

Dissertation

Zeitaufgelöste Dynamik ultrakurzer Zerfälle von Valenz- und Rydbergzuständen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ines Wagner-Drebenstedt

aus Stuttgart

2014

Die vorliegende Dissertation wurde von 2008 - 2014 unter der Leitung von Prof. Dr. Eckart Rühl am Fachbereich Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl
2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baumgärtel

Disputationstermin am: 6. Juni 2014

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. E. Rühl und Herrn Dr. J. Plenge für die Bereitstellung des Arbeitsthemas und für die theoretische und praktische Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Einen besonderen Dank möchte ich Erwin Biller aussprechen, der mir immer bereitwillig technisch unter die Arme gegriffen und mich in vielen Bereichen erhellt und einen Schritt weiter gebracht hat.

Die Unterstützung insbesondere von Tante Grace und Onkel Axel und meiner Freunde hat eine tiefe Verbundenheit geschaffen, die mir, über die Erstellung dieser Arbeit hinaus, einen unschätzbaren Rückhalt schenkt.

Berlin, den 24. Oktober 2014

Für meine Geschwister

Jens & Sylvia



Ascensio recta ex proprio Marte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	$\phi\omega\tau\omicron\sigma$ (photos) + $\chi\eta\mu\epsilon\iota\alpha$ (chimeía)	2
1.2	Photoinduzierte Dynamiken	3
2	Theoretische Grundlagen	6
2.1	Erzeugung und Charakterisierung von Laserpulsen	6
2.1.1	Pulserzeugung durch Modenkopplung	6
2.1.2	Mathematische Beschreibung von Laserpulsen	10
2.1.3	Brechungsindexabhängige Verzögerung der Gruppengeschwindigkeiten	12
2.1.4	Frequenzverdopplung durch nichtlineare Wechselwirkung	13
2.2	Elektronische Zustände	14
2.2.1	Rydbergzustände	14
2.2.2	Elektronisch angeregte Zustände	16
2.3	Wellenpakete	18
2.4	Vibronische Kopplung	20
2.5	Ionisationsvorgänge	23
2.5.1	Einphotonenionisation	24
2.5.2	Multiphotonenionisation	24
2.5.3	Tunnelionisation	26
2.6	Dissoziationsmechanismen	27
2.6.1	Direkte Dissoziation	27
2.6.2	Prädissoziation	28
2.7	Erzeugung von höheren Harmonischen	29
2.7.1	3-Schritt-Modell	29
3	Experimenteller Aufbau	34
3.1	Femtosekunden-Lasersystem	34
3.2	Vakuum-UV-Apparatur	36

3.2.1	Aufbau für die Erzeugung der höheren Harmonischen	38
3.3	Vakuum-UV Pulsseparator	39
3.4	Der Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer	42
3.5	Der optische Aufbau	44
4	Ergebnisse und deren Diskussion	46
4.1	Zerfallsdynamik des 4p $^1\Pi_u$ - und des 4p $^3\Pi_u$ -Zustands von CS_2	47
4.1.1	Anregungsschema von CS_2	47
4.1.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute bei 7.74 eV + 2 x 1.55 eV	52
4.1.3	Wiederholung des vorangegangenen Experiments mit veränderter Nachweiswellenlänge	71
4.2	Die Zerfallsdynamik des 3d- bzw. 3p-Rydberg- zustands von Aceton	76
4.2.1	Anregungsschema von Aceton	79
4.2.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Aceton: 7.74 eV + 2 x 1.55 eV	87
4.2.3	Anregungs-Nachweis Dynamik von Aceton: 7.74 eV + 3.10 eV	95
4.3	Anregungs-Nachweis-Dynamik des 3d-Rydberg- zustands von 2-Butanon	99
4.3.1	Anregungsschema von Butanon: 7.74 eV + 2 x 1.55 eV	99
4.3.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Butanon mit einem 801 nm-Nachweispuls	103
4.3.3	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von 2-Butanon: primäre Anregung mit 7.74 eV und nachfolgende Ionisation mit 3.10 eV .	106
4.4	Die photoinduzierte Zerfallsdynamik von Pyrimidin	113
4.4.1	Anregungsschema von Pyrimidin: 4.64 eV + 4 x 1.55 eV	114
4.4.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin bei 4.64 eV + 4 x 1.55 eV	118
4.4.3	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin: 7.74 eV + 2 x 1.55 eV	124
4.4.4	Photoelektronenspektrum von Pyrimidin bei der Anregung mit 4.64 eV + nachfolgender Ionisation mit 2 x 3.10 eV	125
4.4.5	Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin mit einem 400.5 nm-Nachweispuls	130
	Zusammenfassung	133

	1
Summary	138
Literaturverzeichnis	143

Kapitel 1

Einleitung

1.1 $\phi\omega\tau\omicron\sigma$ (photos) + $\chi\eta\mu\epsilon\iota\alpha$ (chimeía)

Der Begriff *Photochemie* beschreibt die Wechselwirkung von Licht mit Materie und die daraus entstehenden Umwandlungsprozesse und Veränderungen innerhalb eines Moleküls, beziehungsweise zwischen mehreren molekularen Systemen.

Die Weiterentwicklung experimenteller Methoden zur Untersuchung photoinduzierter Dynamiken erlebte in den letzten zwei Jahrzehnten einen immensen Schub, der bahnbrechende neue Zugangsmöglichkeiten zu detaillierten physikalischen Informationen und chemischen Vorgängen eröffnete.

Die fundamentalen Prozesse, die durch den im Folgenden beschriebenen experimentellen Aufbau zugänglich gemacht werden, umfassen in der vorliegenden Arbeit die laserinduzierten Reaktionskanäle, bei denen die Wellenpaketdynamik auf den jeweils beteiligten Energiepotentialflächen die Umwandlung energetischer Zustände bewirkt. Damit geht auch die Beschreibung der veränderten Funktionalität durch Änderungen in der Molekülgeometrie einher.

Ziel der Photochemie ist die Charakterisierung solcher Reaktionsabläufe; sie zielt auf die Manipulation und Kontrollierbarkeit photoinduzierter Reaktionen durch kohärente Kontrolle ab [1]. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf jenen Aspekt der Ultrakurzzeitspektroskopie, welcher unter dem von Ahmed Zewail geprägten Begriff der *Femtochemie* die Visualisierung intramolekularer Umwandlungsprozesse und energetischer Relaxationsmechanismen ermöglichen soll [2–4].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf die experimentelle Methode der zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie innerhalb eines Anregungs-Nachweis-Aufbaus zurückgegriffen. Somit werden Momentaufnahmen der molekularen Dynamiken innerhalb der Femtosekundskaala erzeugt. Die Aneinanderreihung dieser Einzelaufnahmen bildet die stattfindenden Reaktionen (interne Schwingungsrelaxation, interne Konversion, ko-

nische Durchschneidungen, Dissoziation, Prädissoziation und Ionisation) in Echtzeit ab. Hierbei werden zunächst isolierte Moleküle in der Gasphase untersucht, deren geometrischer Aufbau relativ überschaubar ist. Im Laufe der darauffolgenden Kapitel werden molekulare Systeme untersucht, deren Komplexität in der Molekülsymmetrie zunimmt.

Für die Untersuchung der ultraschnellen Dynamiken der angeregten Moleküle wurden in dieser Arbeit im Anregungsschritt Vakuum-UV-Pulse genutzt, die aus der Erzeugung von höheren Harmonischen resultieren. Das Femtosekunden-Laserpuls-System welches für die Erzeugung der, für den Anregungsschritt benötigten, höheren Harmonischen dient, wird darüberhinaus auch noch für den Nachweisschritt als Abtastpuls verwendet. In Kapitel 3.1 wird auf die Erzeugung der Laserpulse (die eine zeitliche Breite von 85 fs bei halbem Maximum besitzen) näher eingegangen, während Kapitel 3.2.1 die Erzeugung der Höheren Harmonischen beschreibt. Die Anregungswellenlängen der in der vorliegenden Arbeit genutzten Vakuum-UV-Pulse betragen 267 nm und 160.2 nm, während die Nachweiswellenlängen 801 nm und 400.5 nm betragen.

1.2 Photoinduzierte Dynamiken

Im ersten Ergebniskapitel wird die photoinduzierte Zerfallsdynamik von Kohlenstoffdisulfid bei der primären Anregung mit einem 160.2 nm-Photon und nachfolgender Ionisation mit drei 801 nm-Photonen untersucht. Im Zentrum des Interesses stehen hierbei die primär angeregten Rydbergzustände $4p\ ^1\Pi_u$ - und $4p\ ^3\Pi_u$. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen zum Verständnis der Mechanismen ihres photoinduzierten Zerfalls beitragen. In den letzten Jahren wurden die ultrakurzen, lichtinduzierten Reaktionsdynamiken von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) verstärkt untersucht [5–9]. Der gewinkelte $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand, der bei einer Anregungsenergie von ca. 6 eV auftritt, war hierbei von besonderem Interesse, da seine Lebensdauer stark von der Anregungsenergie abhängt [6,9]. Knappenberger und Mitarbeiter konnten 2006 und 2007 zeigen, daß diese Abhängigkeit auch für einige 4f-, 5p-, 6s- und 6d-Rydbergzustände von Kohlenstoffdisulfid gilt [7,8]. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollen zum erweiterten Verständnis der lichtinduzierten molekularen Dynamiken der $4p\ ^1\Pi_u$ - und $4p\ ^3\Pi_u$ -Rydbergzustände von CS_2 beitragen.

Im zweiten Kapitel des Ergebnisteils wird die Photodissoziation von Aceton nach der primären Anregung mit 160.2 nm und der nachfolgenden Ionisation mit 801 nm und 400.5 nm untersucht. Die molekulare Dynamik von Aceton wurde in den vergangenen Jahren verstärkt erforscht, da es ein vorteilhaftes Modell für die Beschreibung der Norrish-Reaktion darstellt [6, 10–16]. Während die molekularen, zeitabhängigen Dynamiken von Aceton in einem Anregungsbereich von über 190 nm intensiv

untersucht wurden, blieben die höher liegenden Rydbergzustände weitestgehend unerforscht. In bisherigen Arbeiten konnte in diesem Bereich die Fragmentationsdynamik von Aceton durch zeitaufgelöste Photoionisations-Massenspektroskopie charakterisiert werden [6, 11]. Als Interpretationsvorschlag für den Zerfallsmechanismus wurde zunächst angenommen, daß bei hinreichend hohen Anregungsenergien eine Abspaltung der beiden Methylgruppen über einen mehrstufigen Prozess zu einem Kohlenstoffmonoxid- und zwei Methylfragmenten führt [12]. Zewail et al. lieferten nachfolgend einen alternativen Interpretationsvorschlag, bei dem der S_2 -Zustand von Aceton über eine interne Konversion in den S_1 -Zustand übergeht. Im somit besetzten S_1 -Zustand kommt es dann zu einem C-C-Bindungsbruch [16]. In der vorliegenden Arbeit soll die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie die bisherigen Ergebnisse durch spezifische Anregung der Elektronenzustände ergänzen [3].

Im dritten Ergebniskapitel erfolgt, analog zu den Nachweismethoden im zweiten Ergebnisteil, durch zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie eine Charakterisierung und Zuordnung der photoinduzierten Zerfalls- und Relaxationsdynamiken von Butanon. Der direkte Vergleich zwischen den Resultaten der Experimente mit Aceton und Butanon soll ein verbessertes Verständnis der lichtinduzierten Dynamiken der höheren Rydbergzustände ermöglichen. Diese beiden Kapitel stehen daher in einem direkten Zusammenhang.

Im vierten Teil der Ergebnisse werden, mithilfe der bisher genannten experimentellen Verfahren, die Relaxationsdynamiken der primär angeregten Valenzzustände ($\pi \rightarrow \pi^*$) und ($n \rightarrow \pi^*$) von Pyrimidin charakterisiert. Die gewonnenen Ergebnisse wurden mit Literaturdaten zu Pyrimidin und diversen Pyrimidinbasen, die Bestandteile von Desoxyribonukleinsäureketten (DNA-Ketten) darstellen, verglichen. Dieser Ansatz wird künftig für die Charakterisierung von DNA-Bindungsbrüchen im Zusammenhang mit Lichteinwirkung von großem Interesse sein. Die Resultate der vorliegenden Arbeit sollen zudem bisherige Erkenntnisse aus ab initio-Rechnungen zu den photoinduzierten Zerfallsprozessen in Pyrimidin ergänzen. 2003 wurden in einer theoretischen Arbeit intramolekulare Relaxationsprozesse beschrieben, die im S_1 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand in der Valenzschale von Pyrimidin stattfinden [17]. Hare, Crespo-Hernandez und Kohler veröffentlichten 2006 Ergebnisse einer experimentellen Arbeit, in der sie die auf Pyrimidin basierenden Mononukleotide Cytidin-5J-Monophosphat, Thymidin-5J-Monophosphat und Uridin-5J-Monophosphat in Lösung mit einer Wellenlänge von 267 nm anregten und bei variablen Nachweiswellenlängen nachfolgend abgetastet [18]. Sie zeigten somit, daß der in den Mononukleotiden angeregte ($^1\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand über zwei unterschiedliche Reaktionspfade, nämlich zum einen über eine ultraschnelle interne Konversion zum Grundzustand und zum anderen vom ($^1\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand in einen Zwischenzustand, strahlungslos re-

laxiert [18]. Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen zum grundsätzlichen Verständnis der Zerfallsprozesse von pyrimidinhaltigen Substanzen beitragen und Hinweise zum photochemischen Einfluss der molekularen Strukturen liefern, die den Pyrimidinring beispielsweise zu DNA-Basen erweitern.

Die Gliederung dieser Arbeit baut zunächst auf die Erläuterung der wichtigsten theoretischen Grundlagen auf, denen dann die Darstellung des experimentellen Aufbaus und der Erklärung der experimentellen Methoden in Kapitel 3 folgt. Die anschließenden Kapitel 4.1 - 4.4 stellen den Ergebnisteil dieser Arbeit dar, welcher mit der Zusammenfassung schließt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Erzeugung und Charakterisierung von Laserpulsen

Für die detaillierte, zeitaufgelöste Beschreibung molekularer Dynamiken werden gepulste Lasersysteme benötigt, da die dafür benötigten Leistungsdichten und Zeitauflösungen von einem Laser im Dauerstrichbetrieb nicht aufgebracht werden können. Die folgende Beschreibung dient zur Erläuterung der Erzeugung von Laserpulsen im Femtosekundenbereich, die in der vorliegenden Arbeit von einem Ti:Saphir-Laser generiert wurden. Hierbei besteht das aktive Festkörpermedium aus einem mit Ti^{3+} -Ionen dotierten Korund ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$)-Wirtsgitter [19], dessen Absorptions-Emissionsbereich (s. Abb. 2.1) verhältnismäßig breit ist und auf dem elektronischen Übergang vom ${}^2\text{T}_g$ -Grundzustand in den angeregten ${}^2\text{E}_g$ -Zustand beruht [20]. Die Frequenzbereiche, bezogen auf Absorption und Emission liegen verhältnismäßig weit auseinander. Der homogen strukturierte Kristall bietet zudem eine hohe thermische Leitfähigkeit, die erhöhte Pumpleistungen ermöglicht und daher auch die Möglichkeit einer hohen Pulswiederholungsrate bietet, was im später erfolgenden Schritt der Pulsverstärkung einen großen Vorteil darstellt. Damit geht auch die hohe Sättigungsflussdichte von ungefähr 1 J cm^{-2} einher [21, 22].

2.1.1 Pulserzeugung durch Modenkopplung

Die Erzeugung von Laserpulsen durch Modenkopplung basiert, wie auch die Erzeugung von kontinuierlicher Laserstrahlung, auf einer Besetzungsinversion, die innerhalb eines aktiven Mediums durch einen Pumpvorgang initiiert wird. Die aus der somit stimulierten Emission resultierende, kohärente Strahlung wird in einen Resonator eingeleitet, wobei unter den beteiligten Resonatormoden eine feste Phasenbeziehung hergestellt werden muß und die verschiedenen Frequenzen eine konstante relative Gruppengeschwindigkeit zueinander aufweisen müssen. Durch Variation der Resonatorlänge L kann die

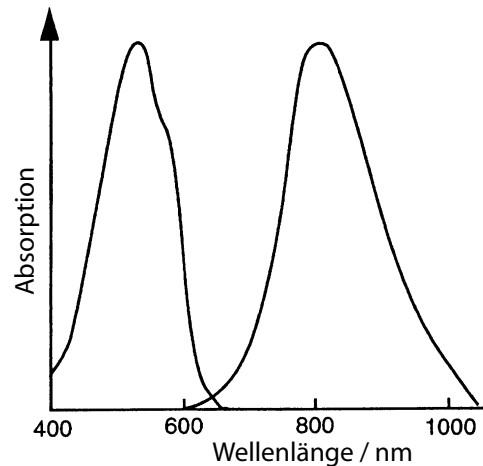


Abbildung 2.1: Absorptions-Emissionsspektrum eines Ti:Saphir. Die Abbildung wurde aus [20] entnommen.

Anzahl der an der Pulserzeugung beteiligten Resonatormoden bestimmt werden, wobei c die Lichtgeschwindigkeit darstellt und $\delta\nu$ die Frequenzbandbreite symbolisiert.

$$\delta\nu = \frac{c}{2L} \quad (2.1)$$

Je größer die Anzahl der Resonatormoden, desto größer ist auch die spektrale Breite des Laserübergangs bzw. desto kürzer ist der somit erzeugte Laserpuls. Die feste Phasenbeziehung der resonierenden Longitudinalmoden kann hier bei durch die **aktive** und die **passive** Modenkopplung erreicht werden und ermöglicht somit Pulsdauern von unter 10 ns.

Im Fall der aktiven Modenkopplung werden die Pumprate und der Resonatorverlust mittels eines optischen Modulators wie z. B. einer Pockelszelle auf die Umlaufzeit des Pulses im Resonator abgestimmt, sodass sich die Umlaufzeit invers zur Modulationsfrequenz verhält. Der sogenannte Pockels-Effekt (benannt nach Friedrich Pockels, 1865-1913) beruht auf der Modulation der Doppelbrechung eines doppelbrechenden Mediums durch Anlegen eines elektrischen Feldes und stellt somit das Funktionsprinzip der Pockelszelle dar [23–25]. Der Pockels-Effekt existiert lediglich in Festkörpermedien, die keine Inversionssymmetrie aufweisen (wie z. B. Lithiumniobat (LiNbO_3), Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , KDP), Betabariumborat (BaB_2O_4 , BBO) oder Galliumarsenid (GaAs)). Kristalle dieser Art werden, aufgrund der kurzen Schaltzeiten im Nanosekundenbereich, als elektrooptische Schalter bzw. als spannungsgesteuerte Phasen- bzw. Polarisationsmodulatoren und als Güteschalter verwendet. Hierbei wird zwischen **transversalen** und **longitudinalen Pockelszellen** unterschieden, wobei die jeweilige Bezeichnung von der Art der Ausrichtung des elektrischen Feldes zur Einfallrichtung

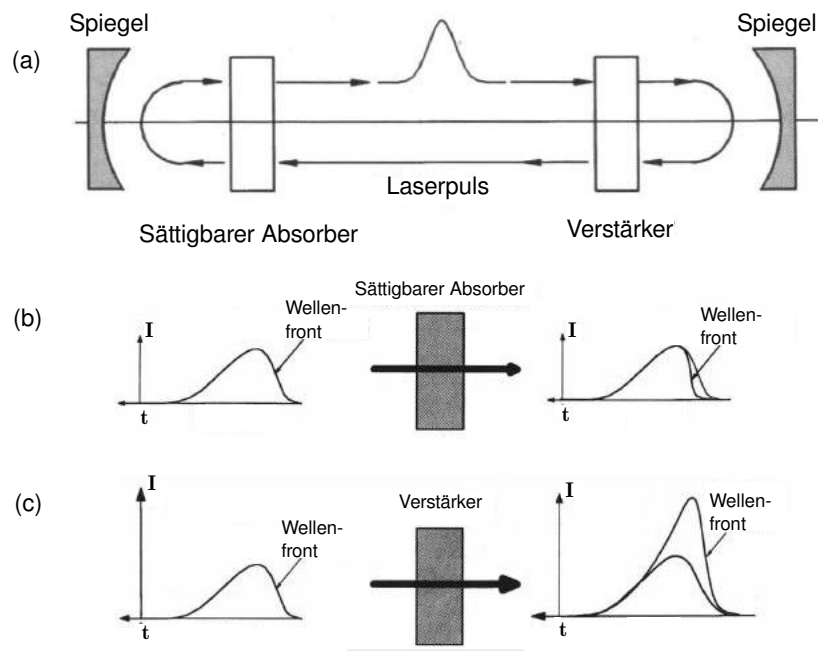


Abbildung 2.2: Darstellung der passiven Modenkopplung durch Verwendung eines sättigbaren Absorbers. Die Abbildung stammt aus [20]. Teilabbildung (a) zeigt die Umlaufbahn des Laserpulses innerhalb des Resonators. Abbildung (b) stellt den Schritt der passiven Modenkopplung vereinfacht dar. Wie auch bei Teilabbildung (c) stellt hier die Skizze auf der linken Seite die Form der Wellenfront vor dem jeweiligen Schritt der Modenkopplung dar. Die Intensität I der Wellenfront bleibt im Fall der passiven Modenkopplung konstant, während sich ihre zeitliche Breite (dargestellt über der Zeitachse t) verringert (Teilabbildung (b), rechte Seite). Abbildung (c) stellt den vereinfachten Vorgang der aktiven Modenkopplung dar, bei dem die Wellenfront einen Verstärker durchläuft. Wie auf der rechten Seite der Skizze zu sehen, erhöht diese Methode die Intensität der Wellenfront, lässt jedoch ihre zeitliche Breite unbeeinflusst.

des Lichtstrahls herrührt. Bei transversalen Pockelszelle kann durch Längserweiterung des Kristalls innerhalb des Mediums eine Verringerung der Spannung hervorgerufen werden. Im Fall der Längspockelszelle wird der Spannungsabfall durch in Kette geschaltete, transparente Elektroden erzeugt. Die einzelnen Phasen der Mode der Trägerfrequenz ν_0 werden durch die Pockelszelle mit der Modulationsfrequenz gekoppelt und zu einer Schwebung überlagert, so dass Gesamtintensität als zeitabhängig betrachtet werden kann. Bei der passiven Modenkopplung werden die modulierten Phasen durch Selbstmodulation der Laserstrahlung nichtlinear gekoppelt. Dies hat gegenüber der aktiven Modenkopplung hinsichtlich der Effizienz den Vorteil, dass auch die Verluste beim Puls-umlauf selbstmoduliert werden. Die zwei gebräuchlichsten Methoden der passiven Modenkopplung stellen die Verwendung eines **sättigbaren Absorbers** (s. Abb. 2.2) und die **Kerr-Linsen-Modenkopplung**, dar. Die Funktion eines **sättigbaren Absorbers** besteht darin, mit zunehmender Strahlungsintensität abnehmende Absorbanz zu liefern - womit die Strahlungsverluste intensitätsabhängig werden. Der sättigbare Absorber

wirkt dabei, dem Effekt des optischen Modulators ähnlich, frequenzfilternd, wobei zu beachten ist, daß die Relaxationszeit des Absorbers im Vergleich zur Resonatorumlaufzeit kurz ist (1 ns bis 1 fs). Wäre dies nicht der Fall, hätte dies einen verstärkenden Effekt auf schwächere Nebenpulse (Vor- und Nachpulse), die jedoch nach Möglichkeit vermieden werden sollten. Bei der **Kerr-Linsen-Modenkopplung**, die mittlerweile als Standardmethode für die passive Modensynchronisation gilt, liegt der sogenannte Kerr-Effekt zugrunde, bei dem der Brechungsindex bei hinreichend hohen Intensitäten intensitätsabhängig wird. Somit wird die Brechzahl im Strahlfokus maximal, während sie an den Pulsflanken minimal ausfällt. Diese durch einen transversalen Effekt ausgelöste Art der Selbstfokussierung wächst mit größer werdender Brechzahldifferenz zwischen maximaler (Strahlfokus) und minimaler (Strahlrand) Intensität an. Dieser transversale Effekt läßt sich durch das Einsetzen einer Blende (s. Abb 2.3) noch verstärken, indem die schwächer fokussierten (also die intensitätsschwachen, kontinuierlichen) Anteile geblockt werden und die radiale Intensitätsverteilung des gaußförmigen Pulses, zugunsten der der hochintensiven, gepulsten Anteile in der Strahlmitte, einschränkt. Die Funktion der Blende (es kann auch ein schlitzförmiges Element verwendet werden) kann hierbei auch als absorbierend beschrieben werden. Auf die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes kann auch der **longitudinale Effekt** der Selbst-Phasen-Modulation zurückgeführt werden, der mit einer spektralen Verbreiterung durch nichtlineare Phasenverschiebung einhergeht.

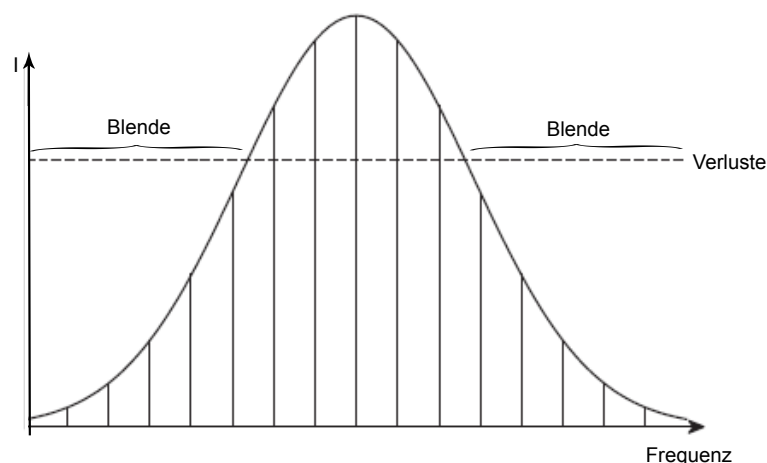


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der durch eine Blende geblockten Anteile des gaußförmigen Pulses zur Verstärkung des transversalen Effektes. Die Abbildung wurde aus [26] entnommen.

Das Initiieren der passiven Modenkopplung geht auf das Erzeugen von Intensitätsfluktuationen zurück und wurde ursprünglich unbeabsichtigt durch mechanische Erschütterungen herbeigeführt [27]. Durch beispielsweise schnelle Änderung der Resonatorlänge eines Spiegelpaares, welches auf einer auf Spannungsänderung mit Drehbewegungen reagierenden Platte montiert ist, stehen für diesen Vorgang mittlerweile weniger drastische Methoden zur Verfügung. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von kurzen Laserpulsen stellt die Methode des „Synchronen Pumpens“ dar, bei der die zeitabhängig modulierte Verstärkung Pulsdauern von 5 ps (Farbstofflaser) bzw. 30 bis 80 ps generiert. [21, 28–30].

2.1.2 Mathematische Beschreibung von Laserpulsen

Die mathematische Charakterisierung eines Laserpulses als elektromagnetische Welle erfolgt durch die Beschreibung der elektrischen Feldkomponente als ebene, monochromatische Welle, die eine Lösung der Maxwell'schen Wellengleichung darstellt. Durch kohärente Überlagerung können diese Wellengruppen, wie in Gleichung 2.2, 2.3 und 2.4 skizziert (wobei A die Amplitude, ν und ω die Frequenz, k den Wellenvektor, ϕ_0 die Phase, t die Zeit und z die Ausbreitungsrichtung symbolisiert), zeitlich lokalisiert interferieren [21, 31].

$$\tilde{e}(z, t) = \int_0^{\infty} A(\nu) e^{i[2\pi\nu t - kz + \phi_0(\nu)]} d\nu \quad (2.2)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} e^{i[-kz + \phi_0(\omega)]} d\omega \quad (2.3)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \tilde{E}(z, \omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.4)$$

Somit erlaubt diese Konsequenz der Wellengleichung, daß dass jede Linearkombination ihrer möglichen Lösungen wiederum eine Lösung generiert. Die Kenntnis der zeitabhängigen elektrischen Feldstärke E liefert nach den Gl. 2.2, 2.3 und 2.4 den Betrag der Amplitude und der Phase. Demnach kann eine linear polarisierte Welle der Frequenz ν , welche sich in z -Richtung ausbreitet, durch Gl. 2.6 fouriertransformiert

$$\tilde{E}(\omega) = A(\omega)e^{i\phi(\omega)} = \mathfrak{F} \{ \tilde{e}(z, t) \} = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{e}(t)e^{-i\omega t} dt \quad (2.5)$$

$$\tilde{e}(t) = a(t)e^{i\phi(t)} = \mathfrak{F}^{-1} \{ \tilde{E}(\omega) \} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega)e^{i\omega t} d\omega \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Hierbei gilt die Annahme, dass die Pulseinhüllende (mit E_0 , dem Betrag der elektrischen Feldstärke bei $t = 0$ und δt_{Puls} , der zeitlichen Pulsbreite) als gaußförmig angenommen werden kann (Gl. 2.7):

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{2\Delta t_{Puls}^2}} e^{i(\omega t - kz)}. \quad (2.7)$$

Für die Intensität I gilt dann Gl. 2.8 nach dem Parsevalschen Theorem:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{2\Delta t_{Puls}^2}} e^{-4\ln 2 \frac{t^2}{\Delta t_{Puls}^2}}. \quad (2.8)$$

Nach Fouriertransformation der Gleichungen 2.6, 2.7 und 2.9 läßt sich die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ des involvierten Spektralbereiches berechnen:

$$\Delta\nu = \frac{2\ln(2)}{\pi\Delta t_{Puls}} \quad (2.9)$$

$\Delta\nu$ hängt durch Gleichung 2.10 mit der vollen Breite bei halbem Maximum, „Full Width at Half Maximum“ (FWHM) zusammen:

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq K \quad (2.10)$$

Daraus folgt Gl. 2.11: für das Zeit-Bandbreite-Produkt K muß für einen gaußförmigen Puls

$$\Delta\nu\Delta\tau = \frac{2\ln 2}{\pi} = 0,4413 \quad (2.11)$$

gelten. Für alle anderen Pulsformen gilt demnach die Zeitdauer-Bandbreite-Unschärfe-

relation nach Kupfmüller (Gl. 2.12):

$$\Delta\omega\Delta\tau \geq \frac{1}{2}. \quad (2.12)$$

Damit wird die Relation der spektralen Bandbreite und der Pulsdauer verdeutlicht; je größer die spektrale Bandbreite, bzw. je höher die Anzahl der an der Pulserzeugung beteiligten Lasermoden, desto kürzer fällt die Pulsdauer aus. Im Hinblick auf die Anwendung des ultrakurzen Laserpulses wird dem Erhalt der spektralen Bandbreite während der Pulspropagation bzw. während der Verstärkung oberste Priorität zugewiesen. Ein Nachteil der großen spektralen Bandbreite ist jedoch die starke Dispersion der Gruppengeschwindigkeiten innerhalb der Resonator-cavity. Diese Dispersion der Gruppengeschwindigkeiten (engl.: „group velocity dispersion“, GVD) wird im folgenden Unterkapitel näher beschrieben [21, 31, 32].

2.1.3 Brechungsindexabhängige Verzögerung der Gruppengeschwindigkeiten

Aufgrund der unterschiedlichen Gruppenlaufzeitkonstanten von Calciumfluorid für die 3. und die 5. Harmonische werden diese beim Durchlaufen der Calciumfluorid-Platte zeitlich voneinander getrennt. Die zeitliche Trennung δt wird durch die Dicke L der Platte und den Gruppenlaufzeiten k_n bei der jeweiligen Wellenlänge bestimmt. Dabei gilt folgender Zusammenhang: $\phi(\omega) = k(\omega) \cdot L$, woraus $v_G = \frac{d\omega}{dk}$ folgt, wobei $\phi(\omega)$ die frequenzabhängige Phase des Laserpulses darstellt und v_G für die Gruppengeschwindigkeit steht [32].

Darüber hinaus gilt die Dispersionsrelation

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = n(\omega) \frac{\omega}{c}. \quad (2.13)$$

und, wie weiter oben erwähnt,

$$\frac{1}{v_G} = \frac{dk}{d\omega}. \quad (2.14)$$

Die Dispersion der Gruppengeschwindigkeiten kann daher mit Gl. 2.15 mathematisch ausgedrückt werden:

$$\frac{d^2k}{d\omega^2} = \left(\frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2}\right) \frac{d^2n}{d\lambda^2} \quad (2.15)$$

Wellenlänge [nm]	HHG Nr.	Brechzahl n	Gruppenlaufzeit k' [fs/ μm]	Zeitverzögerung [ps]
801	1	1.43	4.79	-
267	3	1.46	5.13	1.02
160.2	5	1.55	6.47	5.04

Tabelle 2.1: Berechnete Gruppenlaufzeiten und berechnete Brechungsindizes von Calciumfluorid in Abhängigkeit von der Wellenlänge und die daraus resultierenden Verzögerungen zwischen den einzelnen Harmonischen für ein 3 mm dickes Calciumfluoridmedium.

bzw.

$$\frac{d^2k}{d\omega^2} = \frac{dv_G}{d\lambda} \frac{2\pi c}{\omega^2 v_G^2}. \quad (2.16)$$

Mit der de Broglie'schen Kreiswellenzahl k ergibt sich für eine Dicke von $d = 3$ mm eine zeitliche Verzögerung von $\delta t = 1.02$ ps zwischen der fundamentalen 801 nm Strahlung und der 3. Harmonischen bzw. $\delta t = 4.02$ ps für die Zeitverzögerung zwischen der 3. Harmonischen und der 5. Harmonischen. Zur Kontrolle der Gruppengeschwindigkeitsdispersion, welche im Regelfall eine zeitabhängige Frequenzerhöhung, also einen positiven „Chirp“ zur Folge hat, dient ein Prismen- oder Gitterpaar - es gleicht den positiven chirp durch einen negativen aus.

In Oszillatorsystemen werden Prismen bevorzugt, da sie zwar eine schwache Dispersion erzeugen, dafür aber geringeren Strahlungsverlusten unterworfen sind. In Streckern und Kompressoren von CPA-Verstärkersystemen hingegen kommen Gitterpaare zum Einsatz, da zugunsten der stark dispersiven Eigenschaften größere Resonatorverluste in Kauf genommen werden [33].

2.1.4 Frequenzverdopplung durch nichtlineare Wechselwirkung

Bei der Frequenzverdopplung (SHG, “second harmonic generation“) von Laserlicht handelt es sich um eine nichtlineare Wechselwirkung von kohärentem Licht mit einem Medium, bei dem die ursprüngliche Frequenz des Lasers verdoppelt wird.

Dabei wird grundsätzlich zwischen zwei Fällen, nämlich SHG I und SHG II, unterschieden [32]. Bei der Typ-I Frequenzverdopplung können die elektromagnetischen Felder von zwei ordentlichen (oo) der zwei außerordentlich (ee) orientierten Anteilen zu einem außerordentlich orientierten (e) bzw. zu einem ordentlich orientierten (o) kombiniert werden. Die Typ-II Frequenzverdopplung hingegen beschreibt die Kombination zweier elektromagnetischen Wellen, die sich in ihrer Orientierung nicht gleichen (eo bzw. oe) und eine resultierende, frequenzverdoppelte elektromagnetische Welle erzeugen, die

entweder ordentlich (o) oder außerordentlich (e) polarisiert ist. Für die vorliegende Arbeit sollen diese beiden Fälle nicht getrennt voneinander erläutert werden. Hier ist es zweckmäßig, die physikalischen Grundlagen verallgemeinert und so einfach wie möglich darzustellen. Grundsätzlich kann die verallgemeinerte Erklärung für die Frequenzverdopplung mit einem Licht-Materie-Interaktionsmodell erfolgen, bei dem das einfallende elektrische Feld der dazugehörigen Lichtwelle die elektrischen Ladungen des Materials periodisch verschiebt. Die schwingenden elektrischen Anteile des Materials wiederum erzeugen ein neues elektromagnetisches Feld, das als neue Lichtquelle fungiert. Dabei bestimmt das Ausmaß der einfallenden elektrischen Feldstärke die Effizienz dieses Konversionsvorganges, da die Größe der Amplitude der erzeugten Lichtwelle von der Größe der Amplitude der einfallenden Lichtwelle abhängt. Für die erzeugte Frequenz (d. h. für die Frequenz der erzeugten Harmonischen) gilt diese Abhängigkeit auch. Wenn nun die vom einfallenden Licht verschobenen elektrischen Anteile des Materials eine zu große Auslenkung erfahren, wird die Schwingung von der Kerne der Atome beeinflusst. Somit wird das Schwingungsverhalten nichtlinear. Bleibt hierbei aber das Potential der Schwingung symmetrisch zur Nulllage, bleibt auch die energetische Änderung, ausgelöst durch die Atomkerne, symmetrisch. Die Fouriertransformation dieser Schwingungsbewegung enthält keine geradzahigen Koeffizienten. Um aber die kleinste geradzahige Frequenzverdopplung, also die zweite Harmonische, zu erzeugen muß ein Material gewählt werden, dessen Fernordnung kein Inversionszentrum aufweist. Die elektromagnetischen Felder, die in der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung schwingen, sind phasengleich und verstärken sich gegenseitig [20, 32].

2.2 Elektronische Zustände

In den folgenden Unterkapiteln sollen die für die vorliegende Arbeit relevanten Arten der elektronischen Zustände, nämlich Rydberg- und Valenzzustände, erläutert werden.

2.2.1 Rydbergzustände

In dieser Arbeit war es unter anderem das Ziel, die Dynamik von Rydbergzuständen zu untersuchen. Als Rydbergzustände werden elektronisch hoch angeregte Zustände bezeichnet, die eine große Hauptquantenzahl ($n \geq 3$) besitzen. Aufgrund der erhöhten Elektron-Kern-Distanz sinkt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Rydbergelektrons in Kernnähe. Dies hat zur Folge, daß die Entfernung des Elektrons aus seiner Schale, d.h. der Ionisationsvorgang, eine geringere Energie des ionisierenden Photons benötigt.

Gleichung 2.17 beschreibt die energetische Lage der Rydbergzustände, relativ zum elektronischen Grundzustand eines Atoms oder Moleküls:

$$E_R = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (2.17)$$

Die Energie des Rydbergzustandes wird hierbei mit E_R bezeichnet. IP ist wiederum die Ionisierungsenergie, R stellt die Rydberg-Konstante dar und δ beschreibt den Quantendefekt [34], der von der Drehimpulsquantenzahl des beteiligten Orbitals abhängt. Für gewöhnlich liegen die Werte für δ im Bereich von ca. 1.3 für ns-Serien, ungefähr 1 bei np-Serien und etwa 0,01 für nd-Serien [34].

Mit Feldstärken von nur $50 \frac{V}{cm}$ ist bei einem Element mit hohen Rydbergzuständen wie beispielsweise Natrium ($n = 50$) sogar eine Feldionisation möglich [24, 35]. Rydbergzustände weisen eine hohe Zustandsdichte auf, da sie in Serien gegen die Ionisierungsenergie der jeweiligen Atome oder Moleküle konvergieren. Infolgedessen können sie, bei hinreichend großer spektraler Bandbreite, durch einen Femtosekundenlaserpuls kohärent angeregt werden. Für den Fall von Kohlenstoffdisulfid wird von einer kohärenten Anregung von zwei Zuständen ausgegangen.

Durch Superposition angeregter Zustände kann ein Wellenpaket erzeugt werden, das mit einer zu n^3 proportionalen Periodendauer oszilliert. Aufgrund der hohen Hauptquantenzahl n können Rydbergzustände in guter Näherung mit dem klassischen Bohr'schen Atommodell beschrieben werden [36]. Zur vereinfachten Darstellung innerhalb der vorliegenden Arbeit soll diese Beschreibung im Folgenden weiterhin gelten. In klassischer Näherung kann das Rydbergwellenpaket durch ein Teilchen beschrieben werden, welches sich in elliptischen Bahnen (auch sogenannten Keplerbahnen) um den Kern bewegt. Wenn das Teilchen sich während des Umlaufs in Kernnähe aufhält, wächst die Fortbewegungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Umlaufbewegung bei großem Kernabstand. Deshalb ist die Wahrscheinlichkeit der Absorption in der Nähe des Kerns erhöht und das Teilchen, in diesem Fall das Elektron, lässt sich leichter ionisieren [32, 37]. Dieser Umstand hat zur Folge, daß die Intensität des Photoelektronensignals eine Abhängigkeit von der Oszillation des Wellenpakets zeigt. Hierbei beträgt die Periodendauer τ der Oszillation für den Fall $\delta n \ll n$

$$\tau = 2\pi n^3 \quad (2.18)$$

Zu beachten ist hierbei, daß die Abstände zueinander einheitlich werden [37]. Da die überlagerten Zustände nicht energetisch exakt miteinander übereinstimmen, kommt es zu einer Dephasierung, bei der die Oszillation durch das Auseinanderlaufen der Oszillationsperioden abklingt [36]. Die mittleren Kernabstände von Rydbergzuständen wachsen proportional zu n^3 und die Lebensdauern mit n^2 an. Die Lebensdauer sowie die Größe

der Rydbergatome oder -moleküle kann, bei sehr hohen Quantenzahlen, makroskopische Eigenschaften aufweisen. Rydbergzustände mit einer Hauptquantenzahl von $n = 500$ konnten beispielsweise bei Barium (Ordnungszahl = 56) beobachtet werden. Die Lebensdauer bei einer solch hohen Hauptquantenzahl beträgt ungefähr eine Sekunde bei einem Bohr'schen Radius von circa $12.5 \mu\text{m}$ [38, 39]. Gleichung 2.19 beschreibt die Energiedifferenz zwischen zwei Rydbergzuständen, die hier mit k und l bezeichnet werden. R symbolisiert die Rydbergkonstante und Z entspricht der Anzahl der Protonen im Kern [38].

$$\Delta E = R \cdot Z^2 \cdot \left\{ \frac{1}{n_l^2} - \frac{1}{n_k^2} \right\} \quad (2.19)$$

2.2.2 Elektronisch angeregte Zustände

In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, daß die hier beschriebenen Moleküle einen energetischen Vibrationsgrundzustand sowie mehrere elektronisch und vibronisch angeregte Zustände besitzen. Bei der Absorption von Licht hinreichend hoher Energie können Elektronen (die sich bei Standardbedingungen zunächst im untersten, also im Grundzustand befinden) angeregt werden, sodass ein sogenannter Elektronenübergang vom Grundzustand $\nu = 0$ in ein höheres, angeregtes Energieniveau $\nu' \geq 0$ stattfindet. Grundsätzlich kann bei der Anregung eines Moleküls von selbigem nur ein diskreter Energiewert angenommen werden. Die quantenmechanische Beschreibung dieses Vorgangs erfolgt durch die Formulierung einer Wellenfunktion, die sich auf einem der diskreten Energieniveaus bewegt (s. dazu auch Kapitel 2.3). Der innere energetische Zustand eines Moleküls kann auf verschiedene Arten verändert werden: durch Rotationsanregung, Vibrationsanregung und durch elektronische Anregung. Bei der Vibrationsanregung und der elektronischen Anregung spielt das Franck-Condon-Prinzip eine essentielle Rolle [40].

Werden Elektronen in andere Energiezustände angeregt, geht dieser Vorgang so schnell vonstatten (innerhalb der Femtosekunderskala), so daß sich im Vergleich dazu der Kernabstand nicht ändert. Entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung bewegen sich diese sehr viel träger, nämlich in etwa im Pikosekundenbereich (dazu siehe auch Kapitel 2.4). Das Franck-Condon-Prinzip, welches auf der Born-Oppenheimer-Näherung aufbaut, besagt nun daß die Übergangswahrscheinlichkeit eines energetischen Elektronenübergangs mit der Überlappung der Start- und Zielwellenfunktion im energetischen Zielzustand der Anregung korreliert. Mathematisch wird dies durch die Übergangsmatrixelemente formuliert. Hierbei erfolgt eine Aufspaltung der optischen Matrixelemente in ein Produkt aus zwei Matrixelementen. Diese zwei Matrixelemente werden durch einen elektronischen Anteil bei festen Kernkoordinaten dargestellt, sowie durch einen Anteil welcher die Kernschwingungsübergänge beschreibt. Mit Hilfe der Gruppentheo-

rie können dann die Auswahlregeln für erlaubte und verbotene Übergänge hergeleitet werden [41]. Das Franck-Condon-Prinzip spielt nur für gasförmige Moleküle eine Rolle, da bei flüssigen und festen Systemen die Energieabsorption in molekulare Bewegungsenergie (Translation, Rotation und Vibration) umgewandelt wird [40]. Neben der Born-Oppenheimer-Näherung spielt die Dipol-Näherung eine weitere wichtige Rolle, die sich aus der erwähnten Matrixformulierung ergibt. Verschwindet das Matrixelement für den Dipol, d.h. konvergiert es gegen Null, so ist der jeweilig betrachtete Einphotonenübergang verboten [41]. Bei zusätzlichen magnetischen Dipolübergängen oder auch elektrischen Quadrupolübergängen müssen diese berücksichtigt werden, da das theoretisch berechnete Spektrum vom tatsächlichen Spektrum abweichen kann. Dies gilt ebenso bei unzureichender Aufteilung in einen elektronischen, einen Vibrationsanteil und in einen Spinanteil [41].

Die Spektren, welche durch Absorption von Energie entstehen können, werden als Valenzbande, Rydbergbande und charge transfer- (zu deutsch: Ladungsübertragung von einem Elektron von einem Teil des Moleküls zu einem anderen) Bande bezeichnet. Ein Beispiel für ein Valenzabsorptionsband wäre der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in einigen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Rydbergbande treten bei Übergängen zu sehr diffusen Orbitalen auf, die das Molekül umgeben und konvergieren mit dem Ionisationspotential des Moleküls. Typische Wellenlängen, die aus solchen Übergängen resultieren, betragen weniger als 200 nm. Rydbergübergänge weisen daher keine Feinstruktur in der Schwingungsdomäne auf [42]. Energetische Übergänge finden in den meisten Fällen dadurch statt, daß Elektronen aus besetzten Valenzorbitalen in unbesetzte Orbitale übergehen. Der kleinstmögliche energetische Übergang kann in jenen Molekülen stattfinden, in denen freie Elektronenpaare zusammen mit π -Elektronen vorkommen. Der daraus resultierende $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang erreicht nur sehr geringe Intensitäten, da hierfür ein Symmetrieverbot vorliegt.

Die Lebensdauern angeregter Zustände liegen meist im Nanosekundenbereich und hängen unter Anderem von der Vielzahl möglicher Zerfallskanäle ab. Beispiel für solche Zerfallskanäle sind zum Beispiel die Dissoziation des Moleküls oder der strahlungslose Zerfall, bei dem die Energiepotentialflächen des Grundzustands und des angeregten Zustands über eine konische Durchschneidung einen neuen Kanal zur Energieumverteilung bilden. Das womöglich historisch bedeutsamste Beispiel hierfür ist die extrem kurze Lebensdauer angeregter Zustände der Basenpaare der Desoxyribonukleinsäuren (DNA), welche eine Folge des strahlungslosen Zerfalls in den DNA-Bausteinen ist [43]. Dies ermöglicht die Stabilität der DNA gegenüber Energieabsorption wie zum Beispiel alltäglicher Sonneneinstrahlung [44]. Dem gegenüber steht der Übergang des angeregten Zustands in den Grundzustand bei gleichzeitiger Emission von Licht, was auch als

Fluoreszenz bzw. im Falle eines angeregten Singulett-Triplett-Übergangs, als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Bei der Fluoreszenz kann der Übergang zum Grundzustand nur vom energetisch am niedrigsten liegenden Schwingungszustand des angeregten Zustands stattfinden, da vor dem Übergang zunächst die vorher absorbierte Energie in Schwingungsenergie umgewandelt wird, bis der unterste Schwingungszustand im angeregten Zustand erreicht wird. Danach erfolgt die Emission der restlichen Energie in Form eines Photons [40]. Dieser Vorgang ist ebenfalls eine Folge der Franck-Condon-Bedingungen und somit auch eine zwingende Notwendigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung; der Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgt vertikal. Hierbei wird die Energiedifferenz zwischen dem untersten Schwingungszustand des angeregten Zustands und dem molekularen Grundzustand als adiabatische Anregungsenergie bezeichnet [42].

2.3 Wellenpakete

Bei der Wechselwirkung zwischen einem ultrakurzen Laserpuls und einem Molekül können, infolge der spektralen Bandbreite des Laserpulses, mehrere Schwingungszustände eines einzelnen elektronischen Zustands angeregt werden. Die Auswahl der angeregten Schwingungszustände hängt des weiteren auch von den Franck-Condon Faktoren für die Schwingungsübergänge ab [45]. Ein lokalisiertes Schwingungswellenpaket wird durch die Kohärenz des Anregungspulses und der daraus folgenden kohärenten Überlagerung von Schwingungszuständen erzeugt. Das dadurch entstandene Wellenpaket kann durch eine Schwingungswellenfunktion beschrieben werden, die sich mit unterschiedlichen zeitabhängigen Phasenfaktoren ausbreitet. Bei der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung nimmt die Amplitude der Oszillation aufgrund der Anharmonizität der molekularen Potentiale meist im Laufe der Zeit ab. Anregungs-Nachweis-Experimente ermöglichen die zeitaufgelöste Beobachtung der Entwicklung des Wellenpakets. Ein ultrakurzer Laserpuls kann das Schwingungswellenpaket in einen angeregten Zustand befördern. Nachfolgend kann ein Nachweispuls auf diesen angeregten Zustand einwirken, so dass ein ionischer Endzustand gebildet wird. Gegenüber dem Nachweis über neutrale Zustände (z. B. bei Fluoreszenzmessungen) hat der Nachweis über ionische Zustände trotz der Auswahlregeln den Vorteil, daß die Ionisation erlaubt ist. Wird das gemessene, zeitabhängige Signal nun einer Fourier-Transformation unterworfen, kann man Informationen über die Schwingungsfrequenzen, die kohärent erzeugt wurden, erhalten.

Im Folgenden soll die formale mathematische Beschreibung eines Wellenpaketes in Grundzügen erläutert werden, welches von einem ultrakurzen Laserpuls angeregt wird. Der hier verwendete Formalismus geht auf die zeitabhängige Störungstheorie

[38, 41, 46, 47] zurück. In der semiklassischen Dipolnäherung kann der störungstheoretische Hamiltonoperator \hat{H}' , der auf das elektrische Feld $\vec{F}(t)$ des Laserpulses wirkt, wie in Gleichung 2.20 geschrieben werden

$$\hat{H}' = -\hat{\mu} \cdot \vec{F}(t) \quad (2.20)$$

wobei $\hat{\mu}$ den Dipoloperator darstellt.

Für einen Übergang vom untersten Schwingungszustand des elektrischen Grundzustands $|1\rangle$ in den angeregten, gebundenen Zustand $|2\rangle$ kann die von den Kern- und Elektronenkoordinaten \vec{Q} und \vec{q} abhängige Wellenfunktion Ψ unter den Bedingungen der Born-Oppenheimer-Näherung als

$$\Psi(\vec{Q}, \vec{q}, t) = \chi_1(\vec{Q})\Phi_1 + \chi_2(\vec{Q}, t)\Phi_2 \quad (2.21)$$

geschrieben werden, wobei χ_1 ein Schwingungswellenpaket im erwähnten untersten Schwingungszustand darstellt und Φ_n die entsprechende Schwingungsphase symbolisiert. χ_2 stellt hierbei ein Schwingungswellenpaket im angeregten Zustand dar, welches unter den Bedingungen der zeitunabhängigen Schwingungseigenfunktionen η_{2l} mit den Schwingungsfrequenzen ω_{2l} und den zeitabhängigen Koeffizienten $a_{2l}(t)$ mathematisch als

$$\chi_2(\vec{Q}, t) = \sum_l a_{2l}(t)\eta_{2l}(\vec{Q})e^{-i\omega_{2l}t} \quad (2.22)$$

dargestellt werden kann.

Unter Beachtung der Bedingungen der Störungstheorie erster Ordnung [41] können die Koeffizienten a_{2l} einzeln bestimmt werden. Damit kann das resultierende Wellenpaket als

$$\chi_2(\vec{Q}, t) = -\frac{i}{\hbar}\langle\Phi_2|\hat{\mu}^e|\Phi_1\rangle\sum_l\langle\eta_{2l}|\eta_{10}\rangle\eta_{2l}(\vec{Q})\cdot e^{-i\omega_{2l}t}\dots\times\int_0^t dt' F(t')e^{-i(\omega_{2l}-\omega_{10})t'} \quad (2.23)$$

ausgedrückt werden [1].

Das Integral

$$\langle\Phi_2|\hat{\mu}^e|\Phi_1\rangle \quad (2.24)$$

enthält den elektronischen Anteil μ^e des Dipoloperators und liefert den elektronischen Übergangsmoment, welcher unter anderem die Auswahlregeln bestimmt. Das Quadrat

des Integrals

$$\langle \eta_{2l} | \eta_{10} \rangle \quad (2.25)$$

stellt im Wesentlichen den Franck-Condon-Faktor dar und beschreibt die Wahrscheinlichkeit für einen Dipolübergang in den korrespondierenden Schwingungszustand l . Für Anwendungen innerhalb der Femtosekundenspektroskopie spielt das Integral

$$\int_0^t dt' F(t') e^{-i(\omega_{2l} - \omega_{10})t'} \quad (2.26)$$

eine besondere Rolle. Es beschreibt die Anzahl der von dem Laserpuls kohärent angeregten stationären Zustände η_{2l} . Die Form und die Zeitdauer des elektrischen Feldes $F(t)$ des Laserpulses sowie die Zustandsdichte bestimmen, unter anderem, wieviele stationäre Zustände angeregt werden. Je kürzer also die Pulsdauer der Anregungsstrahlung und je höher die Zustandsdichte der angeregten Eigenfunktionen, desto höher ist die Anzahl der Eigenfunktionen, die am Anregungsschritt beteiligt sind. Ein Wellenpaket, wie es in Gleichung 2.23 beschrieben ist, kann sich prinzipiell mit unbegrenzter Zeitdauer auf der Energiepotentialfläche des angeregten Zustandes bewegen. Ein derart schwach gedämpftes Oszillationsverhalten wird jedoch gewöhnlich nur bei kleineren Molekülen beobachtet, die eine entsprechend geringere Zustandsdichte und langsamere konkurrierende Prozesse aufweisen. Die Zustandsdichte wächst mit der Größe der Moleküle und zusätzlich wächst die Möglichkeit der unterschiedlichen Relaxationsprozesse, welche die Lebensdauer der kohärent angeregten Zustände erheblich verkürzen.

2.4 Vibronische Kopplung

Der Begriff der vibronischen Kopplung wurde 1934 zum ersten Mal von Landau und Teller diskutiert und wurde 1937 von Jahn und Teller für nichtlineare Moleküle in dem resultierenden Jahn-Teller-Theorem verifiziert [48]. Vibronische Kopplung tritt dann auf, wenn Elektronen nicht adiabatisch auf die Kernbewegung reagieren. Somit wirkt auf die Atomkerne innerhalb der Molekülbindungen zusätzlich zu dem gemittelten Feld der Elektronen noch die Bewegung der Elektronen unter Einfluß der Kernbewegungen. Für den Fall der elektronischen Entartung ist dieser Umstand zutreffend. Die Eigenschaften eines molekularen Systems, auf das keinerlei äußere Störfaktoren wie beispielsweise elektromagnetische Felder einwirken, können durch die Kern- und die Elektronenbewegung sowie deren Wechselwirkung untereinander bestimmt werden. Aufgrund der Komplexität und der zur Zeit noch begrenzten mathematischen Rechenkapazität muß die quantenmechanische Beschreibung solcher Systeme auf physikalisch schlüssige

Näherungen zurückgreifen, um eine vereinfachte Behandlung der Thematik zu ermöglichen. Die für die vorliegende Arbeit wichtigste Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die auch unter dem Namen der ‘‘Adiabatischen Näherung’’ bekannt ist. In der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Kern- und Elektronenbewegungen als zwei voneinander zeitlich unabhängige Vorgänge betrachtet. Hierbei wird davon ausgegangen, daß das Gewicht der Kerne 1837 mal größer ist als das Gewicht der Elektronen. Infolgedessen kann die Geschwindigkeit der Elektronenbewegung als sehr viel größer angenommen werden als die Geschwindigkeit der Kerne. Im Vergleich zur Elektronenbewegung erscheinen die Kerne stationär. Somit wirkt auf die Kerne bei jeder neu erreichten Position ein jeweils gemittelt elektrisches Feld, resultierend aus der Summe der Elektronen, die sich um den jeweiligen Kern befinden. Die Bewegung der Kerne kann als Energiepotentialfläche (engl.: potential energy surface, PES) in Abhängigkeit von der Kern-Kern-Distanz dargestellt werden. Die Schrödingergleichung liefert für diesen Ansatz eine Lösung, bei der zunächst der elektronische Anteil unter Vernachlässigung der Kernbewegung berechnet wird. Dann folgt die Berechnung der Energien für die Kernbewegungen unter Zuhilfenahme der gemittelten Elektronenpotentiale. Gleichung 2.27 beschreibt den Hamiltonoperator \hat{H} für die entsprechende Schrödingergleichung [49].

$$\hat{H} = \hat{H}_{el,el} + \hat{H}_{Nuc,Nuc} + V(el, Nuc) \quad (2.27)$$

H_{el} entspricht hier dem elektronischen Anteil, welcher auch die kinetische Energie enthält, H_{Nuc} beschreibt die kinetische Energie der Kernbewegungen sowie der Kern-Kern-Abstoßung enthält und $V(el,Nuc)$ stellt das Potential dar, welches aus der Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen resultiert.

Vereinfacht kann der Ansatz aus Gleichung 2.27 als Produkt der elektronischen und der Kernzustandsfunktion $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ ausgedrückt werden, um die Kern- von der Elektronenbewegung zu trennen:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_{Nuc}(\vec{R}) \quad (2.28)$$

Hierbei hängt die Kernzustandsfunktion $\Psi_{Nuc}(\vec{R})$ nur von den Kernkoordinaten ab, die elektronische Zustandsfunktion jedoch von den Kern- und Elektronenkoordinaten.

Betrachtet man für die Berechnung der Elektronenbewegung die Kerne als stationär, so lautet die Schrödingergleichung für diesen Fall

$$(\hat{H}_{el} + V_{Nuc,Nuc})\Psi_{el}\Psi_{Nuc} = E\Psi_{el}\Psi_{Nuc} \quad (2.29)$$

mit $T_{Nuc} = 0$

und $V_{Nuc,Nuc} = \text{const.}$

Hierbei wird das Potential, das von der Kern-Kern-Abstoßung hervorgerufen wird, als $V_{Nuc,Nuc}$ bezeichnet. T_{Nuc} stellt den Anteil der kinetischen Energie der Elektronenbewegung dar. Nach Umformung kann Gleichung 2.29 als

$$E\Psi_{el}\Psi_{Nuc} = \Psi_{Nuc}\hat{H}_{el}\Psi_{el} + V_{Nuc,Nuc}\Psi_{el}\Psi_{Nuc} \quad (2.30)$$

geschrieben werden.

Wenn diese Gleichung durch das Produkt aus Gleichung 2.28 dividiert wird, ergibt sich

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = (E - V_{Nuc,Nuc})\Psi_{el} \quad (2.31)$$

welches unter der Bezeichnung der **elektronischen Schödinger-Gleichung** bekannt ist:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R})\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.32)$$

In dieser Gleichung sind die Eigenwerte E_{el} von der Kernposition \vec{R} parametrisch abhängig. Als Summe der elektronischen Energie $E_{\vec{R}}$ und der jeweiligen Kernabstoßungsenergie $V_{Nuc,Nuc}$ samt der Kernladungen $Z_{a,b}$ und des Kern-Kernabstands R_{ab} ergibt sich die Gesamtenergie $E(\vec{R})$ [47]:

$$E(\vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) + \sum_{a=1}^K \sum_{b=1, b>a}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}} \quad (2.33)$$

Um die Kopplungskonstante $D_{km}(\vec{R})$ der vibronischen Kopplung herzuleiten, kann Gleichung 2.31 zu

$$[\hat{H}_{el} + V(el, 0)]\phi_k(el) = \varepsilon_k \phi_k(el) \quad (2.34)$$

umgeformt werden, wobei $\phi_k(el)$ die Eigen- oder auch Wellenfunktion des elektronischen Anteils bei der jeweiligen Kernposition k , $V(el, 0)$ das Potential der Elektronen bei stationären Kernpositionen und ε_k den korrespondierenden Eigenwert bzw. Energie darstellt.

Setzt man nun die elektronische Wellenfunktion in die allgemeine Schrödingergleichung ein [47], so kann die Gesamtwellenfunktion als

$$\Psi_{el,Nuc} = \sum_k \chi_k(Nuc)\phi_k(el) \quad (2.35)$$

ausgedrückt werden. Um die Kopplungselemente $D_{km}(\vec{Nuc})$ für die Kernwellenfunk-

tionen $\chi_k(Nuc)$ zu erhalten, wird 2.35 in 2.34 eingesetzt und man erhält

$$[\hat{H}_{Nuc} + \varepsilon_k(\vec{Nuc})]\chi_k(\vec{Nuc}) + \sum_{m \neq k} D_{km}(Nuc)\chi_m(Nuc) = E\chi_k(\vec{Nuc}) \quad (2.36)$$

wobei $D_{km}(el, Nuc)$ als

$$D_{km}(el, Nuc) = V_{el, Nuc} - V_{el, 0} = \sum_i \left(\frac{\delta V}{\delta Q_i} \right) |0\rangle Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\delta^2 V}{\delta Q_i \delta Q_j} \right) |0\rangle Q_i Q_j + \dots \quad (2.37)$$

dargestellt werden kann und sich die Potentialenergie der Kerne $\varepsilon_k(\vec{R})$ im gemittelten Feld der Elektronen im Eigenzustand $\phi_k(el)$ auf

$$\varepsilon_k(\vec{R}) = \varepsilon_k' + D_{kk}(\vec{R}) \quad (2.38)$$

beläuft [49].

Unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung kann Gleichung 2.36 zu

$$D_{km} = \sum_i \langle k | \frac{\delta V}{\delta R_i} | m \rangle R_i \quad (2.39)$$

vereinfacht werden.

