Studien zur Unterscheidung von Strukturisomeren und Enantiomeren in linear und circular polarisierten Femtosekunden-Laserpulsen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Nicola Reusch (Master of Science)
aus Gießen

Marburg, 2016

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Einordnung und Motivation 1

1.2 Stand der Forschung und Zielsetzung 4

1.2.1 Spektrale Phase 4

1.2.2 Unterscheidung von Strukturisomeren 5

1.2.3 Unterscheidung von Enantiomeren 7

2 Theorie **9**

2.1 Ultrakurze Laserpulse 9

2.1.1 Mathematische Beschreibung 10

2.1.2 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse 12

2.1.3 Temporale und Spektrale Domäne 15

2.1.4 Variation der spektralen Phase 22

2.1.5 Polarisation der Laserpulse 24

2.1.6 Variation der Polarisation 25

2.2 Nicht-lineare optische Effekte 27

2.2.1 Oberschwingungen 27

2.2.2 Phasenanpassung 28

2.2.3 Mischfrequenzbildung und Parametrische Superfluoreszenz 30

2.2.4 Kerr-Effekt 33

2.3 Charakterisierung der Laserpulse 34

2.3.1 Intensität 35

2.3.2 Pulsdauer und Spektrale Phase 36

2.4 Femtosekunden-Laserionisation 38

2.4.1 Multiphotonenionisation 39

2.4.2 Feldinduzierte Ionisation 43

2.4.3 Ionisationsverhalten von Molekülen 46

2.5 Flugzeit-Massenspektrometrie 48

2.6 Isomerie 52

3 Experimenteller Aufbau **56**
3.1 Lasersystem 58
3.1.1 Verdi – Pumplaser für den Oszillator 58
3.1.2 Synergy – Oszillator 60
3.1.3 Falcon – Pumplaser für das Verstärkersystem 64
3.1.4 Odin – Verstärkersystem 65
3.1.5 TOPAS – Optisch Parametrischer Verstärker 70
3.2 Variation der spektralen Phase 77
3.3 Variation der Polarisation 85
3.4 GRENOUILLE 89
3.5 Flugzeitmassenspektrometer 94
3.6 Chemikalien 95

4 Ergebnisse und Diskussion **97**
4.1 Intensitätsabhängigkeiten 99
4.1.1 Atomare Systeme – Kalibration der Fokusintensität 100
4.1.2 Molekulare Systeme 109
4.2 Einfluss der spektralen Phase 111
4.2.1 Ethan – Einleitung 115
4.2.2 Ethan – Einfluss der linearen Polarisationsebene 119
4.2.3 Molekulare Spezies – Nicht-resonante Ionisation 127
4.2.4 Molekulare Spezies – Resonante Anregung 139
4.2.5 Edelgasatome 145
4.2.6 Vergleich zum Einfluss der Spektralen Phase 148
4.3 Unterscheidung von Strukturisomeren 149
4.3.1 Benzoldiaminisomere 150
4.3.2 Difluorbenzolisomere 160
4.4 Einfluss der Wellenlänge 170
4.4.1 Glycidol 170
4.4.2 Carvon 171
4.4.3 Limonen 174
4.5 Einfluss der Polarisation in (RE)MPI-Prozessen 175
4.6 Unterscheidung von Enantiomeren 179
4.6.1 2-Butanol 180

4.6.2 Glycidol 182
4.6.3 Carvon 187
4.6.4 Fenchon 189
4.6.5 Limonen 199
4.6.6 Vergleich der Untersuchungen zum Circulardichroismus . 202

5 Zusammenfassung und Ausblick **204**

6 Anhang **208**
6.1 Zusätzliche Massenspektren 213
6.2 Erläuterungen zur Untersuchung des Circulardichroismus 215
6.2.1 Berechnung des Standardfehlers 215
6.2.2 Referenzierung 216
6.2.3 Fehlerquellen 216
6.2.4 Rohdaten von Limonen 220

Literatur **221**

1 Einleitung

Die Erzeugung und Charakterisierung von Licht – genauer elektromagnetischer Strahlung – hat sowohl einen sehr großen Einfluss auf die Entstehung und Weiterentwicklung der Naturwissenschaften als auch technische Verbesserungen für das alltägliche Leben mit sich gebracht. Die große Verbreitung der Lasertechnik, beispielsweise in CD-Laufwerken oder GPS-Geräten, ist hierbei nur eines von vielen Beispielen. Die Biologie hat durch Mikroskopie- oder Röntgentechniken profitiert, die Astronomie wäre ohne den Einsatz von Teleskopen und den großen Errungenschaften auf dem Gebiet der Optik ebenso wenig denkbar wie Analysetechniken in der Chemie, die häufig auf Absorptions- und Emissionslinien von Atomen oder Molekülen beruhen. Auch fundamentale Erkenntnisse wie die Entwicklung der Quantenmechanik oder der Relativitätstheorie basieren auf Beobachtungen, die zum Beispiel mit Interferogrammen erhalten wurden. Die genaue Analyse und Charakterisierung elektromagnetischer Strahlung ist hierbei ebenso wichtig wie die Beobachtung der Wechselwirkung der Strahlung mit Materie. Bereits das Wort „Welle-Teilchen-Dualismus“ zur Beschreibung von Photonen zeigt, dass wir hierbei an die Grenzen der menschlichen Vorstellungskraft gelangen.

1.1 Einordnung und Motivation

Die Verwendung ultrakurzer Laserpulse ermöglicht den Zugang zu einigen besonders interessanten Phänomenen. Durch die Komprimierung der Pulsenergie auf einen extrem kurzen Zeitraum von einigen Femtosekunden ($1\,\mathrm{fs} = 1 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{s}$) können – bei entsprechender Fokussierung – sehr hohe Spitzenintensitäten im Bereich von einigen $\mathrm{TW/cm^2}$ erhalten werden. Die zugehörigen Feldstärken, die bei solchen Intensitäten ($10^{13}\,\mathrm{W/cm^2}$) beispielsweise auf

Bindungs- oder Valenzelektronen wirken, liegen mit einigen V/Å im Bereich der Bindungsenergie von Valenzelektronen. [1] Für die Wechselwirkung sind deshalb teilweise andere Mechanismen relevant als bei der konventionellen Ein-Photonenabsorption oder auch bei resonanten Absorptions- und Ionisationsprozessen.

Weiterhin eignen sich Femtosekunden-Laserpulse zur zeitlichen Auflösung von Prozessen, die auf einer solch schnellen Zeitskala ablaufen. Während die Rotation von Molekülen im Bereich einiger Pikosekunden bis hin zu Nanosekunden stattfinden, liegt die zeitliche Dauer einer Vibrationsperiode häufig im Bereich einiger Femtosekunden. Die Vibration eines H_2-Moleküls dauert beispielsweise 8 fs (4158.6 cm^{-1}) [2, 3] während eine C–H-Streckschwingung im Bereich von 10 fs (3036 cm^{-1}) [4] liegt. Für grundlegende Arbeiten zur Begründung der Femtochemie wurde 1999 der Nobelpreis für Chemie an A. Zewail verliehen. Erwähnenswert sind hierbei vor allem die Arbeiten zur Photodissoziation von ICN und NaI. [5