern Physics* 81.1 (2009), S. 163–234. DOI: 10.1103/revmodphys.81.163.
- [30] S. T. Cundiff und J. Ye. „Colloquium: Femtosecond optical frequency combs“. In: *Reviews of Modern Physics* 75.1 (2003), S. 325–342. DOI: 10.1103/revmodphys.75.325.
- [31] P. Tournois. „Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems“. In: *Optics Communications* 140.4-6 (1997), S. 245–249. DOI: 10.1016/s0030-4018(97)00153-3.
- [32] R. Hoffmann und M. Wolff. *Intelligente Signalverarbeitung 1*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. DOI: 10.1007/978-3-662-45323-0.
- [33] J.-C. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael und F. Simoni. „Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy“. In: *Applied Optics* 24.9 (1985), S. 1270. DOI: 10.1364/ao.24.001270.
- [34] T. Gebert. „Messung ultrakurzer molekularer Zeitkonstanten mit nichtlinearer interferometrischer Autokorrelation bei 160 nm Wellenlänge“. Diss. Universität Hamburg, 2014.
- [35] K. Naganuma, K. Mogi und H. Yamada. „General method for ultrashort light pulse chirp measurement“. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 25.6 (1989), S. 1225–1233. DOI: 10.1109/3.29252.
- [36] J.-H. Chung und A.M. Weiner. „Ambiguity of ultrashort pulse shapes retrieved from the intensity autocorrelation and the power spectrum“. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 7.4 (2001), S. 656–666. DOI: 10.1109/2944.974237.

- [37] J. W. Nicholson und W. Rudolph. „Noise sensitivity and accuracy of femtosecond pulse retrieval by phase and intensity from correlation and spectrum only (PICASO)“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 19.2 (2002), S. 330. DOI: 10.1364/josab.19.000330.
- [38] N. F. Kleimeier, T. Haarlammert, H. Witte, U. Schühle, J.-F. Hochedez, A. BenMoussa und H. Zacharias. „Autocorrelation and phase retrieval in the UV using two-photon absorption in diamond pin photodiodes“. In: *Optics Express* 18.7 (2010), S. 6945. DOI: 10.1364/oe.18.006945.
- [39] H. Mashiko, A. Suda und K. Midorikawa. „All-reflective interferometric autocorrelator for the measurement of ultra-short optical pulses“. In: *Applied Physics B* 76.5 (2003), S. 525–530. DOI: 10.1007/s00340-003-1148-0.
- [40] E. Power, J. Pentland, J. Nees, C. P. Hauri, M. Merano, R. Lopez-Martens und G. Mourou. „All-reflective high fringe contrast autocorrelator for measurement of ultra-broadband optical pulses“. In: *Optics Letters* 31.23 (2006), S. 3514. DOI: 10.1364/ol.31.003514.
- [41] D. J. Kane und R. Trebino. „Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating“. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 29.2 (1993), S. 571–579. DOI: 10.1109/3.199311.
- [42] C. Iaconis und I. A. Walmsley. „Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses“. In: *Technical Digest. Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. Conference Edition. 1998 Technical Digest Series, Vol.6 (IEEE Cat. No.98CH36178)*. IEEE, 1998. DOI: 10.1109/cleo.1998.676573.
- [43] A. Monmayrant, S. Weber und B. Chatel. „A newcomer’s guide to ultrashort pulse shaping and characterization“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 43.10 (2010), S. 103001. DOI: 10.1088/0953-4075/43/10/103001.
- [44] V. Hilbert, C. Rödel, G. Brenner, T. Döppner, S. Düsterer, S. Dziarzhytski, L. Fletcher, E. Förster, S. H. Glenzer, M. Harmand, N. J. Hartley, L. Kazak, D. Komar, T. Laarmann, H. J. Lee, T. Ma, M. Nakatsutsumi, A. Przystawik, H. Redlin, S. Skruszewicz, P. Sperling, J. Tiggesbäumker, S. Toleikis und U. Zastrau. „Spatio-temporal coherence of free-electron laser radiation in the extreme ultraviolet determined by a Michelson interferometer“. In: *Applied Physics Letters* 105.10 (2014), S. 101102. DOI: 10.1063/1.4895455.
- [45] S. Usenko, A. Przystawik, L. Lazzarino, M. Jakob, F. Jacobs, C. Becker, C. Haunhorst, D. Kip und T. Laarmann. „Split-And-Delay Unit for FEL Interferometry in the XUV Spectral Range“. In: *Applied Sciences* 7.6 (2017), S. 544. DOI: 10.3390/app7060544.

-
- [46] S. Usenko, A. Przystawik, M. Jakob, L. L. Lazzarino, G. Brenner, S. Toleikis, C. Haunhorst, D. Kip und T. Laarmann. „Attosecond interferometry with self-amplified spontaneous emission of a free-electron laser“. In: *Nature Communications* 8 (2017), S. 15626. DOI: 10.1038/ncomms15626.
- [47] H. C. Wolf H. Haken. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. 556 S.
- [48] A. H. Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics Of The Chemical Bond - Volume I*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1994. 604 S.
- [49] A. H. Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics Of The Chemical Bond - Volume II*. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 1994. 372 S.
- [50] E. Schreiber. *Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters*. Springer Berlin Heidelberg, 1998. 232 S.
- [51] I. V. Hertel und W. Radloff. „Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters“. In: *Reports on Progress in Physics* 69.6 (2006), S. 1897–2003. DOI: 10.1088/0034-4885/69/6/r06.
- [52] I. V. Hertel und C.-P. Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 2*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [53] W. Demtröder. *Molekülphysik*. Gruyter, de Oldenbourg, 2013.
- [54] M. Born und R. Oppenheimer. „Zur Quantentheorie der Molekeln“. In: *Annalen der Physik* 389.20 (1927), S. 457–484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [55] G. H. Dunn. „Anisotropies in Angular Distributions of Molecular Dissociation Products“. In: *Physical Review Letters* 8.2 (1962), S. 62–64. DOI: 10.1103/physrevlett.8.62.
- [56] R. D. Levine. *Molecular Reaction Dynamics*. CAMBRIDGE UNIV PR, 2009. 570 S.
- [57] D. R. Yarkony. „Diabolical conical intersections“. In: *Reviews of Modern Physics* 68.4 (1996), S. 985–1013. DOI: 10.1103/revmodphys.68.985.
- [58] B. G. Levine und T. J. Martínez. „Isomerization Through Conical Intersections“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 58.1 (2007), S. 613–634. DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104612.
- [59] D. Rompotis, T. Gebert, M. Wieland, F. Karimi und M. Drescher. „Efficient generation of below-threshold harmonics for high-fidelity multi-photon physics in the VUV spectral range“. In: *Optics Letters* 40.8 (2015), S. 1675. DOI: 10.1364/ol.40.001675.
- [60] D. Rompotis. „A Single-shot Nonlinear Autocorrelation Approach for Time-Resolved Physics in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range“. Diss. Universität Hamburg, 2015.
- [61] D. L. Windt. „IMD—Software for modeling the optical properties of multilayer films“. In: *Computers in Physics* 12.4 (1998), S. 360–370. DOI: 10.1063/1.168689.