Bei nicht vorhandener vibronischer Kopplung $D(el, Nuc) = 0$ vereinfacht sich das Gleichungssystem aus Gleichung 2.36 zur Schrödingergleichung für die Kerne, die sich im gemittelten Feld der Elektronen bewegen:

$$[\hat{H}_{Nuc} + \varepsilon_k(\vec{R})]\chi_k(\vec{R}) = E\chi_k(\vec{R}) \quad (2.40)$$

2.5 Ionisationsvorgänge

In dieser Arbeit wurden die experimentellen Daten mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Dabei macht man sich den sogenannten Photoeffekt zunutze, bei dem Elektronen nach der Absorption von Licht ausreichend hoher Energie emittiert werden. Um herauszufinden, aus welchen Elektronenzuständen die Elektronen emittiert wurden, kann aus deren kinetischer Energie E_{kin} bei bekannter Absorptionswellenlänge ν das Ionisationspotential IP berechnet werden [50, 51].

$$E_{kin} = IP - h\nu \quad (2.41)$$

Je nach den Anregungsbedingungen und der jeweiligen elektronischen Struktur der untersuchten Moleküle können die emittierten Teilchen unterschiedlichen Ionisations-

prozessen unterworfen werden. In den folgenden Unterkapiteln sollen die direkte Photoionisation und die Multiphotonenionisation beschrieben werden, da sie zum Verständnis der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Spektren beitragen. Des Weiteren erfolgt eine nähere Betrachtung der Tunnelionisation, die bei der Erzeugung von höheren Harmonischen (s. Unterkapitel 2.7) eine größere Rolle spielt.

2.5.1 Einphotonenionisation

Die Einphotonenionisation beschreibt einen Vorgang, bei dem das zu untersuchende Molekül ein Photon mit der Energie $h\nu$ absorbiert. Ein Elektron kann somit nach Gl. 2.41 aus seiner Schale entfernt werden, wenn die Energie des Photons das Ionisationspotential IP des jeweiligen Molekülzustands übersteigt. Nach dem Koopmannschen Theorem entspricht die Ionisierungsenergie IP_j eines Atoms oder Moleküls mit abgeschlossener Schale näherungsweise der Orbitalenergie als negativer Betrag $-\epsilon_e^{SCF}$. Diese lässt sich durch die Methode der *self-consistent field*-Rechnung (SCF) nach Gleichung 2.42 bestimmen [50].

$$IP_j \approx -\epsilon_e^{SCF} \quad (2.42)$$

Hierbei ergibt sich die kinetische Energie des Elektrons, wie weiter oben beschrieben, nach Gl. 2.41 aus der Energie des Photons und der Ionisierungsenergie des Moleküls. Bei diesem Vorgang, der als direkte Photoionisation bezeichnet wird, wird für die meisten Moleküle eine Ionisationsenergie zwischen 8 und 15 eV benötigt [52], welche von Laserstrahlung aus dem fernen UV-Bereich aufgebracht werden kann.

2.5.2 Multiphotonenionisation

Hohe Laserintensitäten ab ca. $10^{13} \frac{W}{cm^2}$ [54] und daraus resultierende starke elektromagnetische Felder ermöglichen neben der direkten Photoionisation auch andere Ionisationsmechanismen. In dem hier beschriebenen Fall der Multiphotonenionisation wird die Energie von n Photonen absorbiert, so dass Photoionisation auch dann eintritt, wenn die Energie eines einzelnen Photons an sich nicht ausreichen würde (siehe Gleichung 2.43).

$$n \cdot h\nu > IP \quad (2.43)$$

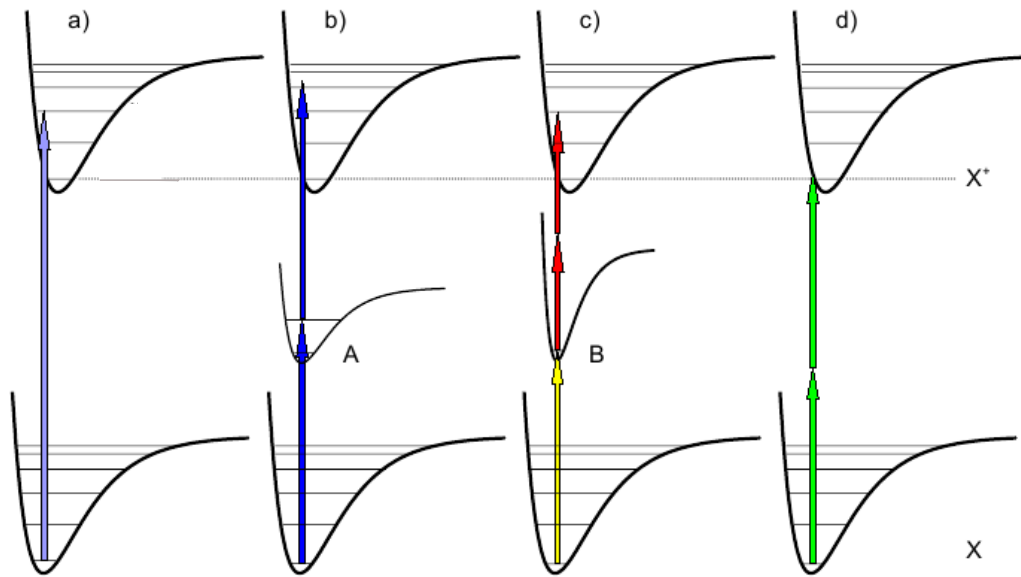


Abbildung 2.4: Darstellung verschiedener Photoionisationsmechanismen. A und B bezeichnen hierbei Zwischenzustände, während X den Grundzustand und X^+ einen angeregten Grundzustand symbolisiert. a) Schematische Darstellung der Einphotonenionisation. b) – d) diverse Varianten der Multiphotonenionisationsmechanismen. Die Abbildungen wurden aus [53] entnommen.

Es besteht auch die Möglichkeit, daß eine größere Anzahl an Photonen als zur Ionisation benötigt wird. Auch in diesem Fall wird die Energie der Photonen auf die kinetische Energie der Photoelektronen übertragen. Dieser Umstand wird in Gl. 2.44 mathematisch ausgedrückt, wobei n die Anzahl der benötigten Photonen und s die Anzahl der "überschüssigen" Photonen darstellt.

$$E_{kin} + IP = (n + s) \cdot E_{Photon} \quad (2.44)$$

Ein solcher Vorgang wird als Above Threshold Ionisation, kurz: ATI, bezeichnet [54] und erzeugt im Photoelektronenspektrum zusätzliche Banden, die der Photonenenergie entsprechende, äquidistante Abstände aufweisen. Beim Prozess der Multiphotonenionisation geschieht die Anregung über virtuelle Zwischenzustände, welche als reale Zustände beschrieben werden können, unter der Bedingung, daß ihre Lebensdauer allein durch die Energieunschärfe beschrieben wird. Die Lebensdauer beträgt für einen solchen Fall typischerweise eine Femtosekunde. Um die simultane Absorption von mehreren Photonen zu ermöglichen, sind in diesem Fall hohe Photonenflüsse nötig [55]. Der Fall, daß ein oder mehrere dieser virtuellen Zwischenzustände mit einem realen Zustand des Moleküls überlappen und die Ionenausbeute stark ansteigt, wird resonante Multiphotonenionisation (REMPI, *resonant enhanced multiphoton ionisation*) genannt.

2.5.3 Tunnelionisation

Ein essentieller Schritt zur Erzeugung von höheren Harmonischen ist, unter anderem, die Tunnelionisation. Gleichung 2.45 beschreibt das Elektrische Feld $E(t)$ von elektromagnetischer Strahlung:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.45)$$

Das Coulombpotential, in welchem sich das Elektron befindet, kann durch die in Gl. 2.45 beschriebene Feldstärke verzerrt werden wenn sie den Betrag der mittleren intraatomaren Feldstärke erreicht. Somit steigt die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron durch die abgesenkte, deformierte Potentialbarriere tunnelt. Dieser Mechanismus wird in Abbildung 2.5 dargestellt.

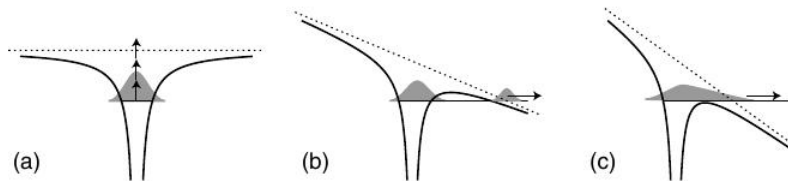


Abbildung 2.5: Das zunächst symmetrische Coulombpotential (a) kann durch ein starkes elektrisches Feld $E(t)$ so verzerrt werden, dass ein Durchtunneln des Elektrons durch die nun deformierte Barriere möglich wird (b) und (c). Die Abbildung wurde aus Referenz [56] entnommen.

Gleichung 2.48 stellt eine mathematische Beschreibung des verzerrten Potentials dar. Hierbei entspricht $e\vec{E}(t)\vec{r}$ dem Teil, der von dem elektrischen Feld der Laserstrahlung erzeugt wird.

Oszilliert das elektrische Feld zu schnell, kann das Elektron nicht mehr darauf reagieren und erfährt nur eine Mittelung der Oszillation. Dieser Umstand wird, wie in Gl. 2.46 formal durch den Keldysh Parameter γ beschrieben [57], wobei IP die Ionisierungsenergie, U_p das ponderomotive Potential und ω die Kreisfrequenz des Laserfeldes darstellt.

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}} \cdot U_p = \frac{E^2}{4\omega^2} \quad (2.46)$$

Somit beschreibt das ponderomotive Potential die gemittelte kinetische Energie eines freien Elektrons in einem oszillierenden Laserfeld der Feldstärke E . Gleichung 2.46 zeigt, daß für hohe Frequenzen ω der Wert von γ groß und für niedrige Frequenzen der Wert von γ klein wird. Für den Fall, daß bei niedrigen Frequenzen $\gamma \ll 1$ wird, findet

Tunnelionisation statt und für $\gamma \gg 1$ findet der Prozess der Multiphotonenionisation statt [56].

2.6 Dissoziationsmechanismen

Moleküle können durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung ausreichend hoher Energie in Zustände angeregt werden, welche eine höhere Energie aufweisen als die Fragmente des dissoziierten Moleküls. Der Vorgang, bei dem das Molekül in besagte Fragmente zerfällt, wird als Photodissoziation bezeichnet. Einige für die vorliegende Arbeit relevante Dissoziationsmechanismen werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

2.6.1 Direkte Dissoziation

Für weite Kern-Kern-Abstände $r - r_0$ besitzen stabile Zustände eine Dissoziationsgrenze, bei der diskrete Rotationsschwingungszustände in ein Kontinuum von translatorischen und ungebundenen Zuständen übergeht. Im Fall von Einphotonenprozessen kann die direkte Photodissoziation nur über elektronisch angeregte Zustände erfolgen, da nach dem Franck-Condon-Prinzip die Übergangswahrscheinlichkeit der Dissoziation durch ausschließliche Rotations-Schwingungs-Anregung gegen null tendiert [38, 41]. Die Verwendung hoher Laserintensitäten jedoch ermöglicht eine solche Dissoziation über virtuelle Zwischenzustände (hierzu siehe Unterkapitel 2.5.2).

Abbildung 2.6 zeigt eine vereinfachte Darstellung der Dissoziation eines Moleküls (blaue Kurve) über eine direkte Dissoziation (a) und über eine Prädissoziation (b). Eine weitere Möglichkeit ist die Anregung in einen nichtbindenden, repulsiven Zustand, die ebenfalls in eine Dissoziation mündet.

Gleichung 2.47 beschreibt den Prozess der direkten Dissoziation für ein zweiatomiges Molekül AB in die elektronisch angeregten Fragmente A^* und B^* .



Da bei den dissoziativen Zuständen keine diskreten Niveaus existieren, ist die direkte Dissoziation in Absorptionsspektren leicht an der kontinuierlichen Bandenstruktur zu erkennen, die sich bei höheren Anregungsenergien an die diskreten Schwingungszustände anschließt [41].

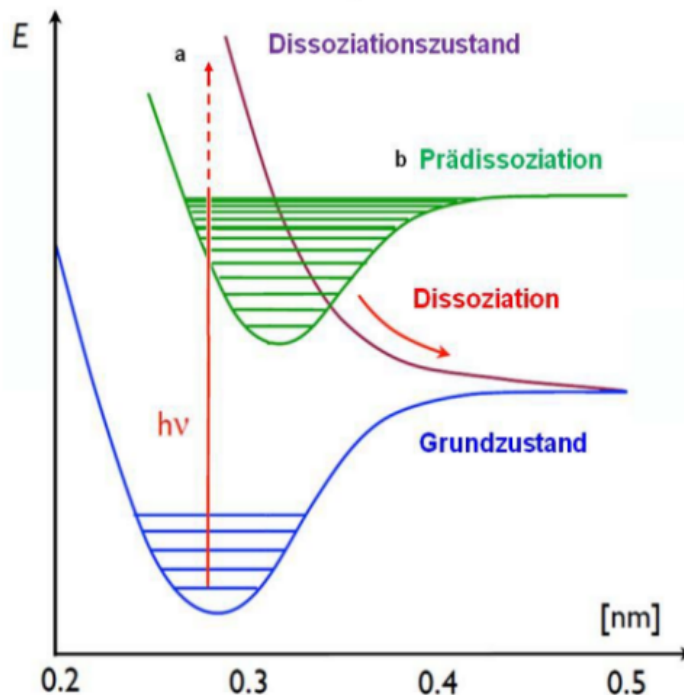


Abbildung 2.6: Direkte Dissoziation vom Grundzustand (blaue Kurve, "ground state") über eine direkte Dissoziation (violette Kurve, "dissociative state") und über eine Prädissoziation (grüne Kurve) nach Gl. 2.47. Die Abbildung wurde aus Referenz [58] entnommen und dort nach Referenz [59] verändert.

2.6.2 Prädissoziation

Unter gesonderten Umständen kann Dissoziation auch dann stattfinden, wenn die Energie der absorbierten Photonen nicht ausreicht, um die dissoziativen Kontinuumszustände des primär angeregten Zustandes zu erreichen [40] und wird als Prädissoziation bezeichnet (siehe Abbildung 2.7). Hierbei wird zuerst ein diskreter Rotations-Schwingungszustand eines bindenden und elektronisch angeregten Zustandes besetzt (grüne Kurve). Anschließend kann es zu einem strahlungslosen Übergang in das Dissoziationskontinuum eines weiteren elektronischen Zustands kommen (violette Kurve). Beim Endzustand kann es sich entweder um einen repulsiven Zustand ($h\nu \rightarrow$ dissociation) oder einen stabilen Zustand ($h\nu \rightarrow h\nu'$) handeln.

Die Lebensdauer der diskreten Rotations-Schwingungszustände wird durch die strahlungslosen Übergänge verkürzt, was wiederum eine Linienverbreiterung der betroffenen Banden im Photoelektronenspektrum bewirkt. Die typische Lebensdauer solcher prädissoziativer Zustände liegt im Bereich von ungefähr einer Pikosekunde. Der beobachtete Zerfall erhält somit eine zusätzliche exponentielle Komponente [1].

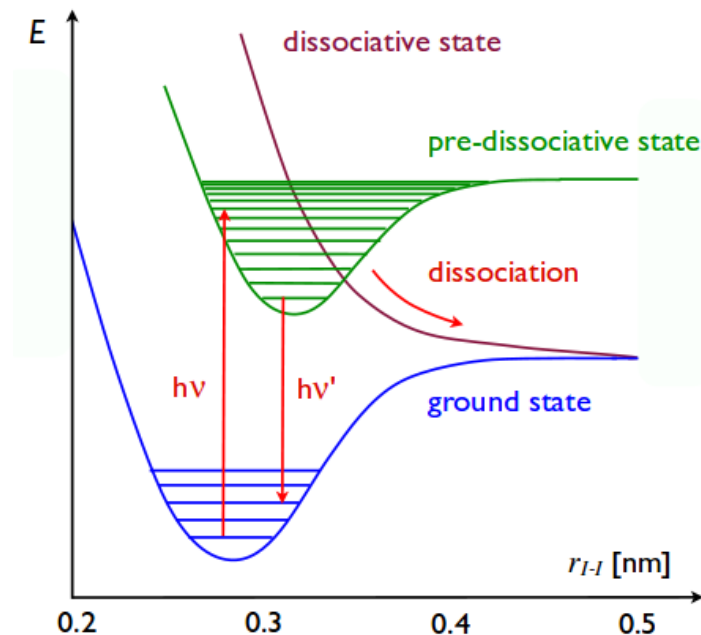


Abbildung 2.7: Prädissoziation durch einen strahlungslosen Übergang von Rotations-Schwingungszuständen des angeregten Zustands (grüne Kurve) in das Dissoziationskontinuum des repulsiven Zustands (violette Kurve). Die Abbildung wurde aus [59] entnommen.

2.7 Erzeugung von höheren Harmonischen

Die Erzeugung von höheren Harmonischen basiert auf der nichtlinearen Wechselwirkung der intensiven Kurzpuls- Laserstrahlung mit einem gasförmigen Medium. Bei diesem Prozeß konvergiert die Frequenz des initiiierenden Laserstrahls zu einem ganzzahligen Vielfachen ihrer selbst. Erste Experimente zur Erzeugung von höheren Harmonischen wurden 1987 durchgeführt (siehe Referenz [60]). 1990 konnten höhere Harmonische von Xenon durch Bestrahlung mit 1064 nm-Strahlung eines Nd:YAG-Lasers erzeugt werden [61]. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet lieferten 1993 L'Huillier, Lewenstein, Salieres und Balcou, als sie mithilfe eines Ti:Saphir-Lasers bei einer Zentralwellenlänge von 794 nm höhere Harmonische in Neon erzeugten [62]. Als Antwort auf diese Arbeit wurden ein Jahr darauf in einer Theoriearbeit die quantenchemischen Grundlagen für die Erzeugung von höheren Harmonischen vorgelegt [63].

2.7.1 3-Schritt-Modell

Die Erzeugung von höheren Harmonischen kann als Modell in drei Schritten, nämlich der Ionisation, der Ausbreitung und der Rekombination dargestellt werden. Diese drei Schritte sollen im Folgenden erläutert werden.

Schritt 1: Ionisation

Erhöht man die Intensität des Laserstrahls, der mit den jeweiligen Partikeln wechselwirkt derart, daß der elektrische Anteil der elektromagnetischen Welle mit der interatomaren Feldstärke vergleichbar groß wird, kann das Teilchen (in diesem Fall das Elektron) aus dem bindenden Potential des Atoms hinaustunneln. Hierbei erzeugt das elektrische Feld \vec{E} des Lasers zusätzlich zum Coulombpotential $V(\vec{r}, t)$ des Ions ein Potential $e\vec{E}(t)\vec{r}$:

$$V(\vec{r}, t) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\vec{E}(t)\vec{r} \quad (2.48)$$

Abbildung 2.8 zeigt, wie das ausreichend hohe Laserfeld das Coulomb-Potential verzerrt. Durch Tunneln kann die Barriere, die die Bindung des Elektrons an den Atomkern erzeugt, überwunden werden. Keldysh fand 1965 heraus, in welcher Stärke die Laserfelder E_0 und die Umlauffrequenzen ω vorkommen müssen, damit die oben beschriebene Tunnelionisation stattfinden kann [57]. Zusammen mit der jeweiligen Ionisierungsenergie bestimmen das Laserfeld und die Umlauffrequenz das sogenannte ponderomotive Potential U_p . Keldysh definiert somit den Parameter γ , der unter dem Namen Keldysh-Parameter bekannt wurde:

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}} \quad (2.49)$$

mit

$$U_p = \frac{e^2 E_0}{4m_e \omega^2} \quad (2.50)$$

Hierbei wird die Elementarladung mit e bezeichnet, wobei m_e die Elektronenmasse darstellt und E_0 für die Amplitude des elektrischen Feldes des Laserpulses steht, welches mit der Frequenz ω oszilliert. Mit dem Keldysh-Parameter aus Gleichung 2.49 lässt sich bestimmen, ob das Elektron Tunnelionisation durchläuft ($\gamma \ll 1$) oder ob es durch Multiphotonenionisation freigesetzt wird ($\gamma \gg 1$). Da das Coulomb-Potential, welches mit dem elektrischen Feld des Laserpulses mitschwingt, verzerrt wird bricht die stationäre Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Somit hat das Elektron nicht genug Zeit, sich dem wechselnden Laserfeld anzupassen. Dadurch wirkt auf das Elektron ein über mehrere Zyklen gemitteltes elektrisches Laserfeld, welches wiederum die Bewegung des Elektrons steuert. Im Falle der Multiphotonenionisation erzeugt die nichtlineare Wechselwirkung vieler absorbierter Photonen mit dem Laserfeld einen elektronischen Zustand, bei dem das emittierte Elektron die Überschüssige Energie als kinetische Energie erhält. Bei der Tunnelionisation jedoch verzerrt das hinreichend große Laserfeld die

Potentialbarriere (s. Abbildung 2.5), sodass die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron durch die Barriere hindurchtunnelt, entsprechend groß wird. Im Folgenden soll erläutert werden, warum die Tunnelionisation als favorisierte Möglichkeit zur Erzeugung von höheren Harmonischen gilt.

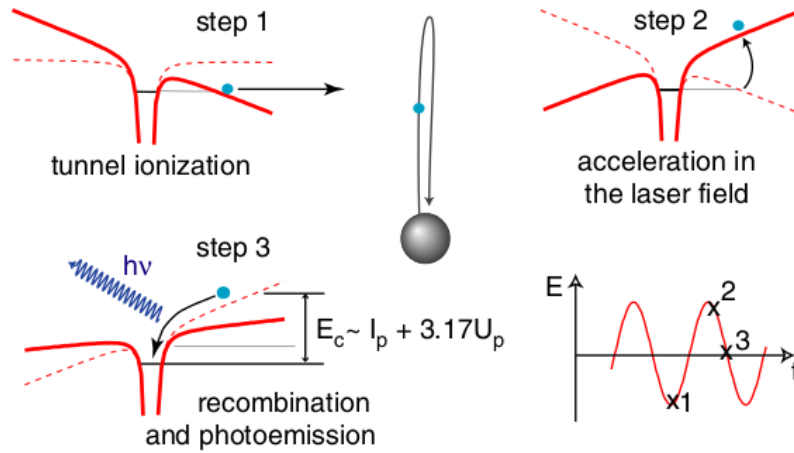


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des 3-Schritt-Modells. Details siehe Text. Die Abbildung wurde aus Referenz [56] entnommen.

Schritt 2: Ausbreitung

Nach Schritt 1, der Ionisation, kann das Elektron näherungsweise als freies Elektron definiert werden, dessen Bewegung nun vollständig vom elektrischen Feld des Laserpulses bestimmt wird. Um die Bewegung des Elektrons nachvollziehen zu können, wird seine eindimensionale Geschwindigkeit $v(t)$ unter Wechselwirkung mit dem Laserfeld $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ berechnet:

$$v(t) = \int_0^t -\frac{e}{m} E(t') dt' + v_0 = -\frac{E_0 e}{m \omega} \sin(\omega t) + v_0 \quad (2.51)$$

Für die Elektronen mit einer Driftgeschwindigkeit von $v_0 = 0$ gilt, daß ihre gemittelte kinetische Energie E_{kin} das ponderomotive Potential U_p bestimmt. Hierbei ist das ponderomotive Potential proportional zu E_0 , was dazu führt, daß die durchschnittliche Geschwindigkeit der Elektronen linear mit der Laserintensität ansteigt.

Wenn man nun ein gebundenes Elektron betrachtet, das durch Ionisation in das Kontinuum befördert werden soll, wird es an der Stelle $x = 0$ mit $v_0 = 0$ bei der hier willkürlich gewählten Phase φ des elektrischen Feldes $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi)$ ionisiert.

Mit diesem Ansatz können die Geschwindigkeit $v(t)$ und die Position $x(t)$ mit

$$v(t) = \int_0^t -\frac{e}{m} E(t') dt' + v_0 = -\frac{E_0 e}{m\omega} \sin(\omega t + \varphi) - \sin(\varphi) \quad (2.52)$$

und

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt' = -\frac{E_0 e}{m\omega^2} (\cos(\omega t + \varphi) - \cos(\varphi)) + \sin(\varphi)t \quad (2.53)$$

berechnet werden.

Schritt 3: Rekombination

Einige der Elektronen können zu ihrem Ausgangspunkt zurückkehren, und mit dem Atom rekombinieren. Hierbei wird ein Photon emittiert, welches die überschüssige Energie des rekombinierenden Elektrons aufweist. Dieses Photon besitzt die höhere harmonische Frequenz mit der Energie

$$h\omega = E_{kin} + IP \quad (2.54)$$

E_{kin} stellt hierbei die kinetische Energie des Elektrons nach Durchlaufen des Laserfeldes dar und IP das Ionisationspotential. Bei der Rekombination können unterschiedliche Geschwindigkeiten und somit unterschiedliche kinetische Energien auftreten. Die maximal mögliche kinetische Energie kann mit $x(t) = 0$ bei verschiedenen Werten für ϕ berechnet werden und beträgt ungefähr $3.7 U_p$ bei einer Phase ϕ von 180° - nämlich, wenn das elektrische Feld der optischen Welle maximal ist. Deshalb können unter diesen Umständen auch viele Elektronen zur Erzeugung der höheren Harmonischen beitragen und höhere Harmonische mit der größtmöglichen Energie erzeugen. Bei Photonenenergien, die höher als

$$h\omega c = 3,17U_p + IP \quad (2.55)$$

liegen, verschwindet das Spektrum der höheren Harmonischen, was als "cut-off" bezeichnet wird. In Referenz [64] wurde die "cut-off Formel" aus Gleichung 2.55 empirisch eingeführt, bevor die Idee des 3-Schritt-Modells entwickelt wurde [64]. Somit wird ersichtlich, daß die Tunnelionisation Voraussetzung für die Erzeugung von höheren Harmonischen ist. Gleichung 2.55 impliziert, daß das ponderomotive Potential U_p möglichst groß sein sollte. Auch dieser Umstand wird von der Tunnelionisation abgedeckt, wenn der Keldysh-Parameter γ sehr viel kleiner als 1 ist ($\gamma \ll 1$). Da die Schritte zur Erzeugung von höheren Harmonischen synchron zur Oszillation des elektrischen Feldes des

Lasers sind, gilt die Erzeugung der höheren Harmonischen als kohärenter Prozess. Die höheren Harmonischen treten in ungeraden Vielfachen der fundamentalen Frequenz f auf, weil der drei Schritte umfassende Prozess der Erzeugung sich bei jedem halben Zyklus $\frac{T}{2}$ des Laserfeldes wiederholt. Bei der diskreten Fouriertransformation der höheren Harmonischen tritt eine Auftrennung der Signale nach

$$\frac{1}{0.5T} = 2f \quad (2.56)$$

auf. Beispielsweise würde von der fundamentalen Frequenz $1f$ aus die nächste beobachtbare Frequenz $3f$ lauten.

Für den Fall, daß das nichtlineare Konversionsmedium kein Inversionszentrum aufweist, werden die höheren Harmonischen bei jedem vollen Laserzyklus erzeugt. Damit würden die Signale nach

$$\frac{1}{T} = 1f \quad (2.57)$$

aufgetrennt werden und geradzahlige sowie ungeradzahlige Vielfache der fundamentalen Frequenz wären zu beobachten.

Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung von höheren Harmonischen ist das sogenannte Thompson-Scattering, bei dem bei hohen Laserintensitäten ein Plasma erzeugt wird, dessen Inversionszentrum durch das magnetische Feld des Lasers vernichtet wird [65]. Die Bewegung des freien Elektrons ist hierbei stark von der relativistischen Massenzunahme des Elektrons und vom Magnetfeld abhängig, wodurch geradzahlige und ungeradzahlige Vielfache der fundamentalen Laserstrahlung erzeugt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von höheren Harmonischen liefert die Anwendung von Laserpulsen, die nur wenige optische Zyklen aufweisen. Hier spielt die sogenannte "carrier-envelope", also die absolute Phase des Pulses eine entscheidende Rolle, wobei das einzelne Atom für negative und positive halbe Zyklen unterschiedliche Schritte durchläuft. Mit dieser Methode können geradzahlige höhere Harmonische sowie kohärente Bremsstrahlung erzeugt werden.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Femtosekunden-Lasersystem

Eine schematische Darstellung des Femtosekundenlasersystems, das für die Experimente in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten des Lasersystems beschrieben werden. Ein Titan-Saphir Oszillator (Vitesse-800, Firma Coherent) erzeugt die in Kapitel 2 mathematisch beschriebenen Femtosekundenlaserpulse, die in einem nachgeschalteten parametrischen Verstärkersystem (Hidra-25, Coherent) verstärkt werden. Das parametrische Verstärkersystem wird von einem Nd:YLF-Laser (Evolution-15, Coherent) bzw. von einem Nd:YAG-Laser (Surelite, Continuum) optisch gepumpt. Hierfür werden Festkörperlaser eingesetzt, die als aktives Medium einen mit Neodym dotierten Yttrium-Lithium-Fluorid Kristall (Nd:YLF) bzw. einen mit Neodym dotierten Yttrium-Aluminium-Granat Kristall (Nd:YAG) nutzen. Die Wiederholungsfrequenzen des Verstärkersystems betragen 10 Hz bzw. 1 kHz, wobei für die Experimente der vorliegenden Arbeit der 1 kHz-Betrieb genutzt wurde. Wie in Kapitel 2 erläutert, beruht die Erzeugung der Femtosekundenlaserpulse auf dem Vorgang der Modenkopplung. Dabei bildet sich in der Zeitdomäne ein Laserpuls, der durch gleichgeschaltete Moden erzeugt wird, die in einer festen Phasenbeziehung zueinander stehen. Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion, die eine Nebenwirkung der optischen Komponenten des Resonators darstellen, würde der Puls beim Durchlaufen des Laserresonators sehr schnell zerfließen. Durch die Bildung einer Kerr-Linse im Ti:Sa-Kristall kann das Verhalten des Laserpulses als Soliton beschrieben werden. Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion wird dabei vom intensitätsabhängigen Brechungsindex des Kristalls kompensiert. Mit dieser Methode können Femtosekundenlaserpulse mit einer Pulsdauer von 85 fs und einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 801$ nm erzeugt werden.

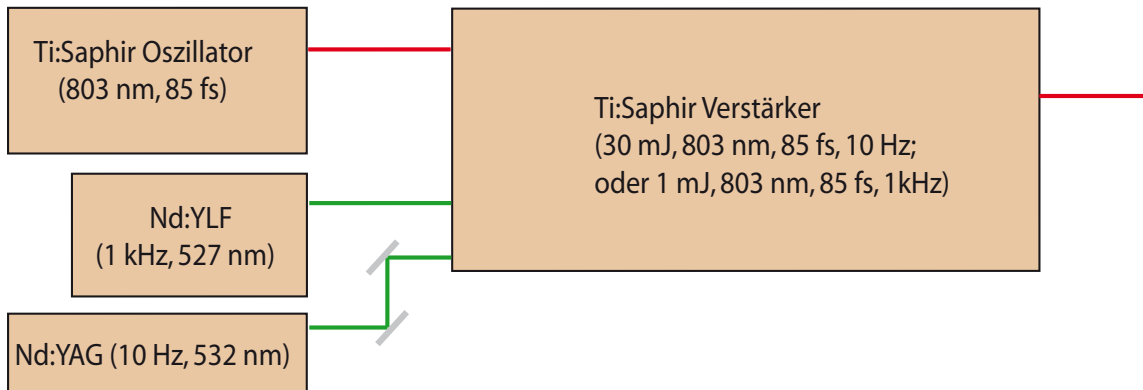


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Femtosekunden- Lasersystems, bestehend aus Oszillator, Pumplasern und Verstärker.

Bei einer Ausgangsleistung von 260 mW und einer Wiederholungsrate von 80 MHz ergibt sich eine typische Pulsenergie von 3,3 nJ. Diese Laserpulse müssen nachfolgend noch verstärkt werden, da diese Pulsenergie für die Experimente in der vorliegenden Arbeit nicht ausreichend hoch ist. Zur Verstärkung der Pulse wird die Methode der Chirped Pulse Amplification Technik (kurz: CPA-Technik) genutzt. Das CPA-Verstärkersystem besteht aus drei Komponenten: dem Gitterstrecker, dem regenerativen Verstärker und dem Kompressor. Alle Komponenten sind schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Der Ausgangspuls des Oszillatorsystems durchläuft zunächst einen Gitterstrecker (Abb. 3.2 a)), in dem die Pulsdauer auf einige Hundert Pikosekunden gestreckt wird. Damit verringert sich die Energiedichte pro Zeiteinheit, sodass die Zerstörschwellen der optischen Komponenten im regenerativen Verstärker (Abb. 3.2 b)) deutlich unterschritten werden. Im nächsten Schritt wird der gestreckte Laserpuls in den regenerativen Verstärker eingekoppelt, der aus einem Resonator besteht, in dem sich ein Titan-Saphir Kristall befindet, der wiederum von dem Nd:YLF-Laser (Evolution-15, Coherent) optisch gepumpt wird. Durch einen Polarisator unter Zuhilfenahme zweier Pockels-Zellen, die sich vor den Endspiegeln des Resonators befinden, kann der gestreckte Laserpuls gezielt in den regenerativen Verstärker ein- und ausgekoppelt werden. Der Laserpuls durchläuft den Resonator typischerweise 8 bis 10 mal und erreicht dabei eine Pulsenergie von 1.5 mJ. Anschließend durchläuft der Puls den Gitterkompressor (Abb. 3.2 c)) und wird wieder auf seine ursprüngliche Pulsdauer von 85 fs komprimiert. Danach

beträgt die Pulsenergie ca. 1 mJ.

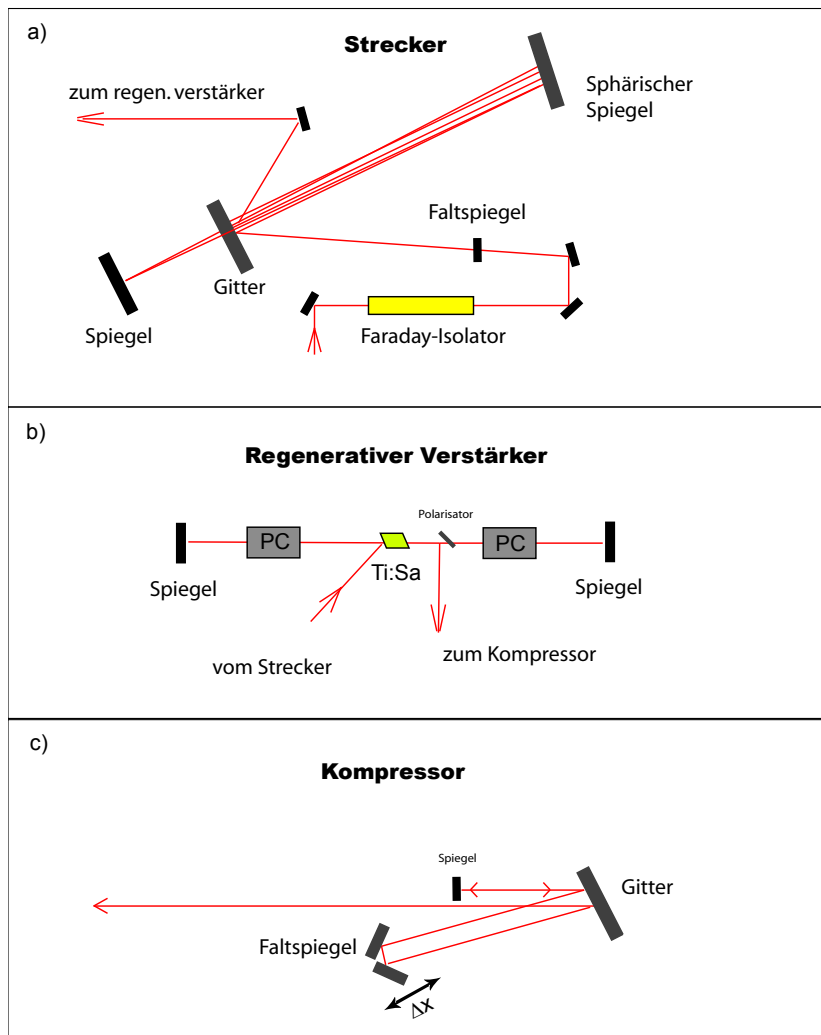


Abbildung 3.2: Stark vereinfachte Darstellung der Komponenten des regenerativen Verstärkersystems mit gelb markiertem Faradayisolator, Ti:Saphirkristall (grün) und Pockelszellen (grau, „PC“). Die restlichen optischen Elemente wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

3.2 Vakuum-UV-Apparatur

Abbildung 3.3 stellt den experimentellen Aufbau der Vakuum-UV-Apparatur dar, die in dieser Arbeit zur Durchführung der Anregungs-Nachweis-Experimente verwendet wurde. Die Laserpulse werden von dem in Unterkapitel 3.1 beschriebenen Femtosekunden-Lasersystem erzeugt. Für die Anregungs-Nachweis-Experimente wird die Strahlung durch einen Strahlteiler in zwei Anteile, nämlich den Anregungs- und den Nachweispuls aufgeteilt. Der Anteil der Anregungsstrahlung, mit der die Dynamik der Valenz- und

Rydbergzustände untersucht wird, beträgt 80%. Die 267 nm und die 160.2 nm Kurzpulsstrahlung für den Anregungsschritt beruht auf der Erzeugung von höheren Harmonischen (HHG, High Harmonic Generation) in einer Gaszelle, in der Argon als nicht-lineares Medium enthalten ist. Die fundamentale Infrarot-Strahlung (IR) wird mittels eines HHG/IR-Separators abgetrennt. Der HHG/IR-Separator besteht aus zwei parallel zueinander angeordneten Silizium-Wafern (siehe Abb. 3.3).

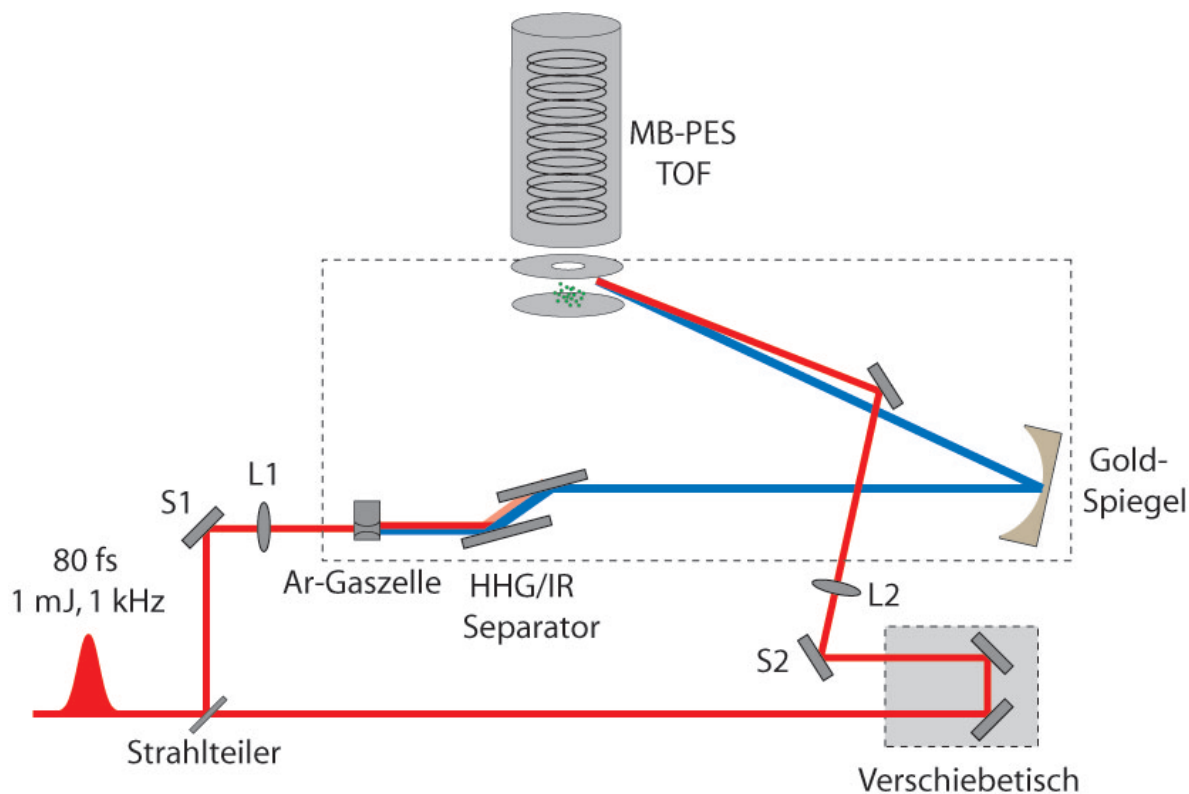


Abbildung 3.3: Innenansicht der VUV-Apparatur. Details siehe Text.

Ein weiterer Separator trennt die Harmonischen oberhalb von 10 eV ab. Neben der fundamentalen Strahlung wird hiermit die noch vorhandene dritte Harmonische von der fünften Harmonischen zeitlich voneinander getrennt. Im Anschluß werden die höheren Harmonischen über einen Goldspiegel in den Bereich des in Unterkapitel 3.4 beschriebenen Magnetische-Flasche-Spektrometers fokussiert, in dem die eingeleiteten Moleküle ionisiert werden. Im Strahlengang des Nachweispulses werden 20% der fundamentalen 801 nm-Strahlung über einen Verschiebetisch gegenüber der Anregungsstrahlung verzögert. Die Nachweisstrahlung wird mit Hilfe einer plankonvexen Linse ($f = 1000$ mm) in das Wechselwirkungszentrum des Photoelektronenspektrometers fokussiert, wo der Nachweisstrahl räumlich mit dem Anregungsstrahl überlappt. Die Photoelektronen, die in den Anregungs-Nachweis-Experimenten emittiert werden, werden mit dem Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer nachgewiesen. Die exakte Überlagerung der Laserfokuse des Anregungs- und Nachweispulses ist für Anregungs-

Nachweis-Experimente essentiell. Dies kann mit der sogenannten Knife-Edge-Methode (zu deutsch: "Messerschneide") realisiert werden. Bei dieser Methode wird ein gemeinsamer Überlappungspunkt räumlich bestimmt, an dem sich der Anregungs- und Nachweispuls schneiden, indem ein gleichschenkliges Metalldreieck in die Fokalebene der jeweiligen Strahlrichtungen hinein- und hinausgefahren wird. Seitlich am Wechselwirkungszentrum ist ein computergesteuerter Schrittmotor montiert, mit dem die jeweilige Position des Knife-Edge, bezogen auf den Fokus, definiert werden kann. Während das Knife-Edge durch den Strahlengang fährt, wird die Intensitätsveränderung über eine Photodiode detektiert. Diese Art der Positionsbestimmung erfolgt jeweils nacheinander für beide Laserstrahlen, wobei die Position des Nachweisstrahls mit Hilfe eines xyz-Translators entsprechend angeglichen wird.

3.2.1 Aufbau für die Erzeugung der höheren Harmonischen

Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde Argon als nichtlineares Medium verwendet, welches in eine offene Gaszelle eingeleitet wird. Die Gaszelle besitzt eine Länge von 6 mm und befindet sich in der Vakuumapparatur. Die 801 nm Femtosekunden-Laserstrahlung wird mit einer Pulsenergie von ca. 800 μJ vor dem Eintrittsfenster der Apparatur durch eine Linse mit der Fokallänge von 300 mm in die Gaszelle fokussiert, in der die Konversion zu höheren Harmonischen stattfindet. Im Bereich des Fokusses beträgt die Intensität der Laserstrahlung $10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ und liegt somit oberhalb der erforderlichen Intensität zur Bildung von höheren Harmonischen. Die Erzeugung von höheren Harmonischen wird hierbei durch die hohe Teilchenzahldichte des nichtlinearen Mediums in der offenen Gaszelle ermöglicht. Um eine Absorption der höheren Harmonischen durch das Hintergrundgas auf ein Mindestmaß zu reduzieren, wird der Druck innerhalb der Vakuumapparatur im Bereich der Gaszelle so niedrig wie möglich gehalten. Damit das Ausströmen des nichtlinearen Mediums so gering wie möglich ausfällt, werden die Eintritts- und Austrittsöffnung durch die fundamentale Laserstrahlung in die Metallhülse über der Gaszelle hineingebrannt. Um den Staudruck im Innern der Gaszelle regulieren zu können, wurde das Gaseinlassrohr der Argonzelle mit einem Ventil und einer Druckmesstelle versehen. Das Rohr, welches das Argongas zuführt, ist innerhalb der Apparatur abgedichtet und am unteren Ende, welches in die Vakuumapparatur hineinragt, mit einer Öffnung versehen, die in Richtung des einfallenden Laserstrahls zeigt. Über diese Öffnung wird eine Metallhülse eng anliegend geschoben, um den zentralen Hohlraum von der Vakuumapparatur zu trennen. Innerhalb der Gaszelle herrscht ein typischer Staudruck von ca. 40 mbar, wobei der Druck in der Vakuumkammer 1.5×10^{-3} mbar beträgt. Um eine Absorption der Strahlung von Sauerstoff und Stickstoff zu vermeiden, sollte der Strahlweg ausschließlich im Vakuum verlaufen. Der Anteil der 801 nm-Strahlung, der nicht konvertiert wird, wird in einem HHG/IR-Separator von der

VUV-Strahlung abgetrennt. Der HHG/IR-Separator besteht aus zwei parallel zueinander angeordneten Silizium-Wafern, die im Brewster-Winkel von 75 Grad zum Einfallstrahl stehen. Bei einem Einfallswinkel von 75 Grad wird somit die p-polarisierte 801 nm-Strahlung nicht reflektiert. Die berechnete Reflektivität des HHG/IR Separators für die Vakuum-UV-Strahlung liegt im Energiebereich von 10-40 eV bei über 55 Prozent was eine effektive Abtrennung der fundamentalen 801 nm Strahlung von der Vakuum-UV-Strahlung ermöglicht. Im Anschluß werden die höheren Harmonischen in das Wechselwirkungszentrum des Photoelektronenspektrometers über einen Goldspiegel mit einer Fokallänge von $f = 1000$ mm fokussiert.

3.3 Vakuum-UV Pulsseparator

Zur Anregung der untersuchten Valenz- und Rydbergzustände in der vorliegenden Arbeit werden die dritte und die fünfte Harmonische, mit je 4.64 eV und 7.74 eV, von der fundamentalen 801 nm-Strahlung benötigt. Für die Anregungs-Nachweis-Experimente im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig ein Vakuum-UV-Pulsseparator verwendet; durch die in Kapitel 2.1.3 beschriebene Dispersion und Verzögerung der Gruppengeschwindigkeiten von den Wellenvektoren der verschiedenen Frequenzen können mithilfe einer Calciumfluorid-Platte die dritte und die fünfte Harmonische aus dem gesamten Spektrum der erzeugten Harmonischen herausselektiert und zeitlich voneinander getrennt werden. Im Vakuum-UV-Bereich ist Calciumfluorid (CaF_2) bis zu einer Photonenenergie von ungefähr 9.70 eV transparent [66]. Somit werden die dritte und die fünfte Harmonische der fundamentalen 801 nm-Laserstrahlung, im Gegensatz zu den Harmonischen höherer Ordnung, nicht absorbiert. Zur Bestimmung der relativen zeitlichen Verzögerung zwischen der dritten und der fünften Harmonischen beim Durchlaufen des CaF_2 -Fensters wurde ein Photoelektronenspektrum von Kohlenstoffdisulfid aufgenommen. Die Ionisierungsenergie für die Bildung eines CS_2 -Ions im $\tilde{X}^2\Pi_g$ -Zustand liegt bei 10.07 eV [67]. Durch Überlappung des 801 nm-Anregungspulses (1.55 eV) mit der 801 nm-Strahlung des Ionisationspulses beim Verzögerungszeitpunkt $t = 0$ fs wird das Muttermolekül ionisiert. Die dafür nötige, zusätzliche Energie wird durch einen Multiphotonenprozeß, bei dem insgesamt sieben Photonen der 801 nm-Strahlung absorbiert werden, aufgebracht. Bei einer zeitlichen Verzögerung von 1.02 ps zwischen dem Anregungs- und Ionisationspuls kommt es zur Überlagerung mit der dritten Harmonischen (4.64 eV). Hierbei kommt es erneut zur Ionisation durch Multiphotonenabsorption, da zusätzlich zu der dritten Harmonischen vier 801 nm-Photonen mit einer Gesamtenergie von 6.19 eV aufgenommen werden. Die Überlappung der fünften Harmonischen mit dem Ionisationspuls geschieht bei einer Zeitverzögerung von 5.04 ps. Da die Anregungsenergie der fünften Harmonischen mit 7.74 eV resonant zum 4p-

Rydbergzustand von Kohlenstoffdisulfid ist und eine gewisse Lebensdauer besitzt, kann im zeitaufgelösten Photoelektronenspektrum eine kontinuierliche Abnahme der Intensität beobachtet werden (s. Kapitel 4.1). In Abb. 3.4 sind die zeitaufgelösten Photoelektronenausbeuten dargestellt, die sich aus der Anregung durch die zu Kontrollzwecken absichtlich nicht abgetrennte 801 nm-Strahlung und die dritte Harmonische und der Ionisation durch die 801 nm-Nachweisstrahlung ergeben. Zur Bestimmung der zeitlichen Verzögerungen der Korrelationssignale zwischen den höheren Harmonischen und der fundamentalen 801 nm-Anregungsstrahlung, wurden zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Experimente an Kohlenstoffdisulfid durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die fundamentale 801 nm-Strahlung zunächst nicht durch die Lamda-Halbe-Platte in Abb. 3.6 von den höheren Harmonischen abgetrennt. Somit konnte der zeitliche Überlapp zwischen der 801 nm-Anregungsstrahlung und der ebenfalls 801 nm betragenden Nachweisstrahlung als zeitlicher Nullpunkt definiert werden. Bei diesem Experiment wurde der Umstand ausgenutzt, daß bei der zeitlichen Überlappung der Harmonischen mit dem 801 nm-Referenzpuls eine verstärkte Freisetzung von Photoelektronen aus Kohlenstoffdisulfid auftritt. In Abbildung 3.4 sind die zugehörigen experimentellen Ergebnisse dargestellt. Bei Verzögerungszeiten von 1.02 ps und 5.04 ps werden, wie bereits weiter oben erwähnt, Kreuzkorrelationssignale beobachtet. Aus Tabelle 3.1 wurden die in Kapitel 2.1.3 erwähnten Gruppenlaufzeitkonstanten k_1 und k_2 entnommen. Zwischen den theoretisch erwarteten und experimentell ermittelten Zeitverzögerungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Somit können die dritte und fünfte Harmonische, mit einem ausreichend großen Zeitfenster für zeitaufgelöste Messungen, voneinander getrennt werden. Das bei einer Zeitverzögerung von $t = 5.04$ ps beobachtete zeitabhängige Signal wird in Kapitel 4.1 eingehender diskutiert und wird auf die Dynamik angeregter Rydbergzustände von CS_2 zurückgeführt. Für folgende Anregungsschemata sind in Abb. 3.4 die entsprechenden Photoelektronenausbeuten dargestellt: a) Anregung durch die dritte Harmonische mitsamt der zunächst noch nicht abgetrennten 801 nm-Strahlung sowie der 801 nm-Nachweisstrahlung, b) Anregung durch die dritte Harmonische und Ionisation durch die 801 nm-Nachweisstrahlung und c) Multiphotonenanregung durch die fundamentale 801 nm-Strahlung und Ionisation mit ebenfalls 801 nm. Die eindeutige Zuordnung der Photoelektronenbanden und -signale kann durch die weiter oben beschriebene Zeitauflösung erfolgen. Indem der 801 nm-Anregungspuls bei einer Zeitverzögerung von $t = 0$ fs mit dem 801 nm-Nachweispuls überlagert wird, kann ein Kreuzkorrelationssignal detektiert werden. Bei einer Zeitverzögerung von $t = 1.02$ ps wird bei geringerer Signalintensität das Korrelationssignal zwischen der dritten Harmonischen und der 801 nm-Nachweisstrahlung beobachtet und kann somit zugeordnet werden.

λ [nm]	HHG Nr.	Brechungsindex n	Gruppenlaufzeit k' [fs / μm]	Verzögerung δt [ps]
801	1	1.430	4.79	-
267	3	1.462	5.13	1.02
160.2	5	1.553	6.47	5.04

Tabelle 3.1: Brechungsindex und Gruppenlaufzeiten k' von CaF_2 bei einer Wellenlänge von 801 nm, 267 nm bzw. 160.2 nm.

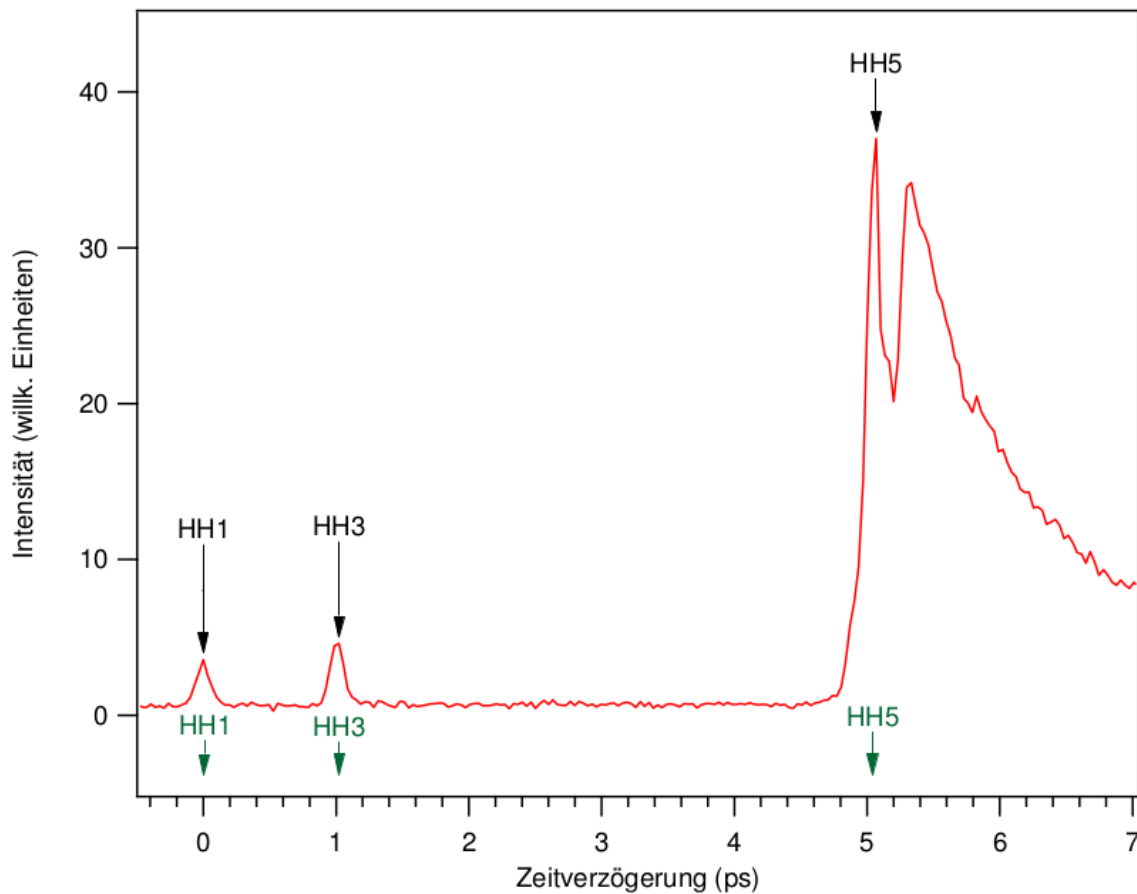


Abbildung 3.4: Zeit aufgelöste Photoelektronenausbeuten von CS_2 unter verschiedenen Anregungsbedingungen: HH3: 3. Harmonische + 801 nm; HH5: 5. Harmonische + 801 nm; HH1: 801 nm + 801 nm.

3.4 Der Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer

Im Wechselwirkungszentrum des Photoelektronenspektrometers überlappen der Vakuum-UV Anregungspuls und der 801 nm Nachweispuls räumlich und setzen dort Elektronen frei. Um die bei den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen emittierte Elektronenanzahl so groß wie möglich zu halten, wurde ein Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer verwendet. Diese Methode eignet sich insbesondere für Messungen in der Gasphase, da die zu erwartenden Signale verhältnismäßig schwach ausfallen und die Nachweismethode empfindlich genug für diese Umstände ist. Der Abstand zwischen dem Wechselwirkungszentrum und dem Detektor wurde auf einen Meter definiert, so dass die kinetische Energie der emittierten Elektronen aus deren gemessener Flugzeit berechnet werden kann. Das Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer gilt als Erweiterung des Flugzeit-Photoelektronenspektrometers und basiert auf einer Idee von Kruit und Read [68]. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Spektrometer wird in Referenz [69] beschrieben. Abbildung 3.5 stellt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Magnetische-Flaschen-Photoelektronenspektrometers dar. Unterhalb des Wechselwirkungszentrums erzeugt ein in x-, y- und z-Richtung justierbarer Permanentmagnet, welcher aus einer Samarium-Cobalt-Legierung (Sm_3Co_{17}) besteht, ein stark inhomogenes und axial symmetrisches Magnetfeld mit einer magnetischen Feldstärke von ca. 0.1 T. Dieses Magnetfeld wird koaxial von einem schwachen homogenen Magnetfeld mit einer Feldstärke von ca. 0.25 mT im Bereich des Flugrohres überlagert. Durch eine Spule mit 2000 Windungen mit je 1mm Dicke und einem Durchmesser von 10 cm über einer Driftstrecke von 1 m kann das homogene Magnetfeld erzeugt werden. Aufgrund der im Magnetfeld, senkrecht zur Flugrichtung wirkenden, Lorentzkraft F_L (s. Gleichung 3.4) werden die emittierten Elektronen auf eine helixförmige Bahn entlang des lokalen Magnetfeldes geführt.

$$\vec{F}_L = q_e \vec{v}_e \times \vec{B} \quad (3.1)$$

Wobei q_e die Elementarladung für ein Elektron, \vec{v}_e der Geschwindigkeitsvektor des Elektrons und \vec{B} das Magnetfeld darstellt. Der Geschwindigkeitsvektor der emittierten Elektronen, welcher nicht senkrecht zur Spektrometerachse steht, werden von der Lorentzkraft in Richtung der Symmetrieachse des Feldes umgelenkt und parallelisiert, ohne eine Änderung der kinetischen Energie der Elektronen zu bewirken. Da die Elektronenbahnen zur Spektrometerachse hin parallelisiert werden, können die Elektronen über einen Raumwinkel von 2π eingefangen werden. Das Flugrohr (s. Abb. 3.5) ist mit einem sogenannten μ -Metall der Firma *Vacuumschmelze* umgeben, um Einflüsse

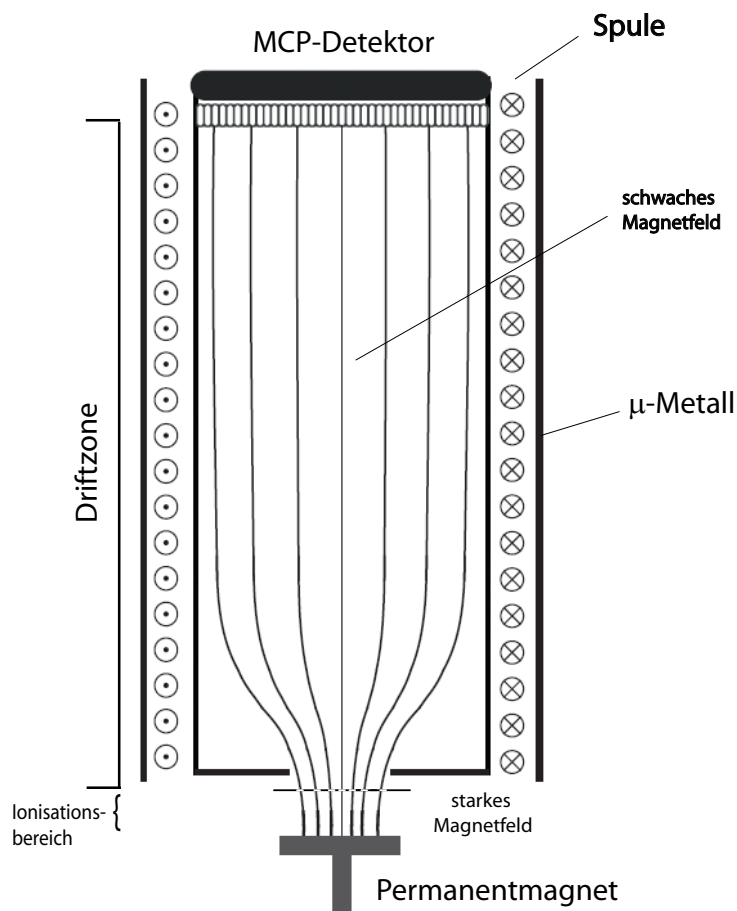


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometers.

durch äußere Magnetfelder auf die Elektronenflugeigenschaften zu verhindern. Um die Auflösung der Meßdaten zu verbessern, ist eine Blende mit einem Durchmesser von 20 mm an der Eintrittsöffnung des Flugrohres zur Begrenzung des Raumwinkels der emittierten Elektronen montiert. Am Ende des Rohres befindet sich der Photoelektronendetektor, der aus zwei Mikrokanalplatten (Firma *Galileo*, $\emptyset = 50$ mm) mitsamt einer Sammelanode besteht. Zur Verstärkung des Signals wird an den Mikrokanalplatten jeweils eine Spannungsdifferenz von 1200 V angelegt. Durch einen Digitalisierer (Acquiris DC 271) der Firma *Agilent* wird das Signal über einen Eigenwiderstand von 50 Ohm als Spannungspuls registriert. Als Triggersignal wird ein Transistor-Transistor-Logik (TTL)-Signal des Lasersystems für die Flugzeitmessung verwendet.

