

Teilprojekt A2: **Ultraschnelle Vibrationsanregung und Femtochemie an molekularen Modellsystemen in der Gasphase**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Ingolf V. Hertel**

Dienstanschrift: Max-Born-Institut (MBI)
Rudower Max-Born-Straße 2A, 12489 Berlin und
Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 6392 1200 Fax: 0049 30 6392 1209
E-Mail: hertel@mbi-berlin.de
Internet: <http://staff.mbi-berlin.de/hertel>

Teilprojektleiter: **Dr. Georg Korn**

Dienstanschrift: Max-Born-Institut (MBI)
Max-Born-Straße 2A, 12489 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 6392 1277 Fax: 0049 30 6392 1289
E-Mail: korn@mbi-berlin.de
Internet: <http://staff.mbi-berlin.de/korn>

Fachgebiet und **Experimentalphysik, Chemische Physik**

Arbeitsrichtung: **Ultrakurzzeitphysik, Reaktionsdynamik**

Keywords: Ionisationsdynamik von C₆₀, Above Threshold Ionisation (ATI), Echtzeituntersuchung der Dissoziation von H₂O, Impulsformung

Summary of results in the period 1998-2001

Investigations in this period were focused on the dynamics of two model systems which are of particular interest for the planned pump-control-probe experiments involving vibrational excitation. 1) We have studied the ionisation dynamics of C₆₀ by photoelectron and photoion spectroscopy, using a 790 nm laser with pulse durations varying from 25 fs to 5 ps as well as 400 nm femtosecond pulses. Multiply charged C₆₀^{q+} ions with q up to 6 are observed. Determination of the laser intensity dependence of the ion intensities indicates that the multiple ionization occurs predominantly sequentially. For 25 fs pulses, in the absence of fragmentation, the ioni-

zation mechanism is direct multiphoton ionization with clear observation of above threshold ionization. As the pulse duration is increased this becomes dominated by a statistical ionization due to equilibration among the electronic degrees of freedom. For pulse durations on the order of a ps coupling to the vibrational degrees of freedom occurs and the well-known phenomenon of delayed (μs) ionization is observed. 2) First real time studies of the dissociation of H_2O were performed. The pulse duration of some 100 fs at 150 nm allows the determination of an upper limit on the order of 20 fs for the dissociation time. Finally, extensive work on pulse shaping and the reduction of pulse duration has been performed as a prerequisite of the future control experiments in the gas phase. We are now able to provide sequences of amplified sub 100 fs pulses with 1kHz repetition rate as well as sub 20 fs pulses at 800 and 400 nm (record 5.8 fs).

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1998-2001

Die Arbeiten in dieser ersten Antragsphase konzentrierten sich zunächst auf ein grundsätzliches Verständnis der Ionisationsdynamik des Modellsystems C_{60} in der Gasphase im Feld intensiver, ultrakurzer Laserimpulse, sowie auf ersten Untersuchungen zum zeitaufgelösten Studium der Dynamik des Systems H_2O und D_2O , wobei erstmals in einer Echtzeituntersuchung eine zeitliche Obergrenze für die Dissoziation des Wassers bestimmt werden konnte. Zugleich wurden umfangreiche Vorarbeiten zur Impulsverkürzung sowie zur linearen und zur nichtlinearen Pulsformung und Erzeugung von Impulssequenzen durchgeführt. Diese Arbeiten bilden die methodische Grundlage für die in der kommenden Antragsperiode geplanten Untersuchungen zur gezielten Steuerung solcher Prozesse. Erste Vorexperimente mit einer bisher nicht erschlossenen Zeitauflösungen unter 10 fs an H_2O im nahen UV-Bereich demonstrieren das Potenzial dieser neuen methodischen Entwicklungen. Da die durchgeführten Arbeiten zur Laserentwicklung für beide Teilprojekte übergreifend zu sehen sind, berichten wir zunächst über die hierbei erzielten methodischen Fortschritte (ergänzt um eine Reihe von theoretischen Modelluntersuchungen zu impulsiven Ramananregung) und sodann über die beiden Unterprojekte UP1: Steuerung von Ionisations- und Fragmentationsprozessen durch selektive Vibrationsanregung mit ultrakurzen Lichtimpulsen und UP 2: Erprobung der Pump-Control Technik am Beispiel der modenspezifischen Anregung und Dissoziation von HDO.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (1998-2001)

Laserentwicklung für beide Unterprojekte

G. Korn, Wittmann, O. Dühr, A. Thoß, M. Boyle

Wir können jetzt im Prinzip das gesamte Spektralgebiet von ca. 100 nm bis hin zu 10 μm mit Femtosekundenimpulsen nutzen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für Anregung, Dissoziation und Nachweis einer breiten Palette von interessanten Moleküle und deren Fragmenten. Gleichzeitig wurde systematisch an einer Verkürzung der Impulsdauer für verstärkte Femtosekundenimpulse gearbeitet sowie die Pulscharakterisierung im UV und VUV für diese Zwecke vorangetrieben. Für die Arbeiten dieses Teilprojektes – zugleich auch als Serviceleistung für andere Teilprojekte - stehen Impulse von 30 fs mit einer Energie von 2mJ bei 800 nm und von 200 μJ bei 400 nm zur Verfügung. Die weltweit kürzesten Impulse im blauen/UV Spektralbereich (400 nm, 8 fs) wurden von der MBI Lasergruppe demonstriert [DNK99]. Nichtlinear optische Methoden ermöglichten es überdies, abstimmbare Impulse im blauen Spektralbereich mit Breiten um 20 fs zu generieren, die ebenfalls für die erwähnten Untersuchungen eingesetzt werden können [NDK97]. Ebenso konnten Erfahrungen zur Erzeugung von Impulsfolgen mit veränderbarem zeitlichen Abstand gesammelt werden. Erstmals konnten Impulsen mit Impulsdauern von einigen 100 fs bei 150 nm - eine spezifische Besonderheit der am MBI vorhandenen Femtosekunden-Applikationslabors – für Echtzeituntersuchungen an freien Molekülen nutzbar gemacht werden [NKW99, FSW99, WWS00].

Ein wichtiger Schwerpunkt der Arbeiten in der vergangenen Förderperiode war die Verfügbarmachung sowie erste Schritte zur Weiterentwicklung der inzwischen in mehreren Labors weltweit etablierten Methoden für die *Impulsformung*. Die Zielstellung von UP1, Steuerung und Kontrolle des Ionisationsverhaltens durch impulsive Raman-Anregung von Molekülen in der Gasphase, stellt aber besondere Anforderungen an die zu erzeugenden Impulse bzw. Impulssequenzen. Hierfür müssen Impulssequenzen mit abstimmbarem Pulsabstand bei hoher Intensität und zugleich sehr kurzer Impulsdauer (deutlich unter 100 fs) zur Verfügung gestellt werden. Deswegen mussten beim optischen Aufbau des Impulsformers und seiner Anordnung im Lasersystem experimentell neue Wege gegangen werden. Für die Erzeugung der Pulse mit einer Breite unter 30 fs wurde ein stabiler Oszillator mit Prismenkompression aufgebaut. Die optische Anordnung der Komponenten im Zero-dispersion-stretcher ist in Abb. 2 dargestellt.

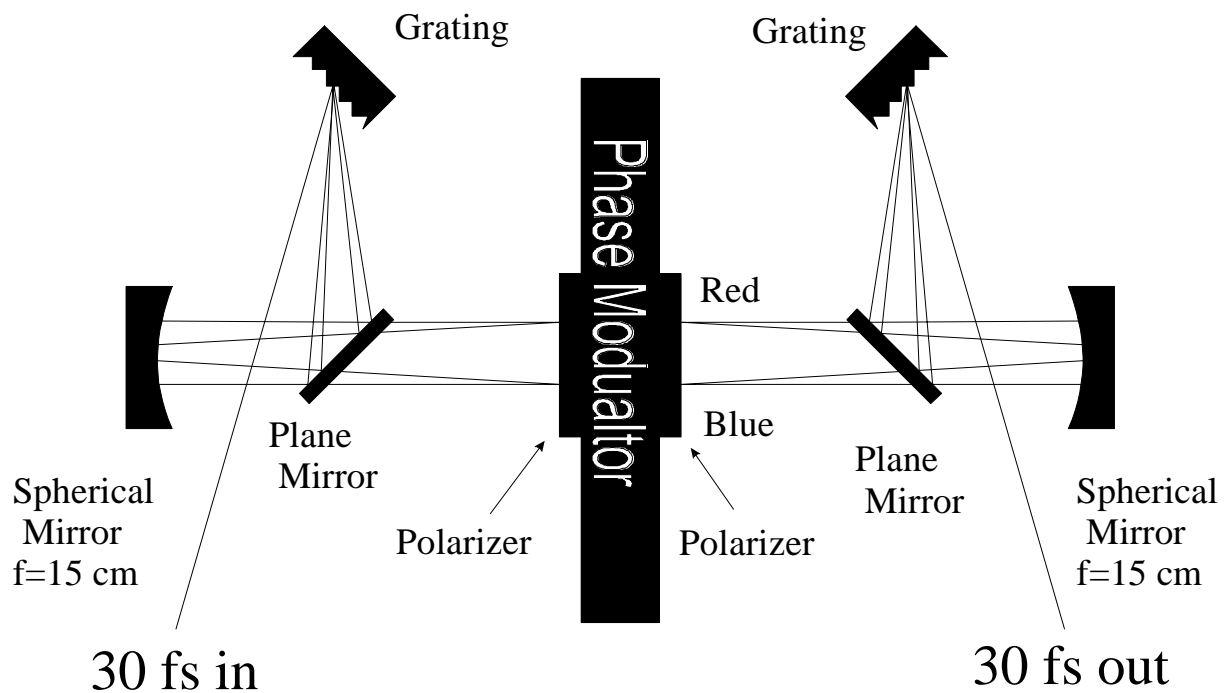


Abb. 2: Zero-Dispersion-Stretcher mit reflektierender Optik und Phasenmodulator

Die gesamte Optik ist ausschließlich aus reflektierenden Elementen aufgebaut. Dadurch können chromatische Aberrationen vermieden werden. Hierbei sind die Gitter und der Phasenmodulator in den jeweiligen Brennpunkten der sphärischen Spiegel angeordnet. Die Charakterisierung von stark phasenmodulierten Impulsen bzw. Impulssequenzen ist mittels Autokorrelation nur schwer möglich. Deswegen wurden für diese Messungen Kreuzkorrelationstechniken entwickelt, die sowohl am Ausgang des Oszillators als auch für die verstärkten Impulse anwendbar sind. Die Abbildung 3 zeigt die im Rahmen der Arbeiten zu diesem Projekt entwickelte Anordnung für den Oszillatorausgang. Die Länge der BBO-SHG-Kristalle ist typischerweise 100 μm .