- [62] A. Baumann, S. Bazzi, D. Rompotis, O. Schepp, A. Azima, M. Wieland, D. Popova-Gorelova, O. Vendrell, R. Santra und M. Drescher. „Weak-field few-femtosecond VUV photodissociation dynamics of water isotopologues“. In: *Physical Review A* 96.1 (2017). DOI: 10.1103/physreva.96.013428.
- [63] A. Baumann, D. Rompotis, O. Schepp, M. Wieland und M. Drescher. „Time-Resolved Dissociation Dynamics of Iodomethane Resulting from Rydberg and Valence Excitation“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 122.21 (2018), S. 4779–4784. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b01248.
- [64] D. A Dahl. „SIMION for the personal computer in reflection“. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 200.1-3 (2000), S. 3–25. DOI: 10.1016/s1387-3806(00)00305-5.
- [65] A. Baumann. „Time-resolved ultrafast photoreaction dynamics of small molecules in the vacuum ultraviolet spectral range“. Diss. Universität Hamburg, 2018.
- [66] D. J. Tannor und S. A. Rice. „Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution“. In: *The Journal of Chemical Physics* 83.10 (1985), S. 5013–5018. DOI: 10.1063/1.449767.
- [67] A. M. Weiner. „Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators“. In: *Review of Scientific Instruments* 71.5 (2000), S. 1929–1960. DOI: 10.1063/1.1150614.
- [68] M. Shapiro und P. Brumer. „Coherent control of molecular dynamics“. In: *Reports on Progress in Physics* 66.6 (2003), S. 859–942. DOI: 10.1088/0034-4885/66/6/201.
- [69] F. Bloch. „Nuclear Induction“. In: *Physical Review* 70.7-8 (1946), S. 460–474. DOI: 10.1103/physrev.70.460.
- [70] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. 3. Auflage. Vieweg+Teubner, 2008.
- [71] S. Carlström, J. Mauritsson, K. J. Schafer, A. L’Huillier und M. Gisselbrecht. „Quantum coherence in photo-ionisation with tailored XUV pulses“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 51.1 (2017), S. 015201. DOI: 10.1088/1361-6455/aa96e7.
- [72] O. Schepp, A. Baumann, D. Rompotis, T. Gebert, A. Azima, M. Wieland und M. Drescher. „Tracing few-femtosecond photodissociation dynamics on molecular oxygen with a single-color pump-probe scheme in the VUV“. In: *Physical Review A* 94.3 (2016). DOI: 10.1103/physreva.94.033411.
- [73] D. H. Parker. „Laser Photochemistry of Molecular Oxygen“. In: *Accounts of Chemical Research* 33.8 (2000), S. 563–571. DOI: 10.1021/ar980012d.
- [74] K. P. Huber und G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Springer, 1979. DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2.

- [75] P. H. Krupenie. „The Spectrum of Molecular Oxygen“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.2 (1972), S. 423–534. DOI: 10.1063/1.3253101.
- [76] T. Tanaka, H. Yoshii, Y. Morioka, T. Hayaishi, K. Ito und R. I. Hall. „High-resolution threshold photoelectron spectra of molecular oxygen in the 18–24 eV region“. In: *The Journal of Chemical Physics* 108.15 (1998), S. 6240–6248. DOI: 10.1063/1.476031.
- [77] N. H. F. Beebe, E. W. Thulstrup und A. Andersen. „Configuration interaction calculations of low-lying electronic states of O_2 , O_2^+ , and O_2^{2+} “. In: *The Journal of Chemical Physics* 64.5 (1976), S. 2080–2093. DOI: 10.1063/1.432433.
- [78] K. Takeshita, Y. Sadamatu und K. Tanaka. „A theoretical study on the inner-valence photoelectron spectra lying between 21 and 26 eV of the O_2 molecule“. In: *The Journal of Chemical Physics* 122.4 (2005), S. 044302. DOI: 10.1063/1.1834565.
- [79] C. M. Marian, R. Marian, S. D. Peyerimhoff, B. A. Hess, R. J. Buenker und G. Seeger. „Ab initio CI calculation of O_2^+ predissociation phenomena induced by a spin-orbit coupling mechanism“. In: *Molecular Physics* 46.4 (1982), S. 779–810. DOI: 10.1080/00268978200101591.
- [80] R. P. Saxon und B. Liu. „Ab initio configuration interaction study of the valence states of O_2 “. In: *The Journal of Chemical Physics* 67.12 (1977), S. 5432–5441. DOI: 10.1063/1.434764.
- [81] G. P. Brasseur und S. Solomon. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Springer Netherlands, 2006.
- [82] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert und W. Radloff. „Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses“. In: *The Journal of Chemical Physics* 111.14 (1999), S. 6264–6270. DOI: 10.1063/1.479932.
- [83] A. Peralta Conde, J. Kruse, O. Faucher, P. Tzallas, E. P. Benis und D. Charalambidis. „Realization of time-resolved two-vacuum-ultraviolet-photon ionization“. In: *Physical Review A* 79.6 (2009). DOI: 10.1103/physreva.79.061405.
- [84] S. A. Trushin, W. E Schmid und W. Fuß. „Time-resolved photodissociation of oxygen at 162 nm“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44.16 (2011), S. 165602. DOI: 10.1088/0953-4075/44/16/165602.
- [85] P. Baltzer, B. Wannberg, L. Karlsson, M. Carlsson Göthe und M. Larsson. „High-resolution inner-valence uv photoelectron spectra of the O_2 molecule and configuration-interaction calculations of $2\pi u$ states between 20 and 26 eV“. In: *Physical Review A* 45.4374 (1992). DOI: 10.1103/physreva.45.4374.