3.5 Der optische Aufbau

In Abbildung 3.6 ist der Aufbau der optischen Einheiten schematisch dargestellt. Zunächst wird die fundamentale 801 nm-Laserstrahlung, welche aus dem regenerativen Verstärker austritt, mit einem Autokorrelator überprüft, so dass mittels der Motorsteuerung der Kompressoreinheit innerhalb des Verstärkers (s. Abb. 3.2) garantiert werden kann, daß der Laserpuls auf die kürzestmögliche Pulsdauer reduziert werden kann. Danach wird der Laserstrahl über einen Umlenkspiegel auf einen Strahlteiler gelenkt, durch den 80 Prozent der fundamentalen 801 nm-Laserstrahlung durchtreten, wobei die restlichen 20 Prozent der Strahlung, die im Folgenden Nachweisstrahlung genannt werden, im Winkel von 90 Grad in Richtung des Verschiebetisches gelenkt werden. Der Verschiebetisch ist mit zwei Spiegeln bestückt, deren Spiegelflächen zueinander im exakten 90 Grad-Winkel stehen, um zu gewährleisten, daß der einfallende Laserstrahl parallel zu dem ausfallenden Strahl steht (s. Abb. 3.6). Andernfalls würde bei der Bewegung der Spiegel, die auf dem Verschiebetisch montiert sind, der räumliche Überlapp des Anregungs- und Nachweisstrahls nicht konstant vorhanden sein. Von dort aus wird, für die Experimente bei denen die Wellenlänge der Nachweisstrahlung 400.5 nm beträgt, die Nachweisstrahlung über einen weiteren Spiegel zur Frequenzverdopplung durch einen BBO-Kristall geleitet und anschliessend über einen Separator geführt, der die verbliebende fundamentale 801 nm-Strahlung abtrennt. Der Nachweispuls wird anschließend durch eine Linse ($f = 100$ mm) fokussiert und über einen Spiegel in das Wechselwirkungszentrum der Vakuum-UV-Apparatur gerichtet (s. Abb. 3.6).

Die oben erwähnten 80 Prozent der fundamentalen Laserstrahlung werden von dem Strahlteiler transmittiert und durch eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte geleitet, mit der die Polarisierung der Anregungsstrahlung kontrolliert werden kann. Danach wird der Anregungspuls über drei weitere Spiegel geleitet und schließlich durch eine Linse ($f = 150$ mm) in das Zentrum der Gaszelle fokussiert.

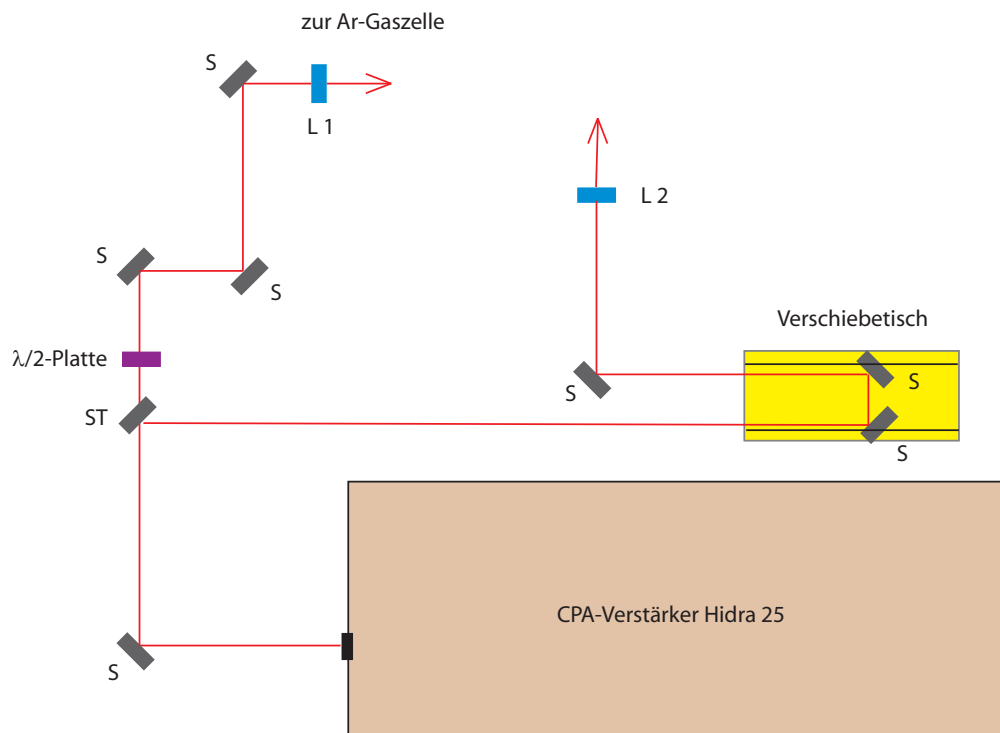


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der optischen Einheiten. S: Spiegel, ST: Strahlteiler, L1: Linse 1 ($f = 150$ mm), L2: Linse 2 ($f = 100$ mm). Details siehe Text.

Nachdem die höheren Harmonischen in der Gaszelle erzeugt wurden, durchläuft die Anregungsstrahlung den HHG/IR-Separator, bevor die reine VUV-Strahlung das Calciumfluoridfenster durchtritt. Anschließend wird der Anregungsstrahl über einen konkaven, mit Gold beschichteten Spiegel ebenfalls in das Wechselwirkungszentrum der Apparatur (s. Abb. 3.3) geleitet und überlappt dort räumlich mit dem Nachweisstrahl.

Kapitel 4

Ergebnisse und deren Diskussion

In der vorliegenden Arbeit werden primär angeregte molekulare Zustände hinsichtlich ihrer Dissoziationsdynamik und ihrer inneren Energieumwandlung untersucht. Um die Dynamik von hochangeregten Zuständen untersuchen zu können, erfolgt die Anregung im Allgemeinen durch Absorption eines oder mehrerer Photonen eines Femtosekunden-Laserpulses im UV/VIS- oder nahen IR-Bereich. Die korrekte Interpretation der Mehrphotonenprozesse kann dabei jedoch, durch Wechselwirkungen des zu erzielenden Zustands mit den Eigenschaften des Laserpulses selbst, erschwert werden. Einen alternativen Ansatz bietet die Ein-Photonen-Anregung der hochangeregten Zustände, die oft Strahlung im Vakuum-UV Bereich erfordert [70–72]. Die Erzeugung von höheren Harmonischen (HHG) und die Umwandlung von verstärkter Femtosekunden-Laserstrahlung stellt eine Möglichkeit dar, um zu ultrakurzen, kohärenten Lichtpulsen im Vakuum-UV Bereich zu gelangen [73, 74]. Der in Kapitel 3 beschriebene experimentelle Aufbau ermöglicht somit die Ein-Photonen-Anregung von Molekülsystemen unter Reduzierung des Stark-Effekts, der aus der Wechselwirkung der molekularen Zustände mit dem elektrischen Feld des applizierten Laserstrahls bei Multiphotonenionisation resultiert. Somit kann der Stark-Effekt nicht nur eine Verbreiterung der Absorptionsbereiche zur Folge haben, sondern auch zu einer energetischen Verschiebung der angeregten Zustände, und damit auch zu einer Verzerrung der korrespondierenden Energiepotentialflächen, führen [7, 75]. Im Gegensatz zur Multiphotonenionisation kann mit der Einphotonenionisation eine Verschiebung der Übergangsresonanzfrequenzen umgangen werden [9].

Die photoinduzierte Dynamik der elektronisch angeregten Zustände wird in dieser Arbeit mit Anregungs-Nachweis-Experimenten untersucht. Für diesen Zweck stellt die zeitaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie einen leistungsfähigen Ansatz dar, die molekulare Dynamik entlang der vollständigen Reaktionskoordinate zu verfolgen [3, 4]. Bei der Methode der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie populierte ein ultrakurzer Laserpuls einen nicht-stationären Zustand, dessen Dynamik durch die kinetische Energieverteilung der emittierten Photoelektronen nach der Ionisation mit einem

zeitverzögerten zweiten Laserpuls verfolgt wird [4]. Die somit erzeugten Zustände werden nachfolgend mit einem zeitlich verschiebbaren Nachweispuls durch zeitabhängige Photoelektronenspektren nachgewiesen. Die Charakterisierung und die Interpretation der Zerfallsdynamik der zuvor erzeugten nicht-stationären Zustände wird anschließend durch Modellierung der experimentellen Ergebnisse ermöglicht.

4.1 Zerfallsdynamik des $4p\ ^1\Pi_u$ - und des $4p\ ^3\Pi_u$ -Zustands von CS_2

4.1.1 Anregungsschema von CS_2

Im vorliegenden Kapitel soll die Anregung sowie die Zerfallsdynamik der primär angeregten Rydbergzustände $4p\ ^1\Pi_u$ und $4p\ ^3\Pi_u$ durch Anregungs-Nachweis-Experimente nachgewiesen und untersucht werden. Die verschiedenen ultraschnellen Zerfallsprozesse werden durch die zeitliche Trennung der Anregungswellenlängen durch das Calciumfluorid-Medium (s. Kapitel 3) isoliert [76]. Die Zustände $4p\ ^1\Pi_u$ und $4p\ ^3\Pi_u$ werden primär mit 160.2 nm bzw. 400.5 nm angeregt; mit dem Nachweispuls kann somit die Wellenpaketdynamik des Zerfallsprozesses und die der oben genannten Zustände untersucht werden. Abbildung 4.1 stellt ein vereinfachtes Anregungsschema von Kohlenstoffdisulfid dar, in dem die für die Anregungs-Nachweis-Experimente wichtigen Rydbergzustände eingezeichnet sind. CS_2 weist in dem Grundzustand $\tilde{X}\ ^1\Sigma_g^+$ die Rumpfelektronenkonfiguration

$(5\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(6\sigma_g)^2(5\sigma_u)^2(2\pi_u)^4(2\pi_g)^4$ auf [77]. Im Jahr 1996 wurde das Absorptionsspektrum von gasförmigem Kohlenstoffdisulfid im Wellenlängenbereich von 198.02 nm bis 152.67 nm untersucht [77]. Dabei konnten unter Zuhilfenahme berechneter ab initio-Daten die Absorptionsbande den korrespondierenden Zuständen $2\ \pi^3_g\ 4s\ ^1\Pi_g$ sowie $2\ \pi^3_g\ 4p\ ^1,^3\Pi_u$ und $^3\Sigma^-_u$ mitsamt der vibronischen Übergänge beobachtet werden. Durch die Anregung eines Elektrons aus dem am höchsten besetzten $2\ \pi_g$ Orbital in das $4p\ \sigma_u$ Orbital, welches im Wesentlichen Rydberg-Charakter besitzt, werden die Zustände $4p\ ^3\Pi_u$ und $4p\ ^1\Pi_u$ bevölkert [77]. Die Einphotonenanregung vom Grundzustand in den $4p\ ^3\Pi_u$ -Zustand ist zwar dipolverboten; es kann jedoch für diesen Übergang durch vibronische Kopplungseffekte eine Lockerung der Auswahlregeln in Betracht gezogen werden [78]. In der Arbeit in Referenz [77] wurden diesem Zustand im Vergleich mit den Daten aus anderen Arbeiten VUV-Absorptionssignale zugeordnet. Im Absorptionsspektrum in Referenz [77] wurden auch $4p\ ^1\Pi_u$ -Bandenstrukturen gemessen, die von schwachen Signalen überlagert wurden, die dem $4p\ ^3\Pi_u$ -Zustand zugeordnet wurden.

Die Anregungsenergien dieser Zustände betragen 7.70 eV bzw. 7.79 eV [77], welche durch die 5. Harmonische ($E = 7.74$ eV), unter Berücksichtigung ihrer Bandbreite von

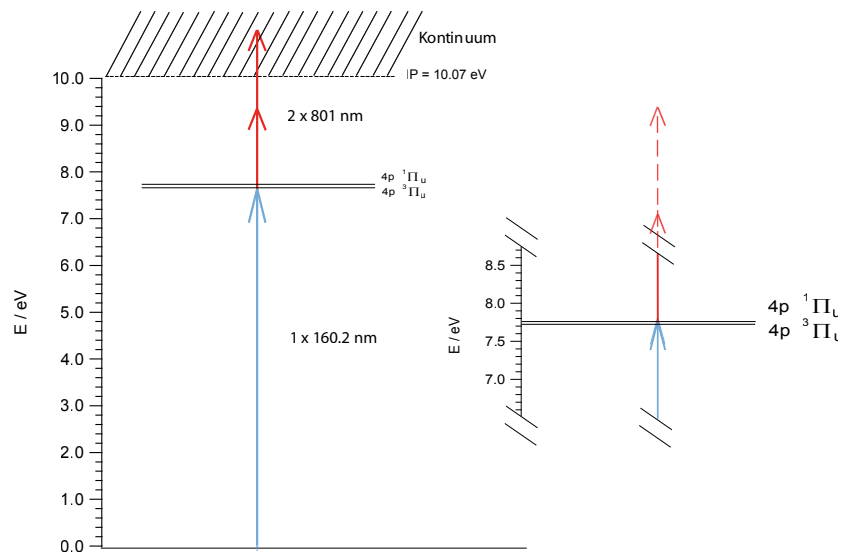


Abbildung 4.1: Anregungsschema von Kohlenstoffdisulfid. Der blaue Pfeil symbolisiert den Anregungspuls mit einer Energie von 7.74 eV. Der rote Pfeil stellt den 801 nm-Nachweispuls dar. Linker Bildteil: grobes Anregungsschema. Bildausschnitt auf der rechten Bildseite: Detailansicht der angeregten Zustände. Im Bereich der spektralen Bandbreite des Anregungspulses von ca. 50 meV werden simultan zwei Energieniveaus mit unterschiedlichen Zeitkonstanten (bezüglich der Zerfälle) angeregt, die dabei, aufgrund der spektralen Breite des Nachweispulses, in die kationischen Zustände ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ und ${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ versetzt werden. Details siehe Text.

50 meV, angeregt werden können (dazu s. Abb. 4.4). Die somit populierte Rydbergzustände werden anschließend durch zwei 801 nm Photonen ($E = 1.5479$ eV, im Folgenden auf 1.55 eV gerundet) und, im zweiten Fall, durch ein 400.5 nm Photon ($E = 3.0958$ eV, im Folgenden auf 3.10 eV gerundet) ionisiert. Der daraus gebildete kationische Grundzustand $\tilde{X}^2\Pi_g$ spaltet sich durch Spin-Bahn-Kopplung in die zwei Komponenten $\Omega_{\frac{3}{2}}$ und $\Omega_{\frac{1}{2}}$ mit einer Energiedifferenz von 54.5 meV auf [67]. Da die Ionisierungsenergie (IE) von $C\tilde{S}_2$ 10.07 eV beträgt [67], müssen mindestens zwei Photonen des 801 nm Pulses absorbiert werden, um CS_2 im Rydbergzustand $^3\Pi_u$ bzw. $^1\Pi_u$ zu ionisieren. Mithilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit die Zerfallsdynamik der angeregten Rydbergzustände $4p\ ^3\Pi_u$ und $4p\ ^1\Pi_u$ von CS_2 untersucht. Die Resultate wurden im Folgenden vorgestellt.

Anregungs-Nachweis Photoelektronenspektren von CS_2

Abbildung 4.2 zeigt ein typisches Photoelektronenspektrum, welches nach der resonanten Anregung von CS_2 mit der fünften Harmonischen der 801 nm-Strahlung und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Puls aufgenommen wurde. Hierbei betrug die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Nachweispuls 500 fs. Der Nachweispuls weist eine Spitzenintensität von $9 \cdot 10^{12} W/cm^2$ auf, welche aus der Division der gemessenen Laserleistung und der, über eine Autokorrelation bestimmten, Pulsdauer von ca. 85 fs ermittelt wurde. Das Spektrum in Abb. 4.2 zeigt bei einer kinetischen Energie von ca. 0.7 eV ein intensives Photoelektronensignal, welches mit der Gesamtenergie eines Photons der 5. Harmonischen ($E = 7.74$ eV), zuzüglich zweier 801 nm Photonen ($E = 1.55$ eV), übereinstimmt. Somit wird das Molekül mit einer Gesamtphotonenenergie von 10.84 eV angeregt und nachfolgend ionisiert. Die daraus resultierenden Grundzustände des CS_2 -Kations sind bei kinetischen Energien von 0.68 eV bzw. 0.73 eV zu erwarten [7]. Das dabei gebildete CS_2 -Ion kann entweder im Grundzustand $^2\Pi_{1/2}$ oder $^2\Pi_{3/2}$ gebildet werden. Diese Werte sind in Abbildung 4.2 eingetragen und stimmen gut mit dem experimentellen Spektrum aus Referenz [7] überein.

In Abbildung 4.3 ist das VUV-Photoelektronenspektrum von CS_2 mit den Spin-Bahn-Komponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ zu sehen. Das Spektrum wurde mithilfe einer He(I)-Lichtquelle aufgenommen [79]. Im Gegensatz zum VUV-Photoelektronenspektrum von CS_2 mit den Spin-Bahn-Komponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ in Abbildung 4.2 sind die Absorptionssignale hier deutlicher voneinander abgegrenzt. In Abb. 4.2 sind signifikante Anteile eines Signaluntergrunds zu erkennen, welche zu einer Verbreiterung der Signale führen und auch zu einer Überlagerung der Photoelektronenbande führen. Da in dieser Arbeit die berechnete spektrale Bandbreite der 5. Harmonischen von Argon ca. 50 meV beträgt, konnten die durch die Spin-Bahn Wechselwirkung aufgespaltenen Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ somit nicht vollständig voneinander separiert im Photoelektronen-

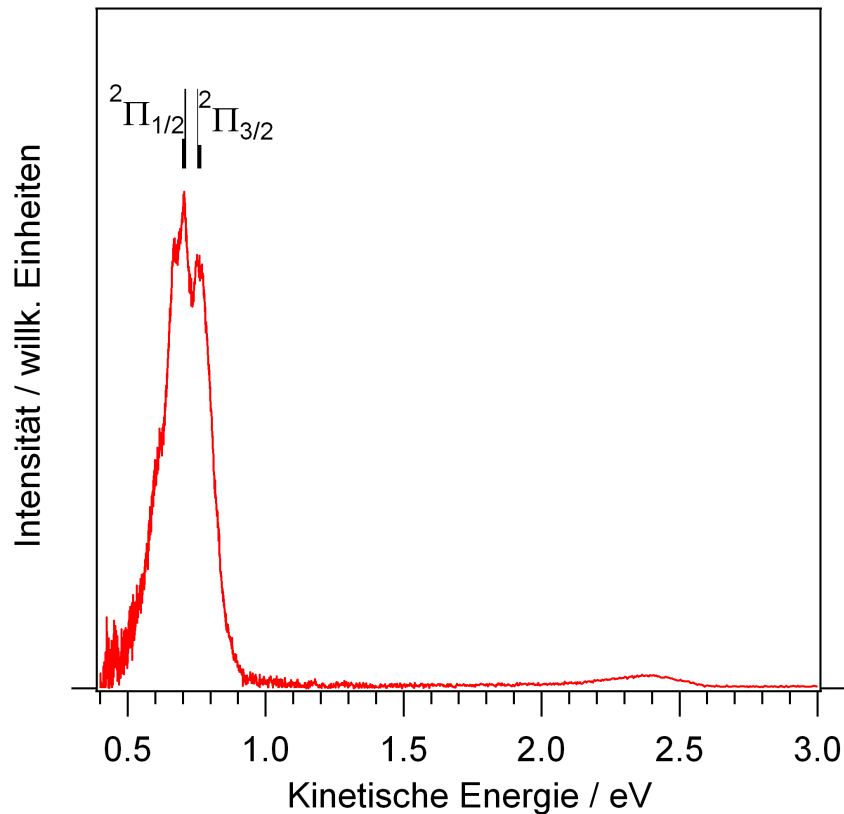


Abbildung 4.2: Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum von Kohlenstoffdisulfid bei der Anregung mit der fünften Harmonischen von 801 nm (= 7.74 eV) und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Puls bei einer Zeitverzögerung von $\delta t = 500$ fs. Dadurch wird CS_2^+ in den Grundzuständen ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$, die in das Spektrum einskizziert sind, gebildet. Das schwächere Signal im kinetischen Energiebereich von 2.1 eV bis 2.6 eV stammt von der Absorption der fünften Harmonischen und drei 801 nm-Photonen.

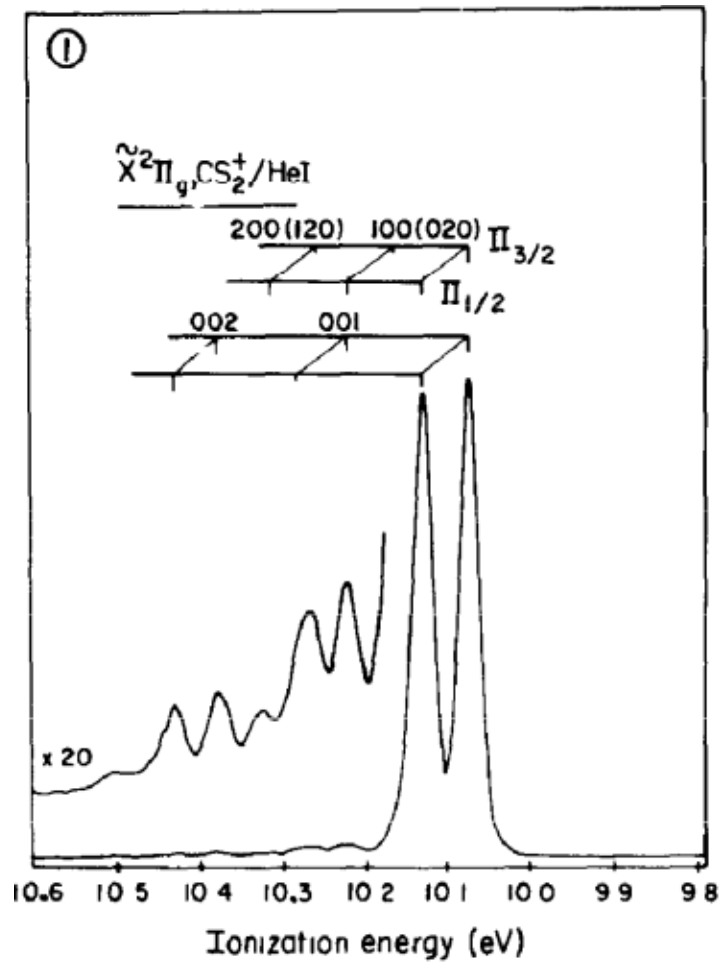


Abbildung 4.3: He(I)-Photoelektronenspektrum von CS_2 mit den Spin-Bahn-Komponenten $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$. Die Abbildung wurde aus Referenz [79] entnommen und modifiziert. Die Intensitäten wurden in Ref. [79] nicht definiert.

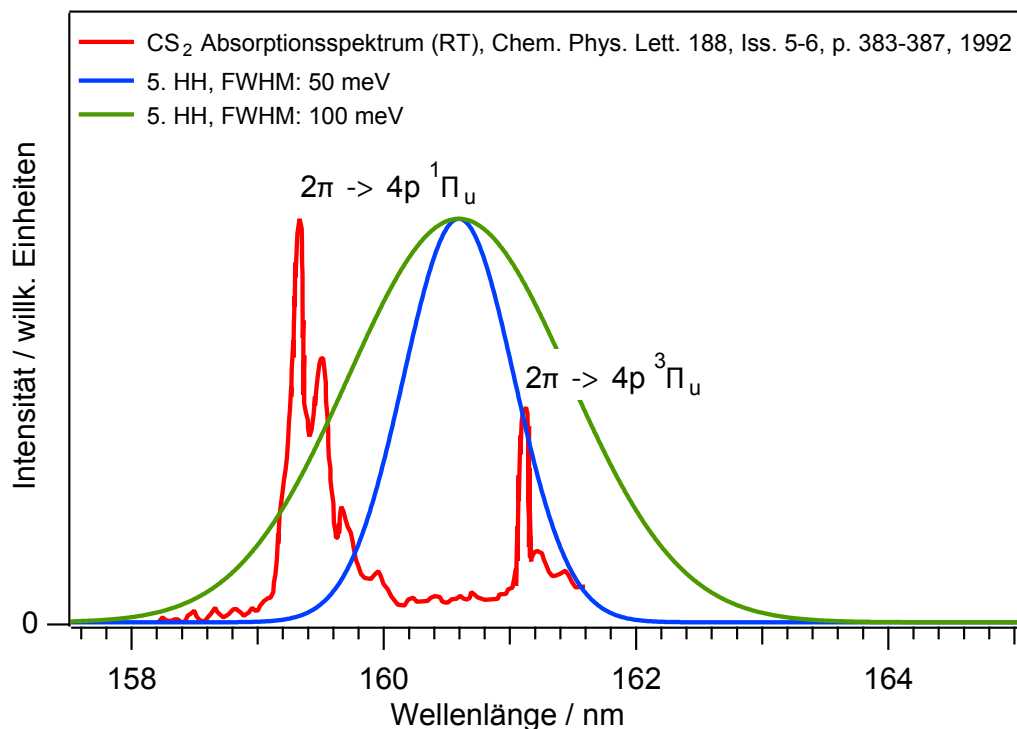


Abbildung 4.4: Proportionaler Vergleich der spektralen Breite des Anregungspulses (blaue Kurve) mit einem UV-Absorptionsquerschnitt aus Referenz [80] (rot skizzierte Grafik). Darüber hinaus wird ein Puls mit einer spektralen Breite von 100 meV (grüne Kurve) dargestellt.

spektrum dargestellt werden. Abbildung 4.4 zeigt die Faltung der spektralen Breite des Anregungspulses mit einem UV-Absorptionsquerschnitt von gasförmigem Kohlenstoffdioxid aus Referenz [80]. Die Grafik zeigt, daß aufgrund der spektralen Breite des Anregungspulses mit ca. 50 meV sowohl der $4p\ ^1\Pi_u$ - als auch der $4p\ ^3\Pi_u$ -Zustand primär angeregt wird. Im Energiebereich von 2.1 bis 2.6 eV wird ein weiteres schwaches Photoelektronensignal beobachtet, welches auf die Anregung von CS_2 durch die 5. Harmonische und nachfolgender Ionisation durch drei 801 nm Photonen zurückgeführt wird. Die Population angeregter ionischer Zustände von CS_2^+ wird nicht beobachtet, da für die Ionisation in den angeregten Zustand $^2\Pi_u$ eine Photonenenergie von 12.89 eV [81] benötigt wird, so daß mindestens vier Photonen der 801 nm Strahlung absorbiert werden müssten.

4.1.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute bei

$$7.74\ \text{eV} + 2 \times 1.55\ \text{eV}$$

Ziel der durchgeführten Anregungs-Nachweis-Experimente ist die Untersuchung der Zerfalldynamik von Rydbergzuständen von CS_2 . Photoelektronenspektren wurden als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Nachweispuls gemessen, um

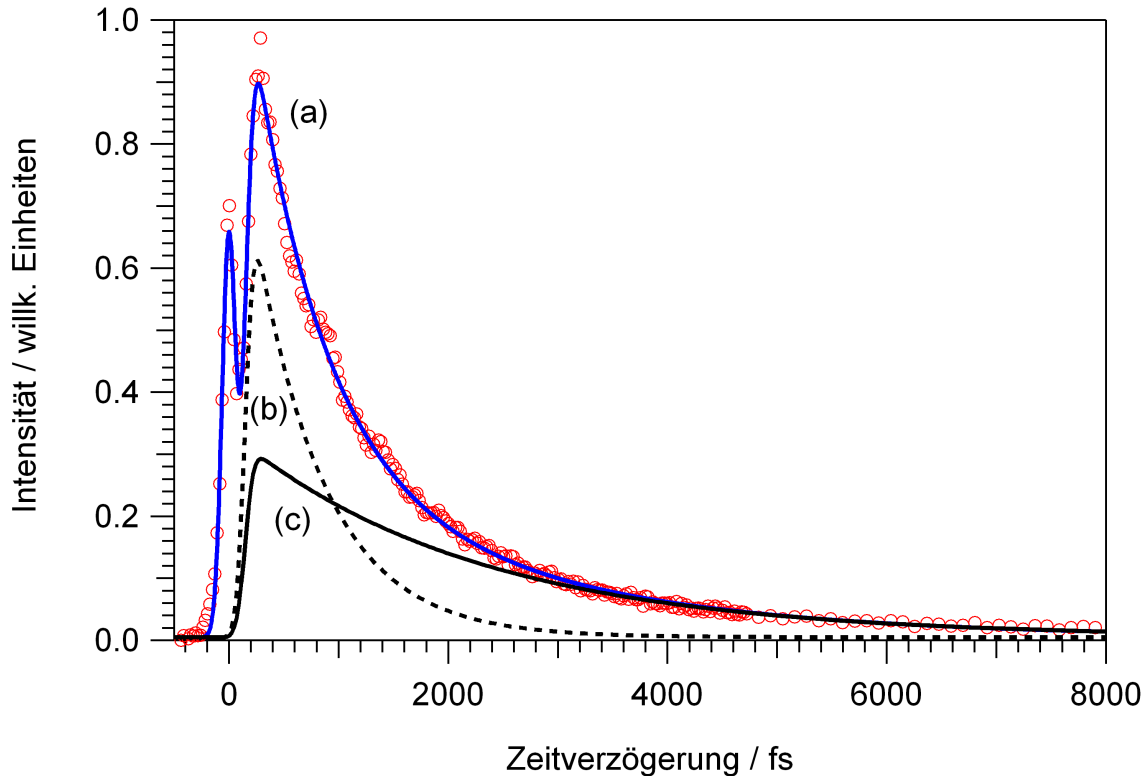


Abbildung 4.5: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von CS_2 für Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich von 0.50 - 0.90 eV. Neben den experimentellen Daten (offene Kreise) ist das Ergebnis einer Modellierung (blaue, durchgezogene Linie (a)) unter Annahme zweier Zerfallskomponenten mit einer Zeitkonstante von (b) $\tau = 632 \pm 150$ fs bzw. (c) $\tau = 2225 \pm 220$ fs dargestellt. Im Bereich positiver Zeitverzögerungen ist der 801 nm Nachweispuls gegenüber der 5. Harmonischen verzögert.

das zeitliche Verhalten der angeregten Zustände zu verfolgen. In Abbildung 4.5 ist die zeitabhängige Photoelektronenausbeute für Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 0.50 - 0.90 eV zu sehen. Bei einer Zeitverzögerung von ca. $\tau = 0$ fs des Nachweispulses gegenüber der fünften Harmonischen, wird ein Kreuzkorrelationssignal beobachtet, welches auf die verstärkte Ionisation von CS_2 durch die zeitliche Überlagerung der 5. Harmonischen und des intensiven 801 nm Nachweispulses zurückgeführt wird. Eine Anregung von resonanten Zwischenzuständen kann hier nicht ausgeschlossen werden, da bei einer Anregung mit der fünften Harmonischen und der Absorption eines 801 nm-Photons bei einer Gesamtenergie von 9.28 eV laut Referenz [82] ein $4f$ $^1\Pi_u$ angeregt werden kann. Allerdings entspricht die Zeitdauer des Korrelationssignals der zeitlichen Auflösung des Experiments (dazu siehe auch Unterkapitel 4.1.2), was ein Hinweis für ein Kreuzkorrelationssignal, also einen nichtresonanten Prozess, darstellt. Jedoch können hierbei auch ultraschnelle interne Relaxationsprozesse stattfinden, die sich unterhalb der Zeitauflösung des Experiments abspielen [6] und somit in der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden können.

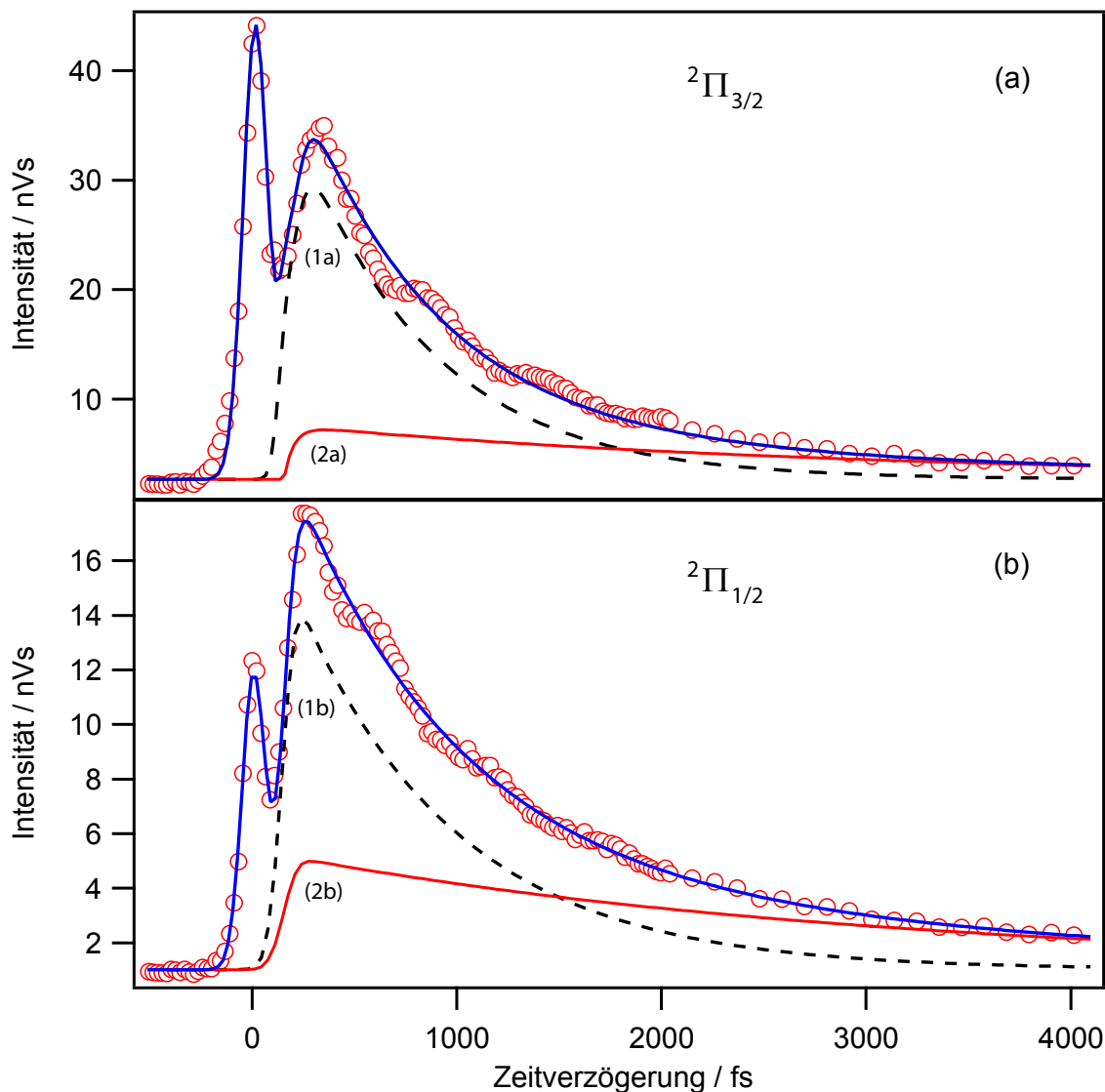


Abbildung 4.6: (a): Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von CS_2 für Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich von 0.73 eV bis 0.90 eV, welche dem Ionisationsvorgang in den Zustand $^2\Pi_{3/2}$ zugeordnet werden. Neben den experimentellen Daten (blaue Linie über offenen Kreisen) ist das Ergebnis der Modellierung unter Annahme zweier Zerfallskomponenten (schwarze, gestrichelte Kurve und rote Kurve) dargestellt. Die Zeitkonstanten der exponentiellen Zerfälle betragen $\tau_1 = 650 \pm 160$ fs (1a) und $\tau_2 = 2479 \pm 220$ fs (2a).

(b): Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von CS_2 für Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich von 0.50 eV bis 0.72 eV, welche dem Ionisationsvorgang in den $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand zugeordnet werden. Neben den experimentellen Daten (offene Kreise) ist das Ergebnis der Modellierung (blaue Kurve) unter Annahme zweier Zerfallskomponenten (schwarze, gestrichelte Kurve und rote Kurve) dargestellt. Die Zeitkonstanten der exponentiellen Zerfälle betragen $\tau_1 = 648 \pm 185$ fs (1b) und $\tau_2 = 2420 \pm 245$ fs (2b).

In Abbildung 4.6 (a) ist die zeitabhängige Photoelektronenausbeute für Elektronen, welche im ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal gebildet werden, zu sehen. Abbildung 4.6 (b) zeigt die zeitabhängige Photoelektronenausbeute für Elektronen, welche im ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal gebildet werden. Das zuvor beschriebene Modell skizziert das zeitliche Verhalten in guter Näherung. Um ein besseres Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen zu erlangen, wurden die experimentellen Resultate anhand eines kinetischen Modells dargestellt. Hierbei wird von der primären Anregung der beiden Rydbergzustände $4p\ {}^1\Pi_u$ und $4p\ {}^3\Pi_u$ durch die 5. Harmonische ausgegangen, die nach einem exponentiellen Zeitverhalten zerfallen, nachdem sie nachfolgend durch einen 801 nm-Puls ionisiert wurden. Durch Ionisation in die ionischen Zustände ${}^2\Pi_{1/2}$ bzw. ${}^2\Pi_{3/2}$ erfolgt der Nachweis der Zerfallsdynamik der primär angeregten Rydbergzustände. Um die Unterschiede im zeitlichen Verhalten dieser beiden Nachweiskanäle hervorheben zu können, wurden die Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 0.73 eV bis 0.90 eV (Ionisation in den ${}^2\Pi_{3/2}$ Zustand) bzw. 0.50 eV bis 0.72 eV (Ionisation in den ${}^2\Pi_{1/2}$ Zustand) getrennt voneinander betrachtet, insofern dies durch die spektrale Überlagerung der Signale möglich war. Diese Nachweiskanäle werden im Folgenden als ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal bzw. ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal bezeichnet. Die Auswahlregeln für elektronische Übergänge bestimmen, daß ein ${}^1\Pi_u$ -Rydbergzustand nur im ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal nachgewiesen werden kann, während der ${}^3\Pi_u$ -Rydbergzustand im ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal nachweisbar ist [7, 40]. Durch Kreuzkorrelationsmessungen in Xenon wurde die Zeitauflösung des Experiments mit 245 ± 50 fs ermittelt. Aus der Anpassung des Modells an die experimentellen Daten der Ionisationskanäle ergeben sich für das Photoelektronensignal im Bereich von 0.50 eV bis 0.72 eV Zeitkonstanten von $\tau_1 = 650 \pm 160$ fs und $\tau_2 = 2479 \pm 220$ fs und für das Photoelektronensignal im Bereich von 0.73 eV bis 0.90 eV Zeitkonstanten von $\tau_1 = 648 \pm 185$ fs und $\tau_2 = 2420 \pm 245$ fs (dazu siehe Abb. 4.6). Aufgrund der Überlappung der Photoelektronenbanden (s. Abb. 4.2) war es im Rahmen des Experimentes nicht möglich, die beiden Zerfallskomponenten gänzlich getrennt voneinander auszuwerten, da die Photoelektronenausbeuten der beiden unterschiedlichen Zerfallskanäle im Signaluntergrund somit immer einen Teil des jeweils anderen Zerfallskanals beinhalten. In Abbildung 4.5 wird die Anpassung an das zeitabhängige Photoelektronenspektrum beider Ionisationskanäle (im kinetischen Energiebereich von 0.50 eV bis 0.90 eV) dargestellt. Die exponentiellen Zerfallskomponenten weisen Zeitkonstanten von $\tau_1 = 632 \pm 150$ fs und $\tau_2 = 2225 \pm 220$ fs auf. Die Intensitäten in Abb. 4.6 wurden in absoluten, unnormierten Werten gegen die Zeitskala aufgetragen, um den Unterschied der Intensitäten der einzelnen Ionisationskanäle im zeitlichen Verlauf zu verdeutlichen. Bei der Beobachtung der Intensitätsverteilung und der Signaltbreite des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Photoelektronensignals innerhalb der Zeitverschiebung zwischen Anregungs- und Nachweispuls in der zeitabhängigen Betrachtung in Abb. 4.2 fällt

auf, daß das ${}^2\Pi_{3/2}$ -Photoelektronensignal das ${}^2\Pi_{1/2}$ -Photoelektronensignal im Laufe der Zeitverschiebung zunehmend überdeckt, so daß das ${}^2\Pi_{1/2}$ -Photoelektronensignal nach und nach nicht mehr erkennbar ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen bzw. Spektren aus Referenz [77]. Somit kann festgestellt werden, daß die Überlagerung der einzelnen Signale einen großen Signaluntergrund zur Folge hat. Daher befindet sich im zeitabhängigen Photoelektronensignal des ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanals neben dem entsprechenden Zerfallsanteil (s. Abb. 4.6 (b)) auch ein Zerfallsanteil des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanals und umgekehrt. Der Vergleich der Zeitkonstanten der zeitabhängigen Photoelektronensignale des ${}^2\Pi_{1/2}$ - und des ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanals, wie in Abb. 4.6 dargestellt, zeigt daß deren Werte für τ_1 bzw. τ_2 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Da der Anregungspuls, wie in Abb. 4.4 dargestellt, zum größten Teil die Anregung des $4p\ {}^3\Pi_u$ -Zustands abdeckt, wird in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, daß die in Abbildung 4.6 dargestellten Zerfallsanteile **1a** und **1b** dem ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal und die Zerfallsanteile **2a** und **2b** dem ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal zugeordnet werden. Diese Schlussfolgerungen stehen im Einklang mit den experimentellen Bedingungen, die in Abb. 4.4 verdeutlicht werden; die Lage der Zentralwellenlänge unter Berücksichtigung der spektralen Breite von ca. 50 meV führt zu einer vorwiegenden Anregung des $4p\ {}^3\Pi_u$ -Zustands, während der $4p\ {}^1\Pi_u$ -Zustand einen sehr viel geringeren Anteil der Anregungsstrahlung absorbieren kann. Aufgrund dieses Vergleiches wird, wie in Abb. 4.5 dargestellt, und ohne benötigte Kenntnis des zeitlichen Verhaltens der Neutralzustände, folgende Zuordnung vorgenommen: die Zerfallskomponente mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 = 650 \pm 160$ fs wird auf die Dynamik des $4p\ {}^3\Pi_u$ Rydbergzustands zurückgeführt, während die Komponente mit einer Zeitkonstante von $\tau_2 = 2225 \pm 220$ fs der Dynamik des $4p\ {}^1\Pi_u$ -Rydbergzustands zugeordnet wird. Analog dazu werden die ermittelten Zeitkonstanten $\tau_1 = 648 \pm 185$ fs und $\tau_1 = 650 \pm 160$ fs dem $4p\ {}^3\Pi_u$ Rydbergzustand zugeordnet und die Zeitkonstanten $\tau_2 = 2479 \pm 220$ fs und $\tau_2 = 2420 \pm 245$ fs dem $4p\ {}^1\Pi_u$ Rydbergzustand zugeordnet. Eine weitere Zuordnung der Zerfallsanteile impliziert die Faltung der spektralen Breite des Anregungspulses mit der spektralen Verteilung der primär angeregten Zustände dar (s. Abb. 4.4). Weitere Gründe für diese Zuordnung erfolgen im Laufe des vorliegenden Kapitels. Hierbei ist zu beachten, daß die experimentellen Daten sich nicht durch eine einzelne Funktion beschreiben lassen. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten stimmen mit früheren Arbeiten zur Zerfalldynamik überein; in Referenz [7] wurden mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie die Zeitkonstanten von $4f$ und $5p$ bzw. $6s$ und $4d$ Rydbergzuständen nach Mehrphotonenanregung untersucht [7,8], wobei Zeitkonstanten von 500 fs bis zu 1.5 ps ermittelt wurden. Zeitkonstanten im Pikosekundenbereich sind u.a. ein Hinweis darauf, daß der primär angeregte Zustand an einen dissoziativen Zustand koppelt und somit prädissoziativ zerfällt. Ein vergleichbarer Mechanismus wird

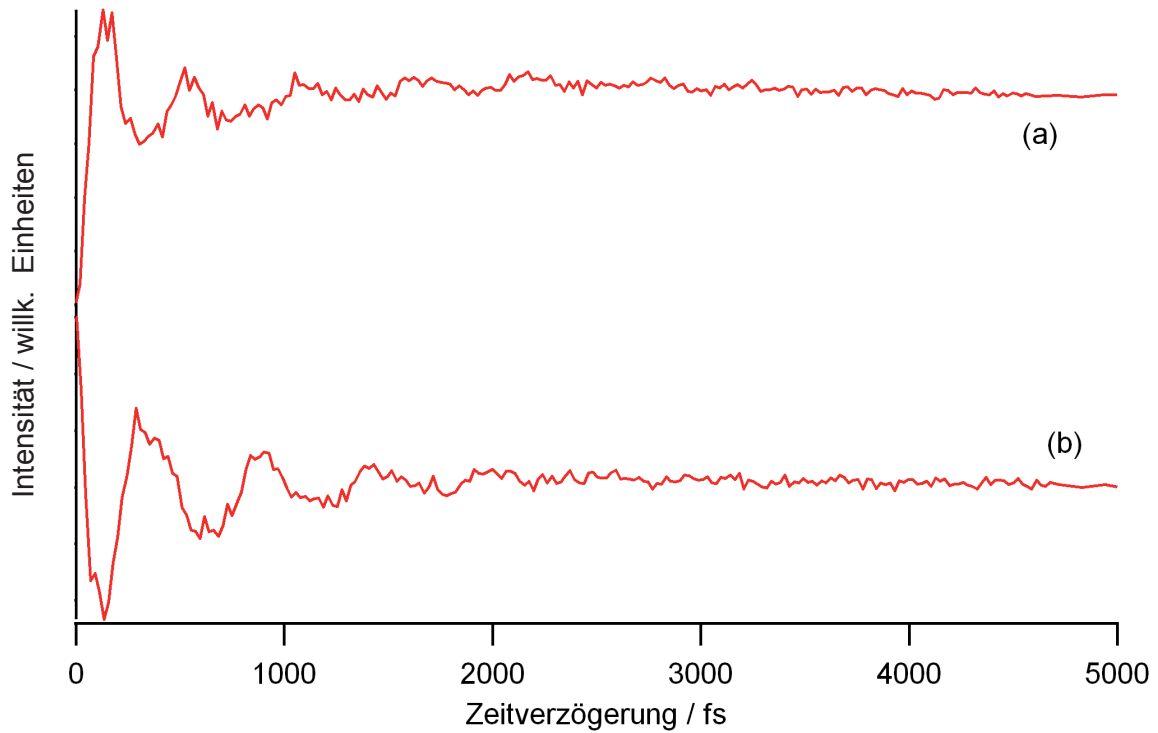


Abbildung 4.7: Vergleich der oszillierenden Anteile der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten für die Ionisation in den ${}^2\Pi_{1/2}$ Zustand von CS_2^+ (a) und die Ionisation in den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand (b).

für den Zerfall der beiden Rydbergzustände $4p\ {}^1\Pi_u$ und $4p\ {}^3\Pi_u$ angenommen. Bildet man für den ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal die Differenz aus den experimentellen Daten und den Modellierungsdaten (siehe Abb. 4.7), erhält man ein oszillierendes Signal mit einer Periodendauer von ca. 535 ± 75 fs, wobei die Amplitude der Oszillation ca. 4 Prozent des gesamten Photoelektronensignals bei der jeweiligen Zeitverzögerung beträgt. Für den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal wird ein vergleichbares zeitliches Verhalten beobachtet: hier ist ebenfalls in der zeitabhängigen Photoelektronenausbeute ein oszillierendes Signal mit einer Periodendauer von 535 ± 75 fs überlagert (siehe Abbildung 4.7), welches (bei der primären Anregung durch die 5. Harmonische) auf die Bildung eines Wellenpaketes durch die kohärente Überlagerung von mindestens zwei Zuständen hindeutet. Im Allgemeinen wird ein Wellenpaket durch die kohärente Anregung von mindestens zwei Zuständen mit dem energetischen Abstand $\hbar\Delta\omega$ erzeugt, die über einen gemeinsamen Endzustand nachgewiesen werden können, wobei \hbar die Planck-Konstante, geteilt durch 2π darstellt und $\Delta\omega$ die Differenz der Schwingungsfrequenz bzw. Schwebungsfrequenz symbolisiert. Durch Fourier-Transformation der oszillierenden Signale in Abbildung 4.7 kann die Schwebungsfrequenz $\Delta\omega$ ermittelt werden; Abbildung 4.9 stellt das Ergebnis dieser Transformation dar. Die Frequenz für den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal sowie für den

$^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal beträgt somit 1.87 ± 0.3 THz und entspricht einer Wellenzahl $62.4 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Bei der Anregung in den $4p \ ^1\Pi_u$ Zustand kann es zur gleichzeitigen Anregung verschiedener Schwingungen kommen. Der Übergang der symmetrischen Streckschwingung liegt bei 62767 cm^{-1} und der Übergang der Biegeschwingung bei 62704 cm^{-1} [77]. Abbildung 4.8 zeigt ein UV-Absorptionsspektrum von gasförmigem Kohlenstoffdisulfid im Bereich von 61500 cm^{-1} bis 65500 cm^{-1} . Eingezeichnet ist, unter anderem, der $4p \ ^1\Pi_u$ -Rydbergzustand mit den in diesem Kapitel relevanten Wellenzahlen 62704 cm^{-1} und 62767 cm^{-1} , entnommen aus Referenz [77]. Abbildung 4.2 zeigt unter den Signalen der in dieser Arbeit relevanten angeregten Zustände auch einen großen Signaluntergrund. Aus diesem Grund können die zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten und somit auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit nicht uneingeschränkt auf den Zerfall des $4p \ ^1\Pi_u$ - bzw. $4p \ ^1\Pi_u$ -Rydbergzustands zurückgeführt werden. Der Betrag der Energiedifferenz der kohärent angeregten Schwingungen liegt bei 63 cm^{-1} (aus der Differenz der symmetrischen Streckschwingung bei 62704 cm^{-1} und der Biegeschwingung bei 62767 cm^{-1}) bzw. 64 cm^{-1} (aus der Differenz der antisymmetrischen Streckschwingung bei 62744 cm^{-1} und der Biegeschwingung bei 62808 cm^{-1}) [77] und stimmt gut mit dem Ergebnis der Fourier-Transformation des oszillierenden Signals im $^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal überein. Durch kohärente Anregung des $4p \ ^3\Pi_u$ Zustands bei gleichzeitiger Anregung der Biegeschwingung bei 62808 cm^{-1} und antisymmetrische Streckschwingung bei 62744 cm^{-1} lässt sich die Oszillation im $^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal erklären [77]. Abbildung 4.7 zeigt die Gegenüberstellung der oszillierenden Anteile der zeitabhängigen Photoelektronensignale für die Ionisation in den $^2\Pi_{1/2}$ bzw. in den $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Die Oszillation ist bei einer Zeitverzögerung von bis zu 2000 fs beobachtbar.

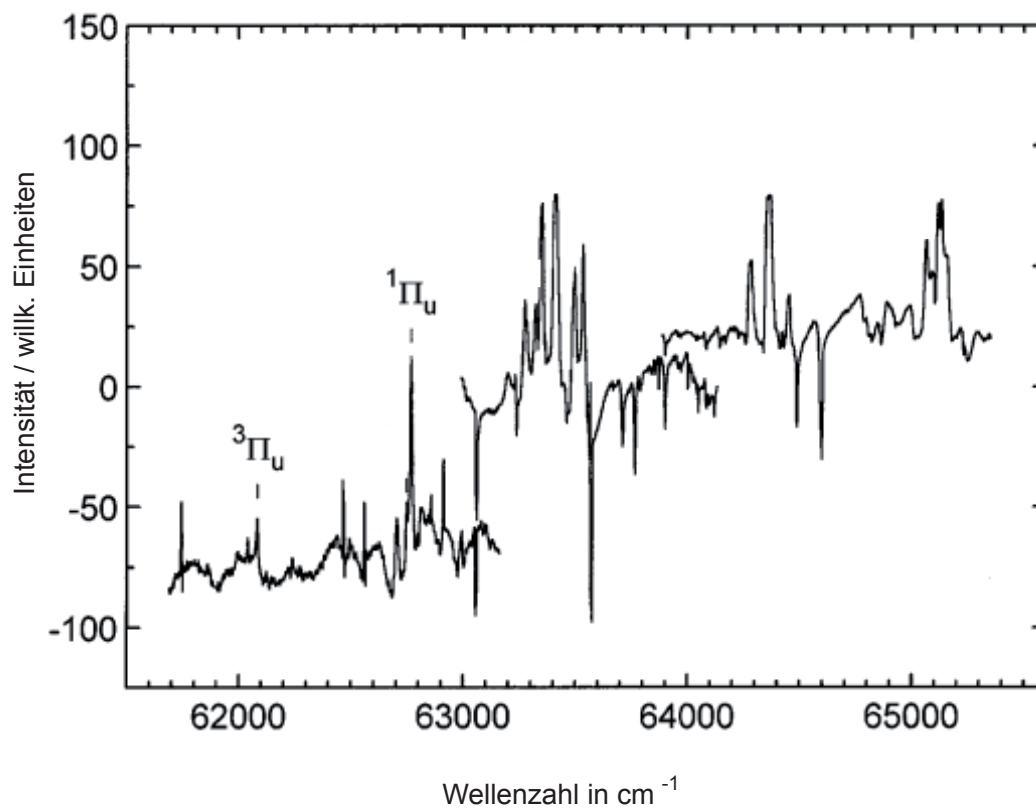


Abbildung 4.8: Absorptionsquerschnitt von gasförmigem Kohlenstoffdisulfid im Bereich von 61500 cm^{-1} bis 65500 cm^{-1} . Die Abbildung wurde aus Referenz [77] entnommen.

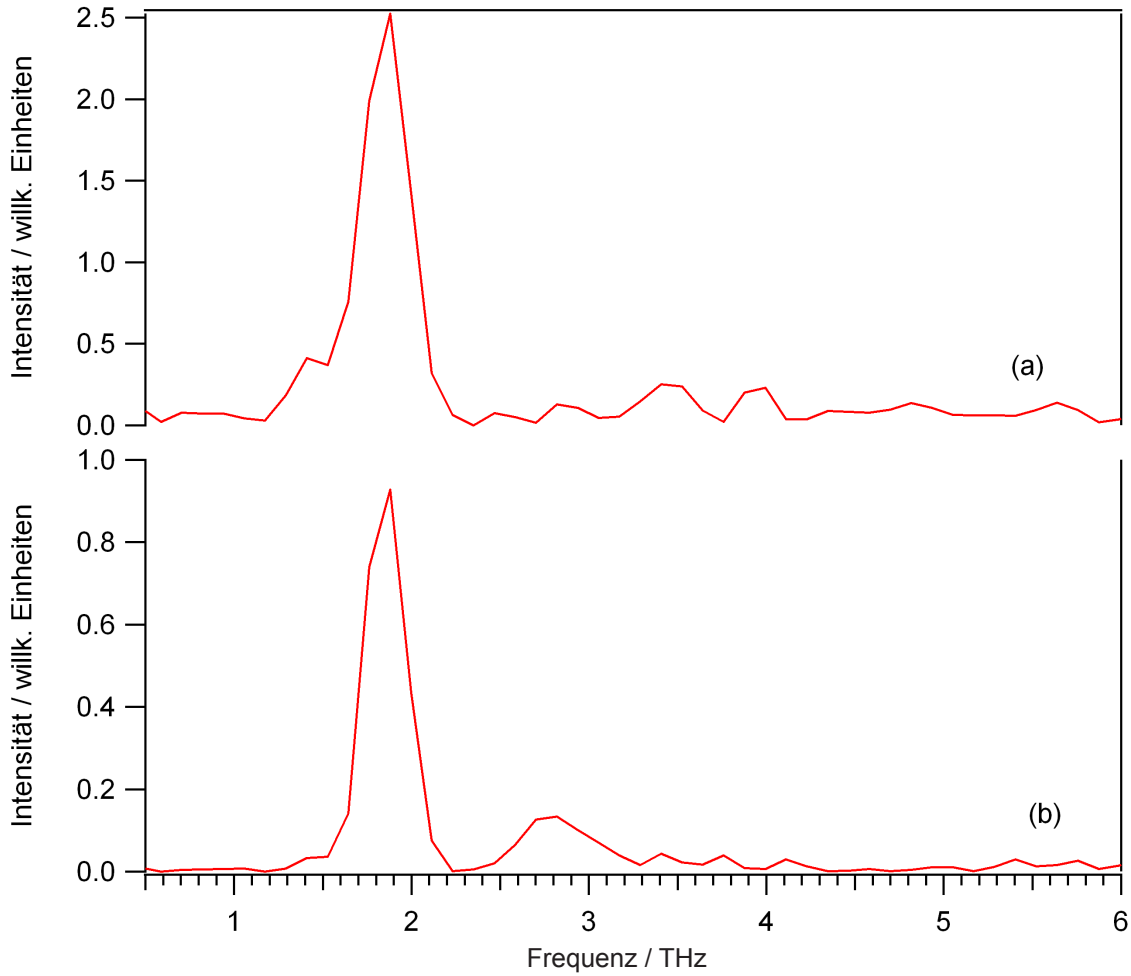


Abbildung 4.9: Fourier-Transformation zur Ermittlung der oszillierenden Signale in Abbildung 4.7. (a) Fouriertransformation des oszillierenden Signals des ${}^2\Pi_{1/2}$ Zustandes von CS_2^+ . (b) Fouriertransformation des oszillierenden Signals des ${}^2\Pi_{3/2}$ Zustandes von CS_2^+ .

Es fällt auf, daß die Oszillation im ${}^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanal gegenüber dem ${}^2\Pi_{1/2}$ -Ionisationskanal aufgrund der zeitlichen Alternierung der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung (s.o.) um 180 Grad phasenverschoben ist. Die auf dem ${}^1\Pi_u$ - und ${}^3\Pi_u$ -Zustand gebildeten Wellenpakete haben demnach zum Zeitpunkt der Anregung eine unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit, die die jeweilige nachfolgende Dynamik bestimmt und somit die vorangegangenen Annahmen stützt. Zum Zeitpunkt der Anregung nimmt dieser Annahme zufolge die Nachweiswahrscheinlichkeit des ${}^1\Pi_u$ -Zustands ein Maximum ein, während die Nachweiswahrscheinlichkeit des ${}^3\Pi_u$ -Zustands ein Minimum erreicht, und umgekehrt.

Im vorliegenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Zerfallsdauer des primär angeregten $4p\ {}^1\Pi_u$ -Rydbergzustands mit einer mittleren Zeitkonstante von 2225 ± 220 fs prädissoziativ zerfällt, während der $4p\ {}^3\Pi_u$ -Rydbergzustand mit einer mittleren Zeitkonstante von 632 ± 150 fs einen dissoziativen Zustand prädissoziativ kreuzt.

Die ermittelten Zeitkonstanten der exponentiellen Zerfälle liegen in einer für Prädissoziation typischen Größenordnung. Daß die Zeitkonstante für den Zerfall des $4p\ ^1\Pi_u$ -Rydbergzustands einen signifikant größeren Wert aufweist als die Zeitkonstante des Zerfalls des $4p\ ^3\Pi_u$ -Rydbergzustands, kann zum einen mit der Möglichkeit einer internen Schwingungsrelaxation des $4p\ ^1\Pi_u$ -Rydbergzustands erklärt werden, die im Rahmen der Interpretation der vorliegenden Arbeit der eigentlichen Prädissoziation vorangeht; die Kopplungskonstanten der hier beschriebenen Rydbergzustände konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß die unterschiedlich starke Kopplung der angeregten Zustände an den dissoziativen Zustand einen erheblichen Faktor bei der zeitlichen Entwicklung der zeitabhängigen Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignale darstellt. Die unterschiedliche zeitabhängige Entwicklung der Intensitäten der Photoelektronensignale des $^2\Pi_{1/2}$ - bzw. $^2\Pi_{3/2}$ -Ionisationskanals, bei der das $^2\Pi_{3/2}$ -Photoelektronensignal stark dominiert, könnte auch durch die oben erwähnte unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit der entsprechenden Zustände begründet sein. Weitere Faktoren, die die Unterschiede in den Ionisationsausbeuten beeinflussen, sind neben der Intensitätsverteilung der 5. Harmonischen gegenüber der energetischen Lage der angeregten Zustände auch der Franck-Condon-Faktor der Übergänge und das Übergangsdipolmoment, wobei zu den letzten beiden Faktoren in der vorliegenden Arbeit keine berechneten Werte vorliegen. Der Faktor der Faltung der spektralen Breite des Anregungspulses mit dem Absorptionsquerschnitt kann in zukünftigen Experimenten durch Variation der spektralen Breite und durch Variation der Zentralwellenlänge untersucht werden.