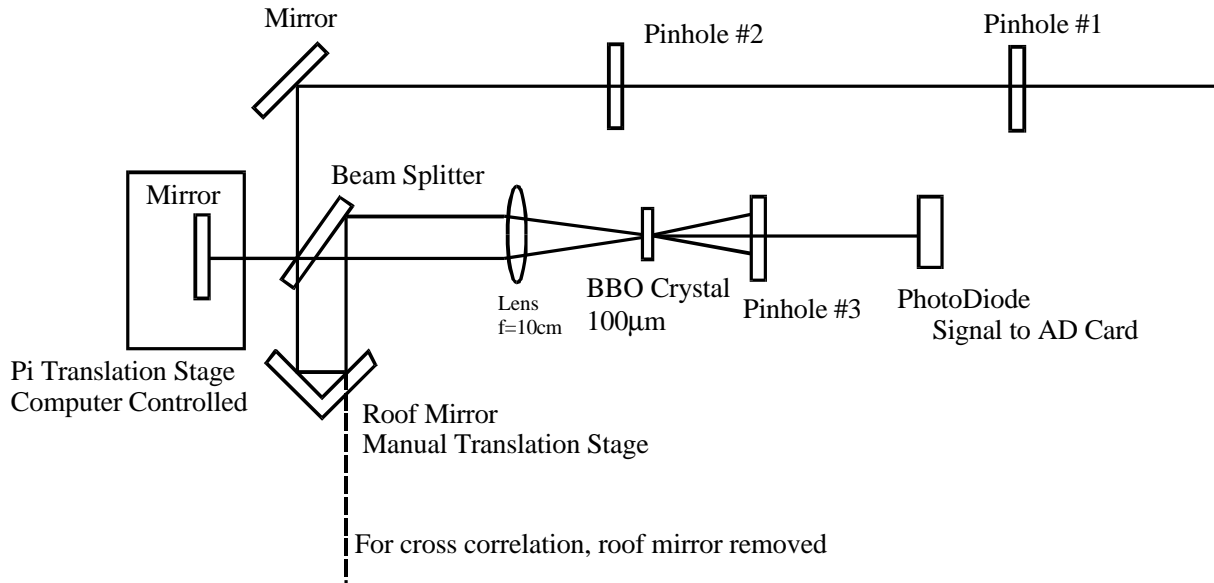


Abb. 3: Auto- und Kreuzkorrelationsanordnung zur Charakterisierung von phasenmodulierten, geformten Impulsen

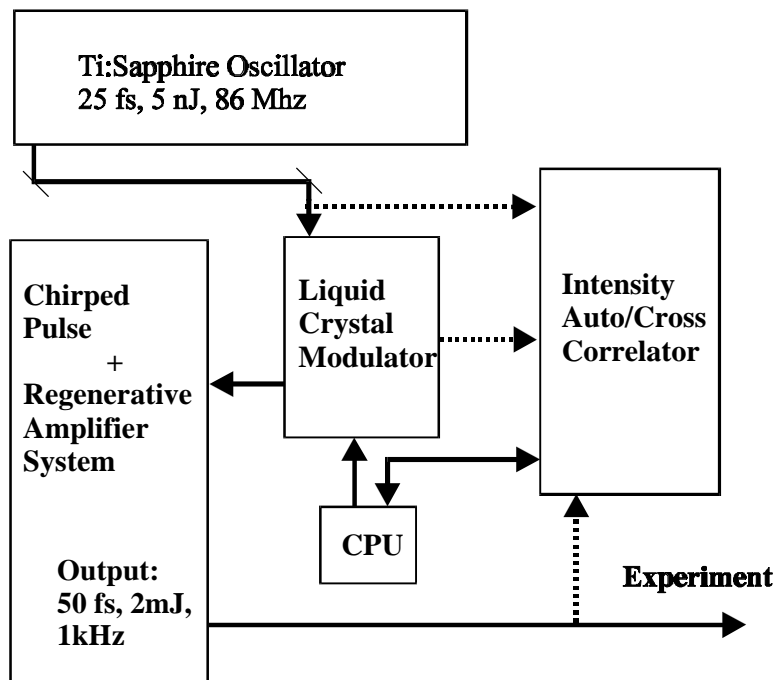


Abb. 4: Experimenteller Aufbau für die Erzeugung von phasenmodulierten Impulsen und Impulsfolgen. Der Phasenmodulator steht zwischen dem Oszillator und dem Stretcher des sich anschließenden CPA-Lasersystem

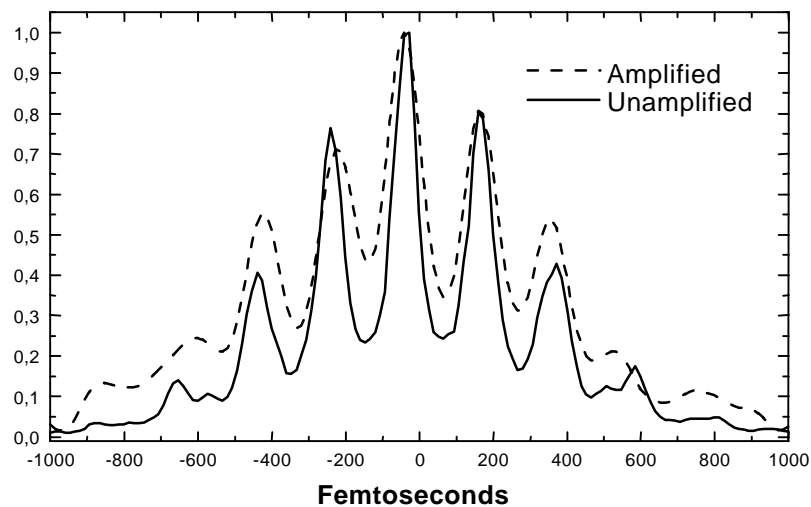


Abb. 5: Autokorrelation eines phasenmodulierten Oszillatorpulses (volle Linie) und komprimierter verstärkter Impulse (gestrichelt). Ausgangsleistung des verstärkten Impulses 2W bei 1kHz.

Für die Experimente zur impulsiven Anregung sind verstärkte Impulssequenzen erforderlich. Zur Erzeugung einer möglichst hohen Ausgangsleistung für die Gasphasenexperimente befindet sich der Phasenmodulator entgegen der üblichen Praxis zwischen dem Oszillator und dem Stretcher des folgenden CPA-Verstärkersystems. Abbildung 4 zeigt den kompletten Aufbau des Lasersystems in einem Blockschema. Die Leistung der phasenmodulierten Ausgangsimpulse ist 2W bei einer Folgefrequenz von 1 kHz. Abbildung 5 zeigt erste Resultate einer Sequenz von phasenmodulierten Impulsen vor und hinter dem Verstärker. Die Verringerung des Kontrastverhältnisses zwischen den Impulsen nach der Verstärkung kann durch eine Impulsverlängerung der individuellen Impulse entstehen, die durch eine Verringerung der Bandbreite bei der Verstärkung hervorgerufen wird.

Die entwickelten Methoden zur Erzeugung von speziell geformten verstärkten Impulsen konnten auch erfolgreich zur Verbesserung des Phasenverlaufs von verstärkten Impulsen und damit zur Impulsverkürzung eingesetzt werden.

Durch den Einsatz von genetischen Algorithmen bei einer Rückkopplungssteuerung über die 2. Harmonische des Lasersignals konnte eine deutliche Verbesserung des Kontrastverhältnisses der Impulse erreicht werden, wie in Abbildung 6 dokumentiert wird. Dabei zeigt die durchgezogene Linie die gemessenen Impulsbreite, wenn die Zahl der Umläufe im regenerativen Ver-

stärker um einen Round-trip verändert wird. Die Kompensation der Dispersion ist dann nicht mehr perfekt und die Gitter müssen in einen anderen Abstand gefahren werden.