- [86] J. J. Lin, D. W. Hwang, Y. T. Lee und X. Yang. „Photodissociation of O₂ at 157 nm: Experimental observation of anisotropy mixing in the O₂⁺hν→O(3P)⁺O(3P) channel“. In: *The Journal of Chemical Physics* 109.5 (1998), S. 1758–1762. DOI: 10.1063/1.476751.
- [87] J. H. Posthumus. „The dynamics of small molecules in intense laser fields“. In: *Reports on Progress in Physics* 67.5 (2004), S. 623–665. DOI: 10.1088/0034-4885/67/5/r01.
- [88] C. E. Moore und NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.2), [Online]. Verfügbar: <https://physics.nist.gov/asd> [31.01.2018]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- [89] S. Luan, M. H. R. Hutchinson, R. A. Smith und F. Zhou. „High dynamic range third-order correlation measurement of picosecond laser pulse shapes“. In: *Measurement Science and Technology* 4.12 (1993), S. 1426–1429. DOI: 10.1088/0957-0233/4/12/018.
- [90] U. Frühling. „Lichtfeld getriebene Streak-Kamera zur Einzelschuss Zeitstrukturmessung der XUV-Pulse eines Freie-Elektronen Lasers“. Diss. Universität Hamburg, 2009.
- [91] R. Brannath. „Zeitliche Verteilung von Auger-Elektronen-Wellenpaketen aus der Photoionisation von Atomen“. Diss. Universität Hamburg, 2016.
- [92] J. E. Hansen, W. Persson und NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.5), [Online]. Verfügbar: <https://physics.nist.gov/asd> [05.04.2018]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- [93] E. B. Saloman und NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.5), [Online]. Verfügbar: <https://physics.nist.gov/asd> [05.04.2018]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- [94] P. G. Wilkinson und R. S. Mulliken. „Far Ultraviolet Absorption Spectra of Ethylene and Ethylene-d₄“. In: *The Journal of Chemical Physics* 23.10 (1955), S. 1895–1907. DOI: 10.1063/1.1740601.
- [95] A. J. Merer und Robert S. Mulliken. „Ultraviolet spectra and excited states of ethylene and its alkyl derivatives“. In: *Chemical Reviews* 69.5 (1969), S. 639–656. DOI: 10.1021/cr60261a003.
- [96] E. G. Champenois, N. H. Shivaram, T. W. Wright, C.-S. Yang, A. Belkacem und J. P. Cryan. „Involvement of a low-lying Rydberg state in the ultrafast relaxation dynamics of ethylene“. In: *The Journal of Chemical Physics* 144.1 (2016), S. 014303. DOI: 10.1063/1.4939220.
- [97] B. Joalland, T. Mori, T. J. Martínez und A. G. Suits. „Photochemical Dynamics of Ethylene Cation C₂H₄⁺“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 5.8 (2014), S. 1467–1471. DOI: 10.1021/jz500352x.

- [98] R. A. Rijkenberg und W. J. Buma. „High-Resolution Excited-State Photoelectron Spectroscopy of the Lower Rydberg States of Jet-Cooled C_2H_4 and C_2D_4 “. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 106.15 (2002), S. 3727–3737. DOI: 10.1021/jp013714k.
- [99] K. Alnama, S. Boyé-Péronne, A.-L. Roche und D. Gauyacq. „Excited states of C_2H_4 studied by (3 + 1) and (3 + 2) REMPI spectroscopy: disentangling the lowest Rydberg series from the strong $\pi - \pi^* V \leftarrow N$ transition“. In: *Molecular Physics* 105.11-12 (2007), S. 1743–1756. DOI: 10.1080/00268970701496524.
- [100] M. Barbatti, J. Paier und H. Lischka. „Photochemistry of ethylene: A multireference configuration interaction investigation of the excited-state energy surfaces“. In: *The Journal of Chemical Physics* 121.23 (2004), S. 11614–11624. DOI: 10.1063/1.1807378.
- [101] M. Ben-Nun, J. Quenneville und T. J. Martínez. „Ab Initio Multiple Spawning: Photochemistry from First Principles Quantum Molecular Dynamics“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104.22 (2000), S. 5161–5175. DOI: 10.1021/jp994174i.
- [102] A. Viel, R. P. Krawczyk, U. Manthe und W. Domcke. „Photoinduced dynamics of ethene in the N, V, and Z valence states: A six-dimensional nonadiabatic quantum dynamics investigation“. In: *The Journal of Chemical Physics* 120.23 (2004), S. 11000–11010. DOI: 10.1063/1.1740696.
- [103] M. R. Brill, F. Gatti, D. Lauvergnat und H.-D. Meyer. „Photoinduced nonadiabatic dynamics of ethene: Six-dimensional wave packet propagations using two different approximations of the kinetic energy operator“. In: *Chemical Physics* 338.2-3 (2007), S. 186–199. DOI: 10.1016/j.chemphys.2007.04.002.
- [104] H. Tao, T. K. Allison, T. W. Wright, A. M. Stooke, C. Khurmi, J. van Tilborg, Y. Liu, R. W. Falcone, A. Belkacem und T. J. Martinez. „Ultrafast internal conversion in ethylene. I. The excited state lifetime“. In: *The Journal of Chemical Physics* 134.24 (2011), S. 244306. DOI: 10.1063/1.3604007.
- [105] H. Tao, B. G. Levine und T. J. Martínez. „Ab Initio Multiple Spawning Dynamics Using Multi-State Second-Order Perturbation Theory“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113.49 (2009), S. 13656–13662. DOI: 10.1021/jp9063565.
- [106] M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico und H. Lischka. „Semiempirical molecular dynamics investigation of the excited state lifetime of ethylene“. In: *Chemical Physics Letters* 401.1-3 (2005), S. 276–281. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.11.069.
- [107] T. Mori, W. J. Glover, M. S. Schuurman und T. J. Martínez. „Role of Rydberg States in the Photochemical Dynamics of Ethylene“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 116.11 (2012), S. 2808–2818. DOI: 10.1021/jp2097185.