Der Einfluß des Chirps der 5. Harmonischen auf die Zerfalldynamik

Neben dem Zerfallssignal der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten von CS_2 erscheint bei einer Zeitverzögerung von 0 fs ein gaußförmiges Signal, welches nur dann zeitlich vom exponentiell abnehmenden Signal getrennt auftritt, wenn ein CaF_2 -Medium in den Strahlengang der Strahlung der höheren Harmonischen eingebaut wird. Der ursprüngliche Zweck dieses Fensters besteht aus der zeitlichen Auftrennung der spektralen Anteile (siehe Kapitel 3). Die Herkunft dieses gaußförmigen Signals bedarf einer näheren Betrachtung. Eine genaue Zuordnung konnte bislang noch nicht erzielt werden. In diesem Abschnitt sollen Messungen und Vergleiche der Photoelektronenausbeuten mit variierender Schichtdicke und damit variierender Verzögerung der frequenzabhängigen Gruppengeschwindigkeiten des CaF_2 -Mediums im VUV-Strahlengang die Wirkung der Fenster auf die Zerfalldynamik klären. Messungen, bei denen die Abfragestrahlung 400.5 nm beträgt, dienen hierbei zur Untersuchung eines eventuell vorhandenen Einflusses der Nachweiswellenlänge auf die Zerfalldynamik (siehe Kapitel 2). Für diesen Zweck erfolgte der Nachweis über die Detektion der zeitabhängigen Photoelektronen-

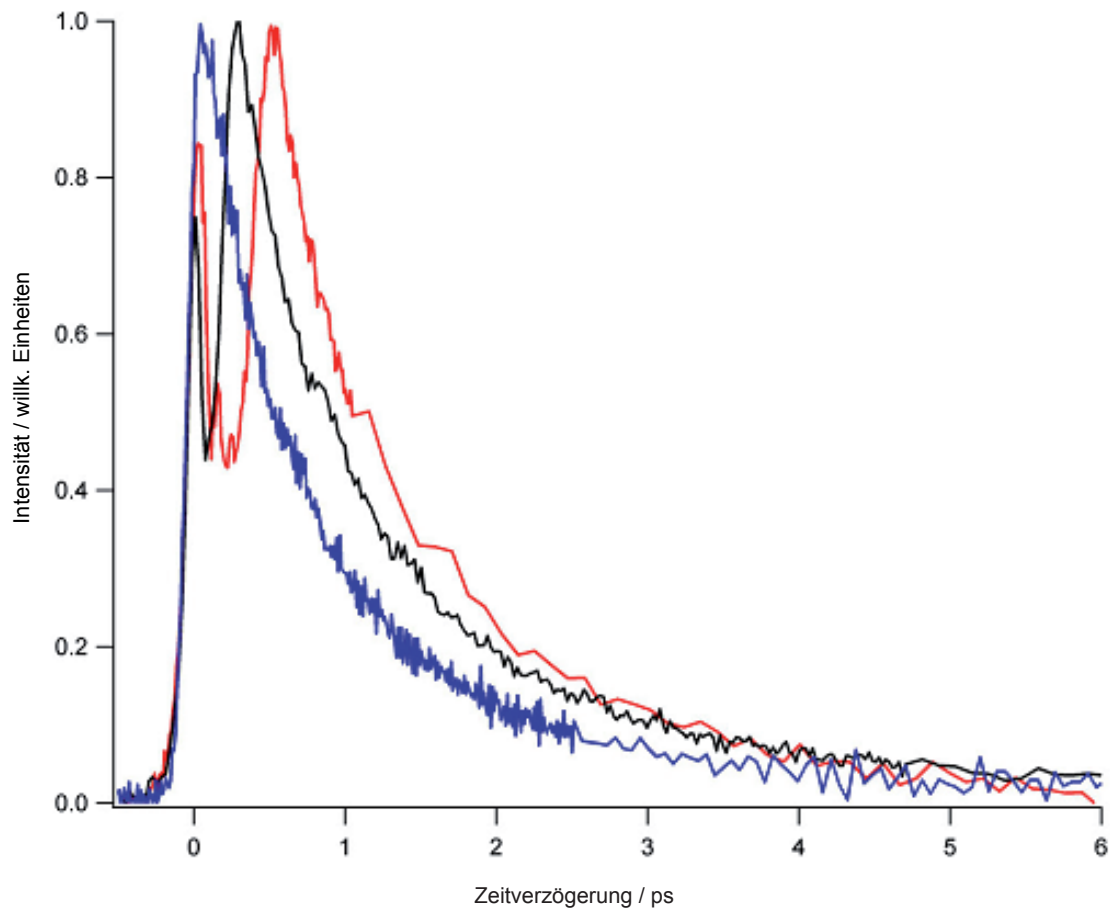


Abbildung 4.10: Vergleich der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten von Kohlenstoffdisulfid im Bereich von 0.50 - 0.90 eV für Messungen ohne CaF_2 -Medium (blaue Linie), mit einem CaF_2 -Medium einer Schichtdicke von $d = 2$ mm (schwarze Linie) und mit einem CaF_2 -Medium mit einer Schichtdicke von $d = 4$ mm (rote Linie) im VUV-Strahlengang.

spektren.

Abbildung 4.10 stellt die Photoelektronenausbeuten bei Schichtdicken von jeweils $d = 0$ mm, $d = 2$ mm und $d = 4$ mm zum Vergleich dar. Hier ist gut erkennbar, daß CaF_2 im Strahlengang das exponentiell abnehmende Signal im Vergleich zu den Messungen ohne Fenster zu größeren zeitlichen Verzögerungen verschiebt. Das Gaußsignal im Bereich von t_0 verändert seinen Zeitpunkt des Auftretens dabei nicht. Das Maß der Verschiebung steigt proportional zur Schichtdicke des CaF_2 -Mediums. Die Zeitdifferenz zwischen dem Gaußsignal und dem Maximum des exponentiellen Zerfallssignals beträgt für die Messung mit einem Fenster 263 ± 22 fs und für die Messung mit zwei Fenstern 489 ± 39 fs, was einem Faktor von 1.86 entspricht. Einen Hinweis auf den Einfluß, den die Calciumfluoridfenster auf die Zerfallsdynamik haben, lieferten Vergleiche zwischen den experimentellen Photoelektronenausbeuten und mathematischen Modellansun-

Parameter	Einheit	d = 0 mm	d = 2 mm	d = 4 mm
Amplitude (1)	[willk. Einh.]	0.75	0.7	0.9
τ_1	[fs]	632 ± 150	632 ± 150	644 ± 175
t_0 (1) und (2)	[fs]	0	160	306
Zeitauflösung	[fs]	145 ± 40	245 ± 50	252 ± 50
Amplitude (2)	[willk. Einh.]	0.14	0.22	0.28
τ_2	[fs]	2225 ± 220	2225 ± 220	2258 ± 220
t_0 Gaußpuls	[fs]	-	0	0

Tabelle 4.1: Parameter aus den Anpassungen an die experimentellen Daten der zeitaufgelösten Messungen mit verschiedenen Schichtdicken des CaF_2 -Mediums.

gen. Hierfür wurden die zeitaufgelösten Messungen von CS_2 , welche zum einen mit zwei CaF_2 -Fenstern und zum anderen ohne CaF_2 -Fenster erfolgten, herangezogen. Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die Ergebnisse der Anpassungen an die experimentellen Daten mit zwei CaF_2 -Fenstern bzw. ohne CaF_2 -Fenster. Beiden Fällen konnte ein und dieselbe Modellfunktion, ohne signifikante Änderung der Zerfallskonstanten, an die Meßdaten angepaßt werden. Aus diesem Grund wird angenommen, daß allein der zeitverzögernde Mechanismus der Anregung von dem Einfluß der CaF_2 -Fenster abhängt, jedoch nicht die eigentliche Zerfalldynamik der beteiligten Rydbergzustände.

Tabelle 4.1 listet die wichtigsten Parameter zu diesem Vorgang auf. Die darauf basierenden mathematischen Anpassungen zeigen die schrittweise Reduktion der Zeitauflösung durch den Einfluß der CaF_2 -Fenster, welcher auf den Chirp durch den wellenlängenabhängigen Brechungsindex des Materials zurückzuführen ist [76]. Hierbei werden die einzelnen Frequenzanteile des gaußförmigen Anregungspulses unterschiedlich stark abgebremst [83]. Dadurch entsteht eine zeitliche Verschiebung der beteiligten Wellenlängenanteile zueinander. Somit sinkt die Zeitauflösung mit der Schichtdicke der Calciumfluoridfenster.

Bei den gegebenen experimentellen Bedingungen ist jedoch die Dispersion der einzelnen Frequenzanteile des Anregungspulses vernachlässigbar (im Bereich von + 2 fs für eine Schichtdicke von 2 mm und + 6 fs für eine Schichtdicke von 4 mm) [84].

Auffallend ist hierbei, daß die zeitabhängigen Signale der zum Vergleich gemessenen Alkohole (Methanol und Ethanol) in Abb. 4.14 und 4.13 keinerlei Anzeichen für mögliche, zusätzliche gaußförmige Signale aufweisen, die von den exponentiell zerfallenden Komponenten zeitlich abgrenzbare Signale erzeugen. Die Halbwertsbreite der jeweiligen Signale ist, im Vergleich zu den Signalen aus den Messungen aus Kapitel 4.1.2 geringer. Mögliche Gaußsignale können somit nicht verdeckt werden. Somit kann die Erzeugung zweier Pulse beim Durchlaufen der CaF_2 -Fenster ausgeschlossen werden, die neben dem Hauptsignal des Zerfalls das zusätzliche Gaußsignal erklärt hätten. In diesem Fall hätte das Gaußsignal unabhängig von der untersuchten Substanz in jeder

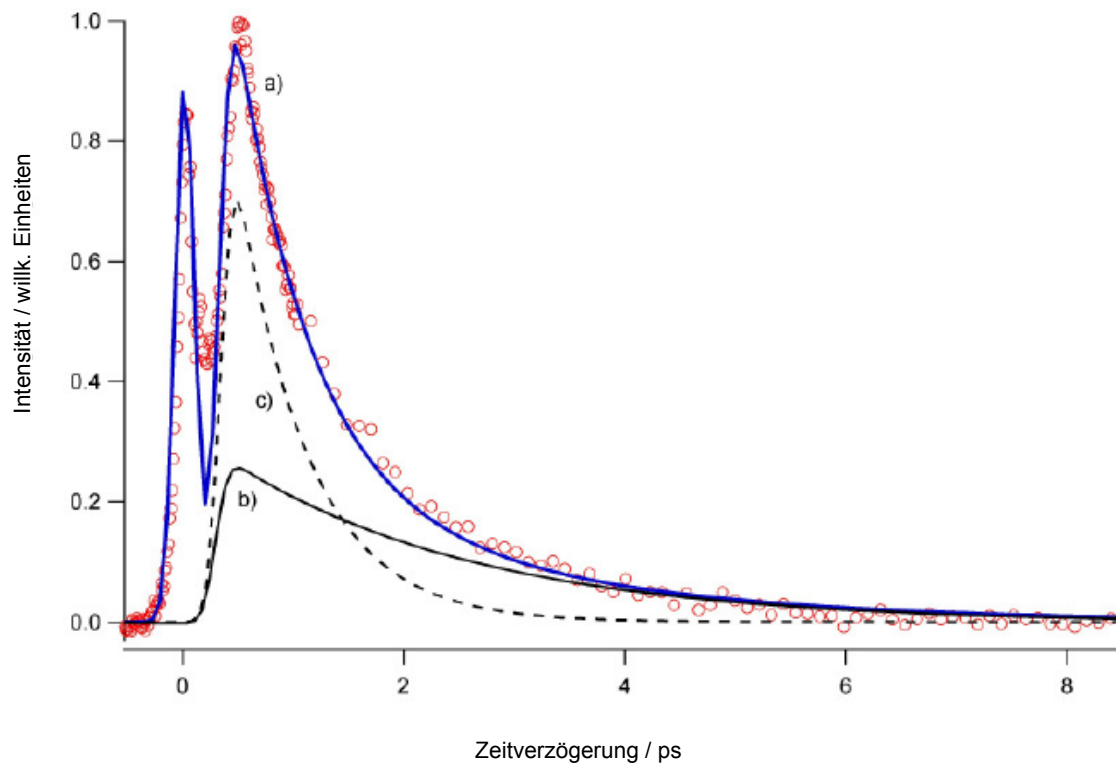


Abbildung 4.11: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute (rote Kreise) mit mathematischer Anpassung (blaue Kurve) für die Messung mit einem CaF_2 -Medium im VUV-Strahlengang. Die Schichtdicke d des CaF_2 -Mediums beträgt 4 mm. Die aus der Modellierung ermittelten Zerfallskonstanten betragen $\tau_1 = 644 \pm 175$ fs (c) und $\tau_2 = 2258 \pm 220$ fs (b) und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus den vorigen Unterkapiteln überein.

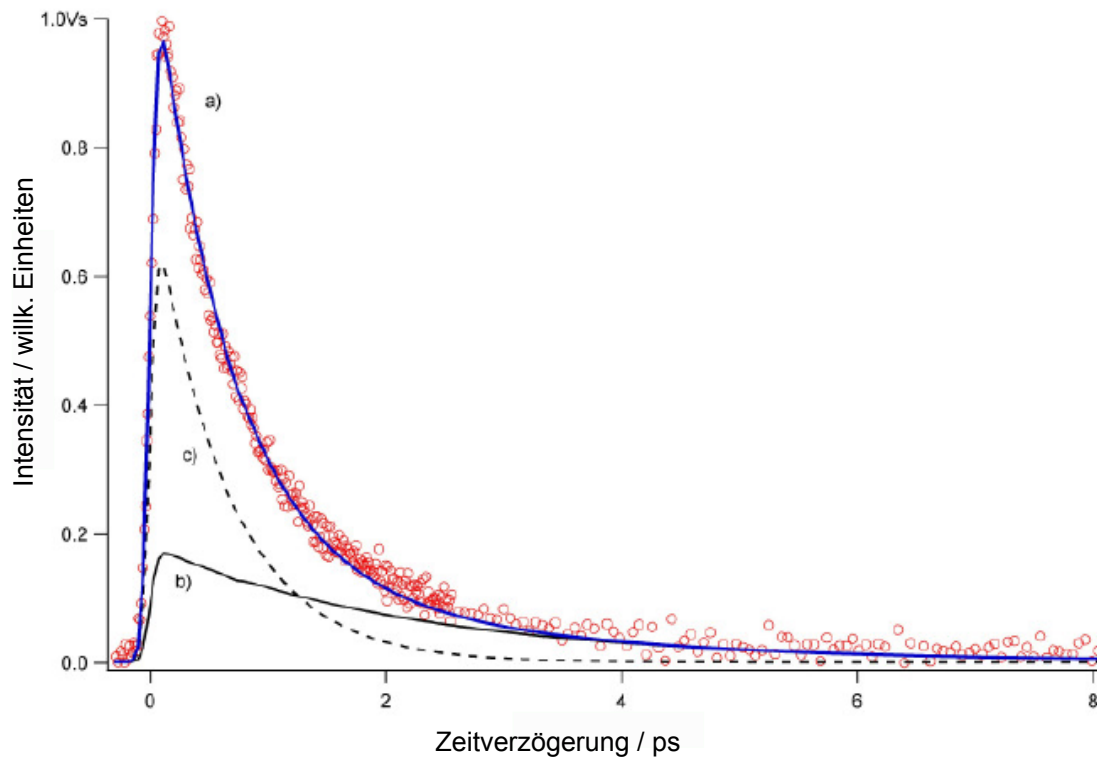


Abbildung 4.12: Messung der zeitabhängigen Photoelektronenausbeute ohne CaF_2 -Medium im VUV-Strahlengang (Experimentelle Daten (rote Kreise) und deren mathematische Anpassung (blaue Kurve)). Die durch die Modellierung ermittelten Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = 632 \pm 150$ fs (c) und $\tau_2 = 2225 \pm 220$ fs (b) und stimmen mit den Werten aus den vorigen Unterkapiteln überein.

analog durchgeführten Messung mit der gleichen Zeitverzögerung erscheinen müssen.

Unter den jeweils gleichen Bedingungen wie bei den Messungen von CS_2 erfolgten Messungen von Methanol und Ethanol. Somit konnte, in den Messungen mit eingebauten CaF_2 -Fenstern, die Richtigkeit der Zuordnung des Zeitnullpunktes t_0 überprüft werden. Abbildung 4.13 zeigt einen Vergleich der experimentellen Daten für die Messungen mit CS_2 und Ethanol, mit einem CaF_2 -Fenster durchgeführt wurden. Diese Kreuzkorrelationsmessung von Ethanol gibt hier nicht die eigentliche Zeitauflösung des Experiments wieder, da hierbei die genutzte Anregungswellenlänge 160.2 nm beträgt; in diesem Wellenlängenbereich liegen für Ethanol resonante Zustände mit endlichen Lebensdauern, die bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurden [85].

In Abbildung 4.14 sind die Daten von Methanol und CS_2 bei der Verwendung von einem CaF_2 -Mediums mit einer Schichtdicke von $d = 4$ mm gegenübergestellt. Auch hier stimmt das Gaußsignal von CS_2 zeitlich mit dem Signal von Methanol überein. Da die zeitliche Breite des Ethanolsignals in Abb. 4.13 aufgrund der vorhandenen resonanten Zustände nicht der zeitlichen Auflösung des Experiments entspricht, deuten diese Er-

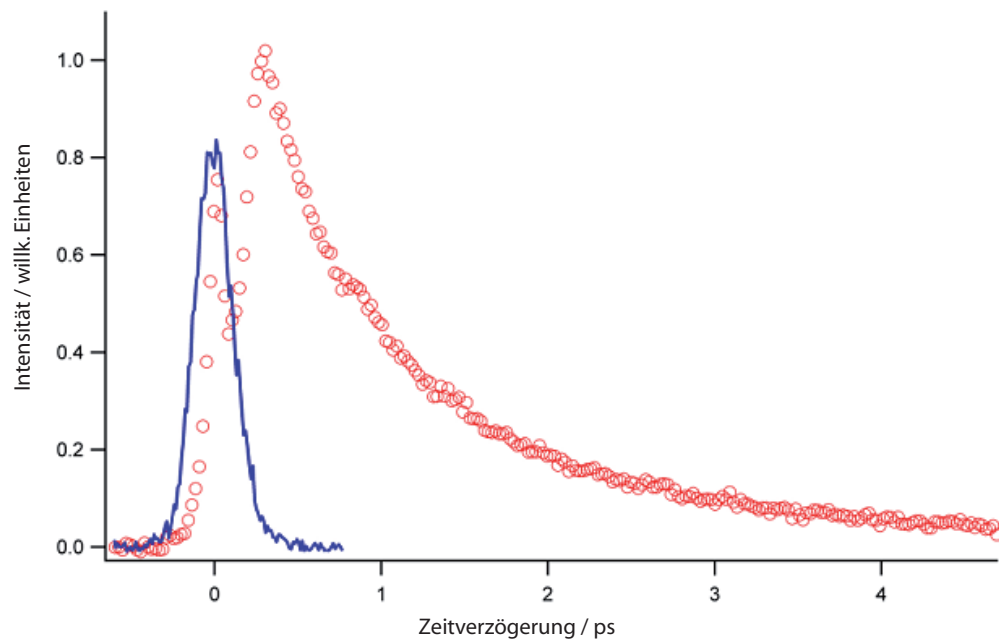


Abbildung 4.13: Vergleich der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten von CS_2 (rote Kreise) und Ethanol (blaue Kurve) unter Verwendung eines CaF_2 -Mediums im VUV-Strahlengang mit einer Schichtdicke von $d = 2$ mm. Der Anregungs-Nachweis-Überlappungszeitpunkt t_0 der Signale von CS_2 und Ethanol stimmen mit dem Zeitpunkt des gaußförmigen Signals von Methanol überein.

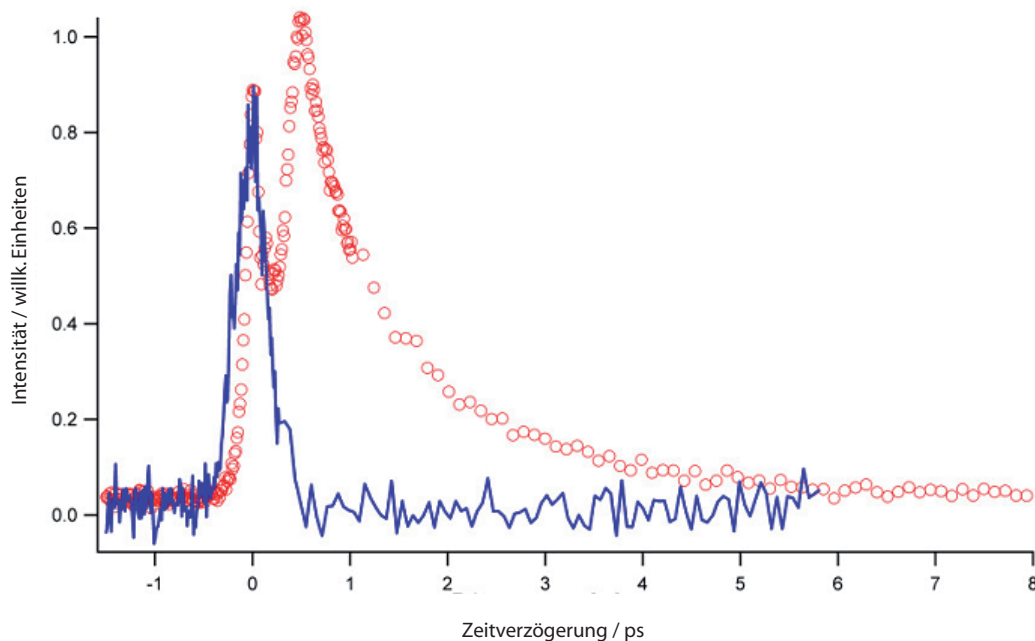


Abbildung 4.14: Vergleichende Darstellung der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten von Methanol (blaue Kurve) und CS_2 (rote Kreise) unter Verwendung eines CaF_2 -Mediums im VUV-Strahlengang mit einer Schichtdicke von $d = 4$ nm. Der Zeitnullpunkt t_0 der Signale von dem Gaußsignal und Methanol von CS_2 stimmen überein.

gebnisse also auf einen für CS_2 spezifischen Effekt hin; das Gaußsignal könnte somit auf den vom Fenster verursachten Chirp der VUV-Pulse zurückzuführen sein. Die Gruppengeschwindigkeiten der einzelnen Frequenzanteile sind abhängig von Brechungsindex und der Wellenlänge der durchtretenden Strahlung. Dies bewirkt, daß die energetisch höher liegenden Frequenzen im VUV-Puls stärker abgebremst werden als die energetisch tiefer liegenden Frequenzen. Auf diese Weise erfolgt eine Zerlegung der einzelnen Frequenzanteile in der Zeitdomäne, das heißt daß die höheren Wellenlängenanteile kurzlebige Niveaus anregen könnten. Die nachfolgenden niedrigeren Wellenlängenanteile würden diese angeregten Zustände ionisieren. Somit können bei der Verwendung eines einzelnen Calciumfluoridfensters zwei intramolekulare Haupt-Prozesse zeitlich voneinander getrennt werden: a) der prädissoziative Zerfall der Rydbergzustände $4p \ ^3\Pi_u$ und $4p \ ^1\Pi_u$ bei $t_0 = 160$ fs mit einer Zerfallsdauer von 2258 ± 200 fs bzw. 644 ± 150 fs, sowie b) der ultraschnelle Zerfall bei der Zeitverzögerung $t_0 = 0$ fs mit einer der Zeitauflösung des Experiments entsprechenden Zeitkonstante von 245 ± 50 fs. In Fall a) findet ein nicht-adiabatischer Übergang vom primär angeregten Zustand in einen ungebundenen Zustand statt, der die Energiepotentialfläche des primär angeregten Zustands prädissoziativ kreuzt. Die für diesen Mechanismus ermittelten Zerfallsdauern entsprechen den typischen Zerfallsdauern solcher Zustände [1]. Da der energetisch tieferliegende, primär

angeregte $4p\ ^3\Pi_u$ -Zustand eine signifikant kürzere Zerfallsdauer als der $4\ ^1\Pi_u$ -Zustand aufweist, wird beim $4p\ ^1\Pi_u$ -Zustand davon ausgegangen, daß vor der Prädissoziation eine interne Schwingungsrelaxation stattfindet [1]. Der ultraschnelle Zerfall, der bei einer Zeitverzögerung von $t = 0$ fs auftritt, ist aufgrund der bereits erläuterten Erkenntnisse auf eine direkte Dissoziation zurückzuführen, die durch die voneinander zeitlich abgetrennten, tieferen Frequenzen des Anregungspulses erzeugt werden. Diese Frequenzen sind ursprünglich durch die Modenkopplung an der Erzeugung des Laserpulses beteiligt (siehe Kapitel 2).

Pulsenergie- und Polarisationsabhängigkeit

Weitere Charakteristika des gaußförmigen Korrelationssignals können durch die Untersuchung der Energieabhängigkeit sowie der Polarisationsabhängigkeit der Intensität der zeitabhängigen Photoelektronenausbeute ermittelt werden. In Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Polarisationsabhängigkeit der Signale zu sehen, wobei die Signale auf das Maximum des exponentiellen Zerfallssignals normiert sind. Der Einbau einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte im Abfrage-Strahlengang ermöglichte die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Abfragestrahlung. Der Anregungspuls der fünften Harmonischen ist, um die Abtrennung der fundamentalen Strahlung zu ermöglichen, in beiden Messungen p-polarisiert (siehe Kap. 3). Der Vergleich der zwei Messungen zeigt, daß die Intensität des gaußförmigen Signals bei $t = 0$ fs, anders als das exponentielle Zerfallssignal, eine Abhängigkeit vom Polarisationsverhältnis der Laserpulse zeigt. Somit ist die Intensität des gaußförmigen Signals bei p-polarisierter Strahlung höher als bei s-polarisierter Strahlung. Da die Ionisierungsrate hier von der relativen Ausrichtung des Anregungs- und Abfragestrahls abhängt, kann diese Abhängigkeit auf ein Kreuzkorrelationssignal zurückgeführt werden. Dieser Umstand beruht darauf, daß die jeweilige Polarisation der Anregungsstrahlung die Moleküle in der jeweiligen Polarisierung zurückläßt. Wenn die Polarisation der Abfragestrahlung der Polarisierung der Moleküle entspricht, so überlappen die Schwingungsebene des Dipolmoments des Moleküls mit der elektrischen Schwingungsebene des Abfragepulses. Die Ionisation kann somit effizienter erfolgen. Da die Moleküle ihren Polarisationszustand nach einer kurzen Zeit wieder verlieren, haben aufgrund der Relaxationszeit Polarisation und Pulsenergie der Abfragestrahlung einen geringeren Einfluss auf die Signalintensität des exponentiellen Zerfalls als auf die Signalintensität der Kreuzkorrelation.

Variiert man die Pulsenergie des Nachweispulses bei konstanter Polarisation, so sollte dies den gleichen Effekt auf die relativen Signalintensitäten haben wie eine Variation der Polarisation. Auch hier sollte der Einfluß auf das Kreuzkorrelationssignal größer sein als auf das exponentielle Zerfallssignal. Abbildung 4.16 stellt einen Vergleich zwischen zwei Messungen, bei verschiedenen Pulsenergien der Nachweisstrahlung und paralleler

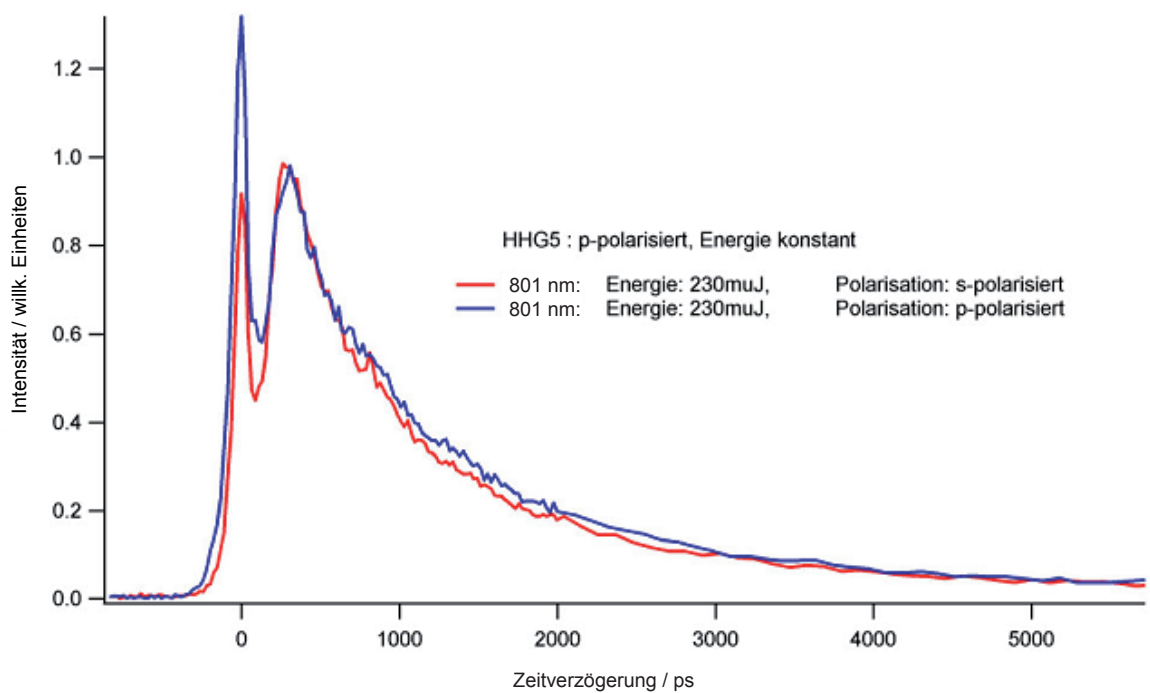


Abbildung 4.15: Polarisationsabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von CS_2 bei der Verwendung eines CaF_2 -Mediums mit im VUV-Strahlengang mit einer Schichtdicke von $d = 4$ mm.

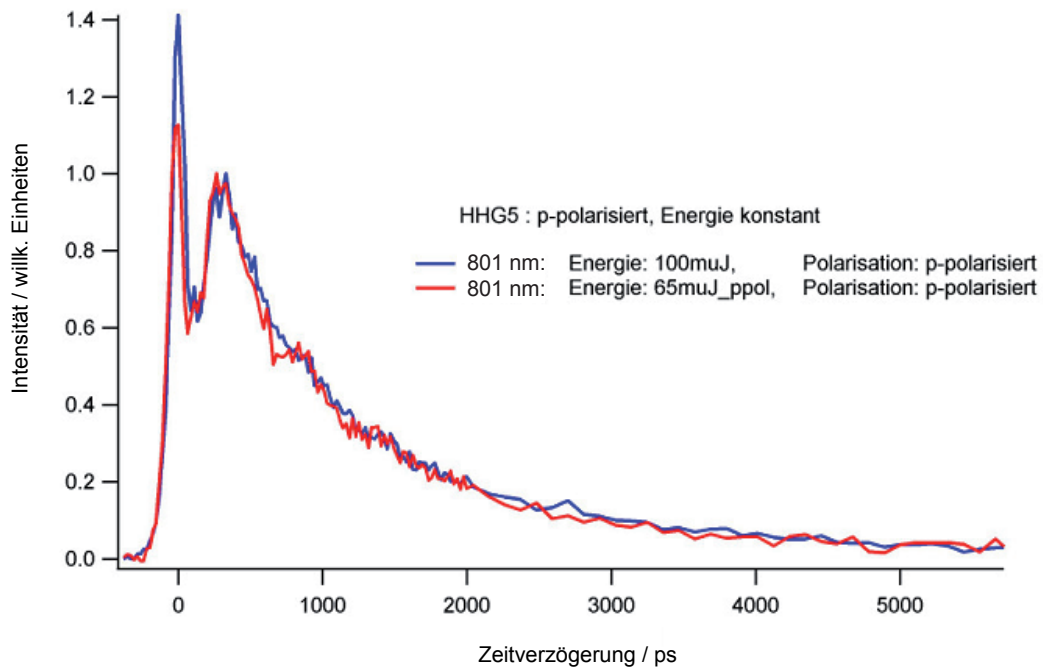


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Photoelektronenausbeute von CS_2 von der Pulsennergie bei der Verwendung eines CaF_2 -Mediums im VUV-Strahlengang mit einer Schichtdicke von $d = 4$ mm.

Polarisation der beiden Strahlen, dar. Auch hier reagiert die Intensität des Gaußsignals stärker auf die Änderung des Abfragestrahls als die Intensität des Hauptsignals.

Druckabhängigkeit

Eine ausreichend hohe Teilchenzahl bzw. ausreichend hoher Partialdruck kann einen erheblichen Einfluß auf die Intensitäts- und Zeitabhängigkeit der Meßergebnisse haben. Gase wie zum Beispiel Neon oder Helium können resonant mit der Phasenfunktion von VUV-Pulsen wechselwirken [86, 87]. Deshalb wurde deren Einfluß auf die hier vorgestellten Ergebnisse untersucht. Aus diesem Grund wurde hierfür ein zweiter Gaseinlass in den Strahlengang eingebaut um einen definierten CS_2 -Partialdruck im Strahlengang zu gewährleisten. Abbildung 4.17 zeigt einen Vergleich zwischen der eben erwähnten Messung und einer Messung bei möglichst geringem CS_2 -Hintergrunddruck. Hier ist zu sehen, daß die oben beschriebenen Effekte keine signifikanten Änderungen bewirken, abgesehen von der unerwünschten Abnahme des Signal-Rausch-Verhältnisses durch verminderte Transmission der beiden Strahlen. Somit konnte der Anregungsstrahl beim Durchtreten des sekundär eingeleiteten Kohlenstoffdisulfidgases offensichtlich nicht mit Letzterem wechselwirken. Demzufolge tritt, im Gegensatz zu den in [86] und [87] ge-

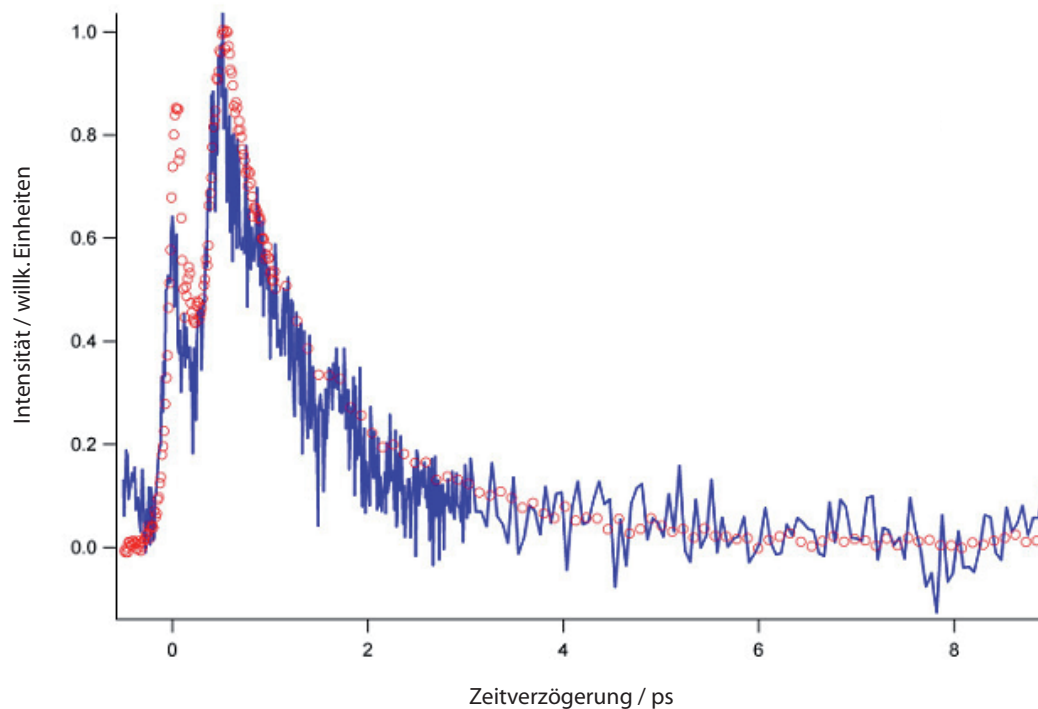


Abbildung 4.17: Darstellung der Druckabhängigkeit der Photoelektronenausbeute von CS_2 bei der Verwendung eines CaF_2 -Mediums im VUV-Strahlengang mit einer Schichtdicke von $d = 4$ mm. Vergleich einer Messung bei hohem Hintergrunddruck (blaue Linie) gegen eine Messung bei möglichst geringem Hintergrunddruck (rote Kreise).

nannten Experimenten, durch diese Methode kein pulsbeeinflussender Effekt durch die theoretisch mögliche Änderung des Brechungsindex im gasförmigen Kohlenstoffdisulfidmedium auf, obwohl Kohlenstoffdisulfid ein Inversionszentrum besitzt. Möglicherweise führt die in diesem Versuchsaufbau eventuell unzureichende Pulsenergie der fünften Harmonischen nicht zu der dafür benötigten Superposition der angeregten Rydberg-Zustände in Kohlenstoffdisulfid.

4.1.3 Wiederholung des vorangegangenen Experiments mit veränderter Nachweiswellenlänge

In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, ob bei der Änderung der Nachweiswellenlänge von 801 nm nach 400.5 nm eine entsprechende Änderung der Zeitkonstanten der detektierten Zerfallsprozesse stattfindet, welche durch Anregung bzw. Auslassung möglicher angeregter Zwischenzustände durch den Nachweispuls erzeugt wird. Für den Fall, daß der 801 nm Nachweispuls im Nachweisschritt Zwischenzustände anregt, müßte hierbei ein Unterschied zwischen den Resultaten der eventu-

elle $(1+1')+1'$ Anregungs-Nachweis-Experimente und der $(1+2)$ Anregungs-Nachweis-Experimente erfolgen. Der experimentelle Aufbau entspricht dem Aufbau, der für die Anregungs-Nachweis-Experimente in Kapitel 4.1 verwendet wurde.

Anregungsschema von CS_2 : $7.74 \text{ eV} + 3.10 \text{ eV}$

Abbildung 4.18 zeigt das Anregungsschema von Kohlenstoffdisulfid bei der Anregung mit der fünften Harmonischen (7.74 eV) und der nachfolgenden Ionisation mit 400.5 nm . Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wird durch den Anregungspuls der $4p \ ^3\Pi_u$ und der $4p \ ^1\Pi_u$ angeregt. Zur Ionisation wird nun nur noch ein Photon des Nachweispulses benötigt.

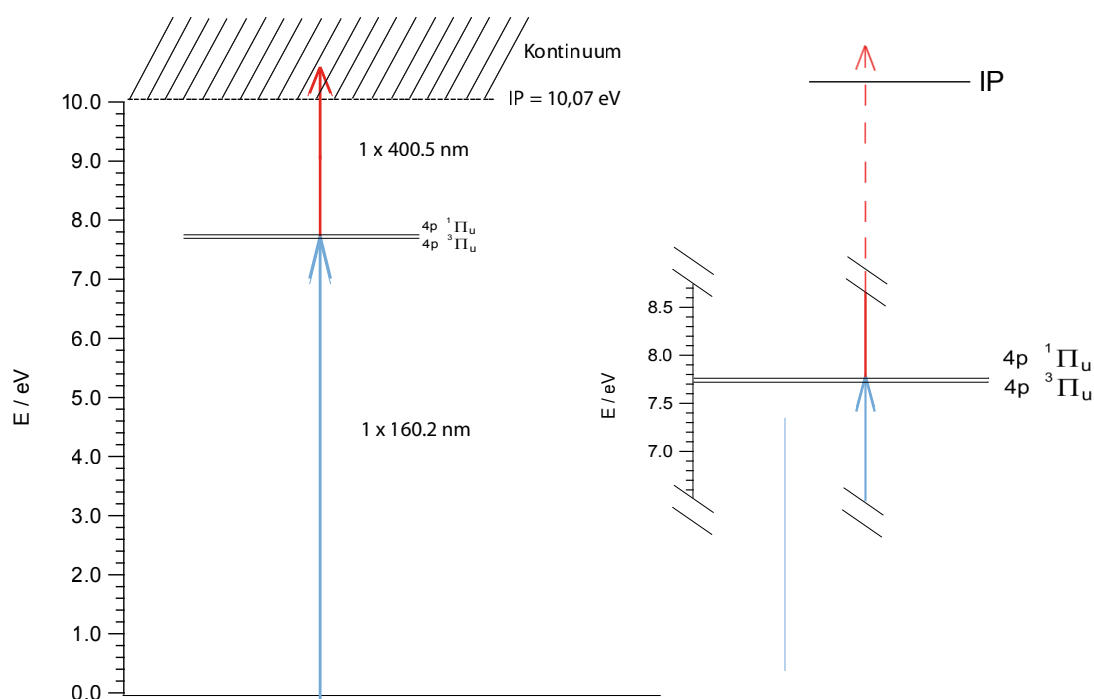


Abbildung 4.18: Anregungsschema von Kohlenstoffdisulfid bei der Anregung mit der fünften Harmonischen von 801 nm ($= 7.74 \text{ eV}$) und nachfolgender Ionisation mit einem 400.5 nm -Photon. Details siehe Text.

Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Kohlenstoffdisulfid:

$7.74 \text{ eV} + 3.10 \text{ eV}$

Anregung durch Mehrphotonenprozesse erlaubt die Anregung von Zuständen, welche durch Einphotonenabsorption nicht erlaubt sind [32, 41]. Bei Mehrphotonenprozessen bewirkt der Stark-Effekt vorübergehende Veränderungen der Elektronenstruktur. Dies

führt dazu, daß die Ergebnisse dieser Methode sich von den Ergebnissen, die durch Einphotonenprozesse erzielt werden, unterscheiden können. Bei der Mehrphotonenabsorption führt das elektromagnetische Feld der Photonen zu einer Verschiebung eines oder mehrerer Energieniveaus [88, 89]. Die verschobenen Energieniveaus können der Ausgangspunkt für neue Ionisationsmechanismen sein. Die somit erzielten Abweichungen der Zerfallsdauer und der Energieniveaus [24, 32, 41] sind möglichst zu vermeiden, weswegen ein Einphotonenprozess bevorzugt wird. Um dies auszuschließen, wurden einige der vorigen Messungen mit frequenzverdoppelter Nachweiswellenlänge wiederholt. Durch Fokussierung der Nachweisstrahlung (801 nm) in einen BBO-Kristall wurde die gewünschte Frequenzverdopplung herbeigeführt. Durch diese Methode wird sichergestellt, daß die Photonenenergie ausreicht, um die Ionisierungsenergie von CS_2 durch Absorption von einem Photon der fünften Harmonischen und einem 400.5 nm-Photon aufzubringen. Es ist somit möglich, die Abhängigkeit des Gaußsignals von den entsprechenden Mechanismen für Ein- bzw. Zwei-Photonen Ionisation zu untersuchen. Die Zeitauflösung der Experimente, bei denen eine Nachweiswellenlänge von 400.5 nm verwendet wird, beträgt 350 ± 50 fs. Diese Zeitkonstante wurde durch Kreuzkorrelationsmessungen an Xenon definiert. Da der BBO-Kristall eine zusätzliche Verzögerung der Gruppengeschwindigkeit des Anregungspulses erzeugt, ist die Zeitauflösung in den Experimenten mit 400.5 nm als Nachweiswellenlänge um ca. 100 fs geringer als bei den Experimenten, deren Nachweiswellenlänge 801 nm beträgt. Hierbei wird die Verringerung der Zeitauflösung nicht nur durch den BBO-Kristall erzeugt, sondern auch durch die aus der Frequenzverdopplung resultierende, verstärkte Dispersion der Frequenzanteile durch Wechselwirkung mit den optischen Elementen, die auf den Durchtritt des BBO-Kristalls folgen.

Abbildung 4.19 zeigt den gesamten relevanten Anregungs-Nachweis-Zeitbereich, welcher in einer Messung aufgenommen wurde. Im Bereich negativer Zeitverzögerungen ist hier ein zeitabhängiges Signal zu beobachten, welches auf die Absorption von drei 400.5 nm Photonen und anschließendem Nachweis durch ein 801 nm Photon zurückzuführen ist. Die Multiphotonenanregung erfolgt, bei einer Energie von 3.10 eV pro Photon, mit 9.28 eV. Aufgrund der geringen Pulsenergie des Nachweisstrahls ist ein Anregungs-Nachweis-Signal von der dritten Harmonischen mit zwei nachfolgenden 400.5 nm Photonen nicht zu beobachten. Bei der zu den Mehrphotonenmessungen analogen Verzögerungszeit von 5.04 ps (s. voriges Unterkapitel) kommt es durch Absorption der 5. Harmonischen und einem 400.5 nm Photon zur erneuten Ionisation. Die Auflösung der Messung ist hierbei, verglichen mit den Messungen mit 801 nm Abfragestrahlung, durch das BBO-Medium im Nachweisstrahlengang deutlich geringer. Um einen genaueren Vergleich zu erhalten wurde das Signal der 5. Harmonischen erneut gemessen. An die experimentellen Daten wurde eine Anpassungsfunktion angelegt, wobei als Ausgangswerte zunächst dieselben

Zeitkonstanten wie bei den analogen 801 nm Messungen verwendet wurden.

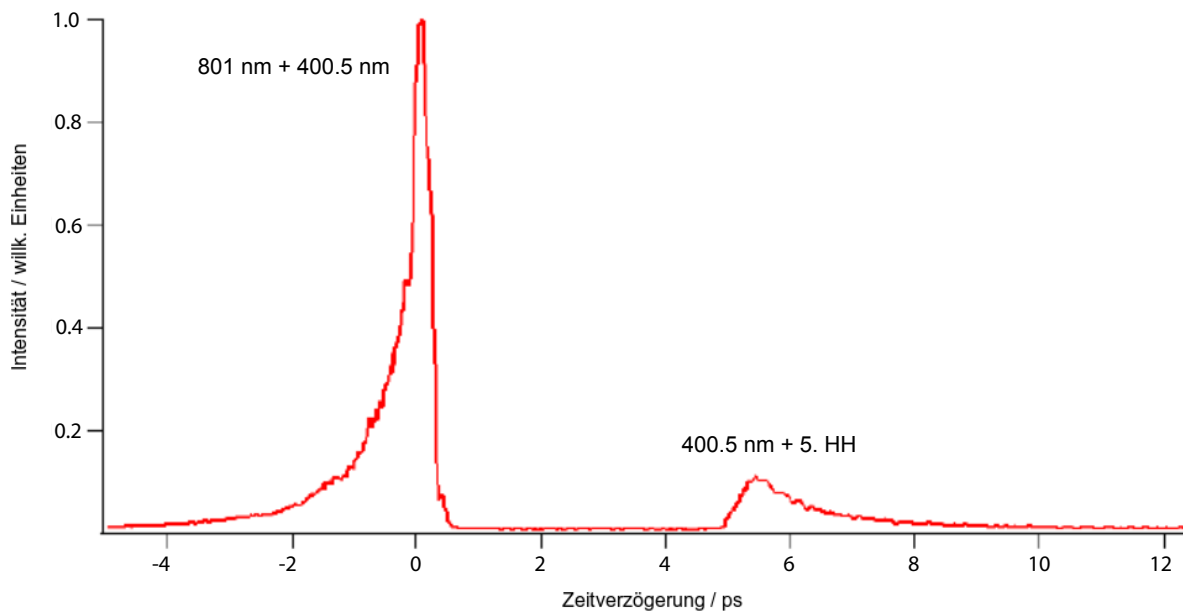


Abbildung 4.19: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von CS_2 über den Bereich von negativen bis hin zu positiven zeitlichen Verzögerungen zwischen Anregungs- und Abtastpuls.

Im zeitabhängigen Photoelektronenspektrum in Abb. 4.20 beträgt die Zerfallsdauer der langlebigen Komponente 2000 ± 250 fs. Sie ist zwar kürzer als die entsprechende Zeitkonstante aus den Messungen, bei der die Abfragestrahlung 801 nm betrug, liegt aber dennoch innerhalb des typischen Zeitdauer-Bereiches des eben erwähnten vorangegangenen Experiments. Der Unterschied der gemessenen Zeitkonstanten aus beiden Telexperimenten könnte mit der unterschiedlichen Zeitauflösung der experimentellen Bedingungen erklärt werden, da der BBO-Kristall, welcher zur Frequenzverdopplung eingesetzt wurde, die zeitliche Struktur und die Gruppengeschwindigkeiten des Nachweispulses beeinflusst. Der Mittelwert der Zeitkonstante τ_2 aus dem Experiment mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm und der Zeitkonstante τ_2 mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm liegt innerhalb der Fehlergrenzen beider Experimente. Dieser nicht-signifikante Unterschied der Messwerte für τ_2 , sowie der Umstand, daß die Zeitkonstante τ_1 der kurzlebigen Komponente von 643 ± 250 fs innerhalb der Fehlergrenzen mit der Zeitkonstante τ_1 übereinstimmt, die in den Messungen mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm ermittelt wurde, deutet darauf hin, daß die hier gemessenen Zerfallsprozesse nicht vom Unterschied der Nachweiswellenlänge abhängen. Eine Starkverschiebung der angeregten (Zwischen-) Zustände mit resultierender Veränderung der Zerfallsdauern kann hierbei, im Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.2 des-

halb nicht nachgewiesen werden. Weitere Anregungs-Nachweis-Experimente mit sukzessiv verkürzter Nachweiswellenlänge könnten darüber Aufschluß geben, ob damit eine tatsächliche Veränderung der Zerfallsdauer des $4p\ ^3\Pi_u$ - und des $4p\ ^1\Pi_u$ -Zustands einhergeht. Bei der Messung des Einphotonen-Nachweisprozesses taucht ebenfalls eine gaußförmige Komponente bei einer Verzögerungszeit von $t = 0$ fs auf. Somit kann ausgeschlossen werden, daß das Signal zwingend von einem von Mehrphotonenprozessen ausgelösten Effekt erzeugt wird, bei dem durch den Nachweisimpuls Zwischenzustände resonant angeregt werden.

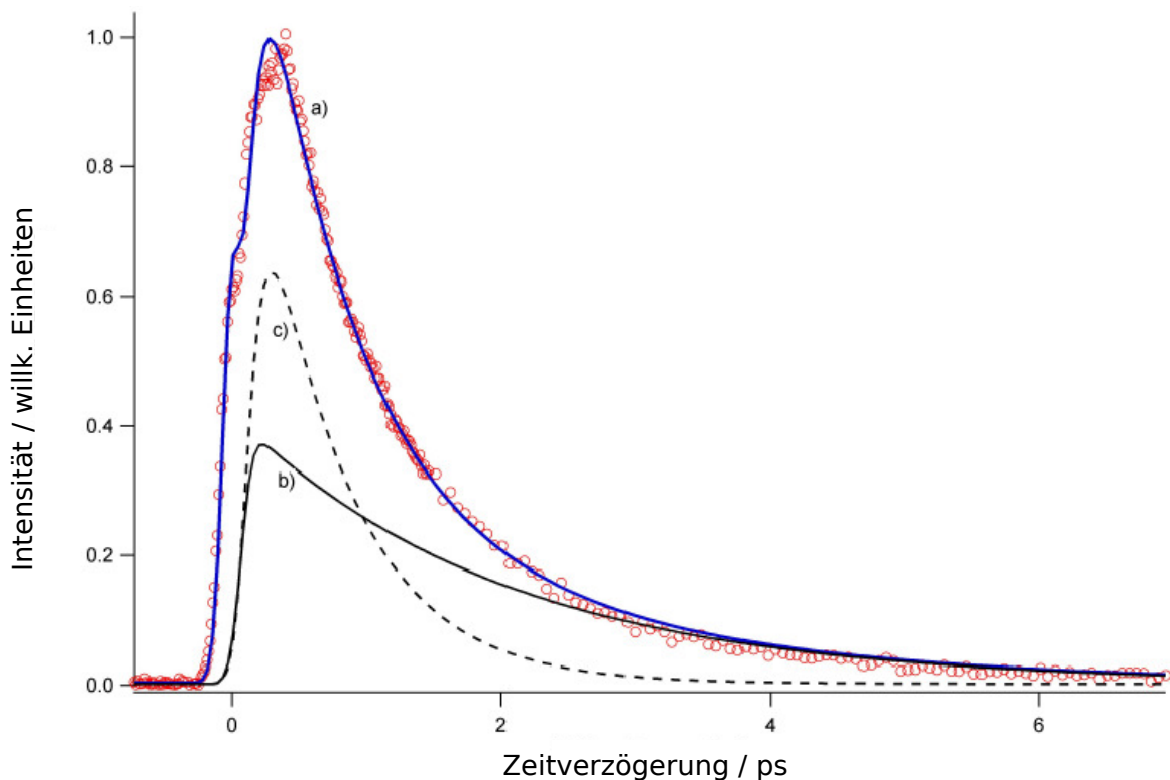


Abbildung 4.20: Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von CS_2 nach Anregung durch die 5. Harmonische und nachfolgender Ionisation durch ein 400.5 nm Photon (a) (blaue Kurve). Einem Calciumfluoridmedium der Schichtdicke $d = 2\text{ mm}$ wurde in den VUV-Strahlengang eingesetzt. Der Knick in der Kurve bei $t = 0\text{ fs}$ stammt von einem gaußförmigem Zerfallsanteil, der eine Zeitkonstante von $350 \pm 50\text{ fs}$ aufweist und, wie beim entsprechenden Telexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm , von der direkten Ionisation des Moleküls stammt. Die aus der Anpassung ermittelten Zerfallskonstanten betragen $\tau_1 = 643 \pm 250\text{ fs}$ (c) und $\tau_2 = 2000 \pm 250\text{ fs}$ (b). Die Zerfallskonstante der kurzlebigen Komponente ist in guter Übereinstimmung mit den Werten aus dem vorigen Unterkapitel. Die Zeitkonstanten der Zerfallskomponenten sind nicht signifikant unterschiedlich zu den Werten, die in Kapitel 4.1.2 ermittelt wurden. Auf die Darstellung der gaußförmigen Zerfallskomponente wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

4.2 Die Zerfallsdynamik des 3d- bzw. 3p-Rydbergzustands von Aceton

Innerhalb der Familie der Ketone nimmt Aceton (in der Nomenklatur der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC-Nomenklatur) als 2-Propanon bezeichnet) eine Sonderstellung ein, da es als Prototyp der homologen Reihe der Ketone das am einfachsten gebaute Molekül darstellt. Die zentrale Bedeutung dieses Moleküls innerhalb der organischen Chemie, der Atmosphärenchemie sowie der Photobiologie hat dazu geführt, daß die elektronischen Zustände dieses Systems, über die rein chemischen Eigenschaften hinaus, näher beleuchtet wurden [90–93]. Aceton erweist sich mit seinem verhältnismäßig kompakten Molekülbau als nicht allzu komplex für Untersuchungen zur Zerfallsdynamik von Ketonen. Seine photochemischen Eigenschaften sind somit auch mathematisch relativ unaufwendig zugänglich [94, 95]. Die Photolyse von Aceton unterliegt besonderen Mechanismen; der Aufnahme kohärenter Laserstrahlung folgen unterschiedliche intramolekulare Reaktionswege [96, 97]. In der Fachwelt existieren unterschiedliche Erklärungsmodelle des genauen internen Reaktionsablaufs der Photodissoziation von Aceton für einen Absorptionsbereich von ca. 7.4 eV bis 8.1 eV [6, 98, 99]. Bei der Absorption von Laserstrahlung im Wellenlängenbereich von 193 nm findet in der Valenzschale des Acetonmoleküls ein ($n \rightarrow \pi^*$) $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang sowie ein ($n \rightarrow 3s$) $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang statt [100]. Der gegenwärtige Stand der Forschung belegt die sequentielle Dissoziation von Aceton über ein Acetylfragment als Zwischenzustand bis hin zum CO-Fragment und den beiden Methylbausteinen. Zewail und Mitarbeiter leisteten hierfür mit der zeitaufgelösten Massenspektrometrie des Acetonmoleküls Pionierarbeit, indem sie den nicht-konzertierten Ablauf der Dissoziationsreaktion innerhalb der Femtosekundenskala spektroskopisch darstellten [16]. Neuere Arbeiten von Baranavski und Owrutski umfassen Femtosekunden-Pump-Probe-Experimente an angeregten Zuständen von Aceton in molukarer Form und im Clusterzustand [15]. Sie zeigen die Übergangszustände der Acetylradikale während des Zerfalls in Echtzeit und liefern darüber hinaus einen direkten Nachweis für einen schrittweisen Dissoziationsmechanismus. Die in der Fachwelt viel diskutierte Norrish-Typ-I-Reaktion liefert zahlreiche Hinweise auf das Photolyseverhalten des einfachsten aller Ketone und wirft aber im Gegenzug auch einige neuer Fragestellungen der Energieumverteilung auf, die im Folgenden näher erörtert werden sollen.

Berechnete Energiepotentialflächen von Aceton

In Abb. 4.21 sind berechnete Potentialflächen von Aceton dargestellt, die für den Energiebereich der Anregung mit der 5. Harmonischen relevant sind. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, wie sich die Zerfallsdynamik von Aceton im effusiven Gasein-

lass in Abhängigkeit von der Anregungs- und Nachweiswellenlänge verhält. Die hiermit erzielten Ergebnisse sollen im direkten Vergleich mit den bisherigen Arbeiten aus Referenz [6] dargestellt werden. Die signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen bei gleichzeitiger (in diesem Fall geringer) Variation der experimentellen Bedingungen liefern Informationen zur Charakterisierung der höheren elektronischen Zustände von Aceton im Bereich von 7.74 eV. Die minimale Differenz der Ein-Photonen-Anregungswellenlängen, die zwischen der Arbeit aus Referenz [6] (155 nm) und der vorliegenden Arbeit (160.2 nm) besteht, bewirkt die Anregung zweier separater Rydbergzustände, wobei sich aufgrund der spektralen Breite des Anregungspulses (50 meV mit voller Breite bei halbem Maximum) der Anregungsbereich aus Referenz [6] dem Anregungsbereich der vorliegenden Arbeit energetisch annähert. Es müssen daher bei der Beschreibung der ablaufenden Zerfalls- und Relaxationsprozesse eventuell vorhandene, nichtadiabatische Prozesse berücksichtigt werden, die an die jeweils angeregten Zustände gekoppelt sind. Die mit dieser Arbeit erzielten Informationen sollen dazu beitragen, Hinweise für den Zerfallsmechanismus der primär angeregten Zustände zu liefern, sowie zur Klärung ihrer Rolle bei der internen Energieumwandlung bis hin zum Zerfall des Muttermoleküls beitragen.

Bei diesem Experiment werden die gasförmigen Acetonmoleküle, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, mit der 5. Harmonischen von 801 nm angeregt. Die Anregung erfolgt daher mit einer Wellenlänge von 160.2 nm und liefert somit eine Energie von 7.74 eV für die Einphotonenanregung des $3p_y$ - und des $3d_{yz}$ -Zustands bei ca. 62200 cm^{-1} . Die nachfolgende Ionisation erfolgt im ersten Fall mit 801 nm und im zweiten Fall mit 400.5 nm (siehe jeweilige Unterkapitel).

Abbildung 4.22 zeigt eine schematische Darstellung des hierbei untersuchten Zerfallsmechanismus, der innerhalb des vorliegenden Kapitels diskutiert wird. Aufgrund des zeitabhängigen Verhaltens der Anregungs-Nachweis-Photoelektronenbande (s. Abb. 4.25) wird angenommen, daß neben der direkten Ionisation und der Prädissociation des primär angeregten $3p/3d$ -Rydbergzustands eine ultraschnelle interne Konversion vom ionischen Grundzustand in einen schwingungsangeregten Rydbergzustand stattfindet. Referenz [101] zufolge können Übergänge zu Rydbergzuständen erzeugt werden, die nicht durch Einphotonen- oder Multiphotonenprozesse direkt adressiert werden. Bei diesem Konzept wird davon ausgegangen, daß die Schwingungszustände der Rydbergzustände den Schwingungszuständen des ionischen Endzustands gleichen, sodaß die Schwingungsenergiezustände des Rydbergzustands nach dem Ionisierungsschritt erhalten bleiben. Die somit erzeugten ionischen Zustände können daher mit energetisch benachbarten Schwingungszuständen anderer Rydbergzustände koppeln und einer internen Konversion unterliegen. Dieser Relaxationsmechanismus liegt auch den Ergebnissen in Kapitel 4.3 zugrunde.

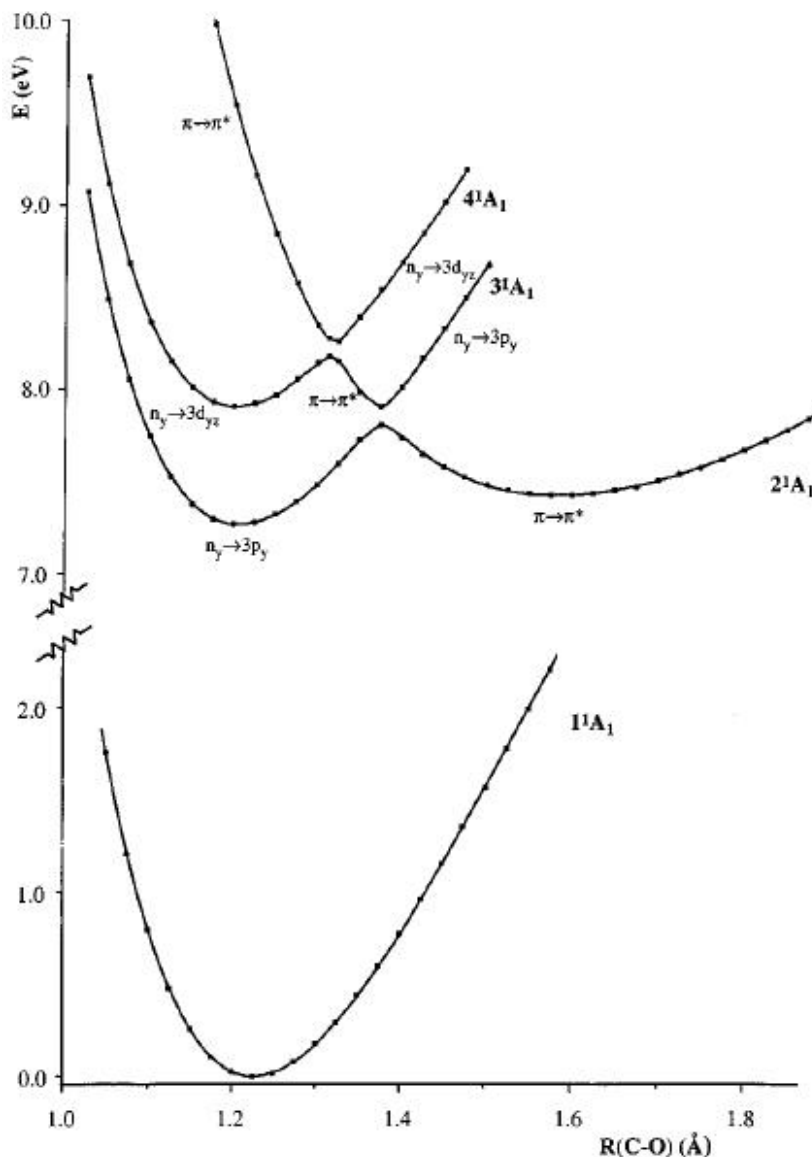


Abbildung 4.21: Berechnete Potentialkurven des $1A_1$ Zustands von Aceton als Funktion der CO-Bindungslänge. Die vermiedenen Kreuzungen wurden in Referenz [98] per Hand angepasst. Die Abbildung wurde aus Referenz [98] entnommen.