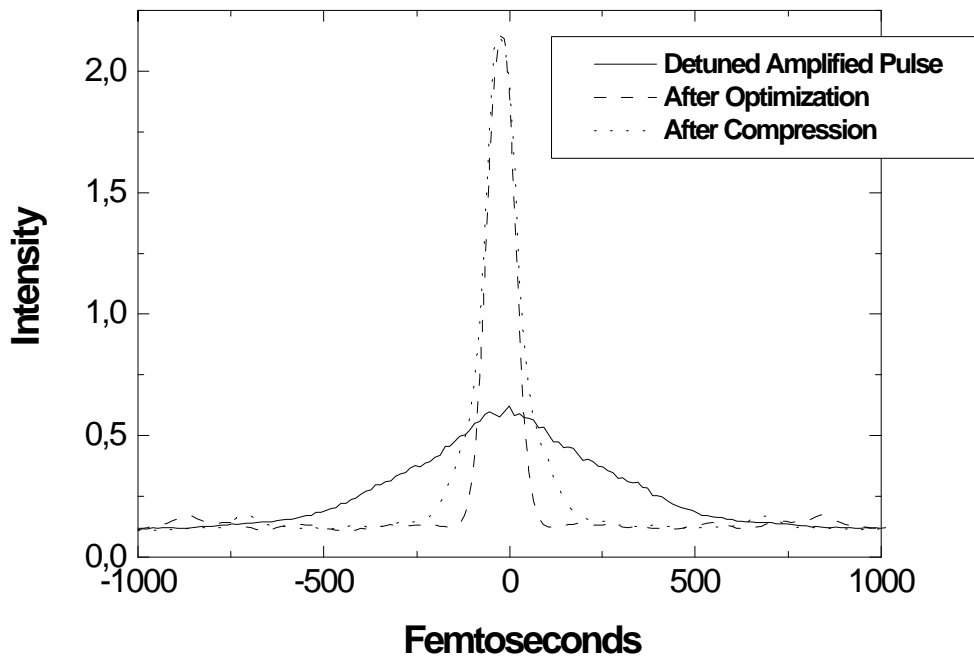


Abb. 6: Autokorrelationsverläufe für verstärkte Impulse nach Manipulation der Zahl der Umläufe (durchgezogene Linie); Kompression durch Veränderung des Gitterabstandes (gepunktete Linie); Optimierung durch genetischen Algorithmus (gestrichelte Linie)

Das Resultat dieser Prozedur zeigt die gepunktete Linie. Die Impulsbreite ist deutlich kürzer, da die Phase 2. Ordnung nun kompensiert ist. Bei Verwendung eines genetischen Algorithmus werden durch den Phasenmodulator auch die Phasen höherer Ordnung kompensiert. Das Resultat zeigt die gestrichelte Linie. Eine deutliche Verbesserung insbesondere in den Flügeln ist zu erkennen.

Daneben wurden umfangreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen zur impulsiven Ramanstreuung und zur Impulsverkürzung durchgeführt [KDN98, KND98, NKo98a, NKo98b, NKo99, WNK00a, WNK00b]. In diesen Arbeiten konnten die experimentellen und theoretischen Grundlagen von starker impulsiver Schwingungsanregung von Raman-aktiven Molekülen in der Gasphase gelegt werden. Die Grundidee basiert auf der Verwendung eines

Pulses, dessen Dauer kürzer ist als die molekulare Schwingungsperiode des Moleküls. Im Frequenzbild ist die spektrale Breite des anregenden intensiven fs-Pulses größer als der Frequenzabstand zur Ramanlinie. Damit ist dieser Prozess mit einem einzigen ultrakurzen Puls treibbar. Die Schwingungsanregung des Gases konnten durch die Messung des Spektrums eines Probeimpulses bei 400 nm nachweisen. Die neu entstehenden Frequenzkomponenten sind dann genau bei den Stokes- und Antistokeslinien zu finden. Die Intensitätsverteilung der neuen Frequenzkomponenten sowie die Kompression der damit verbundenen Pulse war ein Beweis für die Phasenkohärenz der beobachteten Linien. Der entstehende Impulszug wies einen Abstand von 43 fs auf. Die individuelle Impulsbreite war mit 5.8 fs die kürzeste, die bisher bei 400 nm erreicht werden konnte. Zur Vergrößerung der Wechselwirkungslänge der intensiven Kurzpuls laserstrahlung mit den Raman-aktiven Molekülen wurden die Experimente in Hohlleitern durchgeführt.

UP1: Steuerung von Ionisations- und Fragmentationsprozessen durch selektive Vibrationsanregung mit ultrakurzen Lichtimpulsen

K. Hoffmann, G. Korn, M. Boyle, I. V. Hertel

Zentrale Aufgabenstellung war die Erzeugung und Anwendung von kurzen Impulsen für die Anregung, Ionisation und Fragmentation von C_{60} -Molekülen in der Gasphase – zunächst mit dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis der Ionisationsdynamik zu entwickeln. Dies erwies sich als besonders wichtig, da in der Literatur bereits über Ergebnisse berichtet worden war [1], die trotz intensiver Nachprüfungen nicht reproduziert werden konnten. Wir konnten nachweisen, dass eine "ganz normale" Multiphotonionisation für die Erzeugung von einfach und mehrfach ionisierten Fullerenen mit sub 100 fs Impulsen verantwortlich ist.

Die verwendete experimentelle Anordnung zum Nachweis der Ionenspektren und Elektronenspektren ist in Abbildung 7 skizziert während Abbildung 8 die gemessenen Ionisationsausbeuten für C_{60} (bis zu 6-fach ionisierte Spezies konnten beobachtet werden) in Abhängigkeit von der Intensität der eingestrahnten Laserimpulse zeigt.

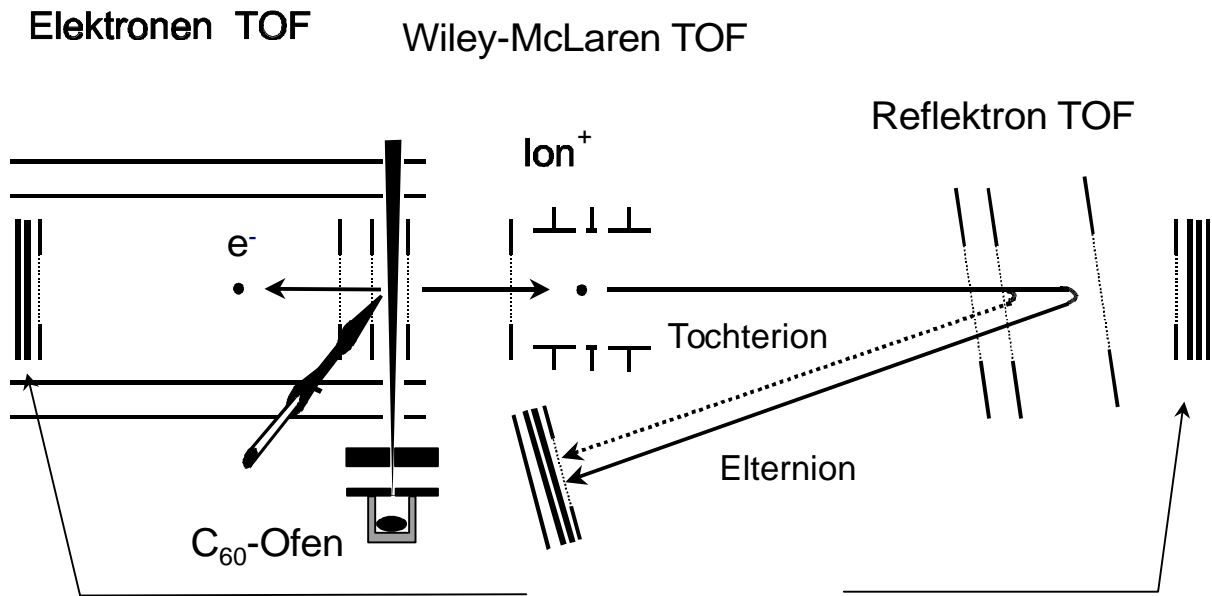


Abb.7: Schema des Ionen- und Elektronenspektrometers

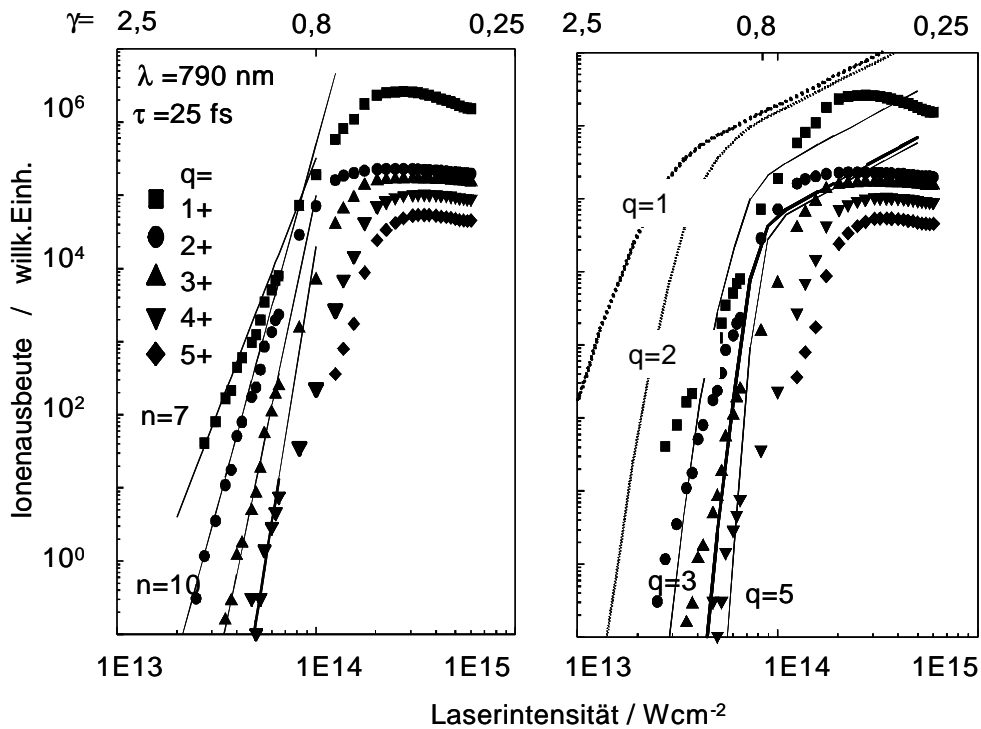


Abb. 8: C_{60}^{q+} Ionenausbeuten als Funktion der Laserintensität bei 790 nm, 25 fs. Links: Die eingezeichneten Geraden entsprechen einem sequentiellen Multiphotonenprozess vom q - zum $(q+1)$ -fach geladenen C_{60} Ion. Rechts: Gleiche exp. Daten; durchgezogene Linien: Tunnelionisation nach der sog. ADK Formel (Amossov, Delone, Krainov [2])