- [108] B. Sellner, M. Barbatti, T. Müller, W. Domcke und H. Lischka. „Ultrafast non-adiabatic dynamics of ethylene including Rydberg states“. In: *Molecular Physics* 111.16-17 (2013), S. 2439–2450. DOI: 10.1080/00268976.2013.813590.
- [109] M. Ben-Nun und T. J. Martínez. „Ab initio molecular dynamics study of cis–trans photoisomerization in ethylene“. In: *Chemical Physics Letters* 298.1-3 (1998), S. 57–65. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)01115-4.
- [110] J. M. Mestdag, J. P. Visticot, M. Elhanine und B. Soep. „Prereactive evolution of monoalkenes excited in the 6 eV region“. In: *The Journal of Chemical Physics* 113.1 (2000), S. 237–248. DOI: 10.1063/1.481790.
- [111] P. Farmanara, V. Stert und W. Radloff. „Ultrafast internal conversion and fragmentation in electronically excited C₂H₄ and C₂H₃Cl molecules“. In: *Chemical Physics Letters* 288.2-4 (1998), S. 518–522. DOI: 10.1016/s0009-2614(98)00312-1.
- [112] V. Stert, H. Lippert, H.-H. Ritze und W. Radloff. „Femtosecond time-resolved dynamics of the electronically excited ethylene molecule“. In: *Chemical Physics Letters* 388.1-3 (2004), S. 144–149. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.02.077.
- [113] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss und W. E. Schmid. „Ultrafast Dynamics and Coherent Oscillations in Ethylene and Ethylene-d₄ Excited at 162 nm“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 112.33 (2008), S. 7514–7529. DOI: 10.1021/jp803548c.
- [114] T. K. Allison, H. Tao, W. J. Glover, T. W. Wright, A. M. Stooke, C. Khurmi, J. van Tilborg, Y. Liu, R. W. Falcone, T. J. Martínez und A. Belkacem. „Ultrafast internal conversion in ethylene. II. Mechanisms and pathways for quenching and hydrogen elimination“. In: *The Journal of Chemical Physics* 136.12 (2012), S. 124317. DOI: 10.1063/1.3697760.
- [115] G. Granucci, M. Persico und A. Toniolo. „Direct semiclassical simulation of photochemical processes with semiempirical wave functions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 114.24 (2001), S. 10608–10615. DOI: 10.1063/1.1376633.
- [116] J. Quenneville und T. J. Martínez. „Ab Initio Study of Cis-Trans Photoisomerization in Stilbene and Ethylene“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107.6 (2003), S. 829–837. DOI: 10.1021/jp021210w.
- [117] T. Kobayashi, T. Horio und T. Suzuki. „Ultrafast Deactivation of the $\pi\pi^*(V)$ State of Ethylene Studied Using Sub-20 fs Time-Resolved Photoelectron Imaging“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 119.36 (2015), S. 9518–9523. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06094.
- [118] B. A. Williams und T. A. Cool. „Two-photon spectroscopy of Rydberg states of jet-cooled C₂H₄ and C₂D₄“. In: *The Journal of Chemical Physics* 94.10 (1991), S. 6358–6366. DOI: 10.1063/1.460314.

- [119] G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. McDowell und I. A. Stenhouse. „Photoelectron Spectra of Ethylene and Ethylene-d₄“. In: *The Journal of Chemical Physics* 52.2 (1970), S. 802–806. DOI: 10.1063/1.1673058.
- [120] T. K. Allison, T. W. Wright, A. M. Stooke, C. Khurmi, J. van Tilborg, Y. Liu, R. W. Falcone und A. Belkacem. „Femtosecond spectroscopy with vacuum ultraviolet pulse pairs“. In: *Optics Letters* 35.21 (2010), S. 3664. DOI: 10.1364/ol.35.003664.
- [121] J. v. Tilborg, T. K. Allison, T. W. Wright, M. P. Hertlein, Y. Liu, H. Merdji, R. W. Falcone und A. Belkacem. „EUV-driven femtosecond dynamics in ethylene“. In: *Journal of Physics: Conference Series* 194.1 (2009), S. 012015. DOI: 10.1088/1742-6596/194/1/012015.
- [122] J. v. Tilborg, T. K. Allison, T. W. Wright, M. P. Hertlein, R. W. Falcone, Y. Liu, H. Merdji und A. Belkacem. „Femtosecond isomerization dynamics in the ethylene cation measured in an EUV-pump NIR-probe configuration“. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 42.8 (2009), S. 081002. DOI: 10.1088/0953-4075/42/8/081002.
- [123] A. Ludwig, E. Liberatore, J. Herrmann, L. Kasmi, P. López-Tarifa, L. Gallmann, U. Rothlisberger, U. Keller und M. Lucchini. „Ultrafast Relaxation Dynamics of the Ethylene Cation C₂H₄⁺“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7.10 (2016), S. 1901–1906. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00646.
- [124] S. A. Trushin, W. E. Schmid und W. Fuß. „A time constant of 1.8fs in the dissociation of water excited at 162nm“. In: *Chemical Physics Letters* 468.1-3 (2009), S. 9–13. DOI: 10.1016/j.cpllett.2008.11.093.
- [125] S. Satyapal, G. W. Johnston, R. Bersohn und I. Oref. „The hydrogen atom channel in the photodissociation of ethylene“. In: *The Journal of Chemical Physics* 93.9 (1990), S. 6398–6402. DOI: 10.1063/1.458956.
- [126] H. Petek und S. Ogawa. „Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals“. In: *Progress in Surface Science* 56.4 (1997), S. 239–310. DOI: 10.1016/s0079-6816(98)00002-1.