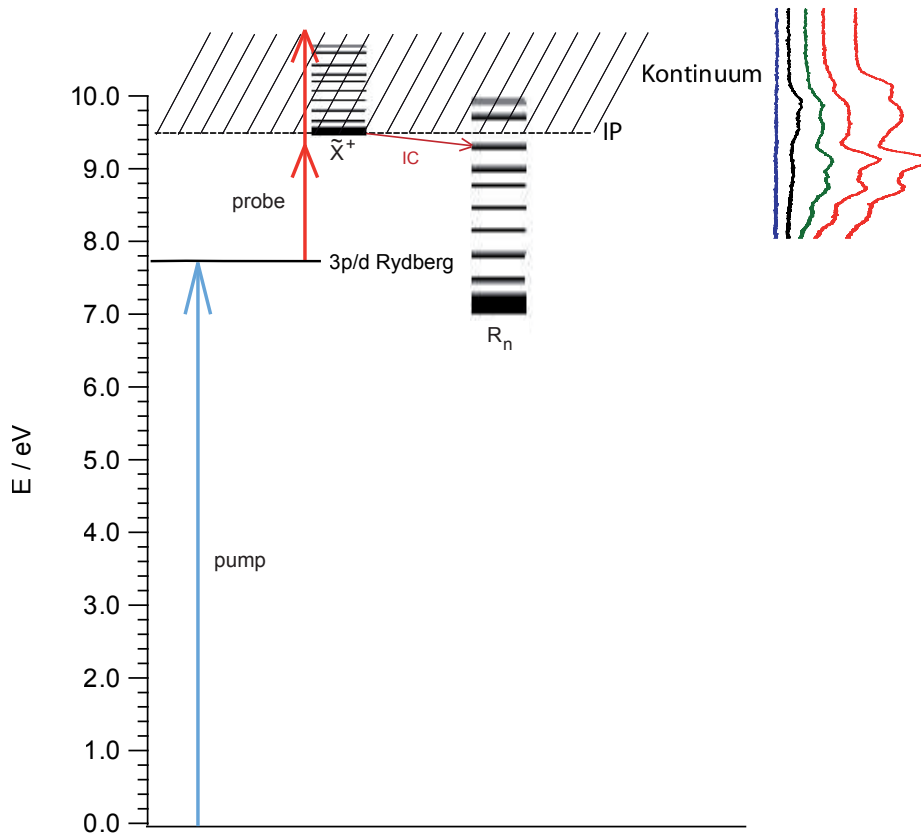


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung des Relaxationsmechanismus der internen Konversion vom ionischen Grundzustand, welcher die Schwingungszustände des primär angeregten 3p/3d-Rydbergzustands besitzt, in einen energetisch tieferliegenden, schwingungsangeregten Rydbergzustand. In der rechten Bildhälfte sind die resultierenden Photoelektronenbande aus Abb. 4.25 zum proportionalen Vergleich abgebildet.

4.2.1 Anregungsschema von Aceton

In Abb. 4.23 ist das Anregungsschema von Aceton für die relevanten elektronischen Zustände zu sehen. Im energetischen Anregungsbereich der 5. Harmonischen (7.74 eV) liegen die Rydbergzustände $^1A_1 (n_y \rightarrow 3p_y)$ und $^1A_1 (n_y \rightarrow 3d_{yz})$ [102]. Unter Berücksichtigung der Bandbreite des VUV-Pulses können diese Zustände primär angeregt werden. Das Molekül wird nachfolgend durch mindestens zwei 801 nm Photonen mit je 1.55 eV ionisiert, da die Ionisationsenergie von Aceton 9.70 eV beträgt [103]. Durch Entfernung eines Elektrons aus einem nichtbindenden, am Sauerstoff lokalisierten $5b_2$ -Orbital wird Aceton bei einer Gesamtanregungsenergie von 10.84 eV im ionischen Grundzustand gebildet [104].

Abbildung 4.24 zeigt ein VUV-Absorptionsspektrum von Aceton im Energiebereich von 60000 cm^{-1} - 66000 cm^{-1} bzw. 7.44 - 8.18 eV. Dieses in Referenz [102] veröffentlichte Spektrum zeigt die vorgenommenen Zuordnungen der Signale zu den jeweiligen

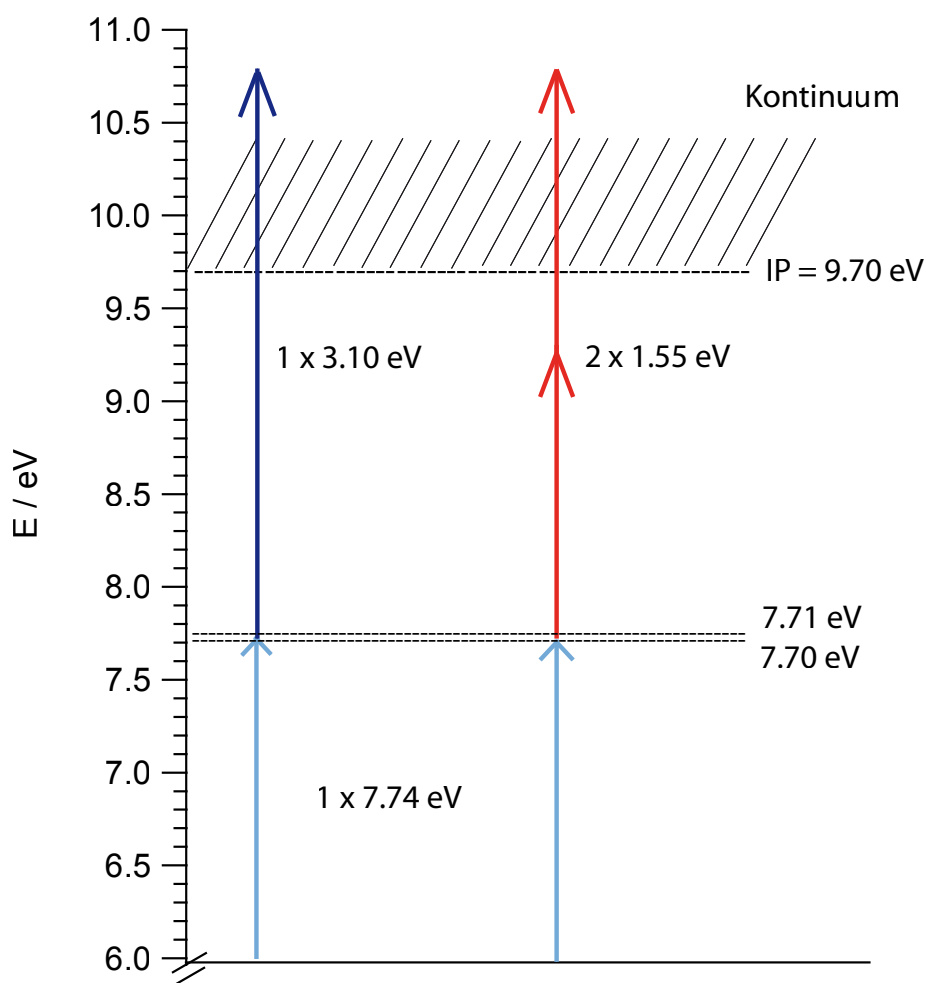


Abbildung 4.23: Anregungsschema von Aceton: die primäre Anregung des 1A_1 ($n_y \rightarrow 3p_y$)-Zustands bei 7.70 eV und des 1A_1 ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$)-Zustands bei 7.71 eV erfolgt durch die 5. Harmonische ($E = 7.74$ eV, spektrale Breite = 0.05 eV) und der Nachweis durch Photoionisation mit einem zeitverzögertem 801 nm (1.55 eV), bzw. 400.5 nm (3.10 eV) Laserpuls. Die Daten der relevanten elektronischen Zustände wurden aus den Referenzen [105] und [98] entnommen.

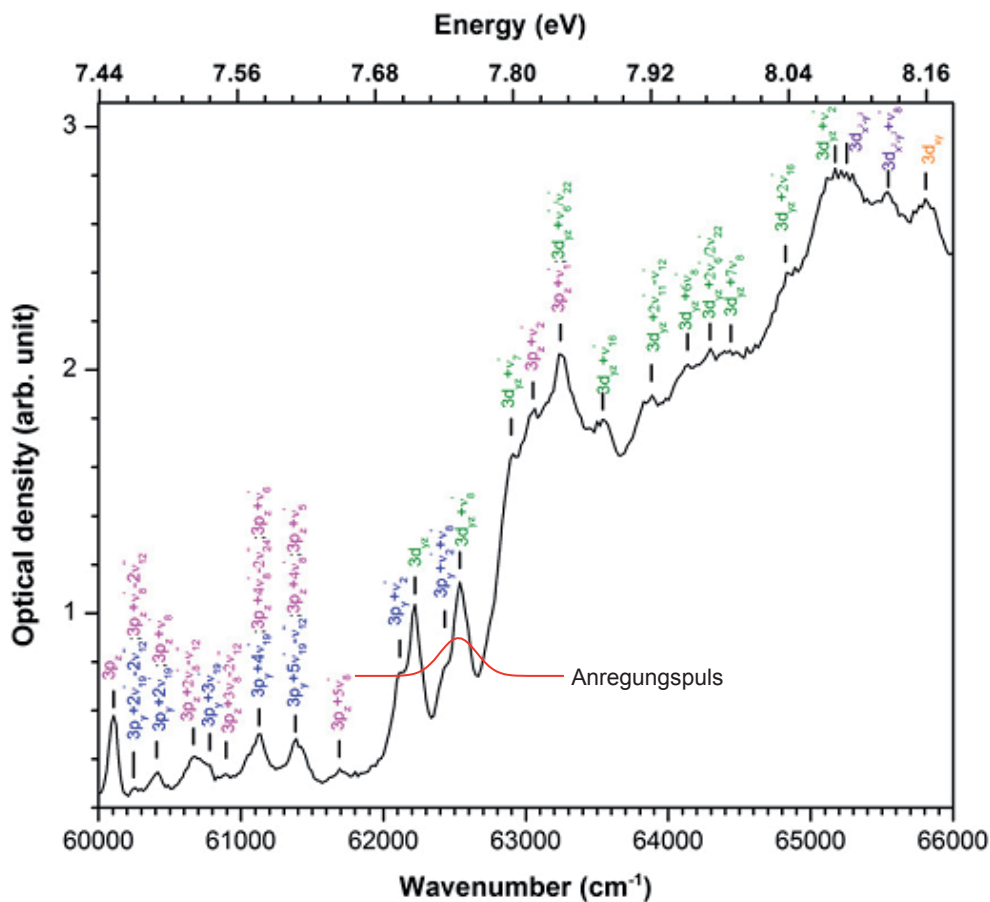


Abbildung 4.24: Vakuum-UV-Absorptionsbande von Aceton im Bereich von 60000 cm^{-1} - 66000 cm^{-1} mit den in Referenz [102] vorgeschlagenen Zuordnungen der betreffenden Rydbergzustände.

elektronischen Zuständen. In der vorliegenden Arbeit erfolgt im Anregungsschritt die Absorption eines 160.2 nm Photons, welches das Molekül vom Grundzustand S_0 resonant in den $3d_{yz}$ -Zustand und, aufgrund der spektralen Breite des Anregungspulses von ca. 50 meV, in den Rydbergzustand $3p_y$ transferiert [98, 105]. Eine genaue Unterscheidung dieser beiden Zustände ist insofern Uneindeutigkeiten unterworfen, als die besagten primär angeregten Zustände Eigenschaften aufweisen [98, 103, 105, 106], die von überlappenden Absorptionsbereichen und deren Wechselwirkung untereinander, unter anderem auch von der Art der Anregung (VUV-, Multiphotonen- versus Einphotonenanregung) abhängig zu sein scheinen [102] (siehe auch Abb. 4.24). Die vorliegende Arbeit bezieht sich zum Vergleich auf die theoretischen und experimentellen Ergebnisse der bisher zu diesem Thema erschienenen Arbeiten [98, 102, 103, 106].

Photoelektronenspektren von Aceton: 7.74 eV + 2 x 1.55 eV

Abb. 4.25 stellt verschiedene Photoelektronenspektren von Aceton für Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich von ca. 0.86 eV bis 1.25 eV dar. Die Photoelektronenspektren von gasförmigem $(CH_3)_2CO$ wurden nach alleiniger Anregung mit dem Anregungs- oder Nachweispuls bzw. nach resonanter Anregung mit der 5. Harmonischen ($E = 7.74$ eV) und nachfolgender Ionisation mit der 801 nm Femtosekundenlaserstrahlung ($E = 1.55$ eV) aufgenommen. Die einzelnen Photoelektronenspektren, welche bei verschiedenen Zeitverzögerungen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.25 (a) - (e) gegen eine gemeinsame Ordinate mit willkürlichen Einheiten aufgetragen worden. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 4.25 nicht die absoluten Intensitätswerte der Photoelektronenbanden. Abbildung 4.25 (e) zeigt das Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum von Aceton bei einer Zeitverzögerung von $t = 250$ fs;

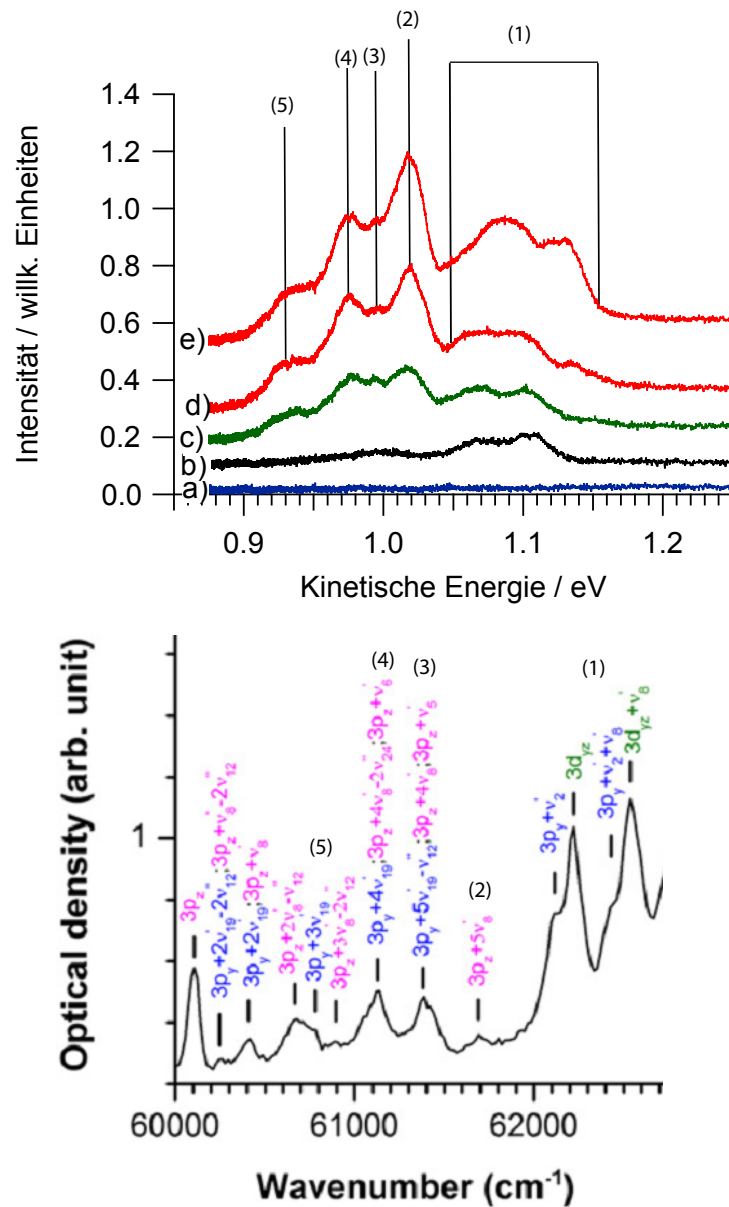


Abbildung 4.25: Obere Abbildung: Photoelektronenspektren von Aceton, die bei verschiedenen Anregungsbedingungen aufgenommen wurden: a) Photoelektronenspektrum von Aceton bei alleiniger Anregung mit der 5. Harmonischen bei 7.74 eV. b) Anregung des Moleküls ausschließlich mit der 801 nm Laserstrahlung bei 7×1.55 eV; c) Anregung mit der 5. Harmonischen bei 7.74 eV und nachfolgender Ionisation mit dem Nachweispuls bei 2×1.55 eV bei einer Zeitverzögerung des Nachweispulses gegenüber dem Anregungspuls von 0 fs; d) Anregung mit der 5. Harmonischen bei 7.74 eV und nachfolgender Ionisation mit dem Nachweispuls bei 2×1.55 eV bei einer Zeitverzögerung des Nachweispulses gegenüber dem Anregungspuls von 100 fs; e) Anregung mit der 5. Harmonischen bei 7.74 eV und nachfolgender Ionisation mit dem Nachweispuls bei 2×1.55 eV bei einer Zeitverzögerung des Nachweispulses gegenüber dem Anregungspuls von 250 fs; Untere Abbildung (entnommen aus Referenz [102]): Zuordnung der Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignale, die in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden. (1): $3p$ - und $3d$ -Rydbergbande, (2) - (5): R_n . Siehe auch Abb. 4.22.

die dabei erzeugte Bandenstruktur im Photoelektronenspektrum zeigt hierbei diejenigen elektronischen Zustände in Aceton, die nachfolgend mit dem Nachweispuls ionisiert wurden. Das Photoelektronenspektrum in Abbildung 4.25 (b) wurde ausschließlich durch Anregung 801 nm Laserstrahlung aufgenommen und unterscheidet sich von Abbildung 4.25 (c) - (e) wesentlich; die Bandenstruktur in (b) tritt weniger deutlich hervor und die Intensitäten der einzelnen Photoelektronensignale im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV sind sehr viel geringer bzw. kaum ausgeprägt als im Vergleich zu den Spektren 4.25 (c) - (e). Die Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen der Signale in Abb. 4.25 und 4.24 sind auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit und der Arbeit aus Ref. [102] zurückzuführen; während Aceton in der vorliegenden Arbeit zunächst in einen Rydberg-Zustand angeregt und nachfolgend mit dem Nachweispuls ionisiert wird, tritt dieser Anregungs-Nachweis-Mechanismus in Referenz [102] nicht auf. Statt dessen wird die in Ref. [102] verwendete Synchrotronstrahlung auf den jeweiligen Anregungsbereich durchgestimmt, wodurch die Signalintensitäten in Referenz [102] nicht von der Form der Pulseinhüllenden abhängig sind. In der vorliegenden Arbeit unterliegen die Signalintensitäten jedoch der Gaußform des 160.2 nm-Pulses. Die Photoelektronenbanden in Referenz [102] wurden darüber hinaus durch Ionisierung aus dem Grundzustand heraus erzeugt. Abbildung 4.25 (c) und (d) zeigen die Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektren von Aceton bei einer Zeitverzögerung von $t = 0$ fs bzw. 100 fs. Dabei wird das Molekül durch die fünfte Harmonische primär angeregt. Die in Abbildung 4.25 (b) abgebildete Bandenstruktur wird auf Multiphotonenionisation mit 7 Photonen der 801 nm Laserstrahlung zurückgeführt. Somit absorbiert das Molekül hier eine Gesamtphotonenenergie von 10.84 eV, wobei das Molekülkation im Grundzustand gebildet wird. In Abb. 4.25 (a) ist das Spektrum zu sehen, welches nach der alleinigen, primären Anregung mit der 5. Harmonischen bei einer Photonenenergie von 7.74 eV aufgenommen wurde. Da die Photonenenergie von 7.74 eV unterhalb der Ionisationsenergie von Aceton mit 9.70 eV liegt [103], können keine Elektronen freigesetzt werden und somit auch keine Signale detektiert werden. Abbildung 4.25 (e) stellt das Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum dar, welches bei einer Zeitverzögerung von 250 fs aufgenommen wurde. Hier werden signifikante Unterschiede zu Abb. 4.25 (c) deutlich sichtbar, wie zum Beispiel die intensive Photoelektronenbande im Energiebereich von 0.86 eV - 1.04 eV. Die Änderungen in den Photoelektronenspektren in Abbildung 4.25 liefern wichtige Hinweise zur Zerfalldynamik des primär angeregten Zustandes. Um die hierbei ablaufenden Prozesse besser verstehen zu können, sollen die zeitaufgelösten Photoelektronenausbeuten von Aceton in den nächsten Abschnitten diskutiert werden. Die Photoelektronenbande in Abbildung 4.25 (c) - (e) erstreckt sich über einen breiteren Energiebereich als die Photoelektronenspektren, welche mit einer He(I)-Lichtquelle [107] nach Ein-Photonenionisation mit einer ener-

getischen Auflösung von 21 meV, 30 meV und 42 meV aufgenommen wurden (s. Abb. 4.26). Dies könnte, wie bereits weiter oben erwähnt, von resonanten Zwischenzuständen herrühren, die um 7.74 eV auftreten und aufgrund der spektralen Breite der 5. Harmonischen zu einer Veränderung der Schwingungsstruktur führen können. Während das Spektrum aus Referenz [107] nach Einphotonenanregung aus dem Grundzustand aufgenommen wurde, wurden die Photoelektronenspektren der vorliegenden Arbeit nach Einphotonenanregung in den $3d_{yz}$ - bzw. $3p_y$ -Zustand und der Ionisation durch den 801 nm-Puls aufgenommen. Daher müssen für die Übergänge in der vorliegenden Arbeit Franck-Condon-Faktoren angenommen werden, deren Werte sich von den Franck-Condon-Faktoren der Übergänge in Referenz [107] theoretisch unterscheiden müssten. Eine weitere Erklärung für die Breite des aufgenommenen Energiebereichs könnten die unterschiedlichen Auflösungen der verwendeten Spektrometer liefern. Eine genaue Zuordnung der Photoelektronenbande in Abb. 4.25 zu den einzelnen Elektronenzuständen ist daher aus den oben genannten Gründen im Rahmen dieser Arbeit nur begrenzt möglich. Interne Relaxationsmechanismen führen zu komplexen Schwingungsstrukturen, die möglicherweise (wie hier bei Aceton beschrieben) miteinander gekoppelt sind und somit zu noch komplexeren Wechselwirkungen zwischen den Elektronenzuständen führen und deren energetische Abstände zueinander verändern. Der primäre Zweck der vorliegenden Arbeit jedoch dient nicht zur exakten Bestimmung der energetischen Lage der Photoelektronenbanden, sondern zur Klärung der photoinduzierten Zerfalls- und Relaxationsmechanismen, weswegen die Darstellung der untersuchten Photoelektronenbanden in Abb. 4.25 hinreichend hoch aufgelöst ist. Bei einer Photonenenergie von (8×1.55) eV und einer Ionisierungsenergie von 9.70 eV kann das Photoelektronensignal in Abb. 4.25 b) einer Multiphotonenionisation zugeordnet werden. Dabei besteht die Möglichkeit einer Anregung resonanter Zwischenzustände im Bereich der $1^1A_2 (n_y \rightarrow \pi^*)$ -Valenzübergänge [103] und der oben erwähnten 3p- und 3d-Rydbergzustände. In den Abbildungen 4.25 c) - e) sind bei kinetischen Energien im Bereich von ca. 0.86 eV - 1.25 eV eindeutige Photoelektronensignale zu erkennen. Aufgrund der Differenzen der kinetischen Energien und deren Vergleich mit den Daten aus Referenz [102] wurden die Photoelektronensignale einzelnen Schwingungsüberängen bzw. Zerfallskanälen, wie in der unteren Abb. 4.25 dargestellt, zugeordnet. Der im vorliegenden Experiment genutzte Anregungspuls besitzt eine gaußförmige Intensitätsverteilung und regt aufgrund der spektralen Breite (s. Kapitel 4.1) das Acetonmolekül im Wellenzahlbereich von 62024 cm^{-1} bis 62831 cm^{-1} an. Die Unterschiede in der Intensitätsverteilung der beiden in Abb. 4.25 dargestellten Spektren werden durch den Umstand verursacht, daß die in der vorliegenden Arbeit genutzte Anregungsquelle im Gegensatz zu der Synchrotronstrahlung in Ref. [102] nicht durchstimmbare ist. Somit konnten die in der vorliegenden Arbeit angeregten Energiebereiche bezüglich der Zentralwellenlänge des Anregungspulses nicht

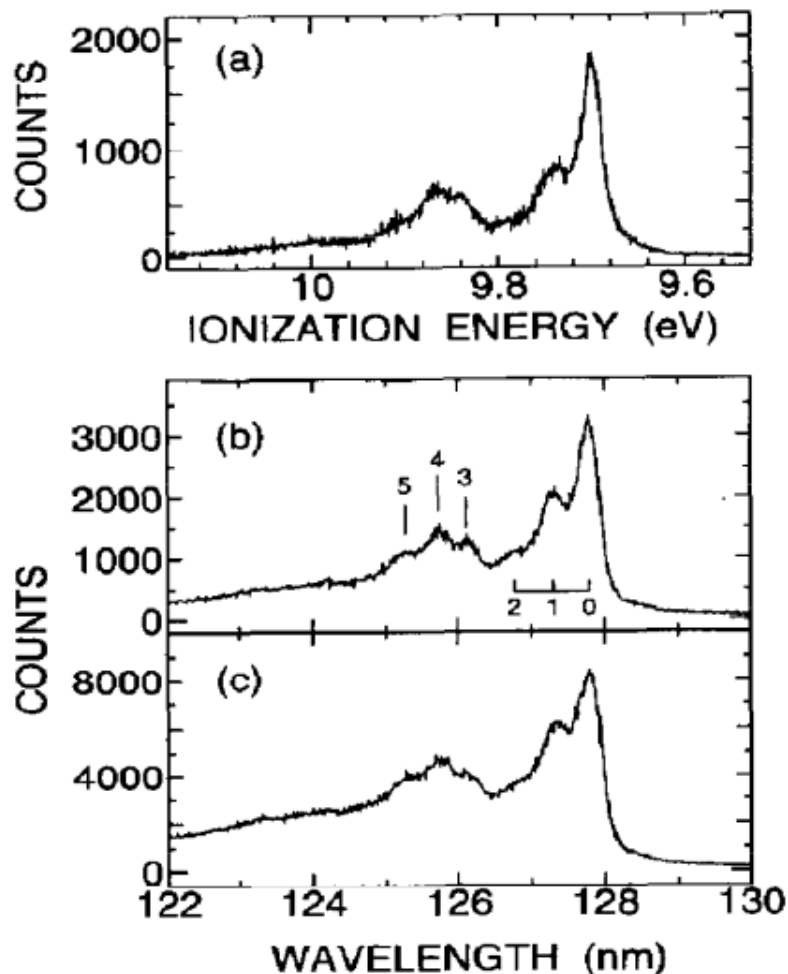


Abbildung 4.26: He(I)-Photoelektronenspektrum von Aceton aus Referenz [107] mit einer energetischen Auflösung von a) 21 meV, b) 30 meV, c) 42 meV.

wie in der Arbeit in Referenz [102] direkt adressiert und aufsummiert dargestellt werden.

Anregung von Aceton mit 7.74 eV & nachfolgende Ionisation mit 2 x 1.55 eV

Bei diesem Experiment werden die durch effusiven Gaseinlass zugeführten Acetonmoleküle wie in Kapitel 4.2 beschrieben, mit der 5. Harmonischen von 801 nm angeregt und nachfolgend mit der 801 nm-Strahlung ionisiert. Die Anregung erfolgt mit einer Wellenlänge von 160.2 nm, und liefert somit eine Ein-Photonen-Absorption mit einer Energie von 7.74 eV. Die nachfolgende Ionisation erfolgt im ersten Fall mit 801 nm und im zweiten Fall mit 400.5 nm (siehe jeweilige Unterkapitel). Der Grundzustand von Aceton gehört der Punktgruppe C_{2v} an und besitzt die Elektronenkonfiguration ... $(8a_1)^2 (1a_2)^2 (4b_2)^2 (2b_1)^2 (5b_2)^2 (3b_1)^0 (9a_1)^0$... mit der Symmetrie 1^1A_1 [103]. Die nachfolgende Ionisation erfolgt durch die Absorption von mindestens zwei 801 nm-Photonen,

um das für Aceton benötigte Ionisationspotential aufzubringen. Der gegenwärtige Stand der Forschung legt nahe, die energetische Lage der Zustände der dritten Rydbergschale in Abhängigkeit zur vibronischen Kopplung mit den benachbarten Zuständen genauer zu betrachten; ob die Zerfallsrate des Muttermoleküls und der Teilfragmente von jener eben genannten Kopplung beeinflusst wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die im Folgenden näher erläutert werden sollen. Abb. 4.21 zeigt die vermiedene Kreuzung zwischen dem $2\ ^1A_1$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang und dem $4\ ^1A_1$ ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$)-Übergang (sowie mit dem $3\ ^1A_1$ ($n_y \rightarrow 3p_y$))-Zustand. Die Daten für diese Grafik beruhen auf einer Kombination aus einer *Complete Active Space Self Consistent Field* (CASSCF)- und einer *Complete Active Space with Second-order Perturbation Theory* (CASPT2)-Berechnung, in der die fehlende "Fast-Entartung" zwischen den Rydbergzuständen und den angeregten Valenzzuständen berücksichtigt wurde [98]. Somit halten die Ergebnisse der CASSCF-Berechnung der störungstheoretischen Behandlung aus der Arbeit aus Referenz [98] stand. Die Kopplung zwischen dem 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang und dem primär angeregten Zustand mit $n = 3$ bewirkt eine Abweichung deren energetisch zu erwartender Lage. Die 3d-Rydbergzustände weisen somit einen gewissen Anteil eines ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Charakters und eines 3p-Rydbergcharakters auf [98, 102, 103, 108].

4.2.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Aceton:

$$7.74\ \text{eV} + 2 \times 1.55\ \text{eV}$$

Die Abbildung 4.27 zeigt die zeitabhängige Photoelektronenausbeute von Aceton nach der Anregung mit 7.74 eV und nachfolgender Ionisation mit 801 nm im Bereich der kinetischen Energien von 1.04 eV bis 1.25 eV und von 0.86 eV bis 1.04 eV. Diese beiden kinetischen Energiebereiche werden getrennt voneinander betrachtet, da die Bildung der Photoelektronen im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV gegenüber der Bildung der Photoelektronen im Bereich von 1.04 eV bis 1.25 eV um ca. 100 fs verzögert einsetzt. Es wird angenommen, daß beim Anregungsschritt ein nichtbindendes Elektron vom Sauerstoffatom in den 1A_1 ($3p_y$)-Zustand bzw. in den 1A_1 $3d_{yz}$ -Zustand überführt wird [104]. Der in diesem Experiment angeregte Zustand weist, unter nachfolgender Ionisation mit zwei 801 nm Photonen, für die Photoelektronensignale im Bereich von 1.04 eV bis 1.25 eV eine Zerfallsdauer von 785 ± 140 fs und im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV eine innerhalb der Fehlergrenzen identische Zerfallsdauer von 780 ± 100 fs auf (siehe Abbildungen 4.27). In einer im Jahr 2002 veröffentlichten Arbeit konnte mit einer Anregungswellenlänge von 307 nm und einer Nachweiswellenlänge von 615 nm eine Zeitkonstante von 60 fs für den Zerfall des Muttermoleküls gemessen werden, wobei die Zeitkonstante für den Zerfall des Acetylradikals 420 fs betrug [109] (Literaturquelle beinhaltete keine Angaben zu den Fehlergrenzen oder zur Zeitauflösung). Nach Referenz [108] liegt der A_1

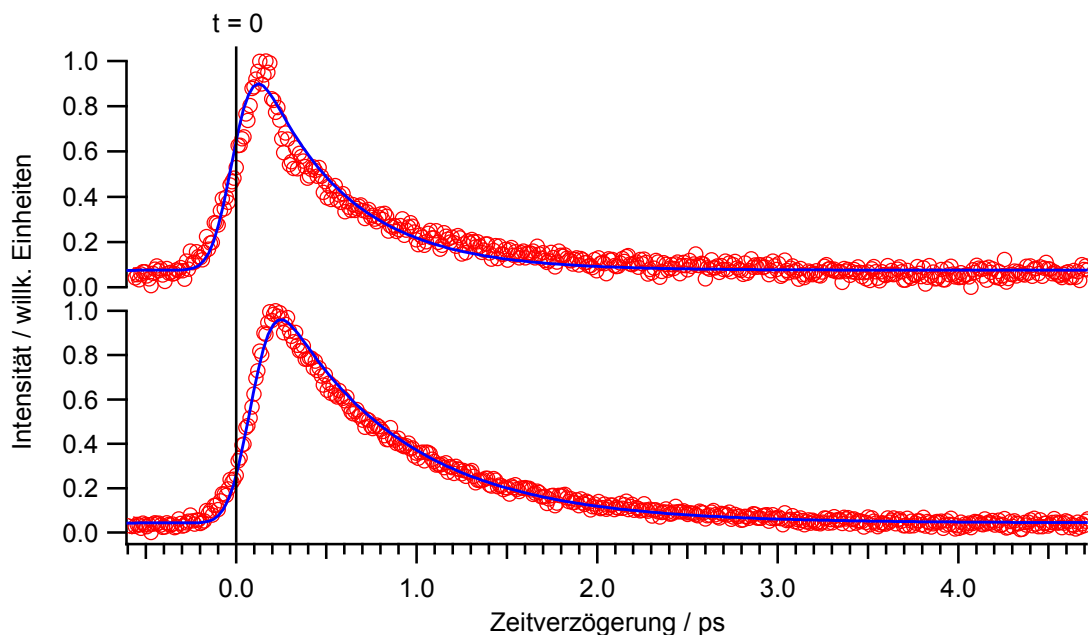


Abbildung 4.27: Obere Teilabbildung: Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeutekurven von Aceton mit kinetischen Energien im Bereich von 1.04 eV bis 1.25 eV. Untere Teilabbildung: Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeutekurve von Aceton im Bereich von 0.86 eV - 1.04 eV. Die roten Kreise stellen jeweils die experimentellen Daten dar; die blaue Kurve darüber stellt jeweils die Anpassungsfunktion des exponentiellen Zerfalls dar.

($\pi \rightarrow \pi^*$) Valenzzustand im Energiebereich von 7.70 bis 8.00 eV. Dieser Valenzzustand weist starke Kopplungseffekte mit den energetisch naheliegenden A_1 3p Rydberg- und dem A_2 3p Rydbergzustand auf [108].

In Abbildung 4.27 zeigen beide Kurven nach ca. 200 fs einen abrupten Anstieg, gefolgt von einer Abnahme der Photoelektronenausbeute auf einer Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden. Zur Bestimmung der Zeitkonstanten für die Zerfallsdynamik der primär angeregten Zustände wurde eine Modellfunktion an die experimentellen Daten angepasst, um die einzelnen Zerfallsprozesse mathematisch zu erfassen und voneinander unterscheiden zu können. Die Form und die zeitliche Position der somit ermittelten Anpassungsfunktionen liefern Informationen über den Ablauf der einzelnen Zerfallsmechanismen. Für deren Interpretation dienten darüber hinaus zeitaufgelöste Photoionisations-Massenspektren aus einer früheren Arbeit zur Untersuchung von angeregten Rydbergzuständen von Aceton [11]. In dieser Arbeit konnte unter anderem gezeigt werden, daß bei der primären Anregung von Aceton im Bereich um 8.00 eV die beiden Radikale CH_3CO und CH_3 entstehen, wobei das Acetylradikal nachfolgend zu einem Methylradikal und Kohlenmonoxid zerfällt [6].

Die zeitabhängigen Photoelektronensignale in Abbildungen 4.27 wurden auf die Ionisation des angeregten Acetonmoleküls zurückgeführt. Daher wird angenommen, daß

die Photoelektronenausbeutekurve in Abbildung 4.27 den Zerfall der primär angeregten Zustände des Acetons widerspiegelt. Mithilfe eines kinetischen Modells konnte die Anpassung an ihre experimentellen Daten angelegt werden, indem von exponentiellen Zerfallskinetiken von einem oder mehreren angeregten Zuständen ausgegangen wurde. Diese Methode führte bei Arbeiten aus den Referenzen [7] und [8] zu berechneten Zeitkonstanten, die mit früheren Arbeiten übereinstimmen und im Zusammenhang mit den vorausgesetzten Zerfallsmechanismen dafür typische Werte ergeben. Demnach wurde in der vorliegenden Arbeit folgende Modellfunktion $f(t)$ an die experimentellen Daten angepaßt, wobei A die Amplitude, t den Zeitpunkt der Verzögerung und $\tau_{1,2}$ die Zeitkonstanten des Zerfalls darstellen:

$$f(t) = A \exp\left(\frac{t}{\tau_{1,2}}\right) \quad (4.1)$$

Um die zeitliche Auflösung des Anregungs-Nachweis-Experiments zu berücksichtigen, wurde die Funktion anschließend mit einer Gauß-Funktion gefaltet. Die physikalische Bedeutung der ermittelten Anpassungsfunktionen erschließt sich aus dem Anstieg der Meßwerte nach 200 fs und dem nachfolgenden exponentiellen Zerfall, der, wie Gleichung 4.1 impliziert, für die beiden Zerfallskanäle durch eine monoexponentielle Anpassungsfunktion beschrieben werden kann. Somit müssen bei der Charakterisierung der initiierten Zerfallsmechanismen zwei voneinander unterschiedlich ablaufende Prozesse beschrieben werden. Die Zeitauflösung und der Zeitnullpunkt zwischen Anregungs- und Nachweispuls wurde durch Kreuzkorrelationsmessungen an Xenon bestimmt und lieferte eine Zeitauflösung von 245 ± 50 fs. Zusätzlich zur 5. Harmonischen ($E = 7.74$ eV) müssen mindestens drei Photonen der 801 nm Laserstrahlung absorbiert werden, um die Ionisierungsenergie von Xenon ($E = 12.13$ eV [110]) aufzubringen. Für Xenon werden keine resonanten Zustände innerhalb des Anregungsbereiches der 5. Harmonischen erwartet. Deshalb kann die Zeitauflösung des Experiments aus der zeitabhängigen Photoelektronenausbeutekurve von Xenon bestimmt werden. In Abb. 4.27 sind die beiden entsprechenden Zerfallskomponenten dargestellt. Die Zeitkonstante $\tau_1 = 785 \pm 140$ fs für Aceton ergibt sich durch Anpassung der Modellfunktion wie in Gleichung 4.1 an die experimentellen Daten der zeitabhängigen Photoelektronenausbeute im kinetischen Energiebereich von 1.04 eV bis 1.25 eV (obere Abbildung). Die untere Abbildung 4.27, welche die Elektronenausbeute für kinetische Energien von 0.86 eV bis 1.04 eV zeigt, wurde an die experimentellen Daten ebenfalls eine mathematische Anpassung nach Gl. 4.1 vorgenommen. Die somit ermittelte Zeitkonstante von $\tau_2 = 780 \pm 100$ fs stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit den zuvor aus Abbildung 4.27 ermittelten Werten für kinetische Energien im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV überein. Weitere Zustände, die möglicherweise direkt ionisiert werden könnten, sind der $6p_y$ -Rydbergzustand bei

9.25 eV, der $6d_{yz}$ -Rydbergzustand bei 9.29 eV, und der $6p_z$ -Rydbergzustand bei 9.26 eV [103]. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nicht davon ausgegangen, daß die Rydbergzustände mit $n = 6$ direkt ionisiert werden, da eine entsprechende, gaußförmige Zerfallskomponente fehlt. Bei genauerer Betrachtung der Photoelektronenausbeutekurven fällt auf, daß der Einsatz der Bildung von Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich 0.86 eV bis 1.04 eV gegenüber dem Einsatz der Bildung von Elektronen im Energiebereich von 1.04 eV bis 1.25 eV um ca. 100 fs verzögert ist. Die Relaxationskurven im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV sowie im Energiebereich von 1.04 eV bis 1.25 eV zeigen in der doppellogarithmischen Darstellung (Abb. 4.28) als Geraden voneinander verschiedene Steigungen. Somit muß im vorliegenden Kapitel von zwei verschiedenen Zerfallskomponenten ausgegangen werden, deren Zeitkonstanten sich, wider erwarten, gleichen. In der Literatur konnten zu diesen Meßergebnissen keine entsprechenden Daten gefunden werden. Geht man jedoch davon aus, daß bei der internen Konversion des ionischen Zustands (s. Abb. 4.22) der Rydbergzustand R_n energetisch in der Nähe des primär angeregten $3d/3p$ -Bereichs liegt und ebenfalls $3p$ -Charakter aufweisen kann (s. Abb. 4.25), muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß der sekundär besetzte Zustand R_n in einem ähnlichen Energiebereich wie der primär angeregte Zustand mit dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Kanal prädissoziiert. Wenn der energetische Abstand zwischen dem primär angeregten Zustand und dem sekundär besetzten Zustand R_n hinreichen klein ist, würde sich dies in einer marginalen Änderung der Zeitkonstante des prädissoziativen Mechanismus, wie in der vorliegenden Arbeit, niederschlagen.

Interne Konversions- bzw. Relaxationsprozesse, die zu einer Umwandlung des primär angeregten Zustandes führen, können eine Erklärung für das zeitverzögerte Auftreten der Zerfallskomponenten liefern und somit auch zwei zeitlich voneinander verschiedene Zerfallskanäle erzeugen. Dieser Umstand zeigt sich auch im Photoelektronenspektrum in Abbildung 4.25, da die zeitliche Verzögerung des Photoelektronensignals im Bereich 0.86 eV - 1.04 eV innerhalb einer für interne Konversionen typischen Größenordnung von ca. 100 fs liegt. In der vorliegenden Arbeit wird von einer primären Anregung des 1A_1 ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$)-Übergangs und des 1A_1 ($n_y \rightarrow 3p_y$)-Übergangs im Wellenzahlbereich von 62024 cm^{-1} bis 62831 cm^{-1} ausgegangen, wobei eine zeitgleiche Anregung eines weiteren, kurzlebigen Zustands in der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden kann [98], dessen Zuordnung im Rahmen dieser Arbeit durch die Daten aus den Ergebnissen der Arbeiten aus den Referenzen [99, 102] und [108] auf einen Zustand eingegrenzt wird, der mit CH_3 -Streckschwingung und der C-C-C-Deformationsschwingung in Verbindung gebracht wird. Diese Schwingungen beeinflussen nach den Referenzen [102] und [108] mit der Kopplung an die CO-Streckschwingung die Methylabspaltung erheblich.

Zusammengefaßt lassen sich die Zerfallsprozesse in Aceton bei der primären Anregung mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisation mit zwei 801 nm-Photonen in zwei

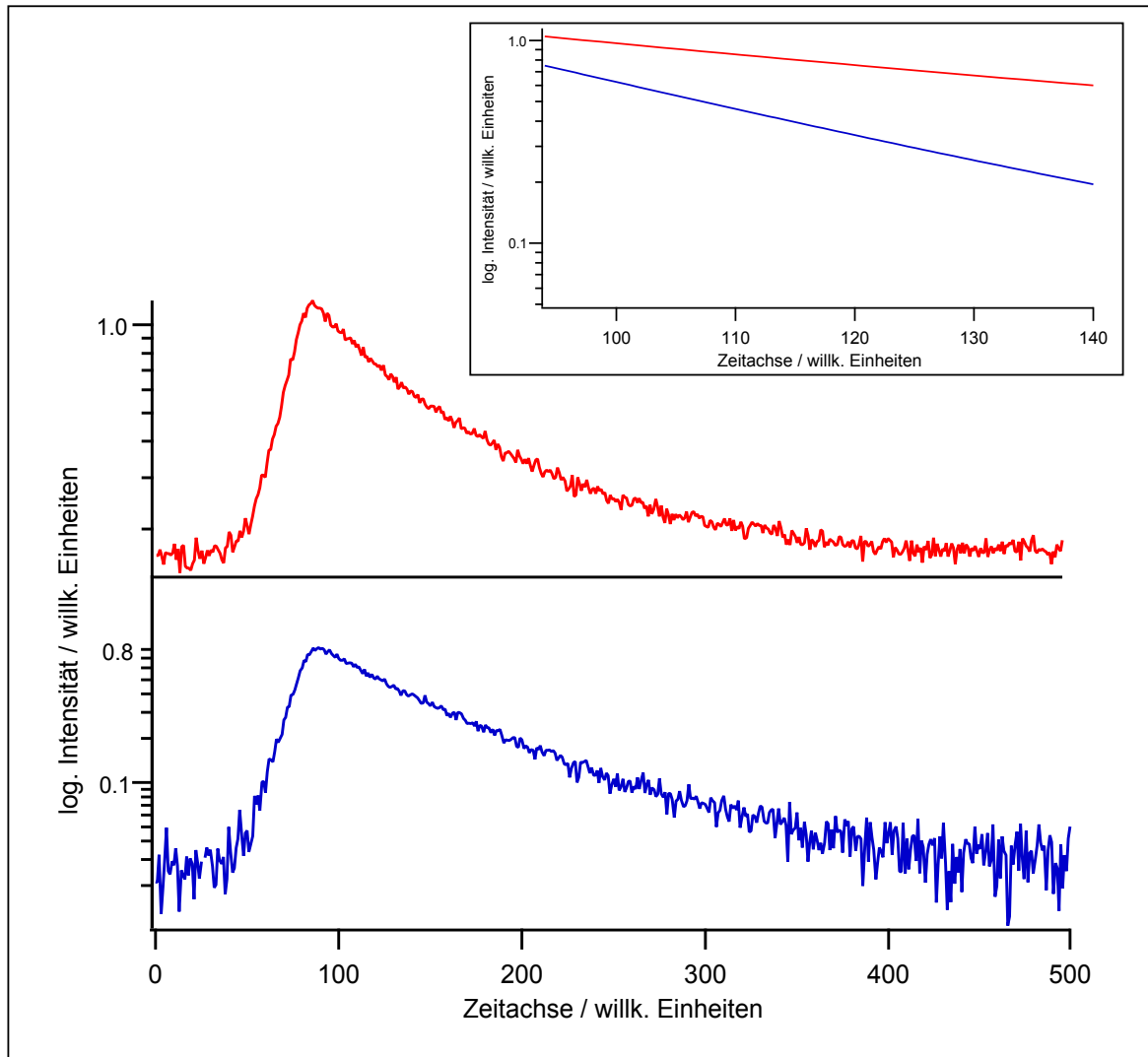


Abbildung 4.28: Blaue Kurve: Zeit aufgelöste Photoelektronenausbeutekurven von Aceton mit kinetischen Energien im Bereich von 1.04 eV bis 1.25 eV in der logarithmischen Darstellung. Rote Kurve: Zeit aufgelöste Photoelektronenausbeutekurve von Aceton im Bereich von 0.86 eV bis 1.04 eV in der logarithmischen Darstellung. Kleine Abbildung rechts oben: Vergleich der jeweiligen Steigungen der exponentiellen Zerfallskurven in der logarithmischen Darstellung.

Vorgänge unterteilen;

der erste Mechanismus (hier im Folgenden **Zerfallsmechanismus A** genannt) wird durch die zeitabhängige Photoelektronenausbeute im kinetischen Energiebereich von 1.04 eV bis 1.25 eV erzeugt und beschreibt die primäre Anregung des $3d_{yz}$ -Zustands bei 62224 cm^{-1} , der mit dem 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang mit einer Zeitkonstante von $785 \pm 140\text{ fs}$ prädissoziiert; die Anregung der Zustände $3d_{yz}$ und $3p_y$ weist C-C-C-Deformationscharakter auf [102]. Bei **Zerfallsmechanismus B**, dessen zeitabhängige Photoelektronenausbeute im kinetischen Energiebereich von 0.86 eV bis 1.04 eV stattfindet und ca. 100 fs später eintritt, ist davon auszugehen, daß der $3p_y$ -Zustand beim Ionisierungsschritt in einen hochangeregten ionischen Grundzustand transferiert wird, der in den Referenzen [101] und [111] als "superexcited state" bezeichnet wird. Dieser Zustand kann durch vibronische Kopplung intern in einen schwingungsangeregten Rydbergzustand R_n umwandeln, der ebenfalls durch den Nachweispuls ionisiert wird. Die hiermit beschriebene interne Konversion kann eine Zeitdauer in der Größenordnung von 100 fs aufweisen [101, 112]. Dieser Rydbergzustand R_n wiederum unterliegt einer Prädissoziation mit dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Kanal, welche eine Zeitkonstante von $780 \pm 120\text{ fs}$ aufweist. Daß die beiden Zeitkonstanten $785 \pm 140\text{ fs}$ und $780 \pm 120\text{ fs}$ nahezu identisch sind, könnte damit erklärt werden, daß die beschriebenen, prädissoziierenden Zustände energetisch nah beieinander liegen und die molekularen Strukturen dieser Zustände als zueinander ähnlich angenommen werden können. Der durch interne Konversion besetzte Rydbergzustand R_n kann aufgrund der optischen Auswahlregeln [40] ein 3s- oder ein 3p-Orbital darstellen, wenn der ionische Zustand die Schwingungszustände des primär angeregten 3p-Rydbergzustands besitzt. Die in Abb. 4.25 mit den Ziffern (2) - (5) gekennzeichneten Zustände haben darüberhinaus den Referenzen [103] und [102] zufolge auch $3p_y$ und $3p_z$ -Anteile vorzuweisen (s.a. Abb. 4.24), weswegen im vorliegenden Kapitel davon ausgegangen wird, daß R_n einem $3p_y$ - oder $3p_z$ zugeordnet wird. Zu der Möglichkeit der Besetzung eines resonant angeregten Zwischenzustands soll an dieser Stelle auf die entsprechende Erläuterung in Kapitel 4.2.3 verwiesen werden.

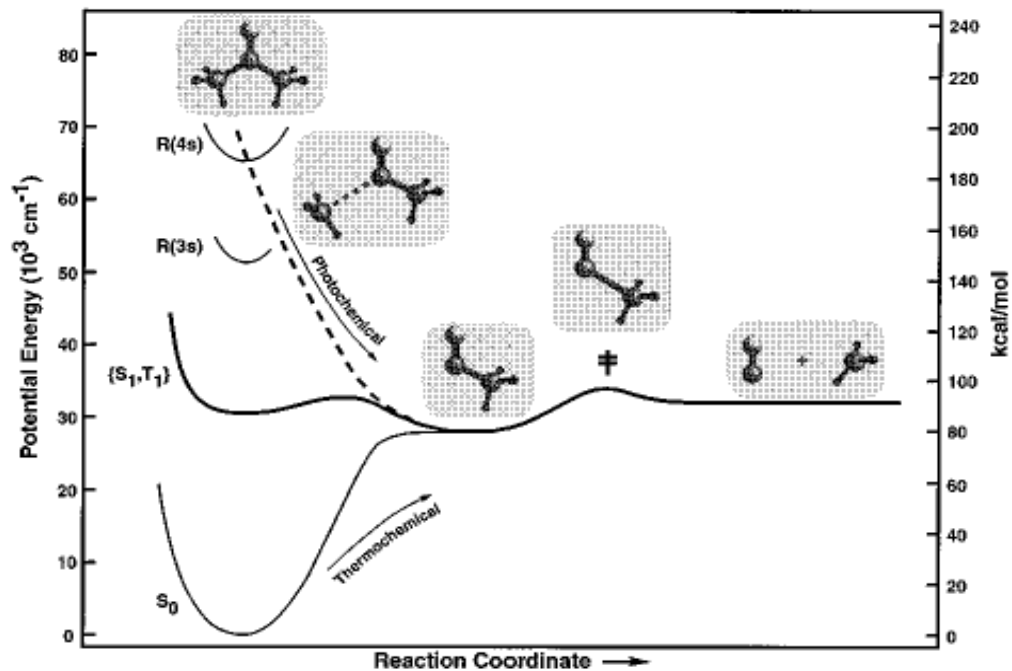


Abbildung 4.29: Ein Querschnitt der Potentialenergieoberfläche entlang der Reaktionskoordinate der Vibration der Bindungen $C_1 - C_2 - C_3$, hier als “Reaction Coordinate“ bezeichnet. Die Pfeile stellen jeweils den photochemischen und den thermochemischen Reaktionsweg dar. Es werden fünf Konfigurationen als Zwischenform dargestellt. R symbolisiert den jeweiligen Rydbergzustand, S_1 einen Singulettzustand und T_1 einen Triplettzustand, wobei hier S_0 den Grundzustand darstellt. Die Abbildung wurde aus [12] entnommen.

Abb. 4.29 zeigt, unter Darstellung fünf verschiedener Konfigurationen, einen vereinfachten Ablauf der Norrish-Typ I-Reaktion. Neben einigen beteiligten Potentialenergieflächen weisen Pfeile auf den photochemischen sowie den thermochemischen Reaktionsablauf hin. Dies wurde in der Arbeit aus Referenz [6] untermauert; hier wurde die ultraschnelle Dissoziationsdynamik von Aceton unter Einphotonenanregung mit 8.0 eV und nachfolgender Ionisation mit 387 nm-Pulsen untersucht. Die Zeitkonstante des Zerfalls von Aceton betrug hierbei 330 ± 40 fs und hinterlässt das langlebige Acetylradikal mit einer Zeitkonstante $\tau > 10$ ps. Die Interpretationen der Daten zu den wichtigsten Dissoziationsmechanismen von Aceton werfen wiederum Fragen nach den beteiligten, elektronisch angeregten Zuständen dieses Moleküls auf. In der Fachwelt herrscht bislang Uneinigkeit über die Identifikation und das photochemische Verhalten der höher angeregten Rydbergzustände von Aceton. Für die elektronischen Zustände im Energiebereich von 6.20 eV bis 8.10 eV lieferten neuere Arbeiten eine Vielzahl von unterschiedlichen Aussagen; in der Arbeit aus Referenz [99] wurde die Zwei- und

Dreiphotonenanregung von Aceton (bei 495 nm bzw. 665 nm) als ($n \rightarrow 3p$) Rydberg-Übergang beschrieben. Des Weiteren konnten in Referenz [99] die Schwingungsfrequenzen des resonant angeregten 3p Rydbergzustandes zugeordnet werden. Diese Arbeit diente als Grundlage für weitere Arbeiten, die wichtige Hinweise zur Identifikation der fraglichen Zustände liefern. In der Arbeit aus Referenz [113] wurden mithilfe der Zwei-Photonen-Photoakustikspektroskopie bei 332.2 nm - 338.7 nm 3p Rydbergzustände von Aceton untersucht. Die Daten lieferten erste Hinweise darauf, daß der (1A_1 ($n \rightarrow 3p$)) Zustand erheblichen ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Charakter enthält [113]. Diese Vermutung wurde wiederum in der Arbeit aus Referenz [108] bestätigt. In Referenz [98] konnten detailliertere Daten gewonnen werden, die genauere Einblicke in die Vorgänge der zu Diskussion stehenden elektronischen Übergänge ermöglichten, indem experimentelle Ergebnisse mit ab initio-Rechnungen kombiniert wurden. Auf dieser Grundlage wurde in Referenz [108] die nichtadiabatische Kopplung des 3p-Rydbergzustands mit dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Valenzübergang untersucht.

Die Arbeit aus Referenz [6] beschreibt die Zerfallsdynamik von Rydbergzuständen in Aceton im Anregungsbereich um 8.00 eV; hier erfolgte die primäre Anregung durch ein Vakuum-UV Photon bei 8.00 eV bzw. durch Mehrphotonenanregung mit einer Gesamtenergie von 8.06 eV. Hier diente die Photoionisations-Massenspektroskopie als Nachweismethode. In der Arbeit aus Referenz [6] wurde auch gezeigt, daß der Zerfall des Muttermoleküls die gleiche Zeitkonstante aufweist wie die Bildung des Acetylradikals. Die Ergebnisse der Arbeiten aus der Literatur zeigen, daß im ersten Schritt Aceton ($(CH_3)_2CO$) zum Acetyl- (CH_3CO)-Radikal und Methyl-Radikal zerfällt [11]. Danach zerfällt das instabile Acetylradikal zum einem weiteren Methyl-Radikal und Kohlenstoffmonoxid. Die von Solling, Zewail und Mitarbeitern ermittelten Zeitkonstanten für diesen Zerfallsmechanismus betragen nach Anregung des $B_1(n_y \rightarrow 3d_{xy})$ Zustands $\tau_1 = 60$ fs für den ersten und $\tau_2 = 420$ für den zweiten Schritt [11]. Im Gegensatz dazu wurden in der Arbeit in Referenz [6] nach Ein-Photonenanregung mit 8.00 eV in den 1A_1 ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$)-Zustand Zeitkonstanten von $\tau_1 = 330$ fs und $\tau_2 > 10$ ps ermittelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Zerfallsdauer des primär angeregten Zustands nach Einphotonenanregung bei 7.74 eV mit 780 ± 120 fs bzw. 785 ± 140 fs ermittelt, was ca. um den Faktor 2.4 höher ist als im Vergleich zu der Zeitdauer τ_1 , die in der Arbeit aus Referenz [6] ermittelt wurde. In Referenz [6] wurde vermutet, daß der angeregte Zustand bei 7.8 eV eine größere Zeitkonstante besitzt als der Zustand bei 8.09 eV. In Referenz [6] wird diese Vermutung von der Annahme gestützt, daß die Zerfallsrate der Methylabspaltung vom Muttermolekül von der Kopplung zwischen dem 1A_1 ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$) und dem 1A_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) beeinflusst wird.

Dies kann durch einen Effekt der um 5.2 nm geringeren Zentralwellenlänge der Anregungsstrahlung begründet sein, die in diesem Experiment ca. 260 meV unterhalb der

Anregungsenergie in Referenz [6] liegt. Beim photoinduzierten Zerfall von Aceton beinhaltet in Referenz [12] das gaußförmige Signal die direkte Ionisation des angeregten Grundzustands des Muttermoleküls und den Zerfall des Muttermoleküls. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit können die Zerfallskanäle ebenfalls in Kombination mit je einer gaußförmigen Komponente modelliert werden, jedoch ist dieser gaußförmige Anteil für die Anpassungskurven nicht notwendig (s. Abb. 4.27). Im nachfolgenden Kapitel wird unter anderem auf Ref. [12] verwiesen; in dieser Referenz wurden die Ergebnisse eines Anregungs-Nachweis-Experiments dargestellt, bei dem die Meßdaten von Aceton ($(CH_3)_2CO$) den Meßdaten von Deuteroacetone (CH_3COCD_3) gegenüber gestellt wurden. Für den Zerfall zum Acetylradikal konnte in Ref. [12] eine Zeitkonstante von 500 ± 100 fs und für den Zerfall unter Verbleib eines Deuteroacetylradikals eine Zeitkonstante von 750 ± 100 fs ermittelt werden.

4.2.3 Anregungs-Nachweis Dynamik von Aceton:

7.74 eV + 3.10 eV

In Abbildung 4.30 sind die Photoelektronenspektren von Aceton bei der Anregung mit der fünften Harmonischen und der gleichzeitigen Ionisation durch den 400.5 nm-Nachweispuls (a) im Energiebereich von 0.95 eV bis 1.2 eV bei einer Zeitverzögerung von 250 fs zu sehen. Abbildung 4.30 (b) stellt das Photoelektronenspektrum von Aceton nach alleiniger Bestrahlung mit dem 400.5 nm-Nachweispuls dar. Im Gegensatz zum entsprechenden Experiment mit der 801 nm- Anregungsstrahlung erstrecken sich die Photoelektronenspektren aufgrund der Pulsenergie des 400.5 nm-Pulses über einen geringeren kinetischen Energiebereich, was auf die zu geringe Pulsenergie des Nachweispulses zurückgeführt wird (s. unten). Bei 4.30 (a) fällt zunächst die Elektronenbande im Bereich von ca. 1.06 eV auf, die von der primären Anregung des $3p_y$ - bzw. $3d_{yz}$ -Zustands bei ca. 62200 cm^{-1} stammt (s. Abb. 4.24). Mit zunehmender Verzögerungszeit verschwindet das zeitabhängige Photoelektronensignal gleichmäßig.

Anregung von Aceton mit 7.74 eV & nachfolgende Ionisation mit 3.10 eV

In Abb. 4.31 ist die zeitabhängige Photoelektronenausbeute von Aceton zu sehen, welches mit der 5. Harmonischen ($E = 7.74$ eV) primär angeregt und nachfolgend mit 400.5 nm ionisiert wurde. Wie bereits in den Experimenten mit 801 nm Nachweisstrahlung wird davon ausgegangen, daß aufgrund der spektralen Breite des Anregungspulses von 50 meV der $^1A_1 (n_y \rightarrow 3p_y)$ -Zustand und der $^1A_1 (n_y \rightarrow 3d_{yz})$ -Zustand primär angeregt werden [98, 102]. In Abbildung 4.31 ist zudem die Anpassungsfunktion an den exponentiellen Zerfall dargestellt. Der Zerfall zeigt ein exponentielles Verhalten mit einer Zeitkonstante von 690 ± 200 fs und entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen

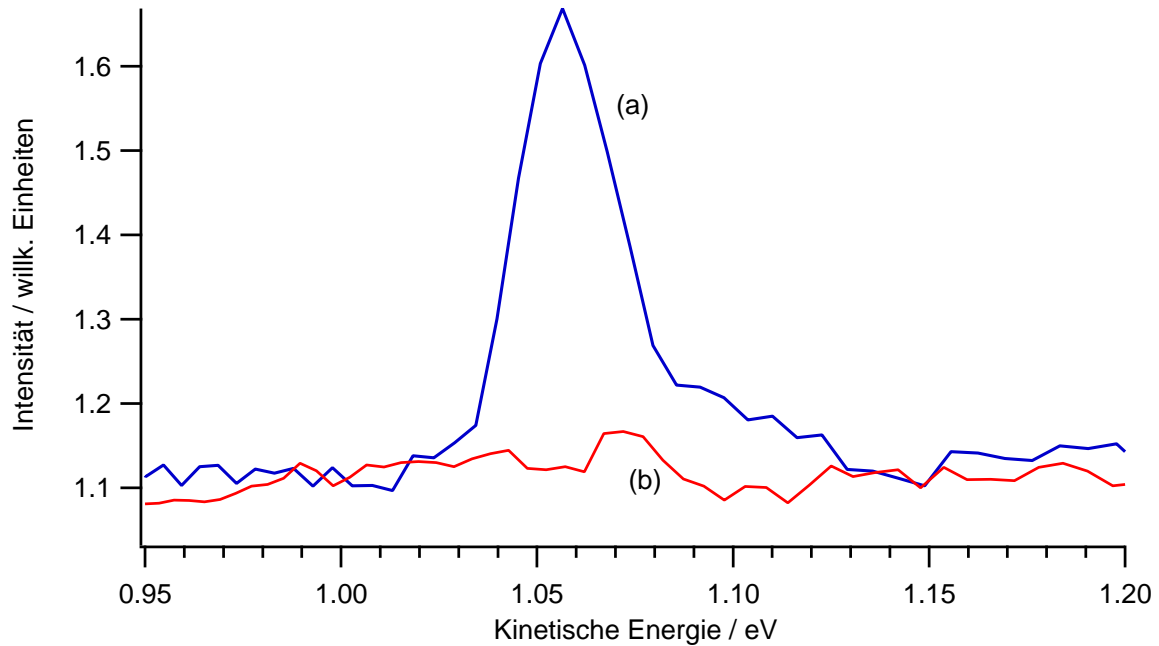


Abbildung 4.30: Photoelektronenspektren von Aceton bei verschiedenen Ionisierungsbedingungen. (a): Photoelektronenspektrum nach Anregung mit der fünften Harmonischen bei gleichzeitiger Ionisation durch den 400.5 nm-Nachweispuls bei $\tau = 250$ fs. (b): Photoelektronenspektrum von Aceton nach Bestrahlung mit dem 400.5 nm-Nachweispuls. Die Zuordnungen stehen im Zusammenhang mit Abb. 4.25.

somit der Zeitkonstante des $3d_{yz}$ -Zustands, die in dem Telexperiment nachgewiesen wurde, in dem die Nachweiswellenlänge 801 nm betrug. Jedoch kann im vorliegenden Telexperiment keine zweite, zeitverschoben auftretende Zerfallskomponente, wie es bei dem vorigen Telexperiment der Fall war, nachgewiesen werden, da hierfür aufgrund der sehr geringen Singalintensität und der nicht ausreichenden Spektrometerauflösung keine diskreten Photoelektronensignale identifizierbar waren (siehe Bandenstruktur in Abb. 4.30). Eine mögliche Existenz für solche Signale kann daher im Rahmen dieser Arbeit nicht ausgeschlossen werden.