Diese von uns sehr sorgfältig durchgeführten Experimente [THD00], deren Validität durch eingehende Vergleichsuntersuchungen an atomarem Xe verifiziert wurde, erlauben eine eindeutige Charakterisierung der Ionisationsprozesse als sequentielle Multiphotonenionisation [CHR00] ohne eine zusätzliche Zwischenanregung der 20 eV- Plasmonresonanz wie in der Literatur postuliert [1]. Dies wird in Abbildung 8 durch die Steigung der Ionenausbeute in Abhängigkeit von der eingestrahlt Laserintensität dokumentiert.

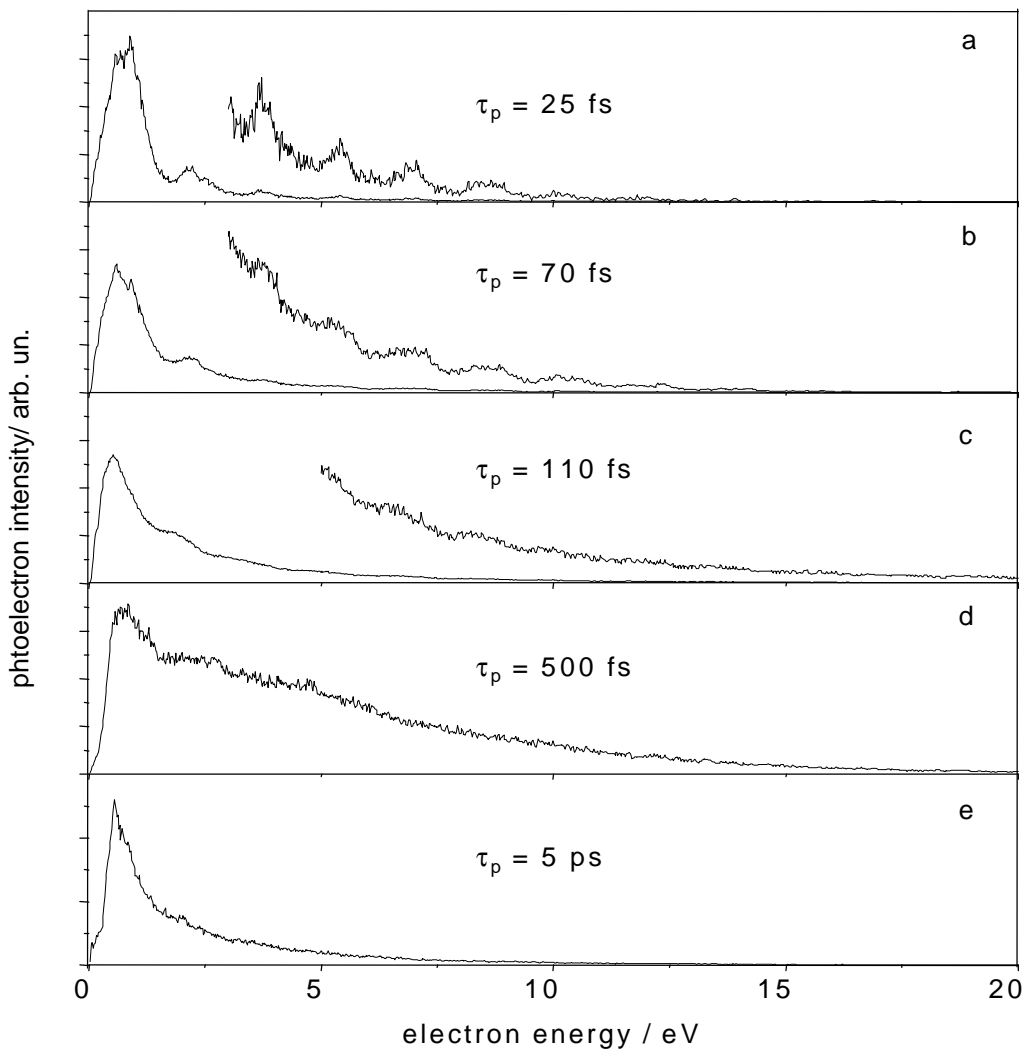


Abb. 9: Photoelektronenspektren von C_{60} als Funktion der Dauer τ_p des Photoionisationsimpulses ($I = 795 \text{ nm}$, a) - d): $8 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$, e): $5 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$). Die ATI Peaks im Abstand der Photonenenergie (1.6 eV) sind für $\tau_p < 100 \text{ fs}$ deutlich sichtbar.

Als hoch interessant erwies sich das Studium der Photoelektronenspektren [CHH00], in welchen bei sehr kurzen Impulsen deutlich die charakteristischen, von Atomen her bekannten "above threshold ionisation (ATI)" – Peaks beobachtet wurden. Abbildung 9 zeigt einige Messergebnisse. Die ATI Peaks verschwinden für größere Pulsbreiten, woraus auf eine rasche Umverteilung der ins System eingebrachten Energie geschlossen werden kann – zunächst innerhalb der elektronischen Freiheitsgrade (100 bis 300 fs), sodann auch in das Kerngerüst des C_{60} (500 fs bis ps). Dieser Prozess ist mit einer massiven Fragmentation verbunden. Dies illustriert Abbildung 10, wo die Änderung des Ionisations- und Fragmentationsverhaltens von C_{60} in Abhängigkeit von der Dauer der eingestrahnten Laserpulse bei 25fs und 5ps bei konstanter Fluenz gezeigt wird. Im Falle der extrem kurzen Impulse sind bis zu 5-fach geladene Ionen des Muttermoleküls zu sehen, jedoch keine Fragmentation im einfach ionisierten System. Dagegen findet man bei 5ps-Impulsen fast ausschließlich einfach geladene C_{60}^+ Ionen und deren Fragmente.

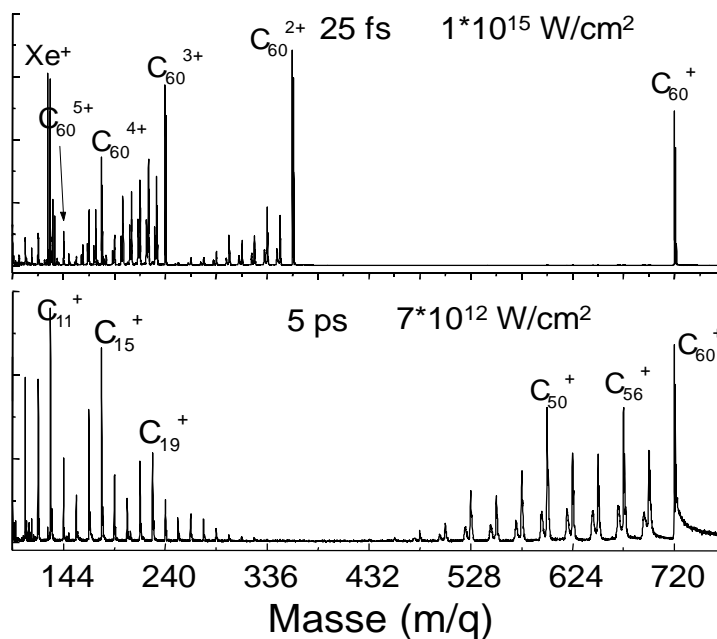


Abb. 10: Multiphotonenionisation und Fragmentation von C_{60} bei 2 unterschiedlichen Laser-Impulsdauern ($\lambda=790 \text{ nm}$). Die Energie des Laserimpulses ist in beiden Fällen gleich. Bei $t_p = 25 \text{ fs}$ entstehen höher geladene Ionen bis zu $q=5$ und keine Fragmente des einfach geladenen Ions. Bei 5 ps Impulsdauer fragmentiert das einfach geladene Ion, während die Mehrfachionisation vernachlässigbar ist.

