

# Überblick

Diese Dissertation erörtert die Wechselwirkung von großen, endlichen Systemen mit Femtosekunden Laserstrahlung bei moderaten Intensitäten bis zu  $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Die photoinduzierten Prozesse werden mit Hilfe von Photoionen- und Photoelektronenspektrometrie analysiert. Als Untersuchungsobjekte wurden  $\text{C}_{60}$  Fullerene und Modellpeptide (Ac-Phe-NHMe und Ac-Ala-NHMe) gewählt.

Das  $\text{C}_{60}$  Fulleren ist ein äußerst interessantes Modellsystem, um die Dynamik der Photoanregung, Photoionisation und Photofragmentation in komplexen Molekülen mit vielen Freiheitsgraden zu studieren.  $\text{C}_{60}$  mit seiner wohl definierten hochsymmetrischen Struktur und der Vielzahl elektronischer und nuklearer Freiheitsgrade kann als ein ausgezeichneter Prototyp eines großen endlichen molekularen Systems sowohl für theoretische als auch für experimentelle Studien gesehen werden.

Um den Energieeintrag in das System von der Energieumverteilung in die verschiedenen elektronischen und nuklearen Freiheitsgrade zu trennen, sind Ultrakurzlaserpulse mit einer Dauer von 30 fs bis hin zu 9 fs für die Untersuchungen verwendet worden. Die Anregungszeit liegt damit deutlich unter der charakteristischen Zeitskala für die Elektronenrelaxation. Die genaue Analyse der  $\text{C}_{60}$ -Massenspektren als Funktion wichtiger Laserparameter, wie beispielsweise Intensität, Impulsdauer und Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probeimpulsen, führt zu einem tieferen Verständnis der photoinduzierten Prozesse wie Ionisation und Fragmentation. Die Beobachtung von vielfach geladenen  $\text{C}_{60-2n}^{q+}$ -Fragmenten ( $q > 1$ ) sogar mit 9 fs Pulsen lässt auf eine direkte nichtstatistische Fragmentation von Fullerenen auf einer Femtosekundenzeitskala durch nichtadiabatische Mehrelektronendynamik (NMED) schließen, während einfach geladene Ionen durch einen adiabatischen Ein-Elektronen-Prozess (SAE) erzeugt werden. Lichtelliptizität abhängige Studien können zwischen SAE und NMED sehr empfindlich unterscheiden. Zwei Farben Pump-Probe Messungen geben direkte Information über die charakteristische Relaxationszeit. In allen Fällen spielt die resonante Mehrelektronenanregung des  $t_{1g}$ -Zustands eine Schlüsselrolle im Anregungsprozess.

Die Manipulation von Molekülen durch zeitlich geformte Laserimpulse hat sich zu einer Standardtechnik für das Steuern und möglichen Analysieren von Reaktionspfaden in komplizierten Systemen entwickelt. Mit Hilfe einer geschlossenen Rückkopplungsschleife kann eine optimale Anregung auch von sehr komplizierten Systemen gefunden werden, ohne dass eine genaue Kenntnis der potenziellen Energieoberflächen notwendig ist. Als erstes wurde diese Technik auf das  $\text{C}_{60}$  Fulleren angewandt, um den Fragmentationsprozess zu studieren. Eine optimale Pulsfolge führt zu einem deutlich erhöhten Energieeintrag und somit zu vermehrter  $\text{C}_2$ -Emission, ein typischer Energieverlustkanal des schwingungsangeregten  $\text{C}_{60}$ , im Vergleich mit der Reaktion auf einen einzelnen Laserimpuls derselben Energie und Dauer. Als zweites wurde diese Technik für einen selektiven Bindungsbruch in den Modellpeptiden Ac-Phe-NHMe und Ac-Ala-NHMe eingesetzt. Durch die starke Anregung im Laserfeld mit zeitlich geformten Laserimpulsen können starke Bindungen im molekularen System mit hoher Selektivität gespalten werden während andere, schwächere Bindungen intakt bleiben. Diese Ergebnisse zeigen, dass die adaptive Pulsformung in der Kombination mit hochauflösender Massenspektroskopie einen ersten Schritt zur Entwicklung von effizienten Werkzeugen für die chemische Analyse von großen Biomolekülen oder sogar Proteinen darstellen.