A Anhang

A.1 Interferometrische Autokorrelation im VUV

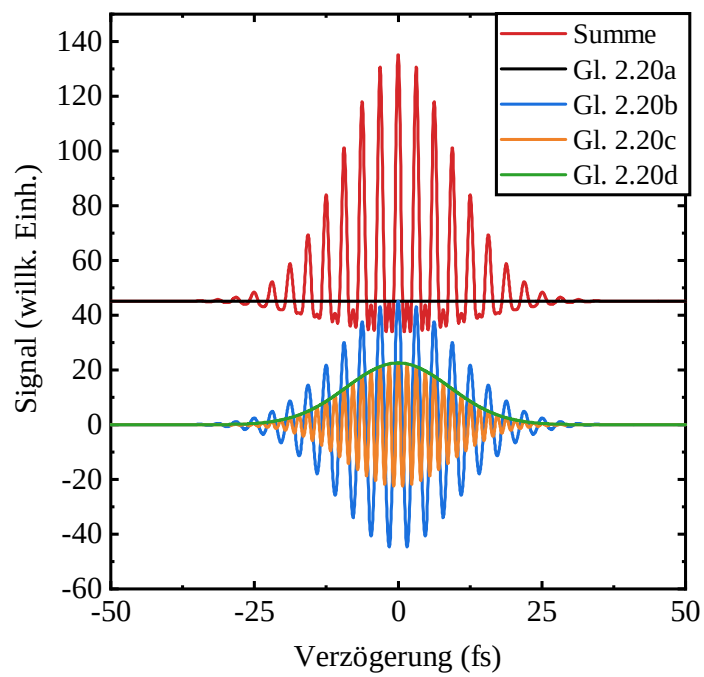


Abbildung A.1: Einzelne Komponenten den nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation nach den Gl. 2.20a–2.20d und deren Summe.

A.2 Superposition mehrerer Harmonischer

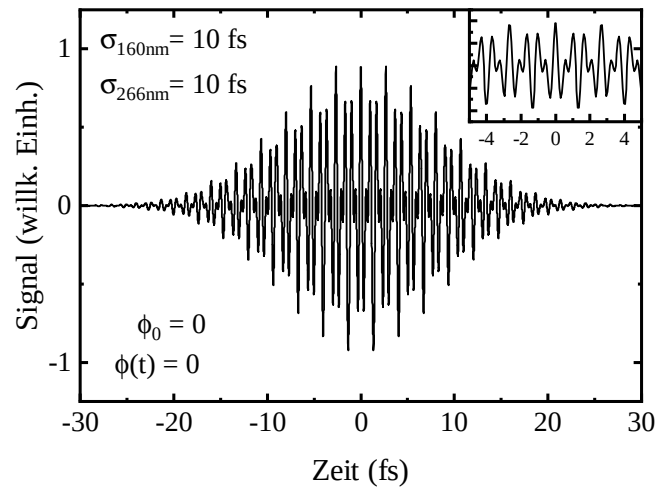


Abbildung A.2: Elektrisches Feld der Superposition zweier Pulse mit unterschiedlicher Zentralwellenlänge.

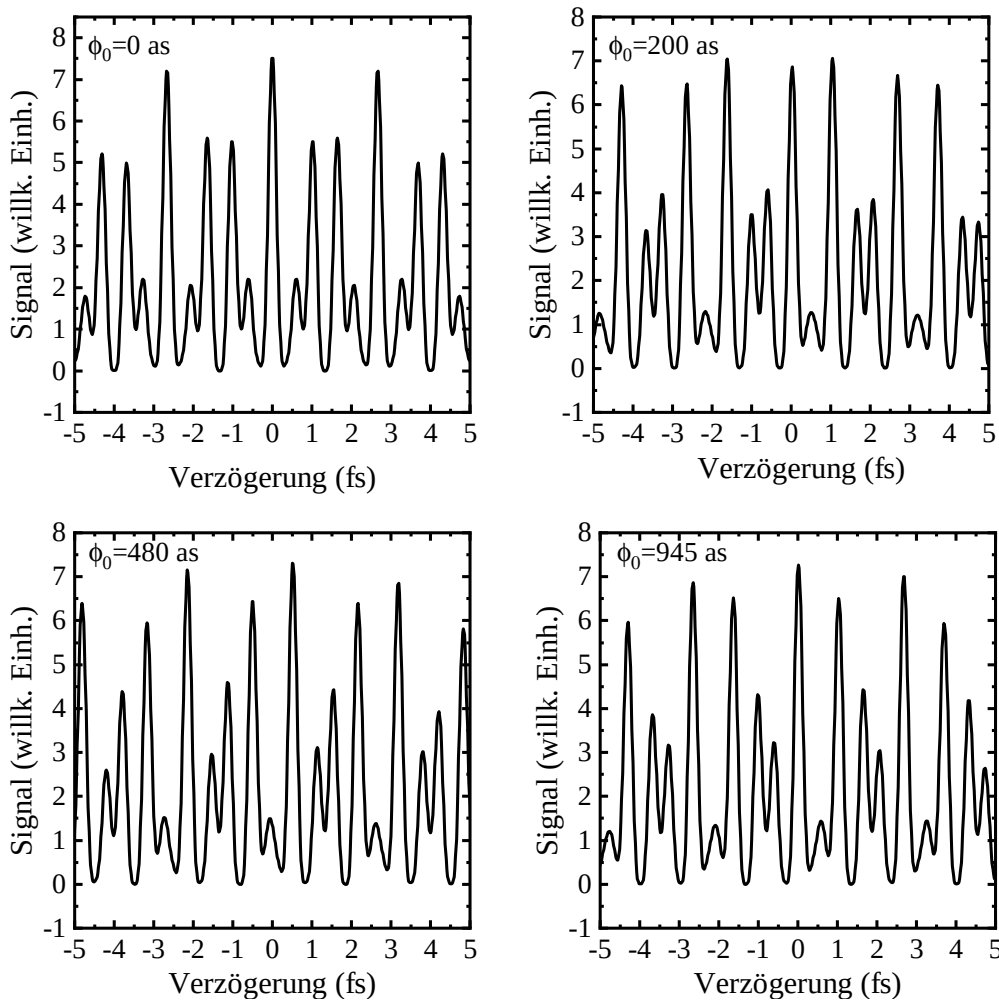


Abbildung A.3: Ausschnitt der interferometrischen Autokorrelation eines simulierten elektrischen Felds, bestehend aus der Superposition zweier Pulse mit unterschiedlicher Zentralwellenlänge für unterschiedliche Phasenbeziehung der beiden Pulse.