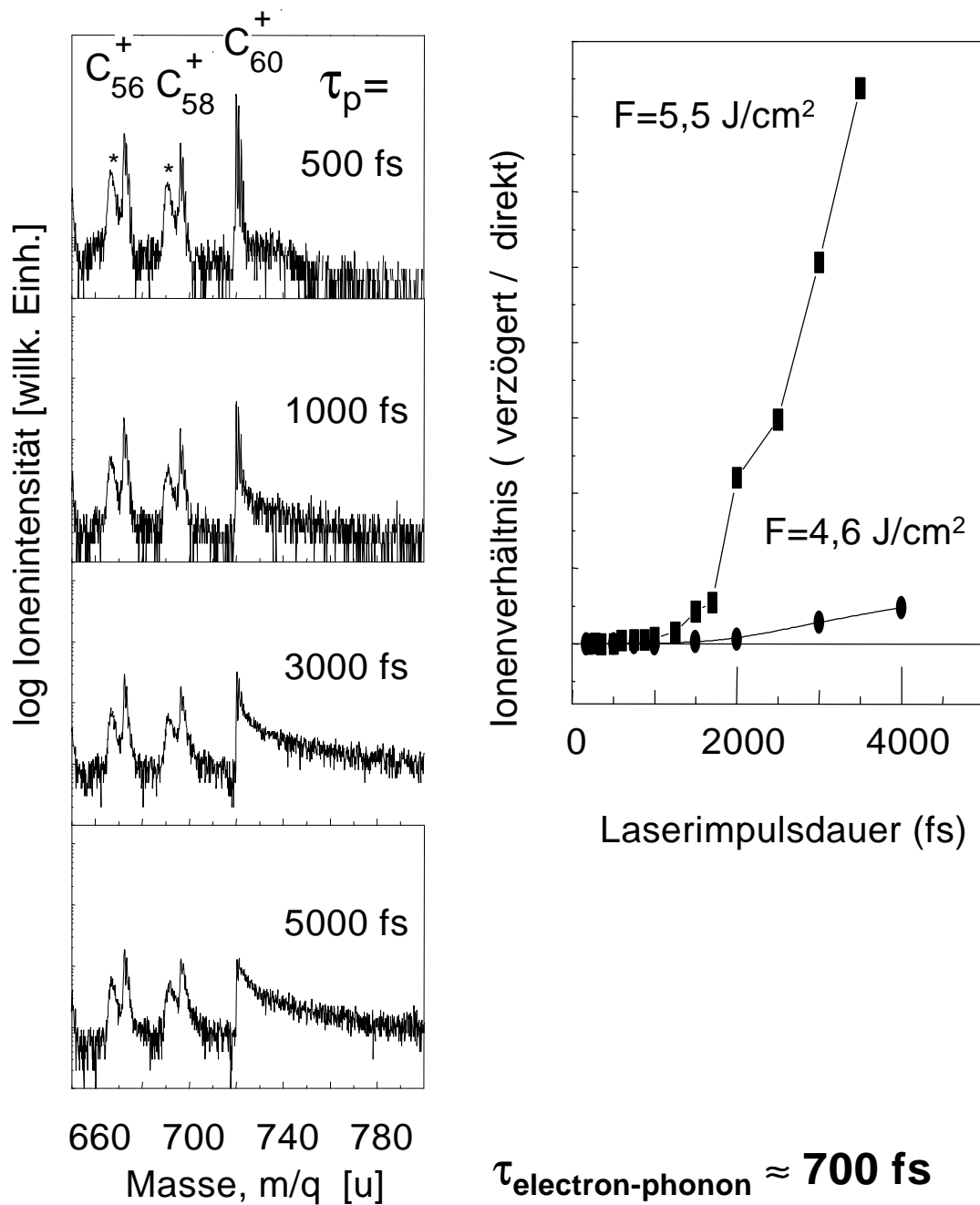


Abb. 11: Verzögerte Ionisation bei verschiedenen Impulsbreiten τ_p zwischen 500fs und 5ps.

Interessant ist auch die Entwicklung der verzögerten Ionisation von C_{60} in Abhängigkeit von der Impulsbreite des eingestrahnten Lichtes [CHH01]. Abbildung 11 zeigt die entsprechenden Verhältnisse für die verzögerte Ionisation für unterschiedliche Impulsdauern τ_p . Diese Messdaten geben Aufschluss darüber, bei welchen Pulsbreiten eine merkliche Energiedissipation der

Elektronen an die Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls zu beobachten ist. Die entsprechenden TOF Massenspektren zeigen dies durch eine Verbreiterung der einzelnen Massenpeaks zu höheren Massen hin. Eine quantitative Auswertung des Verhältnisses verzögerter zu direkt erzeugten Ionen erlaubt eine Abschätzung der Elektron-Phonon Kopplungszeit im freien C_{60} zu etwa 700 fs.

Neben den bereits veröffentlichten Ergebnissen [CHH00, CHH01, CHR00, THD00] liegen weitere, noch zu publizierende Daten, z.B. über die Beobachtung von Rydbergzuständen in C_{60} vor [Hof00], wovon in Abb. 12 ein Beispiel gezeigt ist.

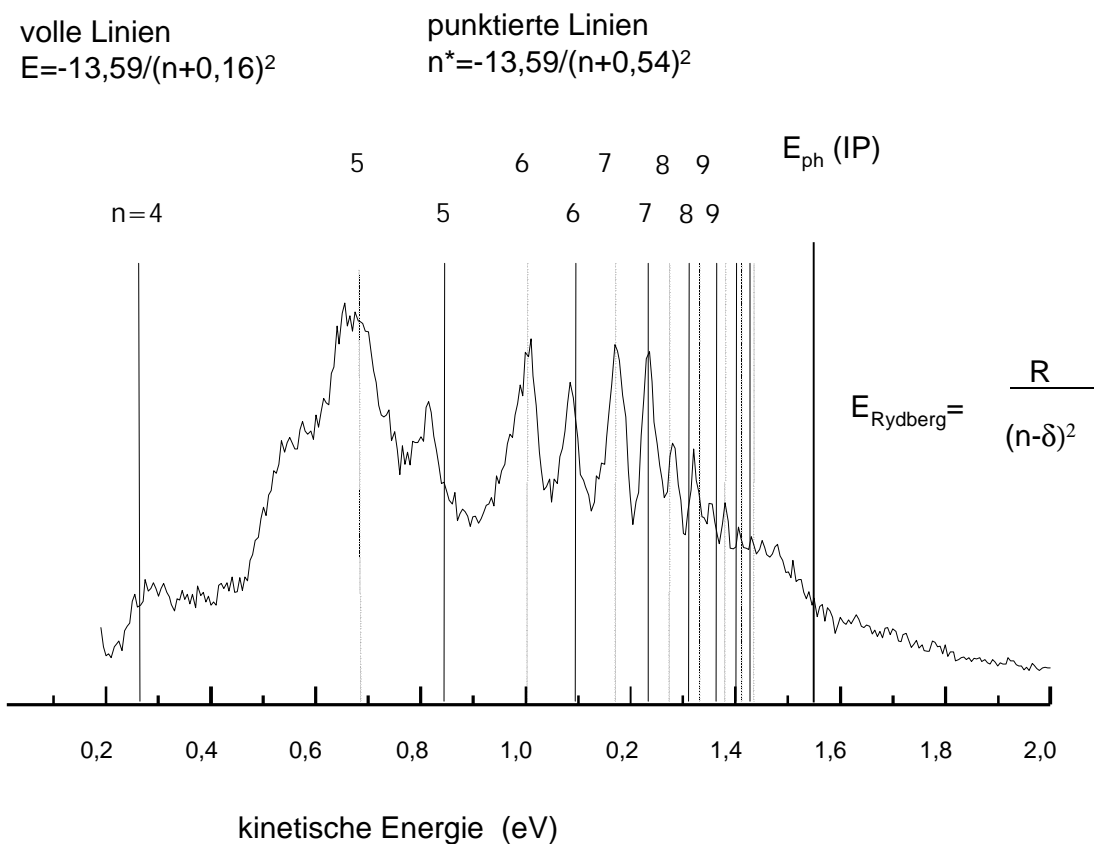


Abb. 12: Zwei Rydbergserien von C_{60} als Feinstruktur im Bereich des ersten ATI – Peaks bei der Photoionisation mit $\lambda = 800 \text{ nm}$ $t_p = 1500 \text{ fs}$ Laserimpulsen.

Dabei hat sich die Zusammenarbeit mit der Universität Göteborg sehr bewährt. Inzwischen hat auch die Gruppe von R. Levine (Jerusalem) starkes Interesse an einer theoretischen Aufarbeitung der Ergebnisse angemeldet.

Da sich die skizzierten Arbeiten zur Ionisationsdynamik als weit komplexer aber auch ertragreicher erwiesen, als ursprünglich vermutet, können erste Arbeiten zur Vibrationsanregung von C_{60} und anderen Molekülen erst in der kommenden Förderperiode durchgeführt werden.

UP2: Erprobung der Pump-Control Technik am Beispiel der modenspezifischen Anregung und Dissoziation von HDO

Steinkellner, M. Wittmann, G. Korn, I. V. Hertel

In der abgelaufenen Förderperiode wurden unterschiedliche Anregungsschemata und Nachweismethoden für HDO untersucht. Als Nachweis diente im wesentlichen die Flugzeitmassenspektroskopie (TOF).