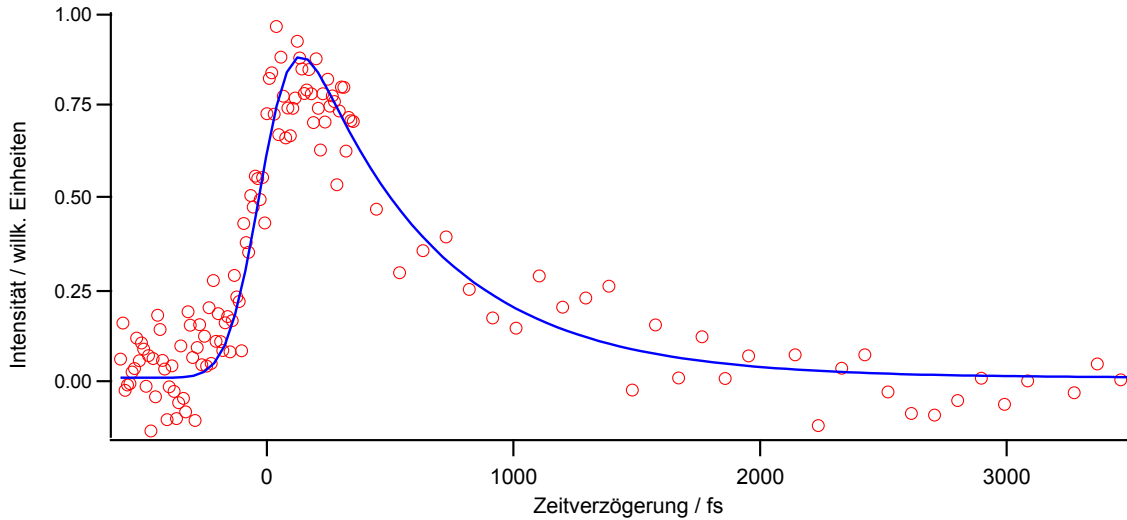


Abbildung 4.31: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von Aceton bei Anregung mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisation mit 400.5 nm. Die roten Punkte stellen die experimentellen Daten dar, während die blaue Kurve die exponentielle Anpassungsfunktion wiedergibt. Details siehe Text.

Die Anregungs- und Nachweiswellenlängen des vorliegenden Experiments weichen im zum Vergleich herangezogenen Experiment aus Referenz [6] (welches auch in der Einleitung beschrieben wurde) nur um 5.6 nm ab. Der in [6] mit 155 nm ($E = 8.0$ eV) angeregte Übergang wurde als 1A_1 ($n_y \rightarrow 3d_{yz}$) bezeichnet [6]. Die Zerfallsdauer dieses Zustandes betrug 330 ± 40 fs [6]. Vergleiche mit den Meßergebnissen aus Referenz [6] haben gezeigt, daß die unterschiedlichen Kopplungskonstanten der bei unterschiedlichen Anregungsenergien besetzten Zustände die Lebensdauer der erläuterten Zustände signifikant beeinflussen (dazu auch siehe Abbildung 4.21) und daß dieser Umstand die unterschiedlichen Zeitkonstanten, die im Experiment aus Referenz [6] und im vorliegenden Experiment gemessen wurden, erklären könnte. Bei den in der Literatur genannten Referenzen werden auch, abhängig von der Anregungs- und Nachweiswellenlänge, je eine extrem kurzlebige Zerfallskomponente mit einer Zeitkonstante von weniger als 50 fs [11], eine kurzlebige Zerfallskomponente mit einer Zeitkonstante von weniger als 100 fs [11, 12], sowie eine exponentielle Komponente mit einer Zeitkonstante von 330 fs bis 550 fs [6, 11, 12] identifiziert.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dienen demnach als Nachweis mehrerer Zerfallsprozesse in Aceton, welche bei einer Nachweiswellenlänge von 801 nm je eine exponentielle Zerfallskomponente enthält (siehe Abbildung 4.27). Bei einem Wechsel zu 400.5 nm als Nachweiswellenlänge lässt sich aufgrund der o.g. Gründe nur eine der beiden exponentiellen Komponenten nachweisen (siehe auch Photoelektronenspektren in Abb. 4.30). Beim entsprechenden Teilexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm konnte die zeitliche Entwicklung diskreter Photoelektronenbande separat ausge-

wertet werden, was aufgrund der diffusen Bandenstruktur, wie in Abb. 4.30 dargestellt, für das Experiment mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm nicht mehr möglich ist. Statt dessen lassen sich hier die experimentellen Daten nur durch eine exponentielle Zerfallsfunktion modellieren, die jedoch in ihrer Zeitkonstante innerhalb der Fehlergrenzen und in ihrer kinetischen Energie mit derjenigen aus dem Experiment mit 801 nm als Nachweiswellenlänge, also mit dem $3d_{yz}$ -Zustand, übereinstimmt.

Im vorliegenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß bei der primären Anregung des $3d_{yz}$ -Zustands bei $7.74 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ mit nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Laserpuls eine Prädissoziation in den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustand mit einer Zeitkonstante von $785 \pm 140 \text{ fs}$ stattfindet. Circa 100 fs nach dem soeben beschriebenen Zerfallsmechanismus findet ein weiterer Zerfall statt; hierbei konvertiert der $3p_y$ -Zustand über einen schwingungsangeregten, ionischen Grundzustand (superexcited state) in einen energetisch tieferliegenden, vibronisch koppelnden Rydbergzustand R_n bei ca. 60700 cm^{-1} - ca. 61800 cm^{-1} . Danach findet abermals eine Prädissoziation vom Rydbergzustand R_n in den $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand statt. Beim entsprechenden Teilexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm konnte jedoch aufgrund der zu geringen Population im angeregten Zustand der eben genannte Mechanismus nicht nachgewiesen werden. Diese Zerfallsdynamik könnte in zukünftigen Untersuchungen durch zeitabhängige Anregungs-Nachweis-Massenspektroskopie in Verbindung mit Fluoreszenzspektroskopie noch eingehender beschrieben werden.

4.3 Anregungs-Nachweis-Dynamik des 3d-Rydbergzustands von 2-Butanon

Anregungs-Nachweis Experimente mit 2-Butanon

Im Vergleich zu den Anregungs-Nachweis-Experimenten mit Aceton wurden entsprechende Messungen mit 2-Butanon durchgeführt. Butanon (auch: 2-Methylketon) eignet sich hierbei für Vergleichsmessungen, da die elektronischen Zustände aufgrund des molekularen Aufbaus denen von Aceton ähneln. Die energetische Lage der zu untersuchenden Zustände wird, im Gegensatz zu Aceton, durch die zusätzliche Methylfunktion an der Kohlenstoffkette beeinflusst. Die zeitabhängige Photoelektronenausbeute, welche durch die somit veränderte intramolekulare Energieumverteilung bei VUV-Absorption erzeugt wird, ist hierbei von Interesse. Die Arbeit aus Referenz [105] zeigt, daß die VUV-Absorptionsbande von Butanon im Bereich der 3d- und 3p-Rydbergschale im Gegensatz zu denen von Aceton energetisch deutlich niedriger liegen (s. Abb. 4.34). Eine Erklärung für diesen Umstand könnte der Unterschied der Termwerte der angeregten Rydberg-Zustände von Aceton und Butanon sein. Der Termwert des 3d-Zustands von Aceton beträgt 1.985 eV, der des 3p-Zustands beträgt 1.997 eV und der Termwert des 3d-Zustands von Butanon beträgt 1.816 eV. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurde die Zerfallsdynamik der angeregten Rydbergzustände untersucht. Die vorliegende Arbeit soll zur Klärung der ablaufenden Mechanismen beitragen, indem die vorliegenden Meßergebnisse mit der Literatur und mit den Meßergebnissen aus Kapitel 4.2 verglichen werden.

4.3.1 Anregungsschema von Butanon: $7.74 \text{ eV} + 2 \times 1.55 \text{ eV}$

In Abb. 4.32 ist das Anregungsschema von Butanon dargestellt. Mit einer Photonenenergie von 7.74 eV regt die 5. Harmonische einen 3d-Rydbergzustand bei 160.2 nm primär an, der aufgrund des Vergleichs der Daten in Abbildung 4.33 mit den Daten aus den Referenzen [105] und [114] identifiziert werden konnte (s.u.). Durch einen zeitverzögerten 801 nm-Laserpuls wird dieser Zustand bei einer Ionisierungsenergie von 9.54 eV [115] mit zwei 801 nm-Photonen ionisiert. Die Gesamtenergie der Abfrage- und Nachweisstrahlung beträgt 10.84 eV und ist somit imstande, ein Elektron aus dem 3d-Orbital zu entfernen.

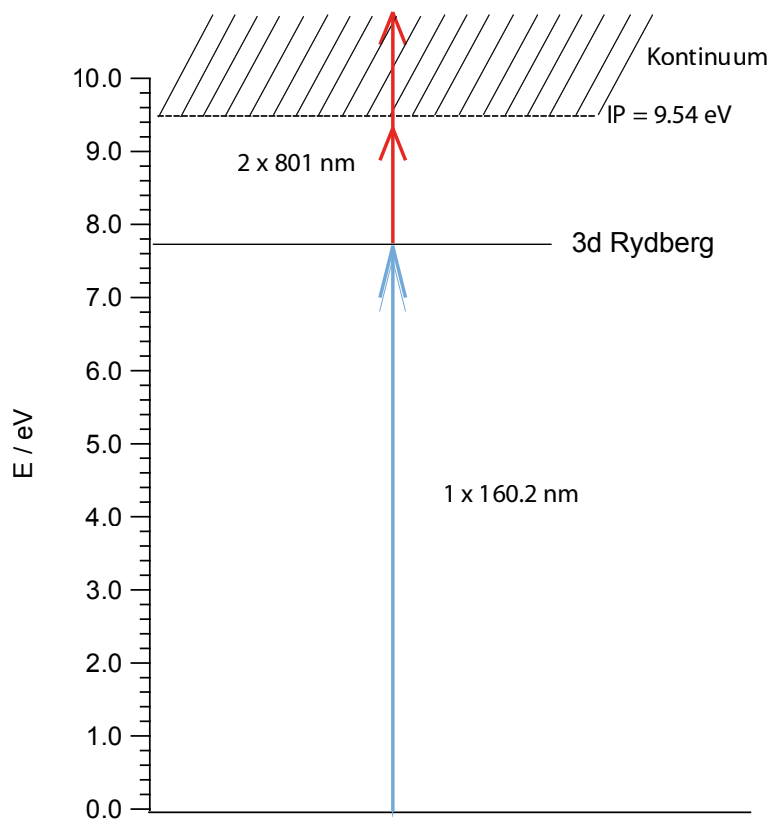


Abbildung 4.32: Anregungsschema von Butanon. Die relevanten Daten wurden aus den Referenzen [98] und [105] entnommen.

Anregungs-Nachweis Photoelektronenspektren von Butanon bei $7.74 \text{ eV} + 2 \times 1.55 \text{ eV}$

In Abb. 4.33 sind Photoelektronenspektren von Butanon im Energiebereich von 0.35 eV bis 1.3 eV zu sehen. Abbildung 4.33 a) zeigt das Spektrum nach alleiniger Anregung durch den 801 nm-Puls, während die Abbildungen 4.33 b) - d) nach resonanter Anregung durch die 5. Harmonische (7.74 eV) mit anschließender Ionisation durch die 801 nm Femtosekundenlaserstrahlung (1.55 eV pro Photon) bei verschiedenen Zeitverzögerungen aufgenommen wurden, wobei die Zeitverzögerungen $\Delta t = 0 \text{ fs}$ (Abbildung 4.33 b)), $\Delta t = 100 \text{ fs}$ (Abbildungen 4.33 c)) bzw. $\Delta t = 360 \text{ fs}$ (Abbildung 4.33 d)) betragen. Bei der Multiphotonenionisation durch den 801 nm-Puls müssen mindestens 7 Photonen absorbiert werden, um die Ionisierungsenergie von Butanon (9.54 eV) aufbringen zu können [115], wodurch Butanon im ionischen Grundzustand gebildet wird. Die Elektronen im Energiebereich 0.35 eV bis 0.8 eV bzw. 0.8 eV bis 1.3 eV zeigen eine starke

Zeitabhängigkeit, welche auf die Dynamik des primär angeregten 3d-Rydbergzustands zurückgeführt wird. Die zeitaufgelösten Photoelektronenausbeutekurven von Butanon werden im Folgenden genauer diskutiert. Die einzelnen Signale in Abbildung 4.33 können mit Hilfe von Referenz [105], wie folgt, zugeordnet werden.

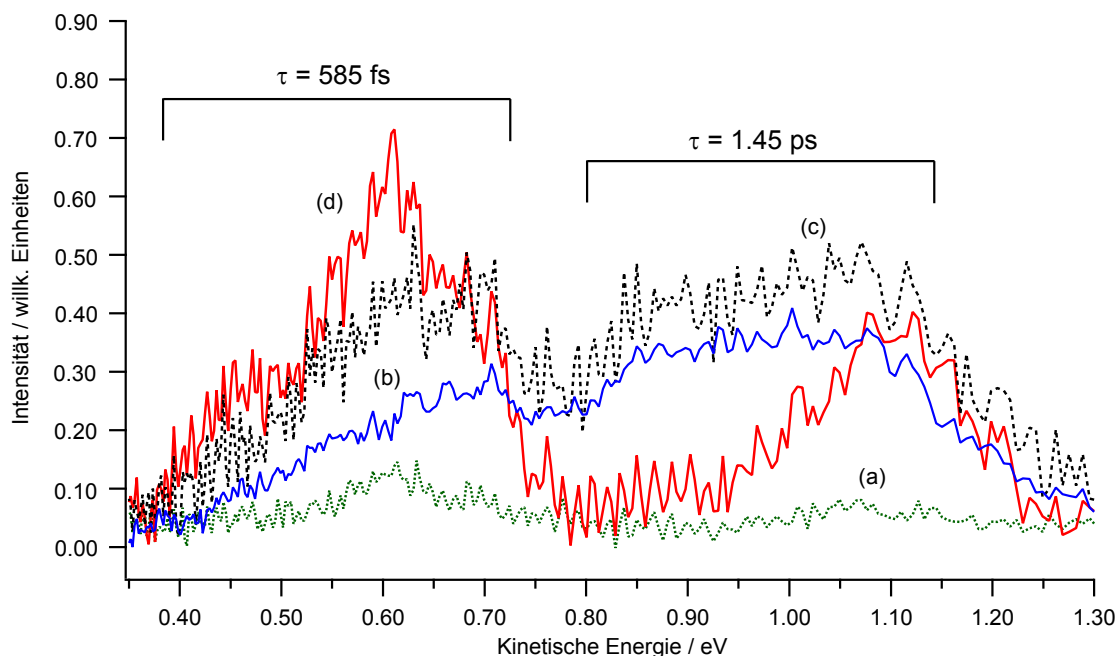


Abbildung 4.33: Photoelektronenspektren von Butanon, die bei verschiedenen Anregebungsbedingungen aufgenommen wurden. a) Anregung ausschließlich mit der 801 nm Strahlung; b) primäre Anregung mit der 5. Harmonischen und nachfolgende Ionisation bei einer Zeitverzögerung von $\delta t = 0$ fs; c) wie b) mit $\delta t = 100$ fs d) wie b) mit $\delta t = 360$ fs. Die Zuordnungen der Elektronenbande erfolgte durch den Vergleich der Absorptionsbereiche aus Referenz [105] (s. Abb. 4.34). Die Glättung der Kurven, die proportional zur steigenden kinetischen Energie auftritt, resultiert aus der Spektrometerraufösung und der Auftragung der Kurven über die kinetische Energieachse, die mit der Elektronengeschwindigkeit quadratisch ansteigt.

Teilabbildung 4.33 a) zeigt das bei einer kinetischen Energie von ca. 0.6 eV und ca. 1.05 eV auftretende Photoelektronensignal von 2-Butanon nach Multiphotonenionisation mit dem 801 nm Laserpuls. Abbildung 4.33 b) zeigt das (1+2) Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum von Butanon bei einer relativen Zeitverzögerung von $t = 0$ fs. Hierbei betrug die Anregungswellenlänge 160.2 nm und die Nachweiswellenlänge 801 nm. Für die Zuordnung kommen, durch den Vergleich mit entsprechenden Spektren von Aceton [102, 105], unter Berücksichtigung der spektralen Breite des Anregungspulses, resonante Zwischenzustände der $n = 3$ Rydberggruppe in Frage. In Abbildung 4.34 geht aus dem direkten Vergleich der VUV-Absorptionsspektren von Aceton und 2-Butanon hervor, daß die elektronischen Zustände von Butanon für Rydbergzustände ab $n = 3$ aufwärts energetisch tiefer liegen als die elektronischen Zustände von Ace-

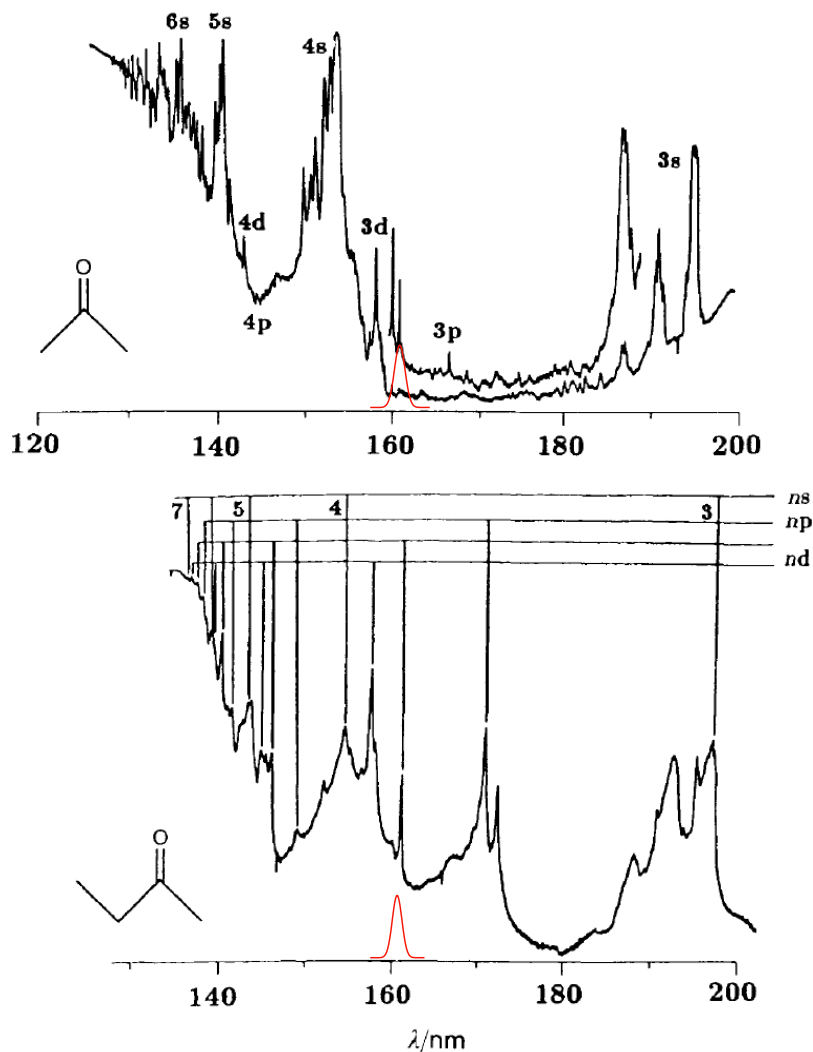


Abbildung 4.34: Vakuum-UV Spektren von Aceton und 2-Butanon aus Referenz [105] mit den von O’Toole und Brint vorgenommenen Zuordnungen. Die eingezeichnete, rote Gaußkurve gibt den Anregungsbereich des 160.2 nm-Pulses, unter Berücksichtigung seiner spektralen Breite, an.

ton für Rydbergzustände ab $n = 3$ aufwärts. Das Multiphotonensignal in Abb. 4.33 a) im kinetischen Energiebereich von 0.6 eV wird durch die Absorption von fünf 801 nm-Photonen und nachfolgender Ionisation mit zwei 801 nm-Photonen erzeugt. Des Weiteren sind die Absorptionslinien von Butanon in Abb. 4.34, verglichen mit denen des Acetonspektrums in Abbildung 4.34 aufgrund der komplexeren Kopplungsvorgänge und der partiell kürzeren Lebensdauer der hier angeregten Zustände verbreitert, sodass die Feinstruktur der Übergänge, die im Acetonspektrum zu sehen sind, verschwindet. Diese Annahme steht im Einklang mit der Größenordnung der Zeitkonstante der primär angeregten Zustände von 585 ± 100 fs (s. folgende Unterkapitel) im Vergleich zu den in Aceton gemessenen Zeitkonstanten von 780 ± 120 fs bzw. 785 ± 140 fs und zur gemessenen Zeitkonstante in Referenz [109] (s.u.).

4.3.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Butanon mit einem 801 nm-Nachweispuls

Abbildung 4.35 zeigt die zeitabhängigen Photoelektronenausbeutekurven von Butanon im Bereich von -0.5 ps bis 4 ps. Der kinetische Energiebereich, in dem die Elektronen detektiert wurden, reichte in Abb. 4.35 a) von 0.8 eV bis 1.3 eV und in Abb. 4.35 b) von 0.35 eV bis 0.8 eV. Der exponentielle Zerfallsanteil in Abb. 4.35 a) tritt dabei um ca. 260 fs früher auf als der exponentielle Zerfallsanteil in Abb. 4.35 b). Ähnlich wie bei den Messungen mit Aceton zeigt der zeitliche Verlauf des Signals einen Anstieg nach 250 fs bei $t = 0$ fs aus. Anschließend erfolgt der exponentielle Zerfall innerhalb mehrerer hundert Femtosekunden, wobei davon ausgegangen wird, daß die Meßdaten in Abb. 4.35 die Dynamik des primär angeregten Zustands wiedergeben. Für die genaue Ermittlung der Zeitkonstanten wurde Gl. 4.1 (unter Berücksichtigung der Zeitauflösung des Experiments, welche 245 ± 50 fs betrug) an die experimentellen Daten angepasst. Die langlebige, exponentielle Komponente des Zerfalls in Abb. 4.35 a) besitzt eine Zeitkonstante von $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ps und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Prädissoziation eines 3d-Zustands, unter Berücksichtigung einer Verzweigung im Reaktionskanal, zugeordnet. Daneben taucht in Abb. 4.35 bei $t = 0$ fs auch eine kurzlebige, gaußförmige Komponente auf, die auf einen direkten Ionisationsprozess zurückgeführt wird und deren Zeitkonstante 245 ± 110 fs beträgt. Der Zerfallskanal des zweiten, prädissoziierenden 3d-Rydbergzustands in Abb. 4.35 b) kann durch einen exponentiellen Zerfall beschrieben werden und seine Zeitkonstante beträgt $\tau_1 = 585 \pm 100$ fs.

Untersuchungen von Zewail et al. beschrieben die Photodissoziationsdynamik von Butanon nach Zweiphotonenanregung mit Hilfe der Photoionisations-Massenspektroskopie bei einer Anregungsenergie von 8.06 eV [109]. Hierbei wurde der Zerfall des Butanon-Moleküls unter Abspaltung eines Methylradikals unter Verbleib eines Propionylradikals innerhalb von 100 fs beobachtet, wobei der primär angeregte Zustand nicht weiter spezifiziert wurde. Die in Referenz [109] gemessene Zeitkonstante für den Prozess der Abspaltung eines Methylfragments unter Bildung eines verbleibenden Acetylrests betrug $\tau = 540$ fs. Neuere Arbeiten zur VUV-Absorption von Butanon zeigen bei einer Anregungsenergie von 8.06 eV die Anregung eines 3s-Rydbergzustands [105]. Dieser Rydbergzustand wird möglicherweise auch in Referenz [109] primär angeregt. Die Anregungsenergie, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist um 320 meV geringer als in den genannten Referenzen. Bisher existieren zur Untersuchung der Relaxationsprozesse der primär angeregten Rydbergzustände in Butanon nur wenige Meßdaten, darunter Multiphotonen-Ionisationsmessungen wie beispielsweise die Daten einer resonanzverstärkten Multiphotonenionisation von 2-Butanon [114]. Hierbei wird von 3s- und 3p-Rydbergzuständen berichtet, die mit Hilfe von (2+1) resonanzverstärkter Multiphotonenionisation (REMPI) im Bereich von 53200 - 55000 cm^{-1} und 57000 - 59500 cm^{-1}

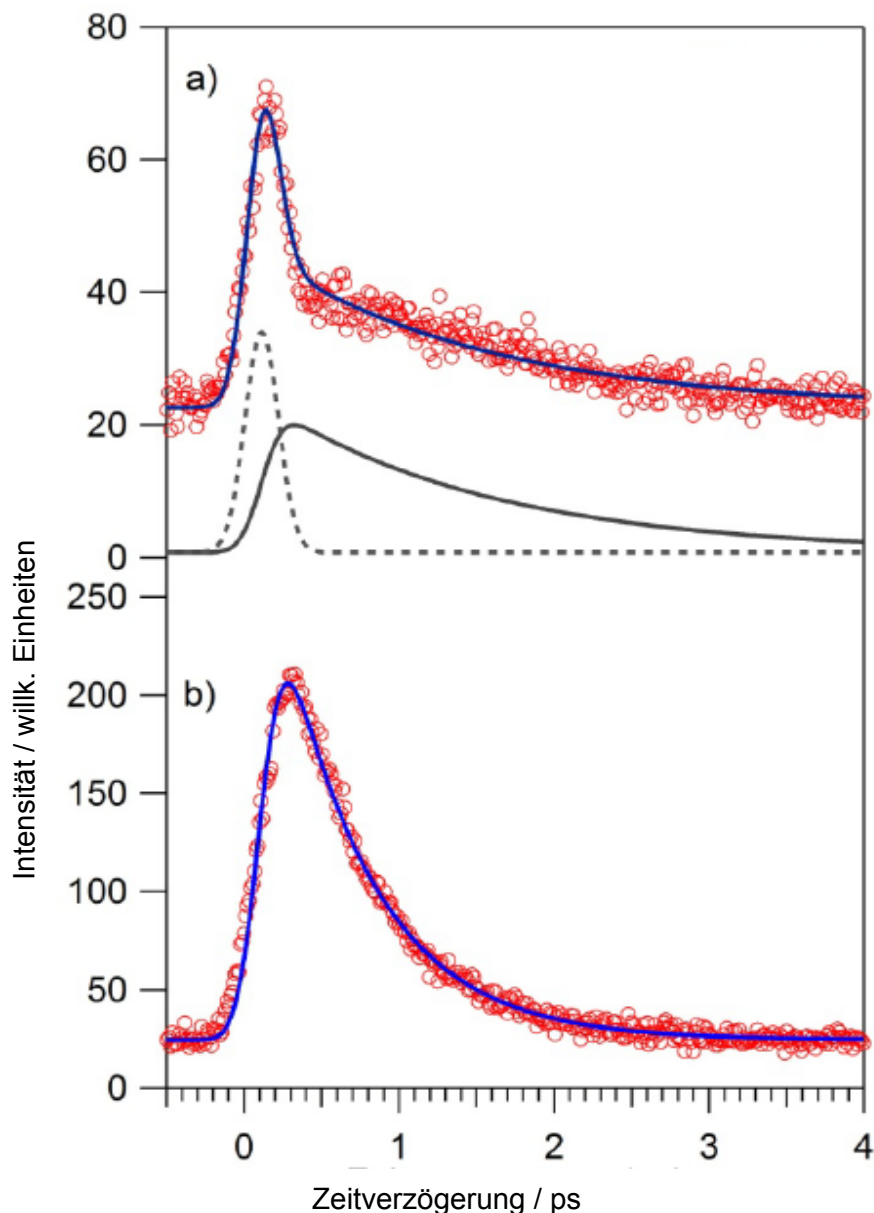


Abbildung 4.35: Zeitaufgelöste Elektronenausbeutekurven von Butanon für verschiedene kinetische Energiebereiche: a) Ausbeute von Photoelektronen mit kinetischen Energien im Bereich 0.8 eV - 1.3 eV. Der Untergrund wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit willkürlich angepasst. b) Um ca. 260 fs verzögerte Ausbeute von Photoelektronen mit kinetischen Energien im Bereich von 0.35 eV - 0.8 eV. Die experimentellen Daten (Kreise) werden mit einem Modell (blaue Linie) verglichen. Das Modell beinhaltet zwei Zerfallskomponenten (durchgezogene bzw. gestrichelte graue Linie).

präpariert wurden. Über die Zuordnung der einzelnen Zustände hinaus gelang, mit Hilfe von Photoelectron Imaging, die Beschreibung einer von Schwingungsumverteilung verursachten Progression der CCOC-Schwingungsmoden in der 3s-Rydberg-Region [114]. Darüber hinaus wurde in Referenz [114] die Vermischung der 3p-Rydbergzustände mit

3s-Rydberganteilen beschrieben. O'Toole und Brint veröffentlichten VUV-Absorptionsspektren von Aceton, Butanon und diversen zyklischen Ketonen und verglichen diese miteinander [105]. Diese Arbeit ermöglichte die Zuordnung der Rydbergserien im Wellenlängenbereich von 120 nm - 200 nm. Sie fanden anhand der gemessenen Spektren heraus, daß sich die vibronischen Übergänge der $n = 3$ Rydbergserie innerhalb der verschiedenen Moleküle trotz des unterschiedlichen Molekülbaus ähnlich verhalten. In einem vorhergehenden Experiment jedoch, in dem Methanal, Ethanal und Aceton miteinander verglichen wurden [116], waren die Unterschiede in den VUV-Absorptionsspektren deutlich signifikanter. Diese Ergebnisse wurden darauf zurückgeführt, daß die Intensität der Absorptionsbande von einem atomaren und einem molekularen Anteil beeinflusst wird. Im Falle des molekularen Anteils spielt der Grad der Symmetrie des Moleküls eine entscheidende Rolle: wenn der Grad der axialen Molekülsymmetrie unter einen kritischen Wert fällt, unterliegt die Intensitätsverteilung einer Verstärkung der p-Serie. Je höher die Symmetrie der untersuchten Moleküle war, desto eher glichen die Intensitätsverteilungen denen der jeweiligen Atome [105]. 2002 erschien eine Arbeit, die sich mit der Propagation des primär angeregten Wellenpakets auf der S_2 -Potentialfläche von (unter anderem) Butanon, befaßte [109]. Hier konnte die Bewegung des Wellenpakets aus der Franck-Condon-Region heraus zeitaufgelöst dargestellt werden und die dabei stattfindende interne Konversion vom hochangeregten Rydbergzustand zum S_2 -Zustand auf diverse konische Durchschneidungen entlang Rydberg- und Valenzzuständen zurückgeführt werden. Diese konischen Durchschneidungen werden durch die angeregte C-O-Streckschwingung ermöglicht; sie führt zu einer Kreuzung zweier Potentialflächen, bei denen die molekülinterne Umverteilung der Anregungsenergie in eine asymmetrische Streckschwingung mündet [109]. Wie auch bei Aceton, muß bei Butanon die vibronische Kopplung der außerplanaren CO-Streckschwingung mit den ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Valenzzuständen in Betracht gezogen werden [99]. In der Arbeit aus Referenz [109] wurden zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Spektren von verschiedenen Molekülfragmenten, darunter auch 2-Butanon, aufgenommen. Die Anregungs- und Nachweiswellenlängen betragen hierbei 307.5 nm und 615 nm. Bei dem zeitabhängigen Zerfall des Muttermoleküls von 2-Butanon konnten die experimentellen Daten auf zwei Zerfallskomponenten zurückgeführt werden, deren Zeitkonstanten $\tau_1 = 50$ fs und $\tau_2 = 100$ fs betragen. Der Vergleich der Arbeiten zu Aceton aus den Referenzen [6, 11, 12] zeigt, daß bei der hier angenommenen Norrish-Typ-I-Reaktion unter anderem ein ultraschneller Zerfallsprozess mit einer Zerfallsdauer in der Größenordnung von 65 fs stattfinden könnte, der auf eine interne Konversion des primär angeregten Zustands in den S_2 -Zustand zurückzuführen ist. Im vorliegenden Experiment ist für die Modellierung der experimentellen Daten ein solcher gaußförmiger, ultrakurzer Zerfallsanteil nicht unbedingt notwendig, kann in der vorliegenden Arbeit aber nicht ausgeschlossen werden. Alle genannten Arbeiten zu

Aceton beinhalten auch mindestens einen weiteren Zerfallsprozess, der, je nach der Wellenlänge der verwendeten Anregungsenergie, eine Zerfallsdauer von 330 fs [6] bzw. 780 ± 120 fs bzw. 785 ± 140 fs (vorliegende Arbeit) aufweist und aufgrund des Vergleichs der Ergebnisse aus den Referenzen [109] und [12] einer prädissoziativen Abspaltung einer Methylgruppe zugeordnet wird.

Stellt man den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nun die bisherigen Ergebnisse der entsprechenden Experimente mit Butanon gegenüber [109], kann festgestellt werden, daß sich die Zerfallsdauern der prädissoziativ ablaufenden Methylabspaltung bei Aceton und Butanon jedoch unterscheiden.

Anregungs-Nachweis Photoelektronenspektren von Butanon:

7.74 eV + 3.10 eV

In Abbildung 4.36 sind die Photoelektronenspektren von Butanon bei verschiedenen Ionisationsbedingungen zu sehen. Die schwarze Kurve in Abbildung 4.36 zeigt das Photoelektronenspektrum von Butanon nach der Anregung mit der fünften Harmonischen bei gleichzeitiger Bestrahlung mit dem 400.5 nm bzw. 3.10 eV-Puls bei einer Zeitverzögerung von 300 fs, während die rote Kurve in Abb. 4.36 das Photoelektronenspektrum von Butanon bei der Multiphotonenionisation durch den 400.5 nm-Nachweispuls darstellt. Abb. 4.36 reicht über den kinetischen Energiebereich von 0.36 eV bis 0.84 eV. Im Gegensatz zu den Photoelektronensignalen in Abb. 4.33 liegen bei den Photoelektronensignalen in Abb. 4.36 keine Photoelektronenbande vor, die eine zeitlich voneinander unterschiedliche Auftrittszeit aufweisen; das gesamte Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignal verändert sich mit der Zeitverschiebung zwischen Anregungs- und Nachweispuls gleichmäßig und es konnte hierbei keine Photoelektronenbande identifiziert werden, die um ca. 260 fs später auftritt (vgl. exponentielle Anteile in Abb. 4.35 a) und b)). Wie auch in Abb. 4.33 ist in Abb. 4.36 anzunehmen, daß durch den 160.2 nm-Puls Rydbergzustände der Gruppe $n = 3$ angeregt werden.

4.3.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von 2-Butanon: primäre Anregung mit 7.74 eV und nachfolgende Ionisation mit 3.10 eV

Abbildung 4.37 zeigt das zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum von Butanon, nachdem es mit der fünften Harmonischen angeregt und nachfolgend mit einem 400.5 nm-Photon ionisiert wurde. Das zeitabhängige Photoelektronensignal weist eine Zerfallskomponente auf; bei einer Zeitverzögerung von ca. 285 fs erscheint das Maximum eines monoexponentiellen Signals, das eine Zerfallsdauer von 577 ± 240 fs aufweist. Eine weitere Zerfallskomponente im Pikosekundenbereich konnte hier aber,

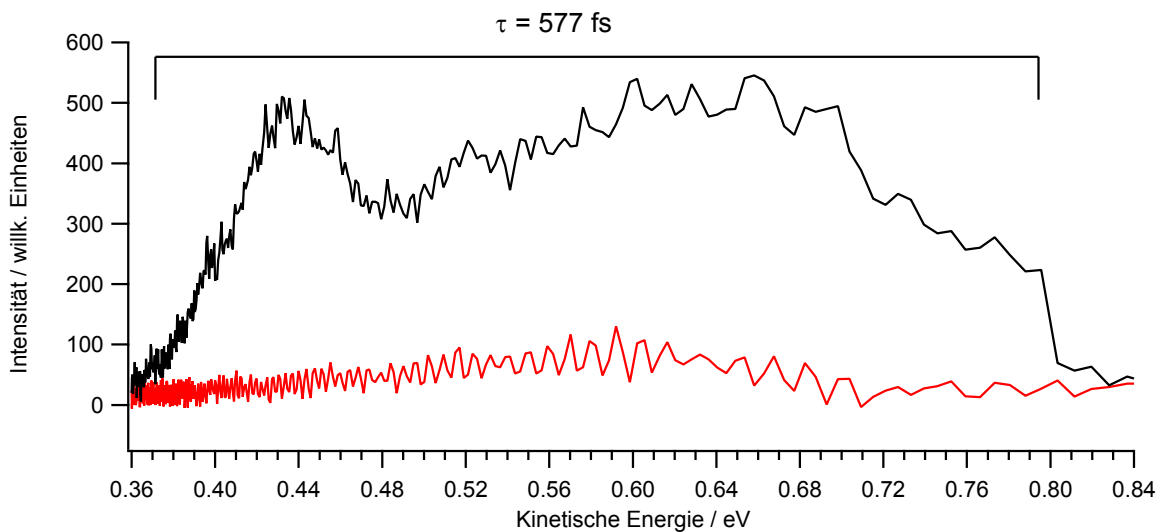


Abbildung 4.36: Photoelektronenspektren von Butanon bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen. schwarze Kurve: Photoelektronenspektrum von Butanon bei der Anregung mit 160.2 nm und nachfolgenden Ionisation bei einer Zeitverzögerung von $\Delta t = 300 \text{ fs}$. rote Kurve: Photoelektronenspektrum von Butanon bei der Multiphotonenanregung mit 400.5 nm. Die Glättung der Kurven im höheren Energiebereich resultiert aus der Spektrometerauflösung und der Auftragung der Kurven über die kinetische Energieachse, die mit der Elektronengeschwindigkeit quadratisch ansteigt.

im Gegensatz zu den Anregungs- Nachweis-Experimenten mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm (s. Abb. 4.35), nicht nachgewiesen werden. Da bei dem vorliegenden Telexperiment die Zeitkonstante des monoexponentiellen Zerfalls innerhalb der Fehlergrenzen mit der Zerfallsdauer von $585 \pm 100 \text{ fs}$ aus dem vorhergehenden Telexperiment übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, daß bei der Anregung von Butanon mit 160.2 nm in beiden Fällen der 3d-Rydbergzustand primär angeregt wird. Analog zu den Vorgängen in Aceton (s. Kapitel 4.2), wurde in Referenz [114] für den 3s- und den 3p-Rydbergzustand von Butanon vermutet, daß der Ionisierungsschritt einen Transfer in einen superexcited state ermöglicht, welcher dann wiederum durch vibronische Kopplung intern in einen schwingungsangeregten Rydbergzustand R_n konvertiert. Der Zustand R_n unterläuft diesem Modell zufolge eine Ionisation durch den Nachweispuls, die durch Prädissoziation im Fall von Butanon in der vorliegenden Arbeit eine Zeitkonstante von $577 \pm 240 \text{ fs}$ liefert. Aufgrund der vermutlich unzureichenden Pulsenergie des Nachweispulses konnte die langlebige Zerfallskomponente, die im vorigen Telexperiment 1.45 ps betrug, im vorliegenden Telexperiment nicht mehr nachgewiesen werden (s. Abb. 4.37 und weiter unten). Die Übereinstimmung der ermittelten Zeitkonstanten von $585 \pm 100 \text{ fs}$ und $577 \pm 240 \text{ fs}$ impliziert, daß bei der Wahl der Nachweiswellenlänge beim Anregungs-Nachweis-Experiment von Butanon, die in der vorliegenden

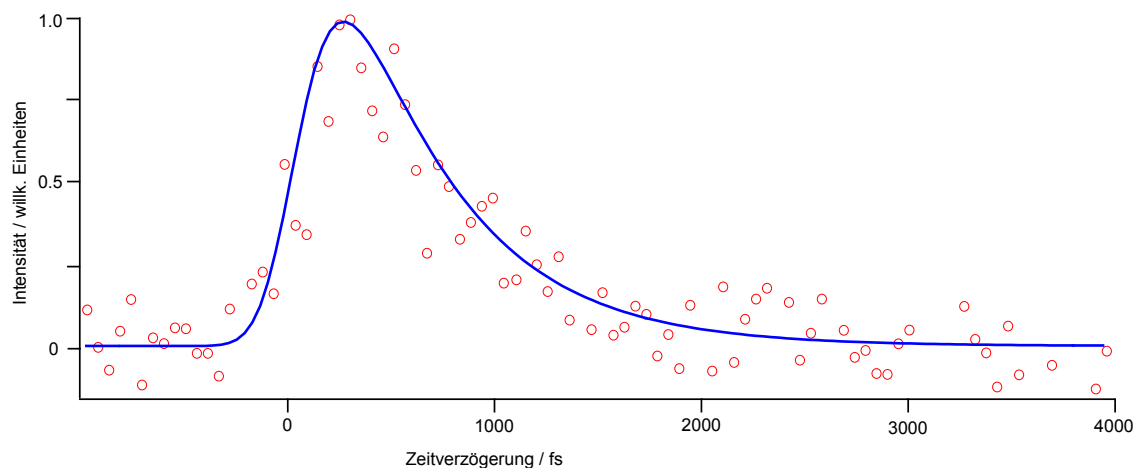


Abbildung 4.37: Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von 2-Butanon bei Anregung mit 7.74 eV und nachfolgender Ionisation mit 400.5 nm über den gesamten kinetischen Energiebereich von 0.36 eV - 0.84 eV.

Arbeit 801 nm und 400.5 nm betrug, für den Zerfallsmechanismus kein Effekt vorliegt, der im Nachweisschritt auf eine Multiphotonenabhängigkeit verweist. Ein Zerfallskanal, der auf der Absorption von einem 160.2 nm-Photon und einem 801 nm-Photon (entspricht einer absorbierten Energie von 9.29 eV) mit nachfolgender Ionisation durch ein 801 nm-Photon beruht, wird in der vorliegenden Arbeit nicht in Betracht gezogen, da hierbei unter den gegebenen experimentellen Bedingungen lediglich ein gaußförmiges Korrelationssignal erzeugt werden könnte, was jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen wurde. Das Fehlen einer Zerfallskomponente im Pikosekundenbereich bei der nachfolgenden Ionisation mit 400.5 nm jedoch weist somit darauf hin, daß in diesem Telexperiment die Pulsenergie der 400.5 nm-Nachweisstrahlung (analog zum entsprechenden Telexperiment mit Aceton 4.2) nicht hinreichend hoch war, um eine zweite, exponentiell zerfallende Komponente nachzuweisen. Die Photoelektronenbande in Abb. 4.36 zeigt in allen Signalbereichen identische Zu- bzw. Abnahme in Abhängigkeit von der Anregungs-Nachweis-Zeitverzögerung. Zeitverzögert auftretende Photoelektronenbanden existierten in diesem Fall nicht. Die Ionisierungsenergie von Butanon liegt bei 9.54 eV [105], während der 3d-Rydbergzustand nach Referenz [105] bei 7.72 eV liegt. Nach Referenz [11] kann im Falle der asymmetrischen Ketone das bei der primären Anregung initiierte Wellenpaket Abzweigungen innerhalb der Reaktionskette durchlaufen (s. Abbildung 4.38). Aufgrund des Vergleichs der in der vorliegenden Arbeit gemessenen Zeitkonstanten mit den jeweiligen Werten aus Referenz [11] und mit den Daten aus Kapitel 4.2, wird beim vorliegenden Anregungs-Nachweis-Experiment an Butanon angenommen, daß zwischen Reaktionskanal **(2)** $A_0 \rightarrow B$ und dem Reaktionsweg **(1)** $A_0 \rightarrow B'$ (siehe Abb. 4.35) unterschieden werden muß, wobei A_0 das Muttermolekül im Grundzustand und A das ionisierte Muttermolekül darstellt. B stellt hierbei das

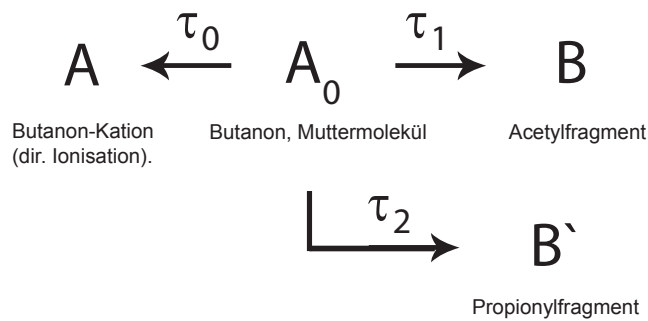


Abbildung 4.38: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsschemas für Butanon modifiziert nach Ref. [11]. A_0 stellt das Muttermolekül im neutralen Grundzustand dar. A bezeichnet das ionisierte Muttermolekül im Grundzustand. B symbolisiert das Acetylradikal, während B' das Propionylradikal darstellt. Eine Zerfallskomponente für τ_0 konnte lediglich mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm nachgewiesen werden (s. Abb. 4.35 a)).

Acetylradikal und B' den Propionylrest dar. Die Zeitkonstante des Zerfalls zum Propionylradikal der Zeitkonstante von $\tau_1 = 585 \pm 100$ fs bzw. 577 ± 240 fs (Kanal **(1)**) zugeordnet, während die Zeitkonstante des Zerfalls zum Acetylradikal $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ps (Kanal **(2)**) zugeordnet wird. Hier muß angemerkt werden, daß diese Annahme durch zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Experimente unter Miteinbeziehen von Massenspektren bestätigt werden sollte. Eine zwingende Evidenz für diese Zuordnung kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erhoben werden. Die Zerfalldynamik von 2-Butanon wurde bereits in Anregungs-Nachweis-Experimenten [11, 117], bei denen die Anregungswellenlänge 307.5 nm und die Nachweiswellenlänge 615 nm betrug, untersucht. Die Zerfallsdauern von 2-Butanon und seinen Zwischenprodukten, die in den genannten Arbeiten gemessen wurden, betragen für die direkte Ionisation des Muttermoleküls 50 fs [11], für den Zerfall zum Propionylfragment 540 fs [11] bzw. $550 \text{ fs} \pm 50 \text{ fs}$ [117] und für den Zerfallsprozess zum Acetylfragment 820 fs [11] bzw. $900 \text{ fs} \pm 100 \text{ fs}$ [117]. In der vorliegenden Arbeit kann für Butanon eine gaußförmige Zerfallskomponente, deren Zeitkonstante unterhalb der Zeitauflösung des Experiments liegt, nicht ermittelt, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Für die Modellierungen, die in den Abbildungen 4.27, 4.31, 4.35 und 4.37 dargestellt werden, ist eine gaußförmige Komponente um $t = 0$ fs zur Anpassung an die experimentellen Daten nicht zwingend notwendig. In den Referenzen [11] und [117] jedoch wird von einer kurzlebigen Zerfallskomponente berichtet, die einen Wert von 50 fs - 150 fs aufweist und in den genannten Arbeiten auf eine konische Durchschneidung bzw. eine Kreuzkorrelation zurückgeführt. Die im vorliegenden Kapitel gemessenen Zerfallsdauern von 585 ± 100 fs und 577 ± 240 fs gleichen den in den Referenzen [11] und [117] genannten Zerfällen zum Propionylradikal innerhalb der Fehlergrenzen der Anpassungsfunktion von 540 fs. Für die in der

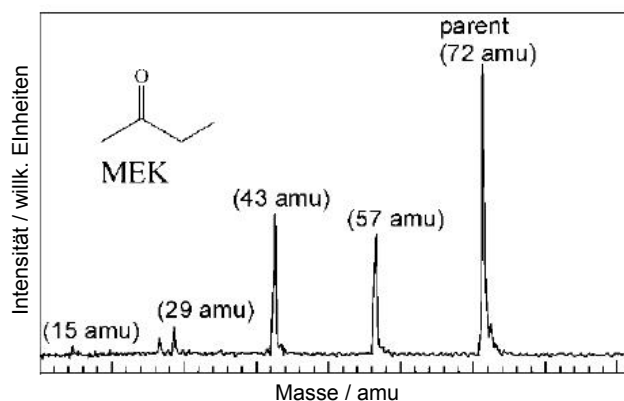


Abbildung 4.39: Anregungs-Nachweis-Massenspektrum von 2-Butanon aus Referenz [11] bei einer relativen Zeitverzögerung von $t = 50$ fs.

vorliegenden Arbeit ermittelte Zeitkonstante konnte von 1.45 ± 0.3 ps konnte kein entsprechender Wert in der Literatur gefunden werden. Die in den Referenzen [11] und [117] ermittelten Zeitkonstanten für den Zerfall des Muttermoleküls zu einem Acetylradikal und einem Ethylfragment betragen 820 fs und 900 ± 100 fs. In Referenz [11] wurde das Anregungs-Nachweis-Massenspektrum von 2-Butanon, welches in Abb. 4.39 dargestellt ist, nach einer relativen Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Nachweispuls von $t = 50$ fs aufgenommen. Hierbei wurde der Umstand beschrieben, daß die Abspaltung zum Acetylfragment gegenüber der Abspaltung zum Propionylfragment bevorzugt abläuft, obwohl die benötigte Energie für den erstgenannten Prozess laut Referenz [118] höher liegt als für die Abspaltung zum Propionylfragment. Dies wurde in Ref. [118] darauf zurückgeführt, daß nicht nur die reine Bindungsenergie aufgebracht werden muß, sondern auch Energie für die Überwindung einer Energiebarriere bereitstehen muß. Würde man die jeweilige Energiebarriere für die einzelnen Abspaltungsprozesse unberücksichtigt lassen, wäre demnach der Reaktionskanal, der zur Bildung eines Acetylfragments führt, energetisch bevorzugt, da hierfür weniger Energie benötigt werden würde [11]. Diesem Prozess ist nun aber die Überwindung der Energiebarriere vorgeschaltet, wobei hier aber der Reaktionskanal, der zur Bildung eines Propionylfragments führt, energetisch bevorzugt wird. Dies wird von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bestätigt. Dieser Umstand könnte das Fehlen der Zerfallskomponente im Pikosekundenbereich bei der vorliegenden Anregung mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisierung mit dem 400.5 nm-Puls erklären; wenn man annimmt, daß bei der Anregung von Butanon mit 160.2 nm der 3d-Rydbergzustand primär angeregt und nachfolgend durch den 801 nm- bzw. 400.5 nm-Puls ionisiert wird und bei Butanon ein ähnlicher Transfer in einen

superexcited state stattfindet wie in Aceton, dann muß auch die interne Konversion der ionischen Struktur in einen Rydbergzustand R_n in Betracht gezogen werden. Der somit besetzte Zustand R_n würde dann, analog zu der Prädissoziation in Aceton, mit einem $(\pi - \pi^*)$ -Kanal prädissoziieren, der eine Abhängigkeit von der außerplanaren CO-Streckschwingung aufweist [99]. Im vorliegenden Kapitel, wie hier im Fall des 400.5 nm-Pulses, könnte die zu geringe Nachweispulsenergie demnach eine Erklärung dafür liefern, daß die Energiebarriere für die Bildung eines Acetylradikals nicht überwunden werden kann. Der Schritt der Überwindung der Energiebarriere wäre dieser Annahme zufolge im Nachweisschritt bzw. in der zeitabhängigen Kopplung and die CO-Streckschwingung enthalten. Da der Ionisierungsschritt bzw. die Pulsenergie bei der Ionisierung die Population des ionischen Zustands bestimmt, welcher dann wiederum vibronisch mit dem Zustand R_n koppelt, könnte eine unzureichende Population des ionischen Zustands auch in einer unzureichenden oder auch fehlenden Population eines Zustands R_n zur Folge haben, der dann im Endeffekt auch unzureichend prädissoziiert.

In Referenz [12] werden die Ergebnisse der Meßdaten einer isotopensubstituierten Form von Aceton, Deuteroaceton (CH_3COCD_3), mit den Meßdaten von herkömmlichem Aceton ($(CH_3)_2CO$) verglichen. Die Zerfallsdauer zum Acetylradikal betrug 500 ± 100 fs, während die Zerfallsdauer zum Deuteroacetylradikal 750 ± 100 fs betrug. Vergleicht man diese Werte nun mit den Zeitkonstanten des vorliegenden Kapitels (585 ± 100 fs und 577 ± 240 fs), kann die alleinige Erhöhung der atomaren Masse an einer der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Aceton keine qualitative Aussage über die innere Verteilung von absorbiertes Lichtenergie liefern. Die Lage der Rydbergorbitale zueinander, die in der Molekülebene liegen kann jedoch, im Gegensatz zu den Verhältnissen in Aceton, durch die zusätzliche Methylgruppe beliebige Konformationen annehmen [105]; dies scheint Referenz [105] zufolge auch der Grund für die Verstärkung der in Referenz [105] gemessenen Intensitäten der 3p-Orbitale in Butanon zu sein. Die Unterschiede (im Vergleich von Butanon zu Aceton) in der energetischen Lage der 3d- und 3p-Rydbergorbitale bzw. der Termwerte und der jeweiligen Übergangintensitäten können durchaus als signifikante Faktoren für die Unterschiede in den ermittelten Zeitkonstanten bei Aceton und Butanon angenommen werden.

Im vorliegenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß bei der Anregung von gasförmigem Butanon mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisation mit 801 nm zwei verschiedene Zerfallsanteile vorliegen; ein Zerfallsprozess, dessen Zeitkonstante die Zeitauflösung des Experiments unterschreitet, kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden. Mit einer Zeitkonstante von 585 ± 110 fs tritt bei $t = 0$ fs ein exponentieller Zerfallsanteil auf, der von dem Photoelektronensignal mit einer kinetischen Energie von 0.35 eV bis 0.80 eV erzeugt wird. Der zweite, ebenfalls exponentiell abnehmende, Zerfallsanteil wird von der Photoelektronenausbeute erzeugt, die im Bereich von 0.80 eV

bis 1.30 eV liegt und eine Zeitkonstante von 1.45 ± 0.3 ps besitzt. Es tritt ca. 260 fs später auf als das Signal im Bereich von 0.35 eV bis 0.8 eV. In der vorliegenden Arbeit wird angenommen, daß in **Reaktionskanal (1)** das angeregte Butanonmolekül zum Propionylradikal mit einer Zeitkonstante von 585 ± 110 fs mit dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Valenzzustand prädissoziiert, während in **Reaktionskanal (2)** vermutet wird, daß das angeregte Butanonmolekül zum Acetylradikal mit einer Zeitkonstante von 1.45 ± 0.3 ps mit dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Valenzzustand prädissoziiert.

Bei der Anregung von gasförmigem Butanon mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisation mit 400.5 nm jedoch konnte, neben einem möglichen, für die Anpassung jedoch nicht benötigten, gaußförmigen Zerfallsanteil mit einer Zeitkonstante von 390 ± 120 fs, in der vorliegenden Arbeit nur **Reaktionskanal (1)** mit einer Zeitkonstante von 577 ± 240 fs nachgewiesen werden. Wie bei der Anregung von gasförmigem Aceton mit 160.2 nm und nachfolgender Ionisation mit 400.5 nm konnten beim analogen Experiment mit Butanon aufgrund der unzureichenden Pulsenergie des Nachweisstrahls keine zeitlich zu einander verzögerten Photoelektronenbanden identifiziert werden.

4.4 Die photoinduzierte Zerfallsdynamik von Pyrimidin

Azabenzene sind grundlegende Modelle für biologisch relevante und spektroskopische Prozesse, da sie häufig Bestandteile des Grundgerüsts vieler in der Natur wichtiger Moleküle darstellen, die an der urzeitlichen Entstehung des Lebens beteiligt waren und somit auch von astrobiologischer Relevanz sind [119]. Die vorliegende Arbeit soll zur Erweiterung des Grundverständnisses des photodynamischen Zerfalls von Pyrimidin unter gepulster VUV-Bestrahlung beitragen. Zu diesem Zweck wurde in Tetrahydrofuran gelöstes Pyrimidin mit gepulster 267 nm und 160.2 nm-Strahlung primär angeregt und nachfolgend mit je 801 nm- bzw. 400.5 nm-Strahlung ionisiert. Hierfür wurde kristallines Pyrimidin (99.9%, Sigma Aldrich) in Tetrahydrofuran gelöst und effusiv in die Apparatur eingeleitet. Zuvor wurde sichergestellt, daß Tetrahydrofuran eines der Lösemittel darstellt, welches bei den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit kein zeitabhängiges Photoelektronensignal in den entsprechenden Wellenlängenbereichen aufweist. Auf eine gesonderte Darstellung des zeitabhängigen Photoelektronensignals von Tetrahydrofuran wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Zwischen dem zeitunabhängigen Photoelektronenspektrum von Tetrahydrofuran und dem zeitabhängigen Photoelektronenspektrum von Pyrimidin (in Tetrahydrofuran-Lsg.) wurde die Differenz gebildet, um das reine Photoelektronenspektrum von Pyrimidin zu erhalten (siehe Abb. 4.41). Bei der Untersuchung der photoinduzierten Zerfallsdynamik von Pyrimidin werden die photodynamischen Eigenschaften des primär angeregten 1^1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Valenzzustands von Pyrimidin untersucht. Insbesondere sollen die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Meßdaten zusammen mit bisherigen Arbeiten zu Pyrazin und Pyridin [120–125] und den entsprechenden Aminosäurederivaten verglichen werden, wobei die Vergleiche zur physikalischen Interpretation der hier dargestellten Zerfalls- und Relaxationsprozesse beitragen sollen. Pyrimidin ist ein maßgeblicher molekularer Bauteil der Desoxyribonuklein (DNA)-Basen Thymin, Cytosin und Uracil. Die Photostabilität der DNA-Bausteine, welche von intramolekularen Relaxationsprozessen beeinflusst wird, ist besonders im Bereich der Hautkrebsforschung von zentraler Bedeutung [126]. Die Beschädigung der DNA durch Lichteinwirkung wird grundsätzlich dadurch verhindert, daß die angeregten Zustände über bestimmte Reaktionskanäle sehr schnell in den Grundzustand des Moleküls relaxieren, bevor eine photochemische Zerfallsreaktion stattfinden kann, die womöglich einen Bindungsbruch innerhalb der DNA-Bausteine zur Folge hat [126]. Die Kenntnis des photoinduzierten Verhaltens der angeregten Zustände von Pyrimidin dient darüber hinaus zur allgemeinen Beschreibung der strahlungsfreien Elektronenübergänge.

Azabenzene zählen zu den am häufigsten untersuchten Heterozyklen, da ihre relativ

kompakte und symmetrisch erfassbare Struktur es ermöglicht, ihre spektroskopischen Eigenschaften verhältnismäßig unaufwendig rechnerisch zu erfassen; die vibrationsaufgelösten Absorptionsspektren und ab initio-Rechnungen vorhergehender Arbeiten erleichtern hierbei die Interpretation der vibronischen Wechselwirkungen [127–129].

Bei der physikalischen Interpretation der Meßdaten soll im Besonderen auf vergleichbare Experimente mit den DNA-Basen, in denen Pyrimidin ein wichtiger Molekülbaustein darstellt, eingegangen werden. Ziel des vorliegenden Kapitels ist es, die photoinduzierten Reaktionskanäle von Pyrimidin bei der Bestrahlung mit hochenergetischem, gepulstem Licht bei 160.2 nm und 267 nm und nachfolgender Bestrahlung mit 801 nm bzw. 400.5 nm zu untersuchen. Die Zuordnungen zu den einzelnen Zerfallsanteilen sollen mit den in der Literatur vorhandenen Daten verglichen werden und einer physikalischen Interpretation unterzogen werden.

4.4.1 Anregungsschema von Pyrimidin: 4.64 eV + 4 x 1.55 eV

Abb. 4.40 zeigt das vereinfachte Anregungsschema von Pyrimidin mit den dazugehörigen Elektronenzuständen, die für die Anregungs-Nachweisexperimente mit 267 nm Anregungsstrahlung relevant sind. Die Ionisierungsenergie von Pyrimidin beträgt 9.32 eV [130,131], während der Anregungs- und der Nachweisschritt mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm bzw. 400.5 nm eine Gesamtenergie von 9.28 eV liefern. Daher kann davon ausgegangen werden, daß der Ionisationsschritt nach der primären Anregung mit 267 nm durch die Absorption von mindestens vier 801 nm-Photonen bzw. zwei 400.5 nm-Photonen erfolgt. Abb. 4.40 zeigt die im vorliegenden Kapitel beschriebene, primäre Anregung des $1\ ^1A_2$ ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergangs durch ein 267 nm-Photon mit anschließender Ionisation durch vier 801 nm-Photonen sowie die primäre Anregung des $3p_z$ - $1\ ^1A_1 \rightarrow 3\ ^1A_1 + 2\ ^1B_2$ ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs [131] mit der fünften Harmonischen mit nachfolgender Ionisation durch zwei 801 nm-Photonen bzw. einem 400.5 nm-Photon. Der verbotene ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang kann den Referenzen [128, 132] und [133] zufolge durch vibronische Kopplung zugänglich gemacht werden, wobei ein "intensity borrowing" vom ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Kanal stattfindet. In Abb. 4.43 besitzen die Signale von 4.50 eV - 5.00 eV eine deutlich höhere Intensität als der Bereich von 3.75 eV - 4.50 eV und sie sind im Gegensatz zu den Signalen im Bereich von 3.75 eV - 4.50 eV stark verbreitert. Durch vibronische Kopplung mit dem energetisch am niedrigsten liegenden ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang (welcher vom $1\ ^1A_1$ -Zustand aus gesehen nach Referenz [133] um ca. 0.40 eV höher liegt), kann somit der für Einphotonenprozesse optisch verbotene Zustand $1\ ^1A_2$, der von einem ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang erzeugt wird, besetzt werden. Die von Referenz [133] vorgeschlagene vibronische Kopplung steht im Einklang mit der für diesen Übergang typischen Zeitkonstante [1].