A.3 Maxwell-Blochgleichungen

An dieser Stelle sollen in knapper Form die sogenannten Maxwell-Bloch-Gleichungen, bzw. optischen Bloch-Gleichungen diskutiert werden, welche in Kap. 4.3 zur numerischen Simulation der interferometrischen Autokorrelation mit bichromatischen Lichtfeldern verwendet wurden. Die Bewegungsgleichungen für ein Drei-Niveau-System wurden von Sebastian Bauch aufgestellt und können mit Hilfe des entwickelten C-Codes numerisch gelöst werden. Der Ursprungscode wurde für diese Arbeit dahingehend erweitert, dass auch ein zweifarbiges elek-

trisches Laserfeld mit unterschiedlichem Chirp, Intensität, Pulsdauer und Zentralwellenlänge behandelt werden kann. Die folgende Darstellung erläutert diese Gleichungen und orientiert sich ebenfalls an [27, 52, 70].

Das zweifarbig komplexe elektrische Feld $\tilde{E}(t)$ kann als Superposition zweier unterschiedlicher Pulse beschrieben werden mit

$$\tilde{E}(t) = \frac{1}{2} \cdot \left(\sqrt{I_A(t)} e^{i(\omega_A t - \phi_A(t))} + \sqrt{I_B(t)} e^{i(\omega_B t - \phi_0 - \phi_B(t))} \right). \quad (\text{A.1})$$

Dabei entspricht $\sqrt{I_i(t)}$ der Intensitätseinhüllenden des jeweiligen Pulses, ω_i der Zentralwellenlänge, $\phi_i(t)$ dem zeitabhängigen Phasenterm und ϕ_0 dem relativen Phasenversatz der beiden Pulse. Als Observable der numerischen Simulation soll das im Experiment zugängliche Ionensignal in Abhängigkeit der durch das Interferometer erzeugten Verzögerung dienen. Dazu wird das elektrische Feld als Überlagerung der beiden Interferometerarme in Abhängigkeit der Verzögerung τ beschrieben mit

$$\tilde{E}(t, \tau) = \tilde{E}(t) + \tilde{E}(t + \tau). \quad (\text{A.2})$$

Nun kann die Hamilton-Funktion des Gesamtsystems in der Form

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_i(t) = \hat{H}_0 + \hat{x} \tilde{E}(t, \tau) \quad (\text{A.3})$$

geschrieben werden, mit dem zeitabhängigen Term $\hat{H}_i(t) = \hat{x} \tilde{E}(t, \tau)$ und dem zeitunabhängigen Term $\hat{H}_0$ welcher den Grundzustand des Systems beschreibt. Separiert man den zeitabhängigen Part mit dem Expansionskoeffizienten $b_i(t)$ von dem Phasenterm, kann der Zustand des Drei-Niveau-Systems zu einem beliebigen Zeitpunkt beschrieben werden als

$$|\Psi(t)\rangle = b_0 e^{-iE_0 t} |0\rangle + b_1 e^{-iE_1 t} |1\rangle + b_2 e^{-iE_2 t} |2\rangle. \quad (\text{A.4})$$

Für die Betrachtung von Dephasierungs- und Zerfallsphänomenen kann der statistische Dichtematrixformalismus zur Hilfe genommen werden. Der Dichteoperator ist gegeben durch

$$\hat{\rho} = \sum_i \varphi_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|. \quad (\text{A.5})$$

Er lässt sich mit $\omega_1 = E_1 - E_0$, $\omega_2 = E_2 - E_1$ und $\omega_3 = E_2 - E_0$ und dem Zusammenhang $\rho_{ii} = b_i b_i^*$ in Matrixform schreiben als

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} e^{i\omega_1 t} & \rho_{02} e^{-i\omega_3 t} \\ \rho_{10} e^{-i\omega_1 t} & \rho_{11} & \rho_{12} e^{-i\omega_2 t} \\ \rho_{20} e^{-i\omega_3 t} & \rho_{21} e^{-i\omega_2 t} & \rho_{22} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix lässt sich mit Hilfe der sogenannten Liouville-von-Neumann-Gleichung beschreiben. Sie lautet in kompakter Form

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (\text{A.7})$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich mit Hilfe der Hamilton-Funktion die Bewegungsgleichungen für das System, bekannt als Maxwell-Bloch-Gleichungen oder auch optische Blochgleichungen. Die Hauptdiagonalelemente lauten

$$\dot{\rho}_{00} = \frac{1}{i} (\rho_{10} e^{-i\omega_1 t} d_{01}(t) - \rho_{01} e^{i\omega_1 t} d_{10}(t)), \quad (\text{A.8a})$$

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{1}{i} (\rho_{01} e^{i\omega_1 t} d_{10}(t) - \rho_{10} e^{-i\omega_1 t} d_{01}(t) - \rho_{12} e^{i\omega_2 t} d_{21}(t) + \rho_{21} e^{-i\omega_2 t} d_{12}(t)) - \Gamma_{14} \rho_{11}, \quad (\text{A.8b})$$

$$\dot{\rho}_{22} = \frac{1}{i} (\rho_{12} e^{i\omega_2 t} d_{21}(t) - \rho_{21} e^{-i\omega_2 t} d_{12}(t)). \quad (\text{A.8c})$$

Die Nebenelemente der ersten beiden parallelen Diagonalen lauten:

$$\dot{\rho}_{10} = \frac{1}{i} (\rho_{00} e^{i\omega_1 t} d_{10}(t) - \rho_{11} e^{i\omega_1 t} d_{10}(t) + \rho_{20} e^{i(\omega_1 - \omega_3)t} d_{12}(t)) - \Gamma_{11} \rho_{10}, \quad (\text{A.9a})$$

$$\dot{\rho}_{01} = \frac{1}{i} (\rho_{11} e^{-i\omega_1 t} d_{01}(t) - \rho_{00} e^{-i\omega_1 t} d_{01}(t) - \rho_{02} e^{i(\omega_3 - \omega_1)t} d_{21}(t)) - \Gamma_{11} \rho_{10}, \quad (\text{A.9b})$$

$$\dot{\rho}_{21} = \frac{1}{i} (\rho_{11} e^{i\omega_2 t} d_{21}(t) - \rho_{22} e^{i\omega_2 t} d_{10}(t) - \rho_{20} e^{i(\omega_2 - \omega_3)t} d_{01}(t)) - \Gamma_{22} \rho_{21}, \quad (\text{A.9c})$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{1}{i} (\rho_{22} e^{-i\omega_2 t} d_{12}(t) - \rho_{11} e^{-i\omega_2 t} d_{10}(t) + \rho_{02} e^{i(\omega_3 - \omega_2)t} d_{10}(t)) - \Gamma_{22} \rho_{12}, \quad (\text{A.9d})$$

sowie

$$\dot{\rho}_{02} = \frac{1}{i} (\rho_{12} e^{-i(\omega_2 - \omega_3)t} d_{01}(t) - \rho_{01} e^{i(\omega_1 - \omega_3)t} d_{12}(t)) - \Gamma_{2020} \rho_{02}, \quad (\text{A.10a})$$

$$\dot{\rho}_{20} = \frac{1}{i} (\rho_{10} e^{-i(\omega_3 - \omega_1)t} d_{21}(t) - \rho_{21} e^{i(\omega_3 - \omega_2)t} d_{10}(t)) - \Gamma_{2020} \rho_{20}. \quad (\text{A.10b})$$

Zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen nehmen wir als initiale Randbedingung einen vollständig besetzten Grundzustand an, sodass gilt

$$\rho_{init} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.11})$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit werden die Dipol-Matrixelemente d_{ii} mit der Basis des Harmonischen Oszillator verwendet. Dies macht deutlich, dass das reale physikalische System in Bezug auf den Wirkungsquerschnitt für die Absorption nur bedingt durch das Modell abgebildet wird. Die Matrixelemente lauten

$$d_{01} = \tilde{E}(t, \tau) \langle \varphi_0 | \hat{x} | \varphi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{E}(t, \tau), \quad (\text{A.12a})$$

$$d_{10} = \tilde{E}^*(t, \tau) \langle \varphi_1 | \hat{x} | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{E}^*(t, \tau), \quad (\text{A.12b})$$

$$d_{12} = \tilde{E}(t, \tau) \langle \varphi_1 | \hat{x} | \varphi_2 \rangle = \tilde{E}(t, \tau), \quad (\text{A.12c})$$

$$d_{21} = \tilde{E}^*(t, \tau) \langle \varphi_2 | \hat{x} | \varphi_1 \rangle = \tilde{E}^*(t, \tau). \quad (\text{A.12d})$$

Dieses System aus Differentialgleichungen kann durch numerische Integration gelöst werden. Analog zum Vorgehen von *Petek et al.* [126] wird, um nur noch das von der Verzögerung der Pulse τ abhängige Signal zu erhalten, über die Zeit t integriert. Als Observable im Experiment liegt das jeweilige Ion im finalen Zustand vor, was hier durch die Population ρ_{22} repräsentiert ist. Für das zu beobachtende Signal gilt daher:

$$\rho_{22}^f(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \, b_i^* b_i = \int_{-\infty}^{\infty} dt \, \rho_{22}(t, \tau). \quad (\text{A.13})$$

A.4 Ionen-Flugzeit-Spektrometer

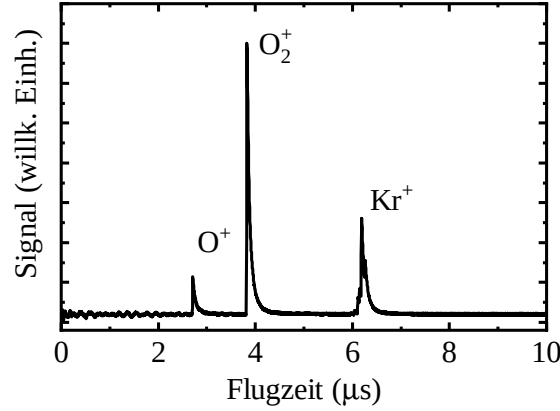


Abbildung A.4: Masse-zu-Ladung Spektrum des abbildenden Ionen-Flugzeitspektrometers. Neben der Krypton Referenz lassen sich das atomare Sauerstoff Ion und das molekulare Ion getrennt voneinander betrachten.

A.5 Semiklassische Berechnung der Kerndynamik

Liegen keinerlei Störungen und Kopplungen eines elektronischen Zustands vor, kann bei exakt bekanntem Verlauf der potentiellen Energie in Bezug auf den Kernabstand eines zweiatomigen Moleküls die Kerndynamik unter dem Einfluss des Molekülpotentials durch eine klassische Rechnung angenähert werden. Für die Berechnung der Trajektorie im $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand des Sauerstoffmoleküls kann das Molekülpotential, ausgezeichnet durch das Morsepotential

$$V(R) = D_e \cdot (1 - e^{-a \times (R - R_e)})^2 \quad (\text{A.14})$$

angenähert werden. Der Parameter D_e entspricht der Dissoziationsenergie, a der Steifigkeit und R_e dem Gleichgewichtsabstand des gebundenen Zustands. Die allgemeine Bewegungsgleichung kann verallgemeinert geschrieben werden als

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = m \cdot \vec{a} = \sum_i \vec{F}_i. \quad (\text{A.15})$$

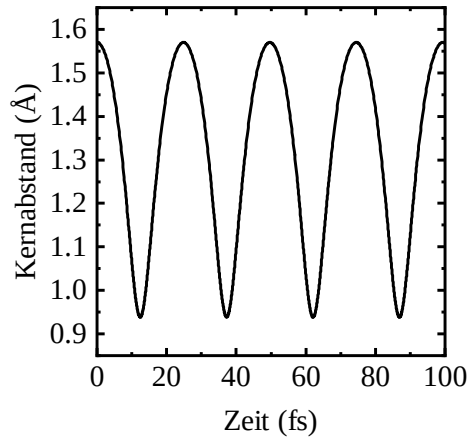


Abbildung A.5: Semi-klassische Trajektorien Simulation. Gezeigt ist der Kernabstand als Funktion der Zeit nach Anregung mit einem 7.7 eV Photon in den $X^2\Pi_g$ -Zustand.

Über den Zusammenhang $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$ wird das Molekülpotential in die Bewegungsgleichung eingesetzt, sodass folgender Zusammenhang gilt:

$$m \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\partial}{\partial r} U(r) = 0. \quad (\text{A.16})$$

Für die numerische Berechnung muss diese Differentialgleichung zweiter Ordnung lediglich in ein ordinäres System aus Differentialgleichungen überführt werden, sodass gilt:

$$r = r_0 \quad (\text{A.17a})$$

$$\frac{d}{dr_0} = r_1 \quad (\text{A.17b})$$

$$\frac{d^2}{(dr_1)^2} = \frac{-\frac{\partial}{\partial r} U(r_0)}{m}. \quad (\text{A.17c})$$

Dieses System kann mit Hilfe einschlägiger numerischer Lösungsmethoden wie dem Runge-Kutta-Verfahren bei bekannten Anfangsbedingungen gelöst werden. Das Ergebnis liefert den Kernabstand in Abhängigkeit der Zeit. Eine solche Lösung findet sich exemplarisch für einen gebunden Zustand des Sauerstoffmoleküls in Abb. A.5. Das Ergebnis ist im wesentlichen abhängig von der exakten Beschreibung des Molekülpotentials und liefert eine grobe Einschätzung über die ablaufende Kerndynamik nach Anregung eines elektronischen Zustands.

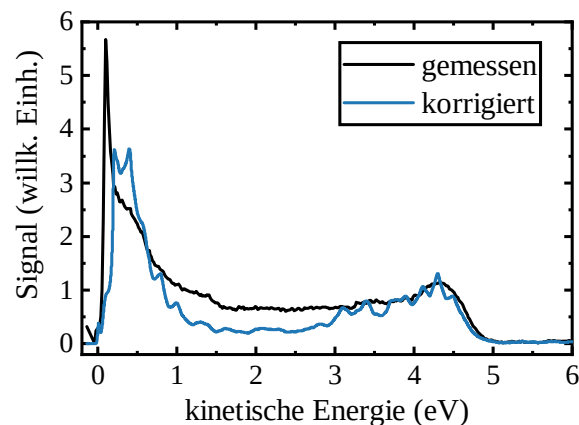


Abbildung A.6: Mit Hilfe der simulierten Transmissionsfunktion wird ein gemessenes Spektrum korrigiert.

A.6 Korrigiertes Photoelektronenspektrum

Mit Hilfe der Simulationssoftware SIMION kann die Transmissionsfunktion für das Photoelektronenspektrometer mit den entsprechenden experimentellen Parametern simuliert werden. Die gemessenen Spektren können so mit Hilfe der Transmissionsfunktion korrigiert werden, sodass die relative Signalthöhe dem Verhältnis der real emittierten Photoelektronen entspricht. Dies ist in Abb. A.6 gezeigt. Der prägnante Peak nahe 0 eV, welcher bereits als Artefakt identifiziert wurde verschwindet. Leider ist die Transmissionsfunktion zum einen rauschbehaftet und eine zu starke Glättung führt wieder zum Auftreten des Artefakts, zum anderen zeigten sich erhebliche Abweichungen zwischen der Simulation und Beobachtungen am Experiment. Aus diesen Gründen ist die Korrektur hier exemplarisch dargestellt und wird nicht auf die zeitaufgelösten Daten angewandt, um ein Unterdrücken und Auswaschen der beobachteten Signaturen zu vermeiden.

B Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Markus Drescher für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Mit großer Freiheit konnte ich zur Beantwortung wissenschaftlicher Fragen meinen Interessen nach gehen und viele neue Gebiete für mich erschließen. Ich danke ihm auch für die hilfreichen Ratschläge und dafür, stets ein offenes Ohr zu haben.

Ebenfalls danke ich Priv.-Doz. Dr. Tim Laarmann für die Co-Begutachtung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Marek Wieland für die Korrektur der Arbeit und für die unzähligen täglichen Kleinigkeiten, die zum Erfolg der Experimente beitrugen.

Täglich mit Freude im Büro zu erscheinen verdanke ich der gesamten Arbeitsgruppe Dynamix und der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ulrike Frühling. Ich danke Katharina Wenig für die Korrektur der Arbeit und Markus Pfau, Yannic Ristau und Arne Baumann für die tolle Zusammenarbeit im Labor. Arne Baumann danke ich besonders für die effiziente und entspannte Zeit an der gemeinsamen Beamline und für die Diskussion vieler wissenschaftlicher und nicht-wissenschaftlicher Fragen.

Dank geht auch an Dr. Thomas Gebert, der mit einem robusten Aufbau den Grundstein für den experimentellen Erfolg dieser Arbeit legte sowie Dr. Dimitrios Rompotis für eine hervorragende Einführung in die experimentelle Umgebung, für zahlreiche Diskussionen und Anregungen sowie für sein Interesse an dieser Arbeit.

Unserem Techniker Oliver Becker, der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Stephan Fleig und der elektronischen Werkstatt unter Armin Spikofsky danke ich für die schnelle und unkomplizierte Herstellung von zahlreichen Bauteilen, für die meist noch kein Name existierte.

Ich danke meinen Eltern für die bedingungslose Unterstützung in all meinen bisherigen Lebensabschnitten ohne die es keine Zeile dieser Arbeit gäbe.

Zuletzt danke ich meiner Frau Laura und meinem Sohn Levi dafür, mir in der gesamten Zeit den Rücken frei gehalten zu haben und für jede Minute, die wir zusammen verbringen.

C Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Form nicht schon einmal in einem früheren Promotionsprojekt angenommen oder als ungenügend beurteilt.

Ort, Datum

Unterschrift