Zunächst wurde das Dissoziationsverhalten von HOD bei Einphotonenanregung in einem Pump-Probe Experiment untersucht [FSW99, WWS00]. Der niedrigste elektronisch angeregte Zustand (\tilde{A}^1B_1) von H_2O , D_2O und HOD liegt im VUV Spektralbereich und besitzt eine stark repulsive Potenzialhyperfläche. Das Maximum des Absorptionsspektrums aus dem \tilde{X}^1A_1 Grundzustand bei etwa 7,5 eV ist deutlich getrennt von der Absorption anderer Zustände. Deshalb sollte die H-OH Bindung sofort nach der Anregung durch direkte Photodissoziation brechen. Auch die Breite der Absorptionsbande lässt auf eine sehr kurze Lebensdauer des angeregten Zustands schließen. Theoretische Abschätzungen ergaben Werte im Bereich von 5 fs. Für unsere ersten experimentellen Untersuchungen ist das in den letzten Jahren entwickelte VUV-fs-Lasersystem des MBI benutzt worden [3]. Abbildung 12 zeigt ein Blockschema des Systems. Die fs-VUV-Impulse entstehen durch eine Vierwellendifferenzmischung in gasförmigem Ar. Als Pumpe dienen die 2. oder 3. Harmonische eines intensiven 10Hz Ti:Saphir-Masterlasers bei 774nm. Ein ArF-Modul verstärkt die 4.harmonische dieses Lasers zu Energien im mJ-Bereich bei 193 nm. Dieser Puls treibt dann einen 2-Photonenübergang in Argon. Ein weiterer Impuls wird zugemischt und Strahlung bei der Differenzfrequenz entsteht im sub-ps-Bereich. Ein TOF dient zum Nachweis der Ionen [WWS00, WWS00a, WWF99].

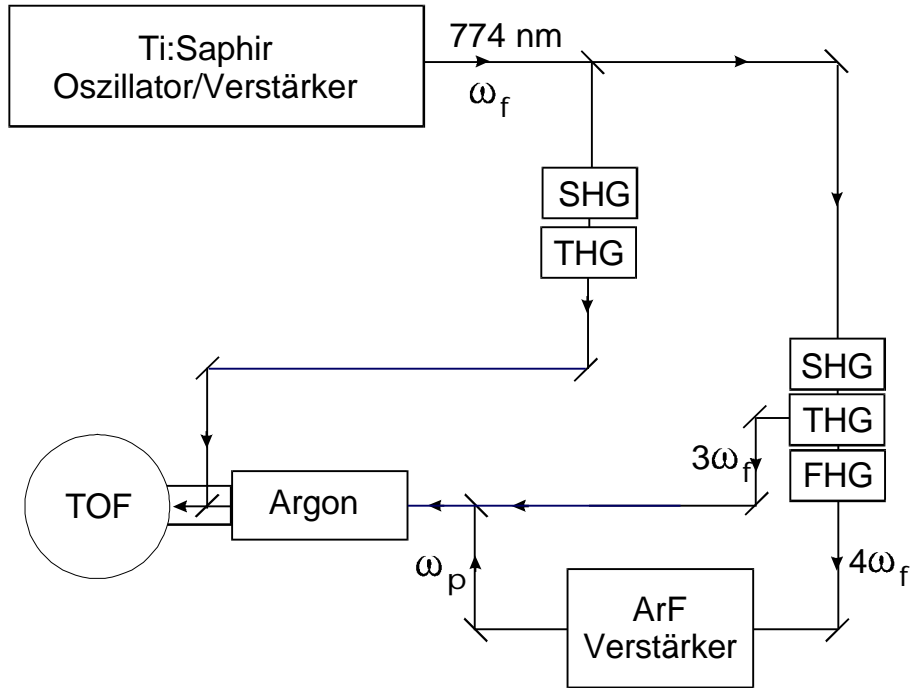


Abb. 12: Lasersystem für die Pump-Probe Untersuchungen an Wasser. Die Vierwellenmischung entsteht durch Wechselwirkung von 193nm (ArF, ω_p) mit der 3. Harmonischen des Masterlasers (774 nm). Die Probepulse sind die SHG oder THG

In Abbildung 13 ist das Energieschema der involvierten Übergänge illustriert.

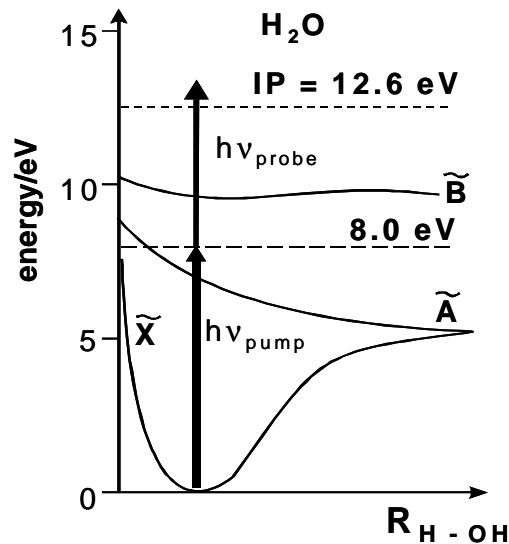


Abb. 13: Potentialdiagramm mit Anregungs- und Nachweisschema für die Echtzeituntersuchung der Photodissoziation von Wassermolekülen.

Die Ergebnisse des hier durchgeführten Experiments sind in Abbildung 14 gezeigt. Sie stellen

die erste Echtzeit-Messungen zur Photolyse von Wasser und dessen Isotopomeren dar [SWW 99, WWF99]. Wie Abbildung 14 zeigt, können wegen der extrem kurzen Lebensdauern aus den zeitaufgelösten Messungen bislang nur indirekt quantitative Schlüsse gezogen werden. Aus der Asymmetrie der an die Messpunkte angefütteten Kurven in Bezug auf die Verzögerungszeit $\tau=0$, die unabhängig mit großer Genauigkeit bestimmt wurde, lässt sich eine obere Grenze für die Lebensdauer des angeregten Zustands von 20 fs abschätzen. An einer weiteren Verkürzung der Laserimpulsdauern im VUV wird gearbeitet.

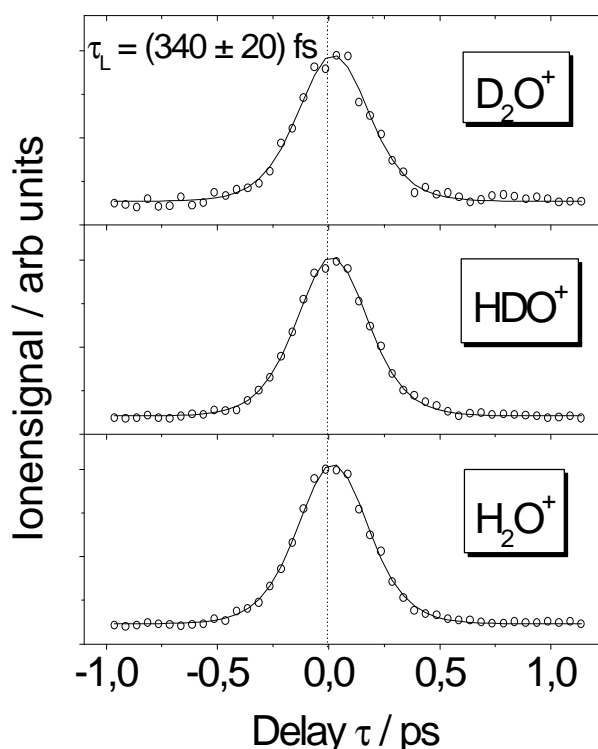


Abb. 14: Zeitliche Entwicklung des Ionensignals von Wasser und seinen Isotopomeren im Pump(155 nm) – Probe (258 nm) zur Echtzeituntersuchung der Dissoziation im \tilde{A}^1B_1 Zustand.

Für eine genauere, direkte Analyse einer derart schnellen Dynamik sind deutlich kürzere Pulse notwendig, als sie derzeit im VUV-Bereich verfügbar sind. Wünschenswert wären Laserimpulse mit Pulsdauern unter 20 fs. Die weiterführenden Untersuchungen zur selektiven Vibrationsanregung des Systems erweisen sich also aus vielerlei Gründen als schwierig. Neben der

Impulsbreite des 155 nm Systems erweist sich auch der isotopenselektive Nachweis der Dissoziation im Gasstrahl – erwartungsgemäß – als sehr schwierig. Eine Reihe von Drei-Photonenschemata wurde in der Berichtsperiode bereits erprobt, um einen direkten Einfluss der Anregung von Vibrationsmoden auf die Fragmentationsdynamik des Systems verfolgen zu können.

Langfristiges Ziel des Unterprojekts ist es ja, zunächst das freie Molekül HOD (später auch entsprechende Wassercluster) mit einem intensiven IR Impuls oder durch einen Ramanprozess vibronisch anzuregen und sodann mit einem ultrakurzen UV Impuls zu dissoziieren. Dabei sollte sich die durch den Steuerungsimpuls aufgeprägte Dynamik isotopenspezifisch entwickeln und zu einer zeitlichen Variation des Verhältnisses der OH und OD Fragmente führen. Um dies beobachten zu können, ist ein direkter Nachweis der Dissoziationsprodukte OH bzw. OD erforderlich, der sich – erwartungsgemäß – als schwierig erwies. Bislang ließen sich die Radikale OH und OD massenspektroskopisch selbst noch nicht nachweisen – eine Folge der sehr geringen Teilchendichten im Molekularstrahl - und auch die mit der Vibrationsanregung zugleich erwartete Änderung des HDO Signals blieb unter der Nachweisgrenze, vermutlich wegen der noch zu niedrigen IR Intensitäten, die bislang zur Verfügung standen.