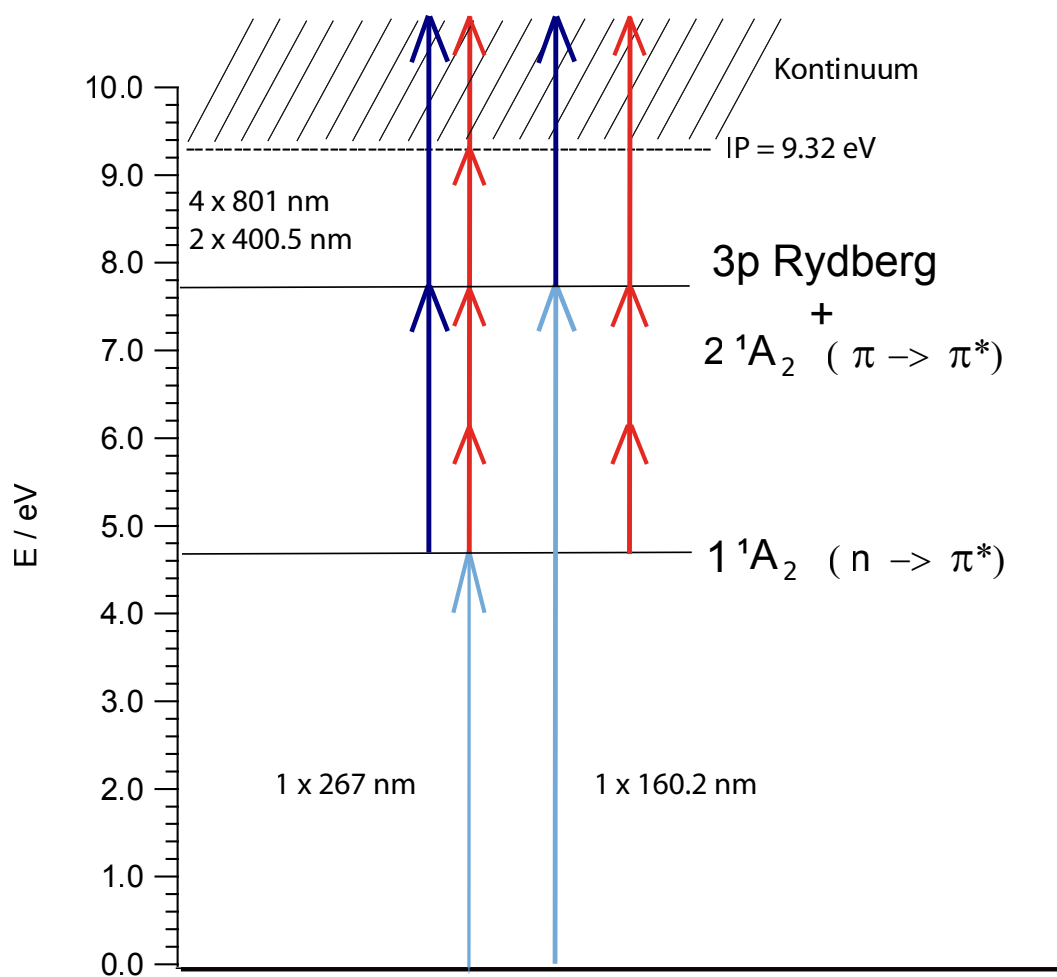


Abbildung 4.40: Anregungsschema von Pyrimidin bei der Anregung mit der dritten Harmonischen (1 x 267 nm) und der fünften Harmonischen (1 x 160.2 nm) und der jeweils nachfolgenden Ionisation durch den 801 nm-Puls bzw. durch den 400.5 nm-Puls. Die Zuordnungen der angeregten Zustände erfolgte nach [127, 130] und [134].

Anregungs-Nachweis Photoelektronenspektrum von Pyrimidin:**4.64 eV + 4 x 1.55 eV**

Abbildung 4.41 (a) zeigt das Photoelektronenspektrum von Pyrimidin in einem Energiebereich von 1.42 eV bis ca. 1.56 eV nach Anregung mit dem 160 nm-Anregungspuls und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Laserpuls bei einer relativen Zeitverzögerung von 3.9 ps. Abbildung 4.41 (b) stellt das Photoelektronenspektrum nach Anregung mit dem 267 nm-Anregungspuls und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Laserpuls bei einer relativen Zeitverzögerung von 500 fs dar; Abbildung 4.41 (c) zeigt das Photoelektronenspektrum von Pyrimidin, das nur durch Bestrahlung mit dem 801 nm-Nachweispuls durch Multiphotonenionisation erzeugt wurde. Abbildung 4.41 (d) zeigt das Photoelektronenspektrum von Tetrahydrofuran in einem Energiebereich von 1.42 eV bis 1.65 eV nach Anregung mit dem 160.2 nm-Anregungspuls und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Laserpuls bei einer relativen Zeitverzögerung von 500 fs. Zu diesem Kapitel wurden zur Diskussion, wie folgt, ein VUV-Photoabsorptionsspektrum und ein EEL-Spektrum herangezogen [130], wobei in EEL-Spektren, im Gegensatz zur experimentellen Methode der vorliegenden Arbeit, auch nicht-Dipol-Übergänge auftreten können sodass das genannte Spektrum daher nur eingeschränkt zum Vergleich dienen kann und hier lediglich zum Nachweis der Existenz des ${}^3A_2 n \rightarrow \pi^*$ -Zustands genutzt wird (s.u.). In diesem Spektrum müssen auch die zeitunabhängigen, auf Multiphotonenabsorption beruhenden Signale berücksichtigt werden. Der $3p_z$ -Zustand beispielsweise kann nicht nur von der Anregung durch ein 160.6 nm-Photon besetzt werden, sondern auch durch fünf 801 nm-Photonen oder einem 267 nm-Photon und zwei 801 nm-Photonen. Daß dieselben Zustände auf unterschiedlichen Wegen angeregt werden können hat zur Folge, daß die Signalintensitäten in Abb. 4.41 Unterschiede zu erwarteten Signalintensitäten einer reinen Multiphotonenanregung bzw. einer reinen (1+2)-Anregung aufweisen. Die Zuordnung in Abb. 4.41 erfolgte durch die Identifikation des zeitlichen Verhaltens der Photoelektronenbande (s. Abb. 4.45). In Abb. 4.41 wird das zeitabhängige Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignal bei ca. 1.49 eV von der Ionisation des primär angeregten ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands erzeugt, während das Signal bei ca. 1.50 eV in Abb. 4.41 (c) von der direkten Ionisation des Moleküls durch den Multiphotonenprozess des Nachweispulses stammt. In Abbildung 4.41 ist grundsätzlich zu beachten, daß die Photoelektronenbande aus unterschiedlichen Anregungswegen resultieren; durch die Anregung mit drei 801 nm Photonen wird der ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand zeitgleich über einen Multiphotonenprozess und dem primären Anregungsprozess mit 267 nm besetzt. Die Photoelektronensignale, die über einen resonanten (1+4) bzw. (1+2) Anregungs-Nachweis-Prozess primär angeregt und nachfolgend ionisiert werden, überlappen zeitgleich mit den (3+4) bzw. (5+2) Multiphotonenionisationssignalen, wobei die letztgenannten Signale nicht von einem zeitabhängigen, ex-

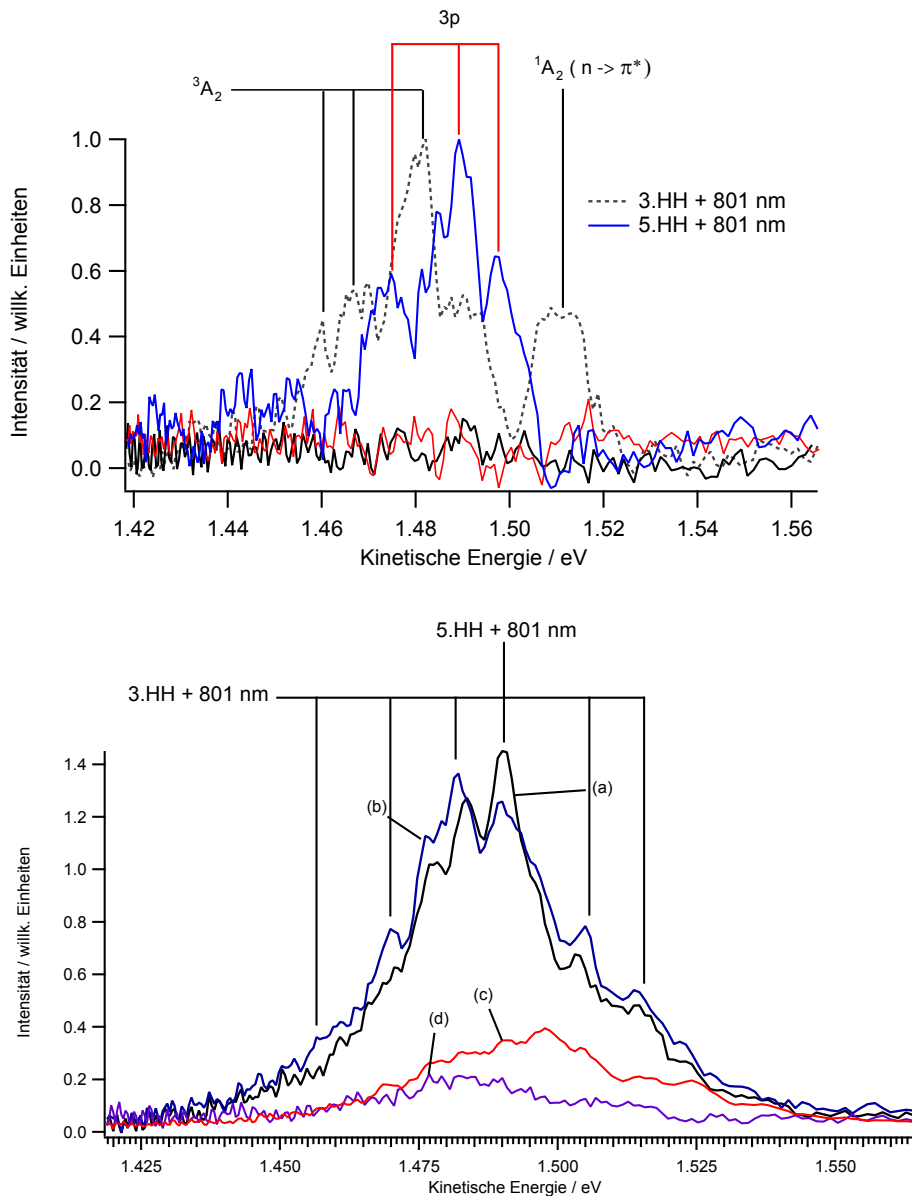


Abbildung 4.41: Photoelektronenspektren von Pyrimidin im Energiebereich von 1.42 eV bis 1.65 eV. Die Zu- und Abnahme der zeitabhängigen Photoelektronenbanden erzeugte nur sehr schwache Signalintensitäten. a) Photoelektronenspektrum von Pyrimidin bei der Anregung mit 160.2 nm und gleichzeitiger Ionisierung mit 801 nm bei $t = 3.9$ ps. b) Photoelektronenspektrum von Pyrimidin bei der Anregung mit 267 nm und gleichzeitiger Ionisierung mit 801 nm bei $t = 500$ fs. c) Photoelektronenspektrum von Pyrimidin bei der Multiphotonenionisation mit 801 nm. (d) Anregungs-Nachweis Photoelektronenspektrum von Tetrahydrofuran bei der Anregung mit 267 nm und gleichzeitiger Ionisierung mit 801 nm bei $t = 500$ fs. Obere Abbildung: Differenzspektren von Pyrimidin abzüglich Tetrahydrofuran bzw. Untergrund. Die schwarze Kurve stellt das Differenzspektrum von Tetrahydrofuran bei $t = 3.9$ ps dar, während die rote Kurve das Differenzspektrum von Tetrahydrofuran bei $t = 500$ fs darstellt. Details siehe Text.

ponentiell zerfallenden Anregungs-Nachweis-Prozess erzeugt werden, weswegen in der vorliegenden Arbeit auf Differenzspektren zurückgegriffen wurde. Die zeitabhängigen Photoelektronensignale bei ca. 1.46 eV bis ca. 1.48 eV in der oberen Abbildung 4.41 stammen von der primären Anregung des $3p_z$ -Rydbergzustands durch den 160.2 nm-Puls und der nachfolgenden Ionisation durch den 801 nm-Puls. Der $3p$ -Rydbergzustand besitzt $2\ ^1B_2$ -Symmetrie [131, 134] und tritt mit einem $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand vermischt auf, der $(3\ ^1A_1 + 2\ ^1B_2)$ -Symmetrie aufweist [131]. Die Photoelektronenstruktur bei ca. 1.44 eV bis ca. 1.46 eV in der oberen Abb. 4.41 stammt von der Anregung der Rydbergschwingungsstruktur, bei der nach den Referenzen [131] und [134] die $3p_z$ - und $3d$ -Anteile vermischt auftreten (s. Abb.4.47 und 4.48). Die Zuordnungen der Signale erfolgten durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit den Daten aus den Referenzen [130, 131] und [133] (siehe Abbildungen 4.42 und 4.43) und erheben keinen Anspruch auf zwingende Evidenz. In Referenz [133] wurden VUV-Absorptionsspektren von Pyrimidin aufgenommen bei denen bei 4.60 eV ein $^1A_1 \rightarrow ^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand zugeordnet wurde, dessen verbotener Übergang durch vibronische Kopplung mit einem $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergang zugänglich gemacht werden könnte [135]. In der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, daß die spektrale Breite von ca. 50 meV des Anregungspulses den entsprechenden Energiebereich dieser vibronischen Kopplung bei der primären Anregung erfaßt. In Referenz [130] jedoch wurden in einer weiteren Arbeit VUV-Absorptionsspektren von Pyrimidin beschrieben, bei denen der $^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Übergang bei einer Energie von ca. 4.70 eV liegt und somit die gemessenen Werte aus Referenz [133] bestätigt (siehe Abbildung 4.42).

Abbildung 4.44 zeigt eine Übersicht der Molekülstrukturen von Pyrazin, Pyrimidin und den verwandten DNA-Basen. In der vorliegenden Arbeit wird unter Zuhilfenahme der genannten VUV-Absorptionsspektren und ab initio-Arbeiten [1, 127, 128, 130, 131, 133, 134] davon ausgegangen, daß in gasförmigem Pyrimidin bei der primären Anregung mit der dritten Harmonischen von 801 nm der $^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand primär bei 4.64 eV [128] angeregt wird, welcher durch den 801 nm-Puls nachfolgend ionisiert wird. An den Schritt der direkten Ionisation, nach der Interpretation der vorliegenden Arbeit, wurde in Abb. 4.45 eine gaußförmige Komponente mit einer Zeitkonstante von 240 ± 120 fs angepasst.

4.4.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin bei 4.64 eV + 4 x 1.55 eV

In Abbildung 4.45 ist die zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin zu sehen, nachdem das Molekül zunächst mit einem 267 nm-Anregungspuls primär angeregt wurde und nachfolgend mit einem 801 nm-Nachweispuls bestrahlt wurde. Bei

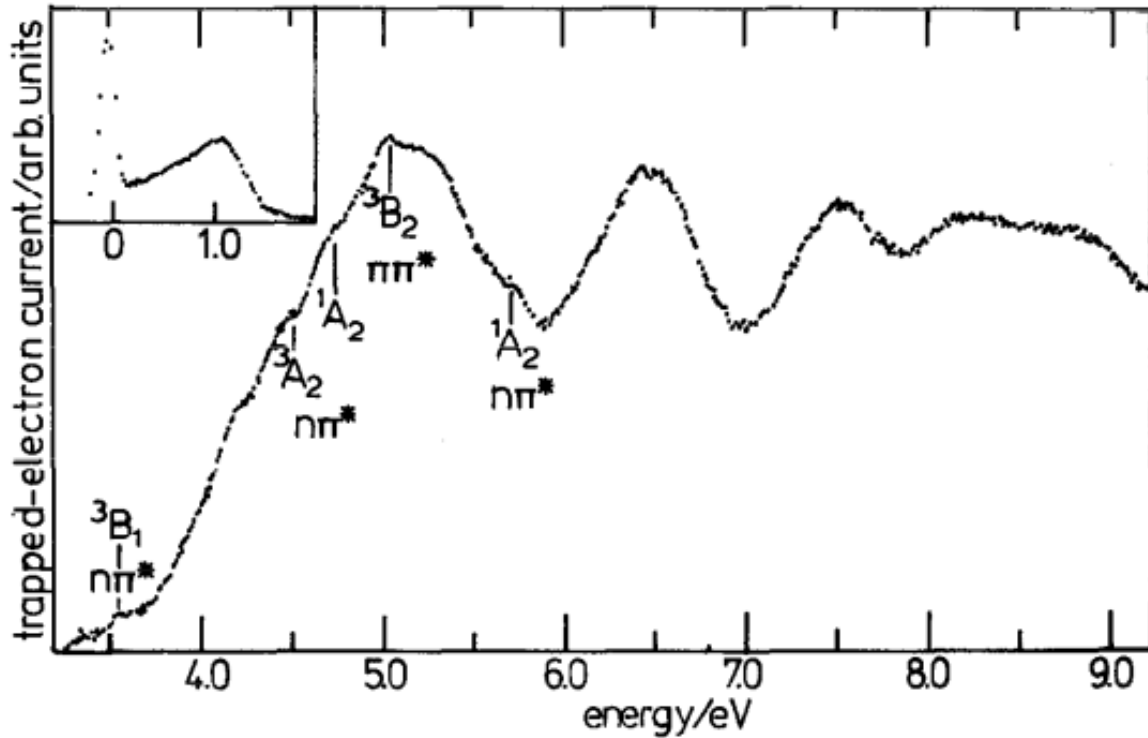


Abbildung 4.42: Elektronen-Energieverlust (EEL) Spektrum von Pyrimidin im Energiebereich von 3.5 eV bis 9.2 eV. Die Abbildung wurde aus Referenz [130] entnommen und dient in der vorliegenden Arbeit nicht zur Bestimmung der primären Anregungsprozesse.

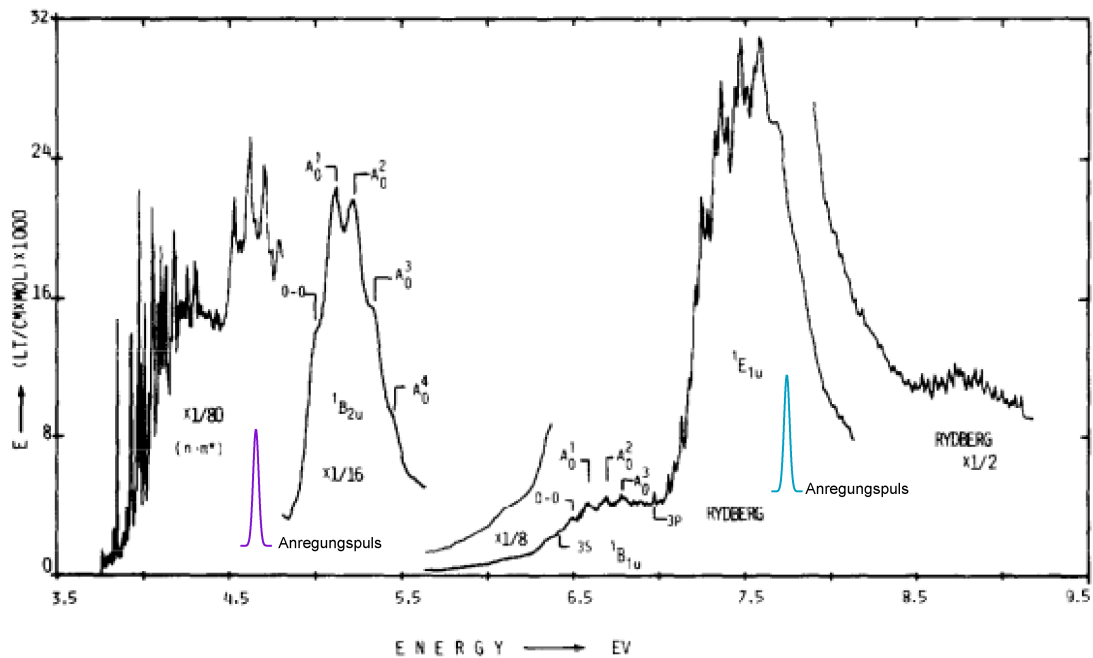


Abbildung 4.43: VUV-Absorptionsspektrum von Pyrimidin im Energiebereich von 3.5 eV - 9.5 eV mit den von [133] vorgenommenen, entsprechenden Zuordnungen zu den im Zuge dieses Kapitels beschriebenen, elektronischen Zuständen. Die Abbildung wurde aus [133] entnommen.

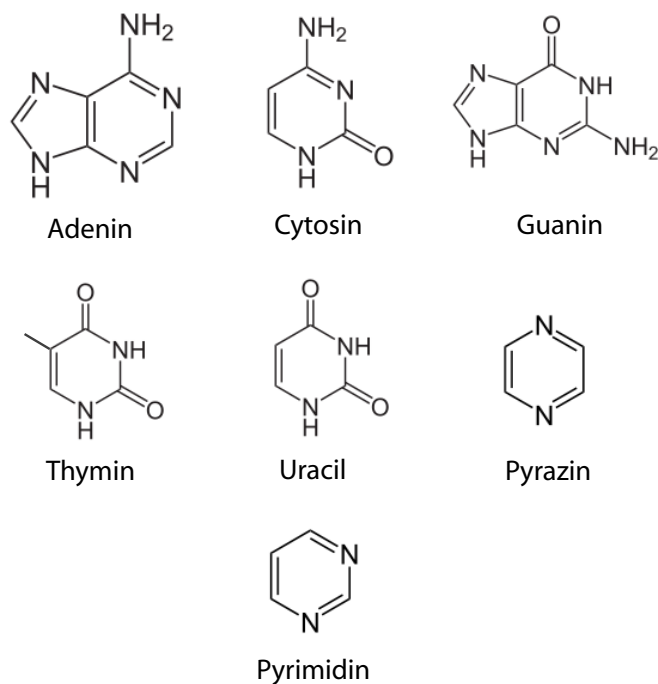


Abbildung 4.44: Molekülstrukturen von Pyrazin, Pyrimidin und den verwandten DNA-Basen.

den Zeitverzögerungen, bei denen die dritte und die fünfte Harmonische mit dem 801 nm-Nachweispuls überlappen, tritt je eine durch Modellierung ermittelte, gaußförmige Zerfallskomponente auf. Die Zeitkonstante der berechneten, gaußförmigen Komponente, die durch Anregung mit der dritten Harmonischen und dem nachfolgenden 801 nm-Nachweispuls erzeugt wird, beträgt 240 ± 120 fs, was im Rahmen der Fehlergrenzen der Zeitauflösung des Experiments entspricht. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß hierbei neben der direkten Dissoziation von Pyrimidin ein weiterer Zerfallsprozess stattfindet, der sich unterhalb der Zeitauflösung des Experiments abspielt. Das Signal kann beispielsweise auf einen ultraschnellen internen Konversionsvorgang zurückgeführt werden (siehe weiter unten). Das gaußförmige Signal, welches von der fünften Harmonischen und dem 801 nm-Nachweispuls erzeugt wird und bei $t = 3.9$ ps auftritt, kann von einer direkten Dissoziation oder einer internen Konversion stammen, deren Zeitkonstante unterhalb der Zeitauflösung des Experiments liegt. Abbildung 4.45 zeigt die Modellierung der verschiedenen Zerfallsanteile der zeitabhängigen Photoelektronensignale. Neben der Gesamtkomponente (als rote Punkte dargestellt) ist die gaußförmige Komponente bei $t = 0$ fs, sowie die exponentiell abnehmenden Zerfallskomponenten dargestellt. Dabei betragen die Zeitkonstanten für die Zerfallsanteile $\tau_0 = 240$ fs \pm 120 fs, $\tau_1 = 800$ fs \pm 170 fs und $\tau_2 = 19.62$ ps \pm 0.35 ps.

Der primär angeregte 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand kreuzt, der Interpretation der vorlie-

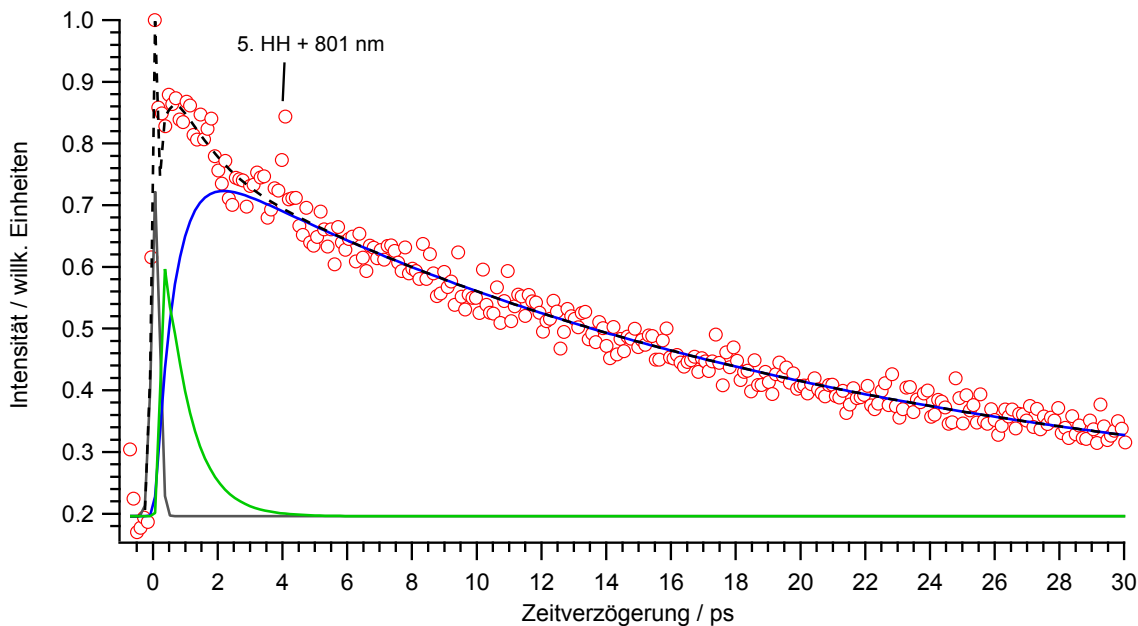


Abbildung 4.45: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute (rote Punkte) von Pyrimidin bei Anregung mit 267 nm und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Nachweispuls. Die schwarze, gestrichelte Kurve stellt die komplette Anpassungskurve dar, während die graue, durchgezogene Linie die gaußförmige Zerfallskomponente darstellt. Daneben sind noch die exponentiellen Zerfallskomponenten mit $\tau_1 = 800 \pm 170$ fs (grüne Kurve) und $\tau_2 = 19.62 \pm 0.35$ ps (blaue Kurve) zu sehen. Details siehe Text.

genden Arbeit zufolge, nach interner Schwingungsrelaxation mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 = 800$ fs \pm 170 fs durch intersystem crossing einen energetisch tieferliegenden 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand, der jeweils in den Referenzen [17] und [130] bei einer Energie von 4.50 eV lokalisiert wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird angenommen, daß der 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand, der sich bei ca. 4.50 eV befindet, durch interne Konversion mit einer Zeitkonstante von $\tau_2 = 19.62$ ps in den Grundzustand übergeht. Die Zeitpunkte des Auftretens der Zerfallskomponenten mit den Zeitkonstanten von τ_1 und τ_2 nach der angenommenen Schwingungsrelaxation des 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands entsprechen den typischen Zeitdauern, die in der Literatur beschrieben wurden [1,136]. In Referenz [137] wurde von einem primär angeregten S_2 -Zustand in Pyrazin berichtet, der innerhalb von 20 ± 10 fs über eine konische Durchschneidung in den S_1 -Zustand konvertiert. Dieser Zustand zerfällt anschließend mit einer Zeitkonstante von 22 ± 0.1 ps [137]. Die Größenordnung dieser Zeitkonstante konnte innerhalb dieser Arbeit mittels Kontrollmessungen an Pyrazin mit 23.12 ps \pm 0.38 ps reproduziert werden (s. Tabelle 4.2). Es ist in der vorliegenden Arbeit nicht auszuschließen, daß dieser Konversionsvorgang auch bei Pyrimidin stattfindet, da die modellierten Zeitkonstanten im dafür typischen Bereich liegen [1] und die elektronischen Strukturen in den betreffenden Bereichen ähnlich geartet sind [133,134]. Hierbei ist allerdings fraglich, ob ein eventueller interner Konversionsvorgang von einem Zustand aus stattfindet, der a) gegenüber dem 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand

bei 4.64 eV energetisch höher liegt oder ob b) der interne Konversionsvorgang vom 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand bei 4.64 eV aus stattfindet. In Referenz [10] wurde im Zusammenhang mit Interpretationsmöglichkeit a) von einer Verzweigung der Reaktionskanäle auf den Potentialflächen der an der Reaktion teilnehmenden Übergangszustände berichtet, die durch eine konische Durchschneidung erklärt werden kann [10]. Die bisher gewonnenen experimentellen Daten [133, 134] sind bezüglich des internen Konversionsmechanismus, wie unter Punkt a) erläutert, widersprüchlich (siehe Abbildungen 4.43 und 4.42). In den theoretischen Arbeiten, die die Zuordnung der untersuchten Zustände auf dem Rechenweg vornahmen [127, 128], konnte kein Zustand gefunden werden, der für eine solche Konversion in Frage käme. Der bisherige Stand der Forschung sowie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen daher nahe, den in Punkt b) beschriebenen Mechanismus als den wahrscheinlicheren möglichen Konversionsvorgang anzunehmen. Die physikalische Interpretation der Zerfalldynamik von gasförmigem Pyrimidin bei der Anregung mit 267 nm und nachfolgender Ionisation durch den 801 nm-Puls sieht im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor, daß der S_1 -Zustand einem intersystem crossing zum 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand bei 4.50 eV unterliegt, wodurch nachfolgend das exponentiell abnehmende Signal in Abbildung 4.45 erzeugt wird - unter der Voraussetzung, daß beim intersystem crossing zwischen den Zuständen energetische und symmetrische Entartung herrscht [47]. Der 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand relaxiert der vorliegenden Arbeit zufolge danach schließlich in den Grundzustand [138].

In Referenz [139] wurden Experimente beschrieben, bei denen unter anderem die Pyrimidinbasen Thymin, Uracil und Cytosin mit 250 nm angeregt und nachfolgend mit 200 nm-Laserstrahlung ionisiert wurden. Die zeitaufgelöste Zerfalldynamik dieser drei DNA-Basen wies jeweils drei Zerfallskomponenten auf. An die erste Komponente wurde eine gaußförmige Funktion angepaßt, deren Zeitkonstante unter 50 fs lag. Die zweite Komponente betrug für Cytosin 820 fs, für Thymin 490 fs und für Uracil 530 fs [139]. Diese Zeitkonstanten unterscheiden sich teilweise signifikant von den Werten, die für Pyrimidin in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, nachdem das Molekül mit 267 nm angeregt und nachfolgend mit 801 nm ionisiert wurde.

Die Zeitkonstanten der dritten Zerfallskomponente betragen in Referenz [139] bei Cytosin 3.2 ps, bei Thymin 6.4 ps und bei Uracil 2.4 ps. In der Arbeit in Referenz [140] wurden Anregungs-Nachweis-Experimente an Thymin ausgeführt, bei denen die Anregungswellenlänge 267 nm und die Nachweiswellenlänge je 800 nm und 400 nm betrug. In dieser Arbeit konnten Zerfallskomponenten identifiziert werden, deren Zeitkonstanten im Bereich von < 100 fs, 7 ps und > 1 ns lagen. Bei der Zuordnung der Zerfalls- bzw. Relaxationsanteile dieser Moleküle wurden zwei Reaktionsmodelle in Betracht gezogen; bei dem ersten Reaktionsmodell [141] wird von einem Minimum in der Potentialfläche des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustands ausgegangen, welches durch interne Schwingungsrelaxation im

Femtosekundenbereich im $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand verbleibt; die zweite Zerfallskomponente wird durch eine Relaxation im Pikosekundenbereich vom $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand in den $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand erzeugt und die dritte Komponente erfolgt durch den Zerfall des $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustands in den Grundzustand auf der Nanosekundenskala.

Beim zweiten Reaktionsmodell [142, 143] wird davon ausgegangen, daß der $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand ohne Energiebarriere in seiner Potentialfläche, durch eine konische Durchschneidung strahlungslos über verzerrte, außerplanare und ethen-ähnliche konische Durchschneidungen in den Grundzustand zerfällt. In der Arbeit aus Referenz [144] wurde Adenin bei 267 nm angeregt und nachfolgend mit 200 nm ionisiert. Auch hier konnte eine gaußförmige Zerfallskomponente identifiziert werden, deren Zeitkonstante kürzer als 50 fs ist. Die zweite Zeitkonstante betrug hier 750 fs [144], die im Rahmen der Fehlergrenzen mit der ermittelten Zeitkonstante der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. In Referenz [144] wurden im Rahmen eines Reaktionsmodells die gemessenen Zeitkonstanten in Adenin mit der Anregung in einen S_2 $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand bei einer Anregungswellenlänge von 267 nm [144] interpretiert. Der Hauptzweig dieser Schwingungsbande liegt bei 277 nm und weist dort eine Lebensdauer von mehreren Pikosekunden auf. Bei 267 nm wird durch die Besetzung höherer vibronischer Zustände eine starke Kopplung zwischen dem S_2 $(\pi \rightarrow \pi^*)$ und dem S_1 $(n \rightarrow \pi^*)$ Zustand beobachtet. Dieser Interpretationsvorschlag stammt ursprünglich aus Referenz [145], wo die ultrakurze Lebensdauer von unter 750 fs mit dem Übergang vom energetisch tieferliegenden S_1 $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand über eine extrem schnelle interne Konversion in den Grundzustand erklärt wurde. In einer Arbeit aus Referenz [139] wurden außerdem schwache Photoelektronensignale langlebiger Tripletzustände beobachtet, die eine Zeitkonstante im Nanosekundenbereich aufweisen [139]. Dies bestätigt die o.g. Daten aus der Literatur. In Referenz [139] wurde vermutet, daß der S_1 $(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand vorwiegend in den Grundzustand relaxiert und es wurden darüberhinaus Hinweise für einen zusätzlichen Zerfallskanal gefunden, der mit dem dissoziativen S_3 $(\pi \rightarrow \sigma^*)$ -Zustand übereinstimmt, der in einer weiteren Arbeit (Ref. [146]) mit ab initio-Rechnungen modelliert wurde. Dieser Zustand, der aus der ultraschnellen Relaxation aus dem S_2 $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustand besetzt wird, wurde jedoch bislang noch nicht experimentell nachgewiesen. In Referenz [146] beruht die Zuordnung der Ionisationskanäle der Zustände bzw. Übergänge S_2 $(\pi \rightarrow \pi^*)$ und S_1 $(n \rightarrow \pi^*)$ auf Vergleichen zwischen experimentell ermittelten Werten und jenen, die über die Koopmann'sche Ionisationskorrelation mit einem TD-B3LYP/6-31++G*-Basissatz berechnet wurden. 2002 wurden in einem Anregungs-Nachweis-Experiment zeitabhängige Ionensignale von Guanin, Thymin, Uracil und Cytosin ermittelt [145]. Die dabei verwendete Anregungswellenlänge betrug 267 nm und die Nachweiswellenlänge 801 nm. Die als monoexponentiell bestimmten Zeitkonstanten der somit angeregten Zustände betrug unter diesen experimentellen Bedingungen im Fall von Guanin 0.8 ps, für Cy-

Substanz	τ_0	τ_1	τ_2	τ_3	Symm.
a) Pyrimidin (801 nm)	240 fs	800 fs	-	19.62 ps	C_{2v}
b) Pyrimidin (400.5 nm)	150 fs	318 fs	-	21.35 ps	C_{2v}
c) Pyrazin (801 nm)	540 fs	23.12 ps	-	-	C_{2v}
d) Pyridin (801 nm)	260 fs	1.99 ps	-	-	C_{2v}
e) Guanin [145]	< 100 fs	0.8 ps	-	-	C_s
f) Cytosin [139]	< 50 fs	820 fs	3.2 ps	-	C_s
g) Uracil [139]	< 50 fs	530 fs	2.4 ps	-	C_s
h) Thymin [139, 140, 145]	< 50 fs	490 fs	6.4 ps	100 ps	C_s
i) Adenin [144, 145]	< 50 fs	1.0 ps/750 fs	im ns-Bereich	-	C_s

Tabelle 4.2: Vergleich der Zerfallskonstanten der Pyrimidin-Basen aus der Literatur (e) - i)) mit den Daten der vorliegenden Arbeit (a) - d)). Details und Fehlergrenzen siehe Text.

tosin 3.2 ps und für Uracil 2.4 ps [145]. Thymin wies hierbei zwei Zerfallskomponenten auf. Die Zeitkonstante der ersten Komponente betrug 6.4 ps und die der zweiten, langlebigen Komponente 100 ps, welche auf einen Triplettzustand zurückgeführt wurde, der aus dem intersystem crossing mit dem ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand resultiert [139, 145]. Die Zeitkonstante des monoexponentiell zerfallenden und mit 267 nm angeregten Zustands von Adenin betrug 1.0 ps [145]. Tabelle 4.2 stellt eine Übersicht über die Zeitkonstanten der Zerfälle von Pyrimidin und den Aminosäuren dar, die auf Pyrimidin als Grundgerüst aufbauen oder, im Fall von Guanin und Adenin, in ihrem molekularen Aufbau Pyrimidin zumindest ähneln.

Alle in Tabelle 4.2 aufgeführten Substanzen zeigen bei der Anregung mit 267 nm einen oder mehrere Zustände, die eine ultrakurze Zeitkonstante aufweisen. Hierbei fällt auf, daß die Zeitkonstanten der angeregten Zustände von Cytosin, Uracil und Thymin deutlich größer sind als die von Adenin und Guanin. In Referenz [147] wurde die Zerfalldynamik von DNA-Basenpaaren untersucht, indem die Moleküle mit einer Wellenlänge von 267 nm angeregt und jeweils mit 800 nm und 400 nm ionisiert wurden. Dabei zeigte sich ein ultraschneller Zerfall mit einer Zeitkonstante von 100 fs, der die ultraschnelle interne Konversion des angeregten ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustands in darunterliegende Zustände beschreibt, welche wiederum strahlungslos relaxieren.

4.4.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin:

7.74 eV + 2 x 1.55 eV

In Ref. [128] wurden mit ab initio-Methoden die vertikalen Anregungsenergien der Singulettzustände von Pyrimidin untersucht. Diese CASSCF-Berechnung des 2^1A_1 -Zustands ergab eine Energie von 7.73 eV [128]. Bei der gleichen Anregungsenergie wurde in Referenz [127] durch ab initio-Rechnungen ein A_1 -Zustand gefunden, der von

einem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang stammt [127]. Dies wurde in Referenz [148] durch ab initio-Rechnungen bestätigt. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb davon ausgegangen, daß mit dem 160.2 nm-Anregungspuls ein $3p_z$ -Rydbergzustand angeregt wird (s.o.). Das bei einer Zeitverzögerung von 3.9 ps (relativ zu t_0 der dritten Harmonischen, die mit dem Nachweispuls überlappt) auftretende ultrakurze Korrelationssignal (dessen Modellierung nicht in Abb. 4.45 eingezeichnet ist) mit einer Zeitkonstante von 320 ± 70 fs stammt von der primären Anregung des $3p_z$ -Rydbergzustands von Pyrimidin, welcher durch einen ($\pi \rightarrow \pi^*$) Übergang hervorgerufen wird und 1A_1 -, sowie 1B_2 -Symmetrie aufweist [127, 128, 131, 134, 148]. Die ultrakurze Zeitkonstante des gaußförmigen Signals ohne anschließendes exponentielles Zerfallsverhalten verweist auf eine direkte Ionisation und/oder auf einen Relaxationsmechanismus, der sich unterhalb der Zeitauflösung des Experiments abspielt. Die nachfolgende Ionisation beruht auf der Absorption eines 160.2 nm-Photons mit einer Energie von 7.74 eV sowie zweier 801 nm-Photonen mit einer Energie von 2×1.55 eV. Die Halbwertsbreite des gaußförmigen Signals bei $t = 3.9$ ps, welches durch die Anregung mit der fünften Harmonischen und anschließender Ionisation mit dem 801 nm-Puls erzeugt wird, überschneidet sich im Rahmen der Fehlergrenzen mit der Zeitauflösung des Experiments ($245 \text{ fs} \pm 50 \text{ fs}$). Es kann hierbei nicht ausgeschlossen werden, daß resonante Zwischenzustände durch eine $[(1 + 1') + 1']$ -Multiphotonenionisation in den gaußförmig verlaufenden Zerfallsprozess involviert werden. Als mögliche angeregte Zwischenzustände wurde in Referenz [130] bei 9.23 eV der $3d_{x^2}$ -Zustand zugeordnet, bei 9.23 eV der ($\pi \rightarrow 4p$)-Übergang und bei 2.28 eV ein weiterer $4p$ -Rydbergzustand, alle jeweils in 1A_2 -Symmetrie [130]. In Referenz wird bei 9.22 eV und 9.28 eV je einen $3d$ -Rydbergzustand zugeordnet [134].

4.4.4 Photoelektronenspektrum von Pyrimidin bei der Anregung mit 4.64 eV + nachfolgender Ionisation mit 2×3.10 eV

Abbildung 4.40 zeigt, unter anderem, das Anregungsschema von Pyrimidin bei der Anregung mit 267 nm und 160.2 nm und der nachfolgenden Ionisation mit dem 400.5 nm-Nachweispuls. Die Daten dieses Abschnitts der vorliegenden Arbeit können dadurch erklärt werden, daß das Molekül nach der Anregung von Pyrimidin mit einem Laserpuls mit einer Wellenlänge von 267 nm bei einer insgesamt absorbierten Anregungsenergie von 4.64 eV in den 1^1A_2 -Zustand durch einen ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang angeregt wird [130, 133, 134, 148] und nachfolgend mit zwei 400.5 nm-Photonen ionisiert wird. Mit der fünften Harmonischen wird, wie bereits erwähnt, ein Zustand von Pyrimidin angeregt, der $3p_z$ -Rydberg-Charakter aufweist [127, 131, 134] (siehe auch: voriges Unterkapitel) und der bei der nachfolgenden Ionisation durch den 400.5 nm-Puls mit einer

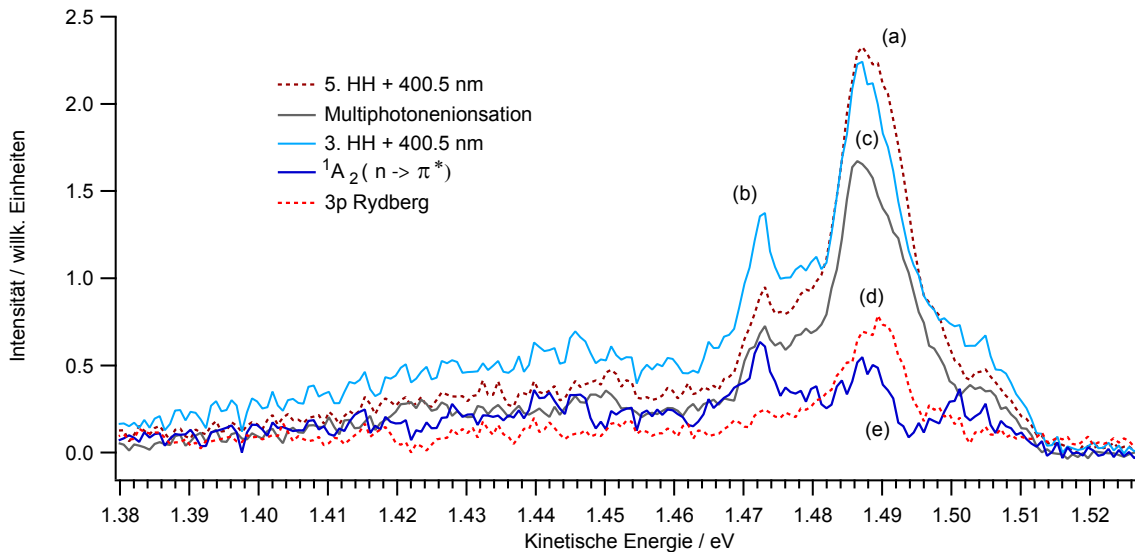


Abbildung 4.46: Photoelektronenspektren von Pyrimidin bei verschiedenen Anregungs-Nachweis-Bedingungen. (a): Photoelektronenspektrum nach Anregung mit der fünften Harmonischen bei gleichzeitiger Ionisation durch den 400.5 nm-Nachweispuls bei $\tau = 3.9$ ps. (b): Photoelektronenspektrum nach Anregung mit der dritten Harmonischen bei gleichzeitiger Ionisation durch den 400.5 nm-Nachweispuls bei $\tau = 100$ fs. (c): Photoelektronenspektrum von Pyrimidin nach Multiphotonenanregung mit dem 400.5 nm-Nachweispuls, (d): Differenzspektrum aus (a) - (c), (e): Differenzspektrum aus (b) - (c). Details siehe Text.

Zeitkonstante von 396 ± 150 fs zerfällt. Dieser Zustand erzeugt im zeitabhängigen Photoelektronenspektrum in Abb. 4.49 ein gaußförmiges Signal bei 3.9 ps auf der Zeitachse. Abbildung 4.46 zeigt das Photoelektronenspektrum von Pyrimidin im kinetischen Energiebereich von 1.38 eV - ca. 1.52 eV bei der Bestrahlung mit dem 267 nm-Anregungspuls und gleichzeitiger Ionisation mit dem 400.5 nm-Puls (b) bei einer relativen Zeitverzögerung von $t = 100$ fs und bei Multiphotonenionisation mit dem Nachweispuls (c), wobei Spektrum (e) Spektrum (b) abzüglich des Signals des Nachweispulses (c) darstellt. Das zeitabhängige Photoelektronensignal 4.46 (a) wurde von der Anregung des Moleküls mit dem 160.2 nm-Puls und der gleichzeitigen Ionisation durch den 400.5 nm-Puls bei einer Zeitverzögerung von 3.9 ps erzeugt. Das Differenzspektrum aus Signal (a) und (c) stellt Photoelektronenspektrum (d) dar. Das Anregungs-Nachweis-Photoelektronenspektrum in Abb. 4.46 zeigt die gleichen Photoelektronenbande wie in Abb. 4.41, jedoch differieren die beiden Abbildungen aufgrund der schwachen Energie des Nachweispulses (siehe weiter unten) hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse und der Auflösung. Das zeitabhängige Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignal in Abb. 4.46 (a), welches bei einer kinetischen Energie von ca. 1.49 eV ein Maximum erreicht, wurde durch die Anregung des Moleküls mit 160.2 nm und der gleichzeitigen Bestrahlung durch den 400.5 nm-Puls durch direkte Ionisation des $3p_z$ -Zustands erzeugt, wobei

nicht ausgeschlossen werden kann daß hierbei eine ultraschnelle Umwandlung stattfindet, welche die Zeitauflösung des Experimentes, wie in Referenz [147] beschrieben, unterschreitet. Abb. 4.41 (b) wird, der Interpretation der vorliegenden Arbeit und im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Daten aus den Referenzen [145] und [139] zufolge, durch die primäre Anregung des $1\ ^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustands und der nachfolgenden Ionisation durch zwei 400.5 nm-Photonen erzeugt. Das Signal zeigt darüber hinaus ein zeitabhängiges, exponentiell abnehmendes Verhalten, welches im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die nachfolgende Zerfallsdynamik des $1\ ^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustands zurückgeführt wird (s. Abb. 4.49). Hierbei sollte, analog zum beschriebenen Prozess in Unterkapitel 4.4.2, der primär angeregte $1\ ^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand eine Schwingungsrelaxation mit einer Zeitkonstante von 318 ± 80 fs (blaue Kurve in Abb. 4.49) durchlaufen, bevor er ein intersystem crossing mit dem $3\ ^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ -Zustand bei 4.5 eV durchläuft. Das Signal in Abb. 4.46 (e) bei einer kinetischen Energie von 1.47 eV erzeugt das gaußförmige Photoelektronensignal in Abb. 4.49 bei einer Zeitverzögerung von 3.9 ps [127,131,134]. Auch in dieser Abbildung müssen die Zustände berücksichtigt werden, die durch Multiphotonenionisation erzeugt werden und Signale in den Photoelektronenbanden erzeugen, die keinen Zerfallsprozess im eigentlichen Sinne durchlaufen, sondern bestenfalls ein Kreuzkorrelationssignal liefern könnten (siehe auch: Abbildungen 4.47 und 4.48). Um die energetischen Elektronenkonfigurationen von Pyrimidin und anderer Azine näher zu bestimmen, wurde in den vergangenen Jahren verstärkt auf Verfahren wie VUV-Absorptionsspektroskopie und ab initio-Verfahren zurückgegriffen. Obwohl Diazine wie Pyrimidin isoelektronisch zu Benzol sind, verzerren die Stickstoffatome die Energiepotentialflächen (im Vergleich zu Benzol) und liefern aufgrund der Anregung der nichtbindenden freien Elektronenpaare am Stickstoffatom, welche die am höchsten besetzten Molekülorbitale darstellen, zusätzliche Elektronenübergänge [131]. Da die Bindungsenergien solcher nichtbindenden Orbitale jenen Orbitalen ähneln, welche die schwach gebundenen und am höchsten besetzten π -Elektronen beinhalten, liefern die Photoabsorptionsspektren der Diazine im Vergleich zu Benzol neue Banden, die auf Wechselwirkungen der $(n \rightarrow \pi^*)$ - und $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustände untereinander zurückzuführen sind [131]. Ein weiterer Effekt, der durch die Einführung von Stickstoffatomen hervorgerufen wird, ist die Herabsetzung der Symmetrie von Benzol mit D_{6h} zu C_{2v} von Pyrimidin. In der in Ref. [147] genannten Arbeit wurden photoinduzierte Dynamiken in Adenin- und Thymin-Basenpaaren untersucht; in dieser Veröffentlichung wird eine interne Konversion des primär angeregten $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zustands zu nachfolgend besetzten Zuständen beschrieben. In der initio-Arbeit aus Ref. [17] wurden vertikale und adiabatische Anregungsenergien der Valenzschale von Pyrimidin berechnet. Die Arbeit konnte somit Strukturdaten zu innermolekularen Relaxationsprozessen liefern, die von konischen Durchschneidungen und vibronischer Kopplung beeinflusst werden [17]. In Re-

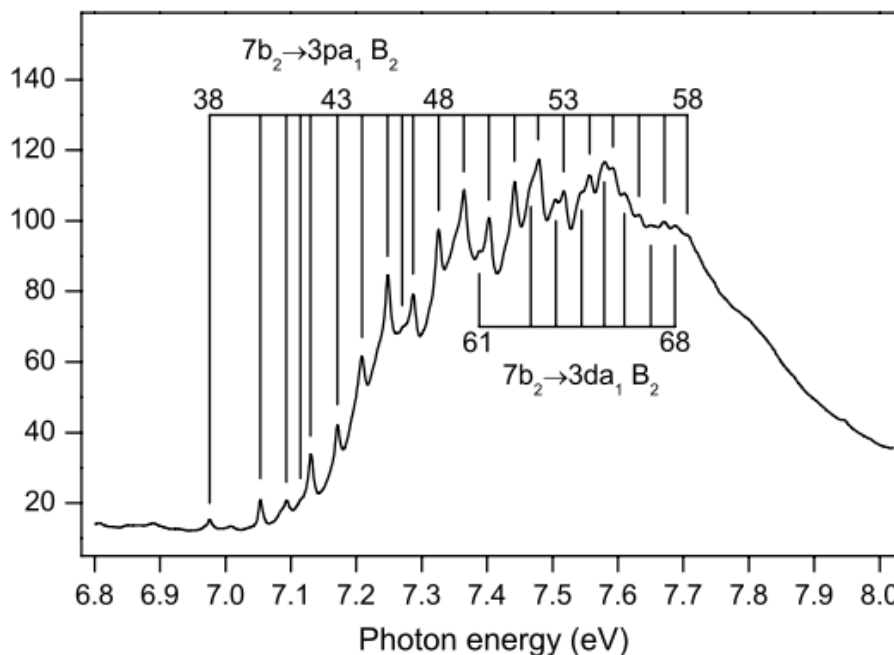


Abbildung 4.47: Abbildung des Photoabsorptionsquerschnitts im Bereich von 6.8 eV bis 8.0 eV in Pyrimidin aus Referenz [134].

ferenz [18] konnte gezeigt werden, daß die auf Pyrimidin basierenden Mononukleotide Cytidin-5J-Monophosphat, Thymidin-5J-Monophosphat und Uridin-5J-Monophosphat bei Bestrahlung mit gepulster Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 267 nm eine Anregung des (${}^1\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergangs hervorruft.

Dieser Zustand zerfällt in mehrere, langlebige (${}^1n \rightarrow \pi^*$) Zustände. Der physikalische Interpretationsvorschlag in Referenz [18] sieht vor, daß der Zwischenzustand ($n \rightarrow \pi^*$) in den (${}^3\pi \rightarrow \pi^*$) zerfällt und dem Zerfallskanal vom (${}^1\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand zum (${}^3\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand gegenüber bevorzugt wird [18]. Die Ergebnisse aus Referenz [18] wurden in einer ab initio-Arbeit in Referenz [149] bestätigt; hier konnte gezeigt werden, daß zwei ultraschnelle intersystem crossing (ISC)-Kanäle für die Population des T_1 (${}^3\pi \rightarrow \pi^*$) existieren: zum einen gibt es den strahlungslosen Übergang vom Zwischenzustand S_1 ($n \rightarrow \pi^*$) zum T_1 (${}^3\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand und zum anderen den Übergang vom ursprünglich angeregten S_2 (${}^1\pi \rightarrow \pi^*$) Zustand in den T_2 (${}^3n \rightarrow \pi^*$)-Zustand, welcher anschließend in den T_1 (${}^3\pi \rightarrow \pi^*$) zerfällt [149], wobei der $S_2 \rightarrow T_2$ Übergang spinverboten ist und daher nicht mit den anderen Zerfallskanälen konkurriert. In Referenz [150], in der bei Uracil und Thymin in Cyclopentan mit 266 nm-Strahlung eine [2+2]-Cycloaddition induziert wurde, konnte gezeigt werden, daß der nichtadiabatische Reaktionskanal über den S_0 - und den T_1 -Zustand, im Gegensatz zu dem Reaktionskanal über die Zustände S_1 T_1 , energetisch bevorzugt wird. In Referenz [139] wurde herausgefunden, daß bei der Anregung von Adenin mit einer Wellenlänge von 250 nm, 267 nm und 277 nm der S_2 ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand angeregt wird; dieser Zustand hat bei 277 nm eine Lebensdauer

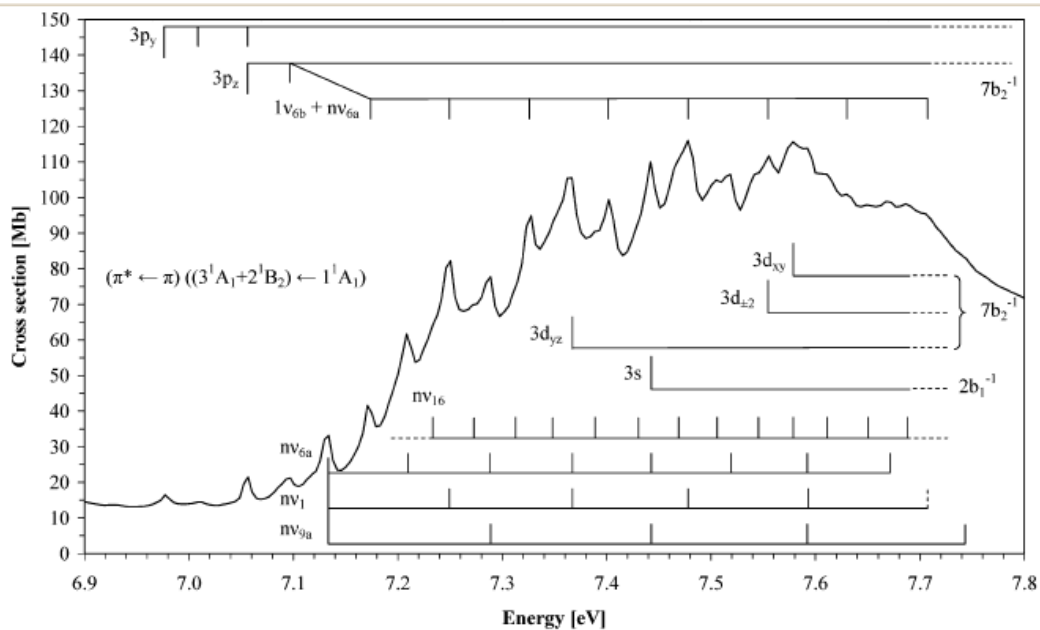


Abbildung 4.48: Abbildung des Photoabsorptionsquerschnitts im Bereich von 6.9 eV bis 7.8 eV in Pyrimidin aus Referenz [131].

er von mehreren Pikosekunden. Der energetisch tiefer liegende S_1 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand wurde bei den Anregungswellenlängen von 250 nm und 267 nm durch eine schnelle interne Konversion ($\tau < 50$ fs) des eben genannten S_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustands populiert und zeigte eine Lebensdauer von 750 fs. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird davon ausgegangen, daß dieser Mechanismus auch in Pyrimidin, simultan zum „intensity borrowing“ des primär angeregten ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands, stattfindet. Außerdem wurde in Referenz [139] bei der Anregungswellenlänge von 267 nm ein zusätzlicher Reaktionskanal gefunden, welcher dem dissoziativen S_3 ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Zustand entspricht [139]. Die Existenz einer Ketogruppe, wie im Fall von Cytosin, Guanin, Thymin und Uracil (siehe auch: Kapitel 4.2 und 4.3) ermöglicht grundsätzlich die vibronische Kopplung mit der C-O-Streckschwingung und der Möglichkeit einer Prädissoziation dieses Übergangs mit einem dissoziativen Kanal. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen und die aus der Literatur erhobenen Daten zur Zerfallsdynamik von Molekülen mit vorhandener Ketogruppe zeigen Zeitkonstanten von 530 fs bis 785 fs (siehe Aceton & siehe Tabelle 4.2). Diejenigen Moleküle, die eine Aminogruppe aufweisen (Adenin, Cytosin und Guanin) haben Zeitkonstanten im geringen Pikosekundenbereich miteinander gemein. Inwiefern die Anzahl und Art der ringexternen Seitengruppen (wie z. B. Keto-, Amino- oder Methylgruppen) die Zeitkonstanten quantitativ beeinflussen, kann in künftigen Arbeiten mithilfe der zeitaufgelösten Massenspektroskopie und der Isotopenmarkierung detaillierter untersucht werden. Der Vergleich der Daten zu Thymin und Uracil zeigt, daß das Vorhandensein der Methylseitengruppe bei Thymin offenbar einen zusätzlichen Reaktionskanal mit einer Zeitkonstante von 100 ps ermöglicht.

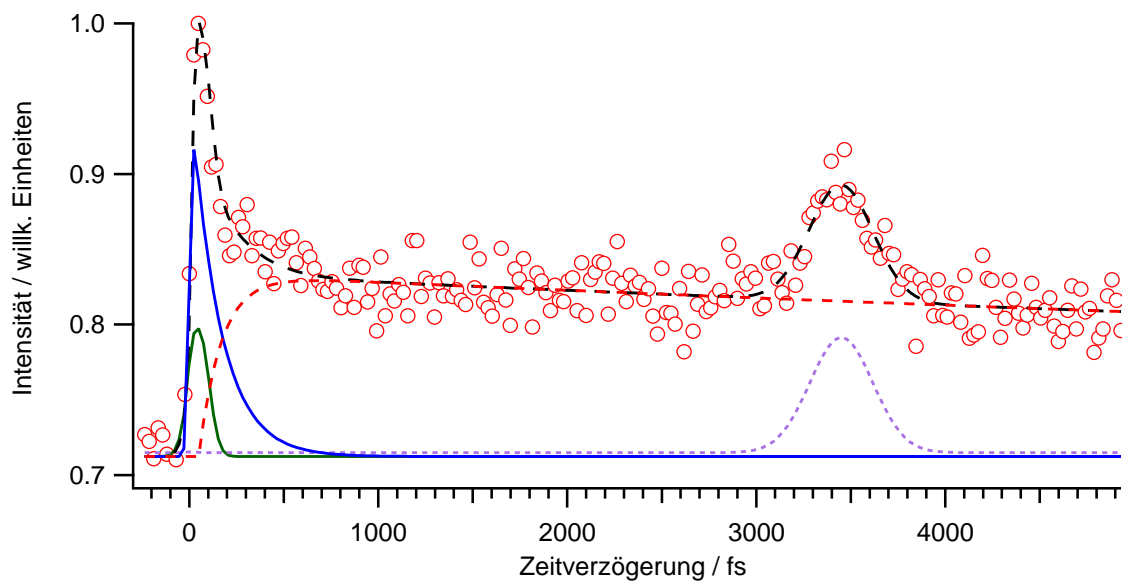


Abbildung 4.49: Zeitabhängige Photoelektronenausbeute von Pyrimidin bei der Anregung mit dem Vakuum-UV-Puls und nachfolgender Ionisation mit dem 400.5 nm-Puls. Die Experimentellen Daten sind hier rot gepunktet dargestellt; die schwarz gestrichelte Kurve stellt die Gesamtdarstellung der Anpassungsfunktion dar, wobei die blaue und die rote, gestrichelte Kurve die exponentiellen Anteile der Gesamtfunktion darstellen. Details siehe Text.