Neben einer systematischen Verbesserung der Lasersysteme und des massenspektroskopischen Nachweises haben wir daher begonnen, einen Nachweis über laserinduzierte Fluoreszenz aufzubauen. Auch dieser Weg stellt freilich eine erhebliche experimentelle Herausforderung dar: Zwar kann anhand der Fluoreszenzstrahlung in den Vibrations-Grundzustand nicht zwischen OH und OD unterschieden werden (bei beiden 306 nm), jedoch erlaubt die Fluoreszenz in den ersten vibronisch angeregten Zustand (346 nm bzw. 329 nm) eine Differenzierung der beiden Fragmente. Dabei soll eine Kombinationsmode aus der (110) und der (030) Schwingung bei 4100 cm^{-1} bzw. 4145 cm^{-1} angeregt und mit 204 nm dissoziiert werden. Der Nachweis erfolgt bei einer Einstrahlung von 308 nm. Durch die Auswahl einer Kombinationsmode soll ein Wellenpaket (Beatfrequenz 740 fs) in Gang gesetzt werden, dessen Dynamik mit den vorhandenen Impulsdauern ($< 150\text{ fs}$) aufgelöst werden kann.

Parallel dazu haben wir damit begonnen, alternative Wege zur Realisierung des skizzierten Ziels zu erproben. Extrem kurze Impulse, welche die erforderlichen Energie für eine erfolgversprechende Ionenspektroskopie am Gasstrahl besitzen, lassen inzwischen ja, wie eingangs be-

richtet, wenn auch mit beträchtlichem Aufwand derzeit bei einer Wellenlänge von 800 nm und 400 nm erzeugen. Die dabei erzielten hohen Bandbreiten derartiger Lasersysteme bei 800 nm ermöglichen im Prinzip zugleich auch eine impulsive Schwingungsanregung, wie sie schon an SF₆ (siehe oben) erfolgreich demonstriert wurde. Im Falle von HOD sollte die Anregung mit einem 800 nm - Laserimpuls (Bandbreite ca. 3000 cm⁻¹), die Dissoziation bzw. Ionisation durch Multiphotonenanregung bei 400 nm erfolgen. Die Bandbreite des 800 nm Impulses sollte die Anregung einer Kombination von (100) und (020) Schwingungsmoden ermöglichen, wie dies in Abbildung 15 skizziert ist.

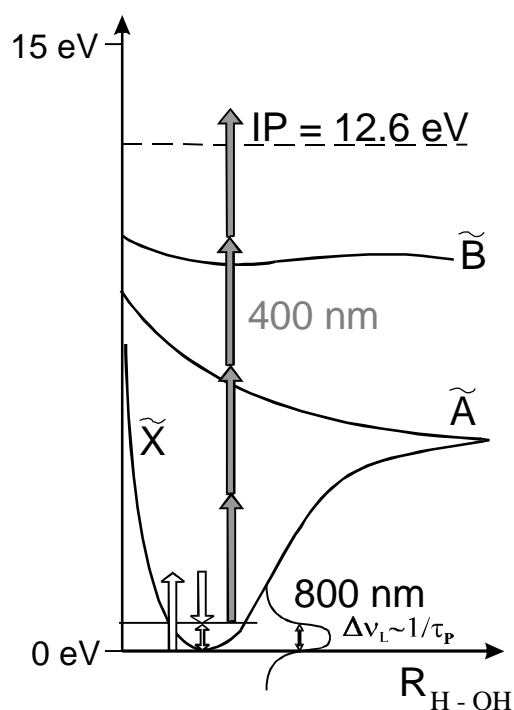


Abb. 15: Anregungsschema der Ultrakurzpuls Pump-Probe Messungen am HOD

Ein erstes, allerdings noch sehr vorläufiges Experiment hierzu wurde in der Berichtsperiode durchgeführt. Zur Erzeugung der Laserimpulse wurde der in Abbildung 16 schematisch illustrierte Aufbau verwendet: Ein Ti:Saphir Oszillator-Verstärker-System mit einer Ausgangsleistung von 0,8 W bei 1 kHz Repetitionsrate und einer Impulsdauer von 23 fs wurde benutzt. Die Laserimpulse wurden teilweise in einem BBO Kristall frequenzverdoppelt. Zur weiteren Impulverkürzung wurde die Laserstrahlung in Hohlfasern fokussiert, welche mit Argon bzw. Krypton ($p < 1$ bar) gefüllt waren. Dabei verbreiterten sich die Laserimpulse spektral durch

Selbstphasenmodulation und konnten mithilfe spezieller dielektrischer Spiegel (chirped mirrors, CM) zeitlich komprimiert werden. Die erreichten Impulsdauern lagen dabei unter 10 fs, die Impulsenergien bei 70 μ J bei 800 nm bzw. 5 μ J bei 400 nm.

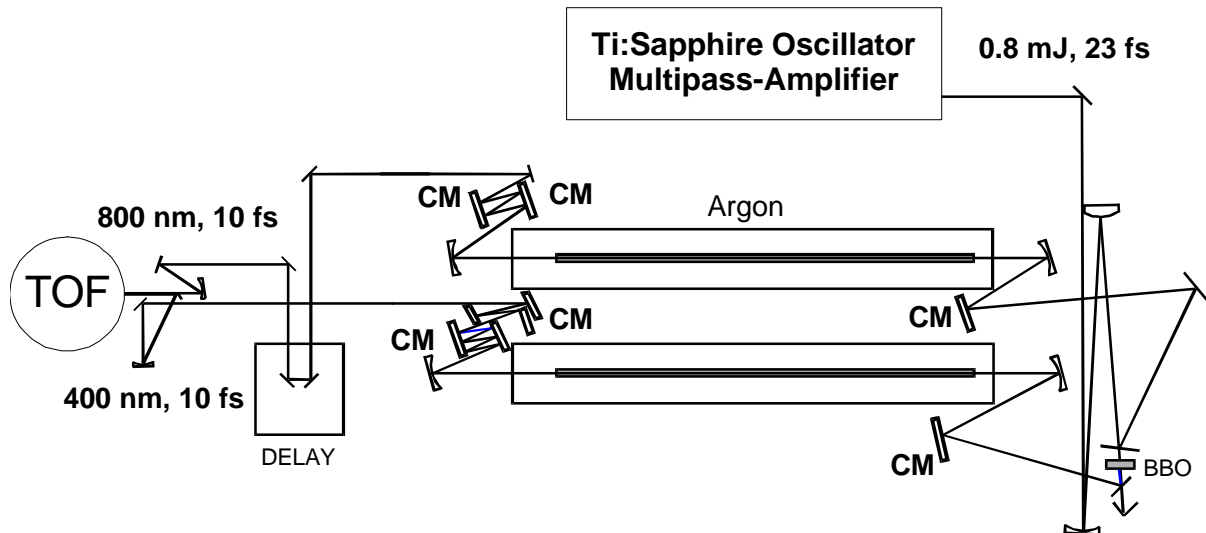


Abb. 16: Versuchsaufbau der Ultrakurzpuls-Pump-Probe Messungen am HDO

Abbildung 17 zeigt das gemessene Ionensignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probeimpuls. Neben der kohärenten Überhöhung des Signals zum Zeitnullpunkt zeigt sich eine deutliche Steigerung der Ionenraten bei positiven Verzögerungszeiten. Diese Signalerhöhung könnte die Signatur einer erfolgreichen Schwingungsanregung durch den Laserimpuls bei 800 nm darstellen.

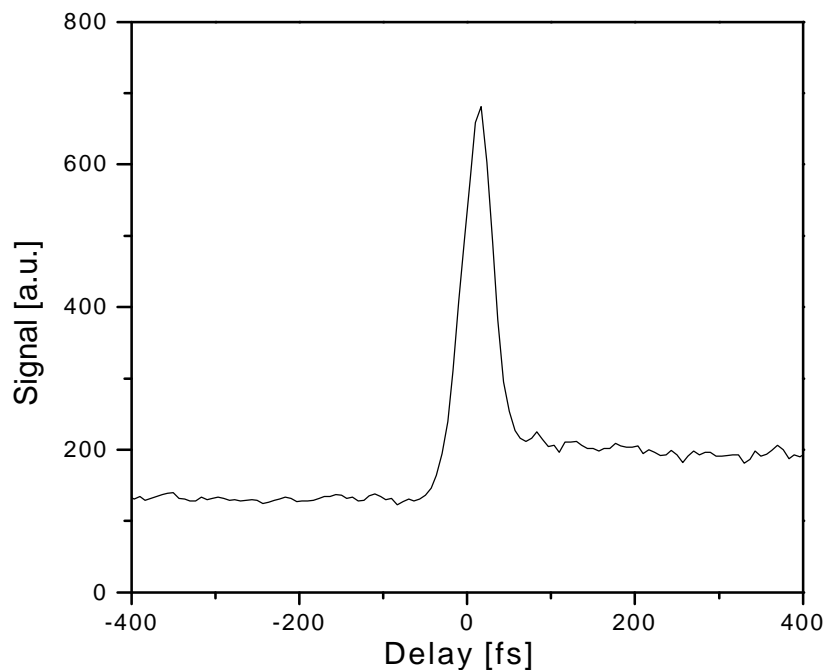


Abb. 17 : HDO Ionensignal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Impuls

Zur Bestimmung der angeregten Schwingungsstruktur wurden die relativen Erhöhungen der Ionensignale von Wasser und dessen Isotopomeren miteinander verglichen. Erste Resultate sind in AAbbildung 17 dargestellt. Im vorliegenden Falle erhöht sich das Ionensignale bei allen drei Spezies in gleicher Weise. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Schwingungsenergien der drei Isotopomere ist daher für die hier gewählten Bedingungen davon auszugehen, dass lediglich die Grundmode der Biegeschwingung (010) effizient und für alle drei Spezies angeregt werden konnte.

Die Experimente werden fortgesetzt. Aktuell verfolgen wir jedoch mit höchster Priorität zunächst den Aufbau eines Nachweises für OH und OD durch laserinduzierte Fluoreszenz.

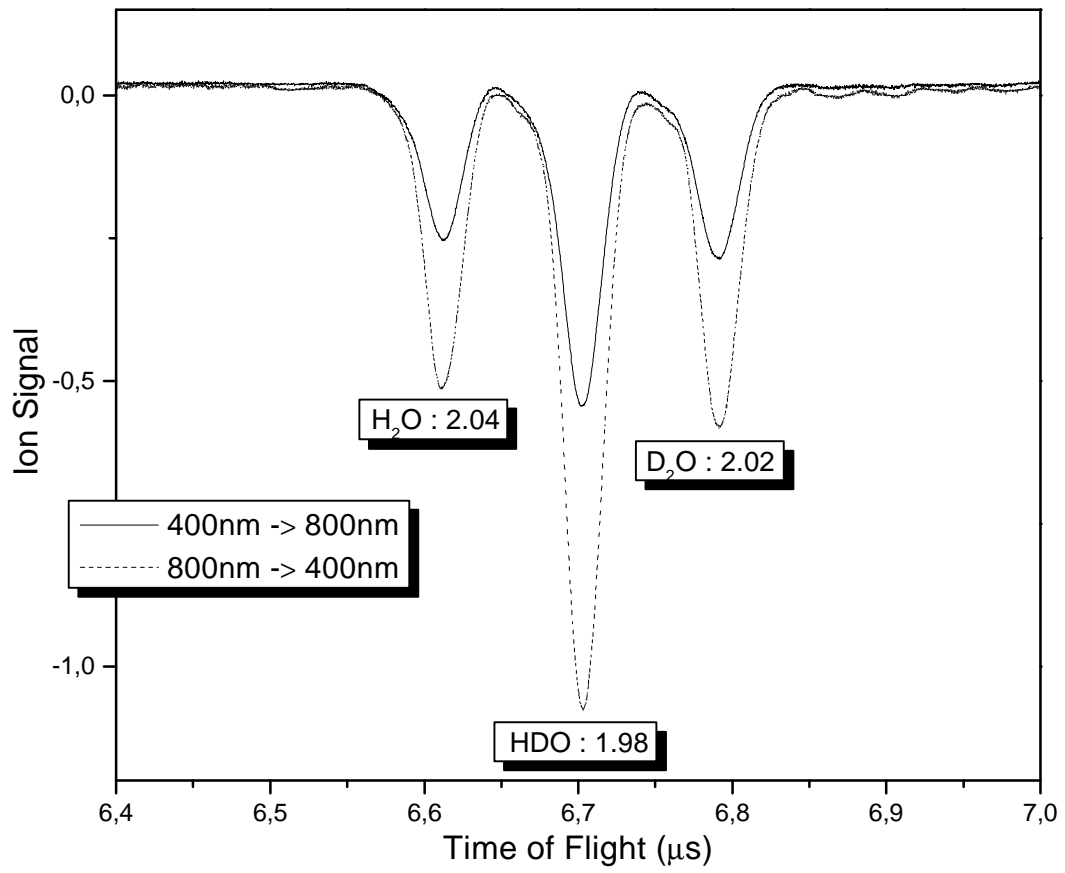


Abb. 18: Flugzeitmassenspektren bei unterschiedlichen Zeitabständen (+130 fs bzw. -130 fs) zwischen Pump- und Probe-Impuls

Referenzen:

- [1] S. Hunsche, T. Starczewski, A. Huillier, A. Persson, C. G. Wahlstroem, B. v. L. v. d. Heuvel and S. Svanberg, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1966 (1996).
- [2] M. V. Ammosov, N. B. Delone and V. P. Krainov, *Sov. Phys. JETP* **64** (1986) 1191
- [3] A. Nazarkin, O. Kittelmann, J. Ringling, G. Korn and I. V. Hertel, *Phys. Rev. A* **55**, 671-684 (1997)

Veröffentlichungen des Teilprojekts

- [CHH00] E. E. B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine and I. V. Hertel, From above threshold ionization to statistical electron emission: The laser pulse duration dependence of C_{60} photoelectron spectra, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2128-2131 (2000).
- [CHH01] E. E. B. Campbell, K. Hoffmann and I. V. Hertel, The Transition from Direct to Delayed Ionisation of C_{60} , *Eur. Phys. J. D* (submitted).
- [CHR00] E. E. B. Campbell, K. Hoffmann, H. Rottke and I. V. Hertel, Sequential ionisation of C_{60} with femtosecond laser pulses, *J. Chem. Phys.* (in press).
- [DNK99] O. Dühr, E. T. J. Nibbering and G. Korn, Generation of intense 8 fs pulses around 400 nm at 1kHz by use of a gas-filled hollow waveguide, *Opt. Lett.* **24**, 34-36 (1999) <http://www.mbi-berlin.de/publications/A3-P-98.09.pdf>.
- [FSW99] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert and W. Radloff, Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155nm laser pulses, *J. Chem. Phys.* **111**, 6264-6270 (1999).
- [KDN98] G. Korn, O. Dühr and A. Nazarkin, Observation of Raman-self-conversion of fs-pulse frequency due to impulsive excitation of molecular vibrations, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1215-1216 (1998) <http://www.mbi-berlin.de/publications/A3-P-98.04.pdf>.

- [KND98] G. Korn, A. Nazarkin and O. Dühr, Observation of continuous down conversion of fs-pulse spectrum in the regime of impulsive Raman scattering, in *Ultrafast Phenomena XI '98*, ed. by Elsässer, T., Wiersma, D., Fujimoto, J. and Zinth, W. 78-80 (Springer Verlag Berlin 1998)
- [NDK97] E. T. J. Nibbering, O. Dühr and G. Korn, Generation of intense tunable 20 fs pulses near 400 nm using a gas-filled hollow waveguide, *Opt. Lett.* **22**, 1335-1337 (1997).
- [NKo97] A. Nazarkin and G. Korn, Coherent propagation effects and pulse self-compression under the conditions of two-photon resonant difference frequency mixing, *Phys. Rev. A* **56**, 5187-5190 (1997) <http://www.mbi-berlin.de/publications/A3-P-97.05.pdf>.
- [NKo98a] A. Nazarkin and G. Korn, Raman-self-conversion of femtosecond laser pulses and generation of single-cycle radiation, *Phys. Rev. A* **58**, R61-R64 (1998) <http://www.mbi-berlin.de/publications/A3-P-98.03.pdf>.
- [NKo98b] A. Nazarkin and G. Korn, Generation of self-compressed laser pulses under the condition of two-photon resonant difference-frequency mixing in gases, *Opt. Commun.* **153**, 184-190 (1998).
- [NKo99] A. Nazarkin and G. Korn, Pulse self-compression in the subcarrier cycle regime, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4748-4751 (1999).
- [NKW99] A. Nazarkin, G. Korn, M. Wittmann and T. Elsaesser, Generation of multiple phase-locked Stokes and anti-Stokes components in an impulsively excited Raman medium, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2560-2563 (1999) <http://www.mbi-berlin.de/publications/A3-P-99.16.pdf>.
- [THD00] M. Tchapyguine, K. Hoffmann, O. Dühr, H. Hohmann, G. Korn, H. Rotke, M. Wittmann, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell, Ionization and fragmentation of C₆₀ with sub-50fs laser pulses, *J. Chem. Phys.* **112**, 2781-2789 (2000).
- [WNK00a] M. Wittmann, A. Nazarkin and G. Korn, New regime of fs-pulse stimulated Raman scattering, *Appl. Phys. B* **70**, 261-267 (2000).

- [WNK00b] M. Wittmann, A. Nazarkin and G. Korn, fs-pulse synthesis using phase modulation by impulsively excited molecular vibrations, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5508-5511 (2000).
- [WWS00] M. Wittmann, M. T. 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**, 323-331 (2000).
- [WWF 99] M. Wittmann, M.T. Wick, P. Farmanara, O. Steinkellner, V. Stert, W. Radloff, G. Korn: Applications of High Field and Short Wavelength Sources VIII, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC, 1999), pp. 128 - 30.

Abgeschlossene Dissertationen:

- [Hof00] K. Hoffmann, Femtosekunden-Laserspektroskopie an Fullerenen, *Fachbereich Physik der FU Berlin* (Dez. 2000). Betreuer: I.V. Hertel, I. V. und E. E. B Campbell.
- [Düh99] O. Dühr, Entwicklung eines Ultrakurzzeitspektrometers mit verstärkten Laserimpulsen im sub-50fs-Regime und ausgewählte Experimente. *Fachbereich Physik der FU Berlin* (Jan. 1999). Betreuer: I.V. Hertel, I. V. und G. Korn. <http://www.diss.fu-berlin.de/1999/4/index.html>.

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 1998-2001

Prof. Dr. Ingolf V. Hertel, Dr. G. Korn, Dr. M. Wittmann (1998-2000), M.Boyle (seit Aug. 2000) O. Dühr (bis Jan 1999), K. Hoffmann (1998-2000), O. Steinkellner (seit Sept. 1999), A. Thoß (seit April 1999)