4.4.5 Zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute von Pyrimidin mit einem 400.5 nm-Nachweispuls

In Abb. 4.49 ist die zeitabhängige Photoelektronenausbeute von Pyrimidin zu sehen, welches zunächst mit dem VUV-Puls angeregt wurde und nachfolgend mit 400.5 nm ionisiert wurde. Die zeitaufgelöste Photoelektronenausbeute zeigt, wie auch jene, welche mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm gemessen wurde, ein exponentiell abnehmendes bzw. ein gaußförmiges Signal, das von der dritten Harmonischen und dem 400.5 nm-Nachweispuls sowie zwischen der fünften Harmonischen und dem 400.5 nm-Nachweispuls erzeugt wird. Die zeitabhängige Photoelektronenausbeute (schwarze, gestrichelte Kurve) zeigt innerhalb von 130 fs einen schnellen Anstieg. Die Zeitkonstante des gaußförmigen Zerfallsanteils, in Abb. 4.49 rot eingezeichnet, der durch die Anregung mit 267 nm und nachfolgender Ionisation durch den 400.5 nm-Puls erzeugt wird, beträgt 150 ± 80 fs und ist somit auf einen direkten Ionisationsvorgang zurückzuführen, der sich unterhalb der Zeitauflösung des Experimentes abspielt, wobei auch in diesem Fall ein Zerfallsprozess der sich (wie im vorigen Unterkapitel beschrieben) unterhalb der Zeitauflösung des Experimentes abspielt, nicht ausgeschlossen werden kann. Die blaue Kurve in Abbildung 4.49 stellt einen exponentiellen Zerfallsprozess dar, der eine Zeitkonstante von 318 ± 80 fs aufweist. Die violette Kurve in Abbildung 4.49 modelliert einen Zerfallsprozeß, der eine Zeitkonstante von 21.35 ± 0.38 ps zeigt. Das gaußförmige

Korrelationssignal (violette, gestrichelte Kurve), welches auf der Zeitskala in Abbildung 4.49 bei 3.9 ps auftaucht, wird durch die Anregung mit der fünften Harmonischen und durch die nachfolgende Ionisation durch den 400.5 nm-Puls erzeugt und weist eine Zeitkonstante von 396 ± 150 fs auf. Die Zeitkonstante entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen der Zeitauflösung des Experiments. Die Meßdaten des Anregungs-Nachweis-Experimentes, bei dem die Nachweiswellenlänge 400.5 nm betrug, unterscheiden sich signifikant von den Meßergebnissen des Anregungs-Nachweis-Experimentes, bei dem die Nachweiswellenlänge 801 nm betrug (siehe Tabelle 4.2). Ein Zwischenzustand, der durch die Absorption eines 267 nm-Photons und eines 801 nm-Photons bei 6.19 eV besetzt werden würde und somit durch die Absorption eines 267 nm-Photons und eines 400.5 nm-Photons nicht nachgewiesen werden könnte, konnte in der Literatur nicht gefunden werden. 1998 wurde eine Arbeit veröffentlicht, in der unter anderem Pyridin, Pyrimidin und Pyrazin in der Gasphase bei 277 nm, 282 nm und 288 nm angeregt und mit 307 nm nachfolgend ionisiert wurden [151]; die Daten dieser Arbeit zeigten, daß bei allen Substanzen eine kurzlebige Zerfallskomponente mit einer Zeitkonstante von 200 fs - 700 fs auftaucht, die auf interne Schwingungsrelaxation zurückgeführt wird. Die Zeitkonstanten $\tau_1 = 800 \pm 170$ fs und $\tau_1 = 318 \pm 80$ fs, die in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden (siehe ebenfalls Tabelle 4.2), weisen Zeitdauern auf, die in der Größenordnung der Zeitkonstanten aus Ref. [151] liegen, was die Interpretation der vorliegenden Arbeit stützt. Bei Pyridin betrug diese Zeitkonstante in Ref. [151] 400 fs, während sie für Pyrimidin nur 200 fs betrug [151], da nach Referenz [151] der S_1 -Zustand von Pyrimidin im Gegensatz zum S_1 -Zustand von Pyridin rotverschoben ist. Des Weiteren basieren die Erkenntnisse in Referenz [151] auf der Herleitung aus Referenz [152], die besagt, daß interne Konversion verstärkt auftritt, je energetisch näher sich der ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand und der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Zustand sind, was der Interpretation der vorliegenden Arbeit entspricht. In Referenz [151] wurde außerdem herausgefunden, daß in den untersuchten Azinen eine verstärkte Kontinuumsabsorption vorliegt. Sie führten außerdem eine verringerte Reaktivität (non-reactive trapping) des jeweiligen untersuchten Azins auf diskrete Absorptionsbanden in den oben genannten Wellenlängenbereichen zurück, deren Intensität geringen Schwankungen unterliegt und die verhältnismäßig große Energiebereiche abdecken (siehe auch [10, 133]). Die Verzweigung des bei der Anregung erzeugten Wellenpakets ist in diesem Zusammenhang unter anderem auf vibronische Kopplung der Valenzzustände zurückzuführen, die durch Biegeschwingungen entstehende Reaktionskanäle mit konischen Durchschneidungen begünstigen [10] (s. Kap. 4.4.2). Hierin könnte das unterschiedliche Photoabsorptionsverhalten von Pyrimidin im Vergleich zu Pyrazin liegen; die vibronischen Kopplungseffekte und die damit einhergehenden Unterschiede in der internen Schwingungsrelaxation könnten eine Erklärung dafür liefern, daß bei Pyrimidin im Rahmen der vorliegenden Arbeit vier und bei Pyrazin nur zwei Reakti-

onskanäle auftreten. Trotz der Ähnlichkeit der VUV-Absorptionsspektren von Pyrazin und Pyrimidin kann, im Einklang mit den Ergebnissen aus der o. g. Literatur und der vorliegenden Arbeit, bei Pyrimidin eine nachfolgende Verzweigung des angeregten S_1 -Zustands angenommen werden, während dies unter gegebenen Bedingungen bei Pyrazin nicht der Fall ist. Ob und inwiefern dieser Umstand eine natürliche Präferenz bezüglich der Photostabilität Pyrimidins als DNA-Baustein gegenüber Pyrazin begründet, muß durch weitergehende Forschungsarbeiten, beispielsweise im Bereich der zeitaufgelösten Massenspektrometrie, untersucht werden.

Im vorliegenden Kapitel konnte die Zerfalldynamik des primär angeregten 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands und des primär angeregten $3p_z$ -Rydbergzustands sowie der nachfolgenden Relaxationsmechanismen bei einer Anregungswellenlänge von 267 nm bzw. 160.2 nm beschrieben werden. Durch die Anregung mit einer Energie von 4.64 eV und der nachfolgenden Ionisation mit einem 801 nm-Nachweispuls schwingungrelaxiert der 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand mit einer Zeitkonstante von 800 fs nach dem direkten Ionisationsschritt, der eine Zeitkonstante von 240 fs aufweist, über ein intersystem crossing [1, 138] in einen 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand bei ca. 4.50 eV [17, 130], der wiederum mit einer Zeitkonstante von 19.62 ps in den Grundzustand relaxiert. Durch die primäre Anregung mit der fünften Harmonischen von 801 nm konnte ein Zustand angeregt werden, der $3p_z$ -Rydbergcharakter zeigt und dessen gaußförmiges Zerfallssignal eine Zeitkonstante von 320 fs aufweist (sämtliche Fehlergrenzen s.o.). Beim Kontrollexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm ergaben sich für den weiter oben beschriebenen Relaxationsmechanismus Zeitkonstanten von 150 fs, 318 fs, 21.35 ps für den Relaxationsmechanismus des primär angeregten 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands und 396 ± 150 fs für das gaußförmige Zerfallssignal des primär angeregten $3p_z$ -Rydbergzustands. Grundsätzlich gleichen sich die Reaktionsmechanismen bei den Experimenten mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm und 400.5 nm; mit dem 267 nm-Puls wird der 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand angeregt, der nach der direkten Ionisation intern konvergiert und ein intersystem crossing in mindestens einen 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand durchläuft. Der Unterschied der Zeitkonstanten bezüglich der Nachweiswellenlänge kann dadurch erklärt werden, daß die Pulsenergie des Nachweispulses beim entsprechenden Teilexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm nur 19 μJ betrug, während die Pulsenergie des Anregungspulses mit einer Wellenlänge von 801 nm 120 μJ betrug. Somit könnte der Unterschied in den Zeitkonstanten intensitätsabhängig sein. Ob und in wiefern diese Zerfallskomponente eine Intensitätsabhängigkeit aufweist, kann in künftigen Arbeiten unter Verwendung von Intensitätsvariation des Nachweispulses bestimmt werden. Hierfür könnten Experimente, bei denen sehr viel kürzere Pulsdauern benötigt werden, von großem Nutzen sein. Auch die Zeitaufgelöste Ultrakurzzeit-Massenspektroskopie könnte hierzu einen weiteren wichtigen Beitrag leisten.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die photoinduzierten Zerfallsdynamiken von Kohlenstoffdisulfid, Aceton, Butanon und Pyrimidin in der Gasphase mithilfe von Anregungs-Nachweis-Experimenten erforscht. Hierfür wurde ein Anregungs-Nachweis-Aufbau verwendet, bei dem die Wellenlängen des Anregungspulses 267 nm bzw. 160.2 nm betragen, während die Nachweiswellenlängen 801 nm und 400.5 nm betragen. Die Anregungspulse wurden in einer Vakuum-UV Kurzpulsquelle generiert; die Pulse basieren auf der Erzeugung von höheren Harmonischen mit Argon als nichtlinearem Medium. Die untersuchten Moleküle wurden in der flüssigen Phase an eine Vakuum-Apparatur angeschlossen. Die durch einen effusiven Gaseinlass zugeführten Moleküle wurden somit in den Bereich der Apparatur geleitet, in dem die fokussierten Anregungs- und Nachweisstrahlen räumlich überlappen. Die auf diese Weise freigesetzten Photoelektronen wurden nachfolgend über ein inhomogenes Magnetfeld in ein Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer geleitet und dort detektiert.

CS_2

Im ersten Teil der Ergebnisse wurde die Zerfallsdynamik der Rydbergzustände $4p\ ^1\Pi_u$ und $4p\ ^3\Pi_u$ von Kohlenstoffdisulfid (CS_2) untersucht. Durch primäre Anregung mit dem 160.2 nm-Anregungspuls und dem darauf folgenden Nachweisschritt mit dem 801 nm-Puls erfolgte eine Anregung des Moleküls bei 7.74 eV und eine nachfolgende Ionisation durch zwei 801 nm-Photonen. Somit konnten Photoelektronenspektren von CS_2 gemessen werden, deren Photoelektronenbande sich über einen kinetischen Energiebereich von 0.50 eV - 0.90 eV erstrecken. Das bei diesem photoinduzierten Prozess gebildete Produkt besteht aus einem CS_2^+ -Kation in den Zuständen $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ und $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$. Die zeitaufgelösten Ausbeutekurven der Photoelektronen im Bereich von 0.50 eV bis 0.90 eV ergaben eine mathematisch ermittelte Zeitkonstante von 632 ± 150 fs für den $4p\ ^3\Pi_u$ -Zerfallskanal und eine Zeitkonstante von 2225 ± 220 fs für den $4p\ ^1\Pi_u$ -Zerfallskanal. Die für eine Prädissoziation typischen Zeitkonstanten deuten darauf hin, daß die primär angeregten Zustände $4p\ ^1\Pi_u$ und $4p\ ^3\Pi_u$ an einen dissoziativen Zustand prädis-

soziativ koppeln. Die nachgewiesenen angeregten Schwingungswellenpakete wurden im $4p\ ^{1,3}\Pi_u$ -Zustand auf eine kohärente Anregung von symmetrischen bzw. antisymmetrischen Streck- und Biegeschwingungen zurückgeführt. Der gaussförmige Anteil der zeitabhängigen Anregungs-Nachweis-Photoelektronenausbeuten wurde auf die direkte Ionisation des CS_2 -Moleküls zurückgeführt. Die Schwingungswellenpakete in den $4p$ -Rydbergzuständen werden durch kohärente Anregung der antisymmetrischen Streck- und Biegeschwingung erzeugt. Die Überlagerung dieser Schwingungszustände erzeugt eine Oszillation des zeitabhängigen Photoelektronensignals, welche eine Frequenz von 1.87 ± 0.3 THz aufweist.

Die Wiederholung des Experiments mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm ergab keine signifikante Änderung der Zeitkonstanten der zeitabhängigen Photoelektronenausbeuten. Somit konnte nachgewiesen werden, daß bei der primären Anregung der beiden Rydbergzustände $4p\ ^1\Pi_u$ und $4p\ ^3\Pi_u$ von CS_2 keine energetische Verzerrung der beim Zerfall beteiligten Zustände vorliegt. Eine Beteiligung von resonant angeregten Zwischenzuständen konnte durch die gewonnenen Ergebnisse ebenfalls ausgeschlossen werden. Das CaF_2 -Medium im Strahlengang des Anregungspulses verschiebt das exponentiell abnehmende Zerfallssignal im Vergleich zu den Messungen ohne Fenster zu höheren zeitlichen Verzögerungen. Das Korrelationssignal im Bereich von t_0 , welches eine Zeitkonstante aufweist, die der Zeitauflösung des Experiments entspricht, verändert dabei seinen Zeitpunkt des Auftretens aber nicht. Das Maß der zeitlichen Verschiebungen der Signale zueinander steigt proportional zur Verzögerung der Gruppengeschwindigkeit durch die Schichtdicke des CaF_2 -Mediums und weist somit eine Abhängigkeit von der materialspezifischen Verzögerung der Gruppengeschwindigkeiten durch das CaF_2 -Medium auf.

Aceton

Im zweiten Kapitel des Ergebnisteils wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Zerfallsdynamik des $3p_y$ - und des $3d_{yz}$ -Rydbergzustands von Aceton dargelegt. Die genannten Zustände wurden mit dem 160.2 nm-Puls primär angeregt und mit zwei 801 nm-Photonen bzw. mit einem 400.5 nm-Photon ionisiert, wodurch Aceton im ionischen Grundzustand erzeugt wurde. Bei dem Anregungs-Nachweis-Experiment, bei dem die Nachweiswellenlänge 801 nm betrug, wurden Photoelektronen erzeugt, deren kinetische Energie im Bereich von ca. 0.90 eV bis ca. 1.16 eV lag. Bei den zeitabhängigen Photoelektronenspektren wiesen die Photoelektronensignale im kinetischen Energiebereich von 0.90 eV bis 1.04 eV eine Zeitverzögerung von 100 fs, gegenüber den Signalen im kinetischen Energiebereich von 1.04 eV bis 1.16 eV, auf. Die um 100 fs verzögerte

Bildung der Photoelektronen im Bereich von 0.90 eV bis 1.04 eV ist auf eine interne Konversion des schwingungsangeregten, ionischen Grundzustands in einen vibronisch gekoppelten, tieferliegenden $3p_y$ - bzw. $3p_z$ -Rydbergzustand (R_n) zurückzuführen, während der Zerfallskanal der Photoelektronensignale im kinetischen Energiebereich von 1.04 eV bis 1.16 eV auf eine Prädissociation des primär angeregten $3d_{yz}$ -Zustands mit einem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Kanal zurückgeführt wurde. Somit konnte hierbei von zwei unterschiedlichen Zerfallskanälen ausgegangen werden, bei denen der R_n -Rydbergzustand ebenfalls mit jenem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Kanal prädissoziiert. Beide Zerfallskanäle zeigen Zeitkonstanten, die im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind. Im kinetischen Energiebereich von 1.04 eV bis 1.16 eV betragen die Zeitkonstanten für den Zerfallsprozess des $3d_{yz}$ -Zustands $\tau_1 = 785 \pm 140$ fs und für den kinetischen Energiebereich des $3p_y$ -Zustands von 0.9 eV bis 1.04 eV $\tau_1 = 780 \pm 120$ fs, wobei die Möglichkeit eines ultraschnellen Zerfallsprozesses unterhalb der Zeitaufösung des Experiments im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ausgeschlossen werden kann. Bei der Anregung von Aceton mit 160.2 nm und der nachfolgenden Ionisation mit 400.5 nm betrug die Zeitkonstante des Zerfallsprozesses des $3d_{yz}$ -Zustands 690 ± 200 fs und entspricht somit im Rahmen der Fehlergrenzen den Ergebnissen des vorherigen Telexperiments. Somit konnte ein Einfluss der Nachweiswellenlänge auf das zeitliche Verhalten der beschriebenen Zerfälle ausgeschlossen werden. Darüber hinaus konnte auch festgestellt werden, daß die Zeitkonstante des Zerfalls des in der vorliegenden Arbeit untersuchten $3p_y$ - bzw. $3d_{yz}$ -Rydbergzustands größer ist als die Zerfallsdauer des $3d_{x^2-y^2}$ -Rydbergzustands aus Referenz [6].

Butanon

Im dritten Ergebniskapitel konnte erstmals durch zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie die Zerfallsdynamik eines 3d-Rydbergzustandes von Butanon nach primärer Anregung bei 7.74 eV und nachfolgender Ionisation bei 2×1.55 eV und 1×3.10 eV untersucht werden. Die durch Anpassung ermittelten Zeitkonstanten der zeitabhängigen Photoelektronenspektren im kinetischen Energiebereich von 0.35 eV bis 0.80 eV liefert bei einer Nachweiswellenlänge von 801 nm ähnlich wie im Fall von Aceton über einen Rydbergzustand R_n einen Wert von $\tau_1 = 585 \pm 100$ fs, während das Photoelektronensignal im Bereich von 0.80 eV bis 1.30 eV einen Wert von $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ps liefert. Beim Telexperiment mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm belief sich die Zeitkonstante des Zerfallsprozesses für einen kinetischen Energiebereich von 0.36 eV bis 0.80 eV auf $\tau_1 = 577 \pm 240$ fs. Bei der photoinduzierten Zerfallsdynamik des primär angeregten 3d-Rydbergzustandes von Butanon mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm kann ein Prozess in Betracht gezogen werden, der unterhalb der Zeitaufösung des Experiments stattfindet, aber in der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen wurde. Die

nachfolgende Zerfallsdynamik wird, der Interpretation der vorliegenden Arbeit zufolge, von einer Verzweigung der Produktkanäle bestimmt; die Zeitkonstante von $\tau_1 = 585 \pm 110$ fs wurde hierbei der Abspaltung eines Methylfragments unter Erzeugung eines Propionylradikals zugeordnet. Die Zeitkonstante dieses Reaktionsschritts liegt in der Größenordnung der Abspaltung eines Methylfragments von Aceton [109,117]. Im zweiten Reaktionskanal wurde der Zeitkonstante von $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ein Abspaltungsprozess eines Acetylfragments unter Bildung eines Ethylradikals zugeordnet. Auch hier muß die Interpretation durch experimentelle Ergebnisse bestätigt werden. Die fehlende zweite Zerfallskomponente im Pikosekundenbereich, wie sie im Teilexperiment mit 801 nm auftritt, wurde im Rahmen der Wiederholungsmessungen mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm, wie bereits im Fall von Aceton festgestellt wurde, auf eine unzureichende Pulsenergie des 400.5 nm-Nachweispulses zurückgeführt. Die sukzessive Abspaltung der Methylfragmente bei Aceton würde nach der Interpretation der vorliegenden Arbeit Mechanismen unterliegen, die sich von den Reaktionskanälen in Butanon unterscheiden. Hier könnten weitere Experimente mit zeitaufgelöster Photoelektronen- sowie Massenspektroskopie zusätzliche Erkenntnisse zu diesem Forschungsfeld liefern. Eine höhere temporale Auflösung der Anregungs-Nachweis-Bedingungen könnte außerdem zur Klärung der ultraschnellen Reaktionsschritte, die vor den Dissoziationsschritten ablaufen, beitragen.

Pyrimidin

Im vorliegenden Kapitel konnte die Zerfallsdynamik des primär angeregten 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands bei einer Anregungswellenlänge von 267 nm und die Zerfallsdynamik des primär angeregten $3p_z$ -Rydbergzustands bei einer Anregungswellenlänge von 160.2 nm sowie der jeweils nachfolgenden Relaxationsmechanismen beschrieben werden. Es wurden bei der primären Anregung durch 267 nm drei Zerfallsprozesse identifiziert. Der 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand schwingungsrelaxiert mit einer Zeitkonstante von 800 ± 170 fs nach dem direkten Ionisationsschritt (Zeitkonstante: $240 \text{ fs} \pm 120 \text{ fs}$) über ein intersystem crossing in einen 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand. Dieser Triplettzustand relaxiert nachfolgend mit einer Zeitkonstante von $19.62 \text{ ps} \pm 0.35 \text{ ps}$ in den Grundzustand. Durch die primäre Anregung mit der fünften Harmonischen von 801 nm konnte ein Zustand mit $3p_z$ -Charakter angeregt werden, dessen Zerfall durch nachfolgende Ionisation mit dem 801 nm-Puls mit einer Zeitkonstante von $320 \text{ fs} \pm 70 \text{ fs}$ gaußförmig verläuft und durch die direkte Ionisation des $3p_z$ -Rydbergzustands oder durch direkte Ionisation resonanter Zwischenzustände erzeugt werden könnte. Dies gilt auch für den Fall der primären Anregung des $3p_z$ -Rydbergzustands mit 160.2 nm und der nachfolgenden Ionisation mit dem 400.5 nm-Puls. Hier betrug die Zeitkonstante für den gaußförmig ablaufenden

Zerfall 396 ± 150 fs. Bei der primären Anregung mit 267 nm und der nachfolgenden Ionisation mit einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm wurden exponentiell abnehmende Zerfallskomponenten isoliert, deren Zeitkonstanten 150 ± 80 fs (gaußförmige Komponente), 318 ± 80 fs und 21.35 ± 0.38 ps (jeweils exponentiell abnehmende Photoelektronensignale) betragen. Auch hier wurde von einer primären Anregung des 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustands ausgegangen, welcher nach einem als direkte Ionisation interpretierten Reaktionsschritt eine interne Konversion durchläuft. Nachfolgend unterliegt dieser Zustand der Interpretation der vorliegenden Arbeit zufolge einem intersystem crossing in einen 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$)-Zustand, welcher mit einer Zeitkonstante von 21.35 ps in den Grundzustand relaxiert. Der Unterschied der ermittelten Zeitkonstanten beim Experiment mit einer Nachweiswellenlänge von 801 nm und einer Nachweiswellenlänge von 400.5 nm wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine mögliche Energieabhängigkeit vom Nachweispuls zurückgeführt. Die geringere Zeitauflösung des Nachweispulses und die eventuell zu geringe Pulsenergie im Nachweisschritt mit 400.5 nm stellen Faktoren dar, die die Unterschiede im zeitlichen Zerfallsverhalten ebenfalls beeinflussen können und daher in der Betrachtung nicht ausgeschlossen werden dürfen. Zur Klärung der hierbei wirksamen Mechanismen können künftige Arbeiten zu diesem Thema unter Verwendung gezielter Pulsenergievariationen bezüglich des Nachweisschrittes einen essentiellen Beitrag leisten. Auch hier können die Nutzung deutlich kürzerer Pulsdauern und die Nutzung der zeitaufgelösten Massenspektroskopie Informationen liefern, die für das Verständnis der hierbei zugrundeliegenden Mechanismen von wichtiger Bedeutung sein könnten.

Summary

This thesis contains the results of photoinduced decay dynamics of carbon disulfide, acetone, butanone and pyrimidine, each of them investigated in the gas phase. For this purpose, a pump-probe setup was used where the probe laser had a wavelength of 801 nm, which was frequency doubled to 400.5 nm for the second part of the experiments. The pump pulses were delivered by a vacuum-UV-setup, based on the generation of high harmonics which were produced by a fs-laser pumped gas medium. In this work, Argon was used as a nonlinear medium. The resulting pump wavelengths used in this work were 267 nm (third harmonic of 801 nm) and 160.2 nm (fifth harmonic). The molecules were injected effusively into the reaction centre of the vacuum apparatus, where they were accelerated into the detection zone of a time-of-flight photoelectron spectrometer.

Carbon Disulfide

In the first result chapter, the photoinduced pump-probe decay dynamics of the $4p\ ^1\Pi_u$ rydberg state and the $4p\ ^3\Pi_u$ rydberg state of carbon disulfide showed time dependent photoelectron spectra with a gaussian and a biexponential decay curve. The one-photon excitation of the observed $4p$ rydberg states was achieved by the pump step delivering a 160.2 nm pulse. The following probe step was performed via absorption of two photons of the 801 nm pulse. The resulting pump-probe photoelectron spectra occurred over a kinetic energy range from 0.5 eV to 0.9 eV, leaving a $^2\Pi_{3/2}$ and a $^2\Pi_{1/2}$ state of the CS_2^+ cation. The average time constants which were determined by the fit functions of the time resolved photoelectron spectra in this kinetic energy range were 632 ± 150 fs for the $4p\ ^3\Pi_u$ channel and 2225 ± 220 fs for the $4p\ ^1\Pi_u$ channel. The range of these time constants are typically found under conditions of predissociation and are interpreted as a coupling of the $4p\ ^1\Pi_u$ state and the $4p\ ^3\Pi_u$ state to a dissociative state by a predissociation step. The gaussian decay component showed a time constant of 245 ± 50 fs, which is equivalent to the temporal resolution of the pump-probe setup. This decay component was interpreted as a result of direct ionisation of the neutral CS_2 molecule. The vibrational wave packets of the $4p\ ^1\Pi_u$ and the $4p\ ^3\Pi_u$ rydberg state were interpreted as being a result of a coherent excitation of a symmetric and antisymmetric

stretch- and bending mode which overlaps result in an oscillation of the time dependent photoelectron signals with a frequency of 1.87 ± 0.3 THz. The repetition of this experiment with a probe wavelength of 400.5 nm did not show any significant changes of the time constants than those observed in the experiment with a probe wavelength of 801 nm, which lead to the assumption that there wasn't any energetic distortion by a possible Stark-effect and that no intermediate state was resonantly included in the probe step. The CaF_2 medium, which was placed into the excitation beamline, produced a chirp of the excitation pulse. This chirp caused a temporal distance between the gaussian shaped correlation signal and the exponentially decaying signal consisting of two separate components. The temporal distance between those two photoelectron signals proportionally increased with the layer thickness of the CaF_2 medium, but left the gaussian shaped correlation signal at its temporal origin at $t = 0$ fs.

Acetone

The second result chapter showed the results of the observation of the photoinduced pump-probe decay dynamics of the one-photon excited $3p_y$ and $3d_{yz}$ rydberg states in acetone. The one-photon excitation was carried out by pumping with 160.2 nm and the following ionisation was performed by a 801 nm pulse and a 400.5 nm pulse. The pump-probe scheme with a probe wavelength of 801 nm yielded in time dependent photoelectron spectra in the kinetic energy range of 0.9 eV to 1.16 eV, where the decay channel of the photoelectron signals in the range of 0.90 eV - 1.04 eV occurred about 100 fs later than the decay channel of the photoelectron signals in the range of 1.04 eV - 1.16 eV. This phenomenon was explained by an internal conversion of the ionic ground state, which originated from the primarily excited and then ionized $3p_y$ rydberg state. The ionic ground state conserved the vibrational levels of the latter $3p_y$ rydberg state and internally converged to a lower lying Rydberg state R_n via vibronic coupling. The possible candidates for R_n are determined by the selection rules and, in comparison with the spectra from the literature, were in this work assigned as a vibrationally excited $3p_y$ or $3p_z$ rydberg state. This R_n rydberg state and the primarily excited $3d_{yz}$ rydberg state undergo predissociation with a coupled ($\pi \rightarrow \pi^*$) channel. Both decay paths show nearly identical time constants, namely $\tau_1 = 780 \pm 120$ fs for the R_n rydberg state and $\tau_1 = 785 \pm 140$ fs for the $3d_{yz}$ rydberg state. The time constants below the temporal resolution of the experiment, which are being produced by direct ionisation steps, could not be strictly excluded in this work. The repetition of this experiment with a pump wavelength of 160.2 nm and a probe wavelength of 400.5 nm resulted in only one time constant of 690 ± 200 fs for the predissociation of the $3d_{yz}$ rydberg state. It was proven that switching the probe wavelength from 801 nm to 400.5 nm resulted in no significant

change in the measured time constant of the $3d_{yz}$ rydberg state, but a second, time-delayed decay channel for the $3p_y$ rydberg state could not be found here, as the energy of the 400.5 nm pulse was too low. The findings in his chapter were interpreted as the non-existence of resonantly excited intermediate states in the pump-probe dynamics with a probe wavelength of 801 nm. Hence, the results of this work showed that the decay dynamics of the $3p_y$ and $3d_{yz}$ rydberg state yields a higher time constant than the decay dynamics of the $3d_{x^2-y^2}$ rydberg state ($\tau = 330$ fs) observed in reference [6].

Butanone

The third part of the result section described the light induced decay dynamics of the primarily excited 3d rydberg state in butanone at 7.74 eV with subsequent ionization with probe pulse energies of 1.55 eV and 3.10 eV. The resulting time constants of the $(7.74 + 2 \times 1.55)$ eV experiment were $\tau_1 = 585 \pm 100$ fs and $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ps, whereas the time constants of the $(7.74 + 3.10)$ eV experiment resulted in a time constant of $\tau_1 = 577 \pm 240$ fs. Here, a direct ionization of the parent molecule, possibly including an ultrafast internal conversion like a conical intersection could not be excluded either. The temporal resolution of the experimental setup wasn't able to depict this dynamics in detail and these findings were only possible by comparison with additional data from the literature. The decay dynamics of this chapter were interpreted as being affected by a bifurcation of the reaction channels; the time constant of $\tau_1 = 585 \pm 100$ fs which also occurred in similar experiments in the literature, was assigned to the secession of a methyl fragment, leaving a CH_3CH_2CO radical as a byproduct. Its order of magnitude is also similar to the time constant of the supposed methyl dissociation in acetone and is being interpreted as a predissociation of a superexcited state R_n , as described in the case of acetone. The second reaction channel gave a time constant of $\tau_2 = 1.45 \pm 0.3$ ps, as an assumed result of the assigned formation of an acetyl and an ethyl fragment. This interpretation still has to be backed up by additional experimental results, being achieved by, for example, time resolved pump-probe mass spectroscopy. The findings of this experiment confirmed the assumption of the ultrafast excitation steps and the conversion processes therein, which seem to be strongly coupled to the $(\pi \rightarrow \pi^*)$ CO stretching mode which again influences the following dissociation reactions. The experimental section with 400.5 nm as a probe wavelength did not yield in a decay component in the picosecond time scale. Like in the second result chapter, this was explained by an insufficient pulse energy of the probe pulse. In this work, the mechanisms of a methyl secession were regarded to be different in acetone compared to those in butanone as it was shown in the butanone chapter. For future experiments in this field, a higher temporal resolution and a higher energy of the pump-probe setup may be advantageous

for the clarification of the underlying decay mechanisms in the time scale of a few 100 fs. The informations gained in this experiment also show that the wavelength of the probe pulse had no significant contribution to the subsequent conversion processes of the participating rydberg states. It was also shown, that the decay dynamics of acetone, compared to that of butanone cannot be seen as a simple rise of molecular mass on one of the methyl parts of the molecule. Further experiments which include time resolved mass spectrometry may elucidate the photoinduced decay dynamics taking place in butanone more detailed.

Pyrimidine

In this result chapter, the photoinduced decay dynamics of the primarily excited 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) valence state of pyrimidine was investigated at a one photon excitation wavelength of 267 nm and a following ionisation by a 801 nm and a 400.5 nm pulse. Furthermore, this chapter described the temporal decay behaviour of the $3p_z$ rydberg state, which was primarily excited by a 160.2 nm pulse and subsequently ionised by a 801 nm and a 400.5 nm pulse. Excitation of pyrimidine with 267 nm and subsequent ionisation with a 801 nm pulse resulted in an identification of three decay components with time constants of $\tau_0 = 240 \text{ fs} \pm 120 \text{ fs}$, $\tau_1 = 800 \pm 170 \text{ fs}$ and $\tau_2 = 19.62 \text{ ps} \pm 0.35 \text{ ps}$. The decay mechanisms assigned to these time constants are being interpreted as follows: τ_0 seems to be caused by a direct ionisation or an ultrafast internal conversion taking place below the temporal resolution of the experiment, while τ_1 is assigned to a vibrational relaxation of the 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) valence state to lower vibrational states until a point of energy and molecular geometry was reached, where an intersystem crossing into a 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) state at 4.50 eV comes into play at a pump-probe delay of 2.8 ps. In this work, it is left unsure whether a part of the ($n \rightarrow \pi^*$) valence state internally converges to the ground state. The 3A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) state at 4.50 eV undergoes internal conversion to the ground state with time constant τ_2 . A $3p_z$ rydberg mixed state was populated via excitation with a 160.2 nm photon and subsequently ionised with the 801 nm pulse resulting in a gaussian photoelectron yield with a time constant of $320 \pm 70 \text{ fs}$ which was assigned to either a direct ionisation or a decay mechanism, like an internal conversion or intersystem crossing. The 267 nm excitation setup, followed by an ionisation by the 400.5 nm pulse showed three exponential decay components, $\tau_0 = 150 \pm 80 \text{ fs}$, $\tau_1 = 318 \pm 80 \text{ fs}$, $\tau_2 = 21.35 \pm 0.38 \text{ ps}$ and one gaussian decay component, $396 \pm 150 \text{ fs}$, which was assigned to an ultrafast ionisation or relaxation of the $3p_z$ rydberg state. This time constant and the first time constant, τ_0 , generated a gaussian distributed decay component which was interpreted as being a direct ionisation of the $3p_z$ rydberg and the 1A_2 ($n \rightarrow \pi^*$) state, whereas an ultrafast decay mechanism like an

internal conversion or an intersystem crossing cannot be ruled out in this work. The second component with time constant τ_1 was assigned to an internal conversion to a vibrational state on the $^1A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ surface, from which an intersystem crossing into a $^3A_2 (n \rightarrow \pi^*)$ state took place. The latter state was then matched to a relaxation into the ground state which showed a time constant of τ_2 . The difference of the time constants, as seen in the comparison of the data with a probe wavelength of 801 nm and a probe wavelength of 400.5 nm, was again explained with the insufficient energy of the 400.5 nm probe pulse. The difference of the magnitude of the observed time constants was also seen as a result of the different temporal resolution, caused by the lower temporal resolution of the probe pulse. Other works found in the literature already pointed out the importance of the vibronic coupling effects on the bending modes of the pyrimidine molecule, being strongly connected to the excited valence dynamics. In the case of pyrimidine, further experiments and theoretical works, including shorter temporal resolutions, time resolved mass spectrometry and fluorescence spectroscopy could also contribute to fundamental understanding of the complex photodynamics of pyrimidine.

Literaturverzeichnis

- [1] I. V. Hertel and W. Radloff. Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters. *Rep. Prog. Phys.*, 69:1897–2003, 2006.
- [2] A. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Phys. Chem. A.*, 104:5660–5694, 2000.
- [3] S. Lochbrunner, J. Larsen, J. Shaffer, M. Schmitt, T. Schultz, J. Underwood, and A. Stolow. Methods and applications of femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Electron. Spectrosc.*, 112:183–198, 2000.
- [4] A. Stolow, A. Bragg, and D. Neumark. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *Chem. Rev.*, 104:1719, 2004.
- [5] C. Z. Bisgaard, O. J. Clarkin, G. Wu, A. M. D. Lee, O. Gessner, C. C. Hayden, and A. Stolow. Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space CS_2 molecules. *Science*, 323:1464–8, 2009.
- [6] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff. Ultrafast photodissociation dynamics of acetone excited by femtosecond 155 nm laser pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 320:697–702, 2000.
- [7] K. L. Knappenberger, E.-B. W. Lerch, P. Wen, and S. R. Leone. Stark-assisted population control of coherent CS_2 4f and 5p Rydberg wave packets studied by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 127, 12, 2007.
- [8] K. L. Knappenberger, E. B. W. Lerch, P. Wen, and S. R. Leone. Coherent polyatomic dynamics studied by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy: Dissociation of vibrationally excited CS_2 in the 6s and 4d Rydberg states. *J. Chem. Phys.*, 125:DOI: 10.1063/1.2363986, 2006.
- [9] D. Townsend, H. Satzger, T. Ejdrup, A. M. D. Lee, H. Stapelfeldt, and A. Stolow. 1B_2 ($^1\Sigma_u^+$) excited state decay dynamics in CS_2 . *J. Chem. Phys.*, 125:234302, 2006.

- [10] Q. Zhong, D. Steinhurst, A. Baronavski, and J. Owrutsky. Ultrafast dissociation dynamics of ketones at 195 nm. *Chem. Phys. Lett.*, 370:609 – 615, 2003.
- [11] T. Solling, E. Diau, C. Kotting, S. De Feyter, and A. Zewail. Femtochemistry of norrish type-i reactions: Iii. highly excited ketones - theoretical. *Chem. Phys. Chem.*, 3:79–97, 2002.
- [12] S. K. Kim, S. Pedersen, and A. H. Zewail. Direct femtosecond observation of the transient intermediate in the alphacleavage reaction of $(CH_3)_2CO$ to $2CH_3 + CO$: Resolving the issue of concertedness. *J. Chem. Phys.*, 103:477, 1995.
- [13] W. Chen, J. Ho, and P. Cheng. Isotope effects in the ultrafast photo dissociation of acetone 3s rydberg state excited at 195 nm. *Chem. Phys. Lett.*, 415:291–295, 2005.
- [14] W. Chen, J. Ho, and P. Cheng. Ultrafast photodissociation dynamics of the acetone 3s rydberg state at 195 nm: a new mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 380:411–418, 2003.
- [15] A. Baronavski and J. Owrutsky. Ketone excited state lifetimes measured by deep uv ultrafast photoionization spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 333:36–40, 2001.
- [16] E. Diau, C. Kotting, and A. Zewail. Femtochemistry of norrish type-1 reactions: I. experimental and theoretical studies of acetone and related ketones on the s-1 surface. *Chem. Phys. Chem.*, 2:273–293, 2001.
- [17] G. Fischer. Singlet and triplet valence excited states of pyrimidine. *J. Phys. Chem.*, 107:3093–3106, 2003.
- [18] Patrick M. Hare, Carlos E. Crespo-Hernandez, and Bern Kohler. Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution. *PNAS*, 104:435– 440, 2007.
- [19] Erwin Riedel and Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2007, 6. Auflage.
- [20] Claude Rullière. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer New York, 1998.
- [21] Gregor Stobrawa. *Aufbau und Anwendungen eines hochauflösenden Impulsformers zur Kontrolle ultrakurzer Laserimpulse*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003.

- [22] F. N. B. Sauer. *Wellenpaketdynamik in Alkali-Dimeren: Untersuchung und Steuerung durch kohärente Anregung mit Femtosekundenpulsen*. PhD thesis, FU Berlin, 2007.
- [23] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Teubner, Wiesbaden, 2. Auflage, 2005.
- [24] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer Verlag Heidelberg, Berlin, Kaiserslautern, 2005.
- [25] E. Hecht. *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 4. Auflage, 2005.
- [26] Ines Wagner-Drebenstedt. Aufbau und Charakterisierung eines Pulsformers zur Kontrolle molekularer Dynamik. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2008.
- [27] F. McClung and R. Hellwarth. Giant optical pulsations from ruby. *J. Appl. Phys.*, 33:828, 1962.
- [28] F. Krausz, M. Fermann, T. Brabec, P. Curley, M. Hofer, M. Ober, C. Spielmann, E. Wintner, and A. Schmidt. Femtosecond solid-state lasers. *J. Quantum Electron.*, 28, 10:2097 – 2122, 1992.
- [29] T. Binhammer. *Erzeugung und Anwendung geformter Laserpulse mit oktavbreitem Spektrum*. PhD thesis, Ruprecht Karls-Universität Heidelberg, 2006.
- [30] K. Jesse. *Femtosekundenlaser*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [31] B. von Vacano. *Single-beam CARS mit geformten Femtosekundenpulsen*. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, 2004.
- [32] J.-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. (Elsevier Inc., New York), 2006, 2nd Ed.
- [33] R. Carley, E. Heesel, and H. H. Fielding. Femtosecond lasers in gas phase chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, 34:949, 2005.
- [34] J. W. Rabalais. *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Wiley, New York, 1977.
- [35] J.-L. Vialle and H. T. Duong. Field ionisation study of high lying Rydberg states of Na. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 12:1407, 1979.
- [36] J. A. Yeazell and C. R. Stroud. Observation of fractional revivals in the evolution of a rydberg atomic wave. *Phys. Rev. A*, 43:5153, 1991.

- [37] A. Tenwolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, and H. B. V. Vandenheuvell. Observation of radially localized atomic electron wave-packets. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2099, 1988.
- [38] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, Kaiserslautern, 2007.
- [39] J. Neukammer, H. Rinneberg, K. Vietzke, A. König, H. Hieronymus, M. Kohl, H. J. Grabka, and G. Wunner. Spectroscopy of rydberg atoms at n-almost-equal-to-500-observation of quasi-landau resonances in low magnetic-fields. *Phys. Rev. Lett.*, 59:2947, 1987.
- [40] P. W. Atkins and J. D. Paula. *Physikalische Chemie*. Wiley VCH, 2006, 4. vollständig überarbeitete Auflage.
- [41] H. Haken and H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Berlin, 2005, 5. Auflage.
- [42] K. Kahn and B. Kirtman. Description of electronically excited states. web.chem.ucsb.edu/kalju/chem126/public/elspect_theory.html.
- [43] J. D. Watson and F. H. C. Crick. The structure of dna. *Cold Spring Harbor Lab Press, NY*, 18:123–131, 1953.
- [44] L. Marrot and J.-R. Meunier. Skin dna photodamage and its biological consequences. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 58, 5., 2.:139–148, 2008.
- [45] H. Moustroph and S. Ernst. Who knows it today the franck-condon principle. *Chemie in unserer Zeit*, 4(45):256–269, 2011.
- [46] Ingolf V. Hertel and Claus-Peter Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*. Springer Verlag Berlin, 2008.
- [47] Joachim Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner, 2004, 2. Auflage.
- [48] H. A. Jahn and E. Teller. *Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1937.
- [49] Sebastian Wachsmann-Hogiu. *Vibronic coupling and ultrafast electron transfer studied by picosecond time-resolved resonance Raman and CARS spectroscopy*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2000.

- [50] T. Koopmans. über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atom. *Physica*, 1:104, 1934.
- [51] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtetes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132, 1905.
- [52] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger, Malabar, 1950.
- [53] P. Hemberger. *Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV Synchrotronstrahlung*. PhD thesis, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [54] J. H. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Rep. Prog. Phys.*, 67:623–665, 2004.
- [55] A. Sasso R. Bruzzese and S. Solimeno. Multiphoton excitation and ionisation of atoms and molecules. *Riv. Nuovo Cimento*, 12:1, 1989.
- [56] T. Pfeifer, C. Spielmann, and G. Gerber. Femtosecond x-ray science. *Rep. Prog. Phys.*, 69:443–505, 2006.
- [57] L.V. Keldysh. Ionization in field of a strong electromagnetic wave. *Soviet physics, JETP*, 20, Iss. 5:1307, 1965.
- [58] Öznur Delikaya. Prädissoziative dynamik von rydberg- und valenzzuständen. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2012.
- [59] J.-E. Moser. Master's thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne School of Basic Sciences Institute of Chemical Sciences and Engineering, Skript unter http://photochemistry.epfl.ch/PC/PC_Lesson_7.pdf, 2012.
- [60] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum ultraviolet-radiation in the rare-gases. *J. Opt. Soc. Am. B - Optical Physics*, 4, Iss. 4:595–601, 1987.
- [61] L. A. Lompre, A. L'Huillier, and M. Ferray et al. High-order harmonic-generation in xenon - intensity and propagation effects. *J. Opt. Soc. Am. B - Optical Physics*, 7, Iss. 5:754 – 761, 1990.
- [62] A. L'Huillier, M. Lewenstein, P. Salieres, and Ph. Balcou. High-order harmonic-generation cutoff. *Phys. Rev. A*, 48, Iss. 5:R3433 – R3436, 1993.

- [63] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49, Iss. 3:2117 – 2132, 1994.
- [64] K. J. Schafer, B. Yang, L. F. Dimauro, and K. C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70, Iss. 11:1599–1602, 1993.
- [65] S. Y. Chen, A. Maksimchuk, and D. Umstadter. Experimental observation of relativistic nonlinear thomson scattering. *Nature*, 396, Iss. 6712:653–655, 1998.
- [66] H. H. Moore, C. C. Davis, and M. A. Coplan. *Building Scientific Apparatus: a practical guide to design and construction*. Perseus Books Publishing, L.L.C., Reading, 1991, 2nd Ed.
- [67] P. Baltzer, B. Wannberg, M. L andqvist, L. Karlsson, D. M. P. Holland, M. A. MacDonald, M. A. Hayes, P. Tomasello, and W. von Niessen. An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of carbon disulphide. *Chem. Phys.*, 202:185, 1996.
- [68] P. Kruit and F. Read. Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier. *J. Phys. E Sci. Instrum.*, 16:313, 1983.
- [69] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26:1150, 1955.
- [70] S. Zamith, V. Blanchet, B. Girard, J. Andersson, S. Sorensen, I. Hjelte, O. Bjorneholm, D. Gauyacq, J. Norin, J. Mauritsson, and A. L' Huillier. The predissociation of highly excited states in acetylene by time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 119, 7:3736, 2003.
- [71] M. Wittmann, M. Wick, O. Steinkellner, P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, G. Korn, and I. V. Hertel. Generation of femtosecond vuv pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase. *Opt. Commun.*, 173:323, 2000.
- [72] D. Strasser, T. Pfeifer, B. Hom, A. Müller, J. Plenge, and S. R. Leone. Coherent interaction of femtosecond extreme-uv light with he atoms. *Phys. Rev. A*, 73:021805(R), 2006.
- [73] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. Rahman. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1127, 1979.

- [74] G. Paulus. *Multiphotonenionisation mit intensiven ultrakurzen Laserpulsen*. Herbert Utz Verlag, München, 1996.
- [75] J. Stark. Beobachtungen über den effekt des elektrischen feldes auf spektrallinien i. quereffekt. *Annalen der Physik*, 43:965 – 983, 1914.
- [76] T. K. Allison, J. van Tilborg, T. W. Wright, M. P. Hertlein, R. W. Falcone, and A. Belkacem. Separation of high order harmonics with fluoride windows. *Opt. Expr.*, 17, Nr. 11:8941–8946, 2009.
- [77] C. Cossart-Magos, M. Jungen, M. Horani, and F. Launay. The high resolution absorption spectrum of jetcooled CS_2 between 50500 and 65500 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.*, 104, Iss. 19:7412, 1996.
- [78] F. R. Greening and G. W. King. Rydberg states of carbon dioxide and carbon-disulfide. *J. Mol. Spec.*, 59:312 – 325, 1976.
- [79] M. J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, P. Natalis, G. Caprace, and D. Roy. Photoelectron-spectrum of CS_2 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phen.*, 18, Iss. 4:295 – 308, 1980.
- [80] R. Mualem and A. Gedanken. The absorption of supersonically expanded CS_2 in the VUV region. *Chem. Phys. Lett.*, 188, Iss. 5-6:383–387, 1992.
- [81] I. Fischer, A. Lochschmidt, A. Strobel, G. Niedner-Schatteburg, K. Müller-Dethlefs, and V.E. Bondybey. The non-resonant two-photon zero kinetic energy photoelectron spectrum of carbondisulfide. *Chem. Phys. Lett.*, 202:542, 1993.
- [82] C. Cossart-Magos, M. Jungen, and F. Launay. High-resolution absorption spectrum of jet-cooled CS_2 between 70500 and 81550 cm^{-1} : np and nf Rydberg series converging to the first ionization potential. *J. Chem. Phys.*, 109:6666, 1998.
- [83] W. von Sellmeier. Zur erklärang der abnormen farbenfolge in spectrum einiger substanzen. *Annalen der Physik*, 143:272–282, 1871.
- [84] M. Ziolk, R. Naskrecki, M. Lorenc, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski. The influence of the excitation geometry on the temporal resolution in femtosecond pump-probe experiments. *Opt. Commun.*, 197, Iss. 4 - 6:467 – 473, 2001.
- [85] K. J. Yuan, Y. Cheng, F. Y. Wang, and X. M. Yang. Photodissociation dynamics of methanol and ethanol at 157 nm. *Chin. J. Chem. Phys.*, 21:301, 2008.

- [86] T. Fischer. *SPIDER als Instrument zur Untersuchung der Laser-Plasma-Wechselwirkung an Gasjet-Targets im sub-10-fs Regime*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2007.
- [87] J. Plenge, A. Wirsing, C. Raschpichler, B. Wassermann, and E. Rühl. Control of coherent excitation of neon in the extreme ultraviolet regime. *Faraday Discuss.*, 153:361–373, 2011.
- [88] H. Fielding. Rydberg wavepackets in molecules: From observation to control. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 56:91, 2005.
- [89] S. Gilb, E. A. Torres, and S. R. Leone. Mapping of time-dependent electron orbital alignment. *J. Phys. B - At. Mol. Opt.*, 39:4231, 2006.
- [90] S. Y. Holb, R. A. Gorse, and W. Albert Noyes. Recent work on the photochemistry of acetone in the gaseous phase. *J. Phys. Chem.*, 79, Iss. 16:1632–1643, 1975.
- [91] T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle, and A.R. Ravishankara. Photochemistry of acetone under tropospheric conditions. *Chem. Phys.*, 231:229–244, 1998, Iss. 2-3.
- [92] C. A. Staples. A screening level examination of the potential risks of acetone in aquatic and terrestrial environments using multi-media modeling. *Chemosphere*, 41:1529–1533, 2000.
- [93] S. Aloisio and J. S. Francisco. The photochemistry of acetone in the presence of water. *Chem. Phys. Lett.*, 329 Iss. 3-4:179–184, 2000.
- [94] H. Sakurai and S. Kato. A theoretical study of the norrish type i reaction of acetone. *J. Mol. Struct.:Theochem*, 461:145–152, 1999.
- [95] R. Y. Brogaard, T. I. Solling, and K. B. Möller. Initial dynamics of the norrish type i reaction in acetone: Probing wave packet motion. *J. Phys. Chem. A*, 115:556–561, 2011.
- [96] I. Antol, M. Eckert-Maksic, M. Oncak, P. Slavicek, and H. Lischka. Photodissociation pathways of acetone upon excitation into the 3s rydberg state: adiabatic versus diabatic mechanism. *Coll. czech. chem. Commun.*, 73, Iss. 11:1475–1494, 2008.
- [97] Y. Haas. Photochemical alpha-cleavage of ketones: revisiting acetone. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3:6–16, 2004.

- [98] M. Merchan. A combined theoretical and experimental determination of the electronic spectrum of acetone. *J. Chem. Phys.*, 104:1791, 1996.
- [99] R. McDiarmid and X. Xing. Experimental assignments and evaluations of recent acetone and formaldehyde excited state calculation. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, 213:440, 1997.
- [100] K. Takahashi, T. Nakayama, and Y. Matsumi. Hydrogen atom formation in the photolysis of acetone at 193 nm. *J. Phys. Chem. A*, 108:8002–8008, 2004.
- [101] J. L. Gosselin and P. M. Weber. Rydberg fingerprint spectroscopy: A new spectroscopic tool with local and global structural sensitivity. *J. Phys. Chem. A*, 109:4899 – 4904, 2005.
- [102] A. Shastri, P. J. Singh, B. N. Raja Sekhar, R. D’Souza, and B.N. Jagatap. The role of torsional modes in the electronic absorption spectrum of acetone. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 113:1553–1565, 2012.
- [103] M. Nobre. The vuv electronic spectroscopy of acetone studied by synchrotron radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:550–560, 2008.
- [104] G. Bieri, L. Asbrink, and W. Vonniessen. 30.4-nm He (II) photoelectron spectra of organic molecules: Part VII. Miscellaneous compounds. *J. Electron. Spectrosc.*, 27:129–178, 1982.
- [105] L. O’Toole, P. Brint, C. Kosmidis, G. Boulakis, and P. Tsekeris. Vacuum-ultraviolet absorption spectra of propanone, butanone and the cyclic ketones $C_nH_{2n-2}O$ ($n= 4, 5, 6, 7$). *J. Chem. Soc. Faraday*, 87:3343, 1991.
- [106] D. H. A. ter Steege, A. C. Wirtz, and W. J. Buma. Vibronic coupling in excited states of acetone. *J. Chem. Phys.*, 116:547 – 560, 2002.
- [107] K. Furuya, S. Katsumata, and K. Kimura. Photoelectron spectra of acetone and acetone dimer. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 62:237 – 243, 1993.
- [108] R. McDiarmid and X. Xing. Nonadiabatic coupling of the 3p Rydberg and $\pi\pi^*$ valence states of acetone. *J. Chem. Phys.*, 107, 3:675–679, 1997.
- [109] T. Solling, E. Diau, C. Kotting, S. De Feyter, and A. Zewail. Femtochemistry of norrish type-i reactions: Iv. highly excited ketones - experimental. *Chem. Phys. Chem.*, 3:79 – 97, 2002.
- [110] D.R. Lide. *Handbook of Chem. and Phys.* CRC Press, Boca Raton, 1992.

- [111] C. P. Schick and P. M. Weber. Ultrafast dynamics in superexcited states of phenol. *J. Phys. Chem. A*, 105:3725 – 3734, 2001.
- [112] O. Geßner, E. t. H. Chrysostom, A. M. D. Lee, D. M. Wardlaw, M.-L. Ho S.-J. Lee, B.-M. Cheng, M. Z. Zgierski, I.-C. Chen, J. P. Shaffer, C. C. Hayden, and A. Stolow. Non-adiabatic intramolecular and photodissociation dynamics studied by femtosecond time-resolved photoelectron and coincidence imaging spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 127:193 – 212, 2004.
- [113] S. N. Thakur, D. Guo, T. Kandu, and L. Goodman. 2-photon photoacoustic-spectroscopy of acetone 3p rydberg states. *Chem. Phys. Lett.*, 3-4:335–340, 1999.
- [114] L. Shen, B. Zhang, and A. G. Suits. Photoelectron imaging and (2+1) resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy study of 2-butanone photoionization dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 114:3114–3120, 2010.
- [115] J. C. Traeger. Heat of formation for the propanoyl cation by photoionization mass spectrometry. *Org. Mass Spectrom.*, 20:223, 1985.
- [116] P. Brint, L. O’Toole, C. A. Mayhew, and W. Dussa. Vacuum-ultraviolet absorption-spectrum of acetaldehyde, CH_3CHO , and the related deuterides CH_3CDO and CD_3CDO . *J. Chem. Soc. Farad. Transac.*, 68, Iss. 20:3349–3354, 1990.
- [117] S. K. Kim and A. H. Zewail. Femtosecond elementary dynamics of transition states and asymmetric ol-cleavage in norrish reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 250:279–286, 1995.
- [118] A. Nicolaidis, A. Rauk, M. N. Glukhovtsev, and L. Radom. Heats of formation from g2, g2(mp2), and g2(mp2,svp) total energies. *J. Phys. Chem.*, 100:17 460 – 17 464, 1996.
- [119] M. Schwell, H.-W. Jochims, H. Baumgärtel, and S. Leach. Vuv photophysics and dissociative photoionization of pyrimidine, purine, imidazole and benzimidazole in the 7–18 ev photon energy range. *Chem. Phys.*, 353:145–162, 2008.
- [120] Masaaki Tsubouchi, Benjamin J. Whitaker, and Toshinori Suzuki. Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: S1 f t1 intersystem crossing and rotational coherence transfer. *J. Phys. Chem. A*, 108:6823–6835, 2004.
- [121] J. K. Song, M. Tsubouchi, and T. Suzuki. Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: Spectroscopy of 3s and 3p rydberg states. *J. Chem. Phys.*, 115:8810, 2001.

- [122] B. Wang, B. Liu, Y. Wang, and L. Wang. Ultrafast dynamics of pyridine in “channel three” region. *Int. J. Mass Spectrom.*, 289:92–97, 2010.
- [123] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, and L. S. Cederbaum. Molecular dynamics of pyrazine after excitation to the S_2 electronic state using a realistic 24-mode model Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, 110:936, 1999.
- [124] I. Thanopoulos, P. Brumer, and M. Shapiro. Intramolecular energy transfer dynamics in 24-mode pyrazine by partitioning technique: A time-dependent approach. *J. Chem. Phys.*, 133:154111, 2010.
- [125] M. Chachisvilis and A.H. Zewail. Femtosecond dynamics of pyridine in the condensed phase: Valence isomerization by conical intersections. *J. Phys. Chem. A*, 103:7408–7418, 1999.
- [126] H. Satzger, D. Townsend, M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, S. Ullrich, , and A. Stollow. Primary processes underlying the photostability of isolated dna bases: Adenine. *PNAS*, 103, Iss. 27:10196 –10201, 2006.
- [127] J. Del Bene. Use of the cndo method in spectroscopy. ii. five-membered rings. *J. Chem. Phys.*, 48:4050–4055, 1968.
- [128] P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, M. P. Fülcher, and A. P. Rendell. An ab initio quantum chemical study of vertically excited singlet states of pyrimidine. *Chem. Phys.*, 162:359–367, 1992.
- [129] K. Jameson and E. C. Lim. Non-radiative decay from photoselected vibrational levels of pyrimidine vapor. *Chem. Phys. Lett.*, 79:326–330, 1981.
- [130] M.H. Palmer, I. C. Walker, M.F. Guest, and A. Hopkirk. The electronic states of the azines. iii. pyrimidine, studied by vuv absorption, near-threshold electron energy-loss spectroscopy and ab initio multi-reference configuration calculations. *Chem. Phys.*, 147:19 – 33, 1990.
- [131] F. Ferreira da Silva, D. Almeida, G. Martins, A. R. Milosavljevic, B. P. Marinkovic, S. V. Hoffmann, N. J. Mason, Y. Nunes, G. Garciaef, and P. Limao-Vieira. The electronic states of pyrimidine studied by vuv photoabsorption and electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:6717–6731, 2010.
- [132] K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw. Electronic states of azabenzenes and azanaphthalenes: A revised and extended critical review. *J. Mol. Spec.*, 132:492–544, 1988.

- [133] A. Bolovinos, P. Tserekis, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos. Absolute vacuum ultraviolet absorption spectra of some gaseous azabenzenes. *J. Mol. Spec.*, 103:240–256, 1984.
- [134] M. Stener. A study of the valence shell electronic states of pyrimidine and pyrazine by photoabsorption spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44:075203 (18pp), 2011.
- [135] R. L. Ellis, G. Kühnlenz, and H. H. Jaffé. The Use of the CNDO Method in Spectroscopy. *Theoret. chim. Acta (Berl.)*, 26:131–140, 1972.
- [136] L. Lehr. *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Molekülen und Molekülclustern*. Herbert Utz Verlag Wissenschaft, 2000.
- [137] V. Stert, P. Farmanara, and W. Radloff. Electron configuration changes in excited pyrazine molecules analyzed by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 112, Iss. 10:4460 – 4464, 2000.
- [138] I. Yamazaki, T. Muraio, T. Yamanaka, and K. Yoshihar. Intramolecular electronic relaxation and photoisomerization processes in the isolated azabenzene molecules pyridine, pyrazine and pyrimidine. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 75:395–405, 1983.
- [139] S. Ullrich, T. Schultz, M. Z. Zgierski, and A. Stolow. Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:2796 – 2801, 2004.
- [140] J. Gonzalez-Vazquez, L. Gonzalez, E. Samoylova, and T. Schultz. Thymine relaxation after UV irradiation: the role of tautomerization and $\pi\sigma^*$ states. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:3927–3934, 2009.
- [141] H. R. Hudock, B. G. Levine, A. L. Thompson, H. Satzger, D. Townsend, N. Gador, S. Ullrich, A. Stolow, and T. J. Martinez. Ab initio molecular dynamics and time-resolved photoelectron spectroscopy of electronically excited uracil and thymine. *J. Phys. Chem. A*, 111, Iss. 34:8500–8508, 2007.
- [142] S. Perun, A. L. Sobolewski, and W. Domcke. Conical intersections in thymine. *J. Phys. Chem. A*, 110, Iss. 49:13238–13244, 2006.
- [143] M. Merchan, R. Gonzalez-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andres, E. Rodriguez, M. Reguero, and D. Pelaez. Unified model for the ultrafast decay of pyrimidine nucleobases. *J. Phys. Chem. B*, 11, Iss. 51:26471–26476, 2006.

- [144] Susanne Ullrich, Thomas Schultz, Marek Z. Zgierski, and Albert Stolow. Direct observation of electronic relaxation dynamics in adenine via time-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:2262–2263, 2004.
- [145] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko, and S. K. Kim. Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:12958–12959, 2002.
- [146] A. L. Sobolewski. On the mechanism of nonradiative decay of dna bases: ab initio and tddft results for the excited states of 9h-adenine. *Eur. Phys J.*, 20:369–374, 2002.
- [147] E. Samoylova. Analysis of ultrafast relaxation in photoexcited DNA base pairs of adenine and thymine. *Chem. Phys.*, 347:376–382, 2008.
- [148] Y. Li, J. Wan, and X. Xu. Theoretical Study of the Vertical Excited States of Benzene, Pyrimidine, and Pyrazine by the Symmetry Adapted Cluster—Configuration Interaction Method. *Wiley InterScience*, 10:1658–1667, 2007.
- [149] M. Etinski. Intersystem crossing and characterization of dark states in the pyrimidine nucleobases uracil, thymine, and 1-methylthymine. *J. Phys. Chem.*, 113:11809–11816, 2009.
- [150] C. Yang, Y. Yu, K. Liu, D. Song, L. Wu, and H. Su. [2 + 2] photocycloaddition reaction dynamics of triplet pyrimidines. *J. Phys. Chem. A*, 115:5335–5345, 2011.
- [151] D. Zhong, E.W.-G. Diau, T. M. Bernhardt, S. De Feyter, J. D. Roberts, and A. H. Zewail. Femtosecond dynamics of valence-bond isomers of azines: transition states and conical intersections. *Chemical Physics Letters*, 298:129–140, 1998.
- [152] E.C. Lim. Photophysics of gaseous aromatic molecules: excess vibrational energy dependence of radiationless processes. *Adv. Photochem.*, 23:165–211, 1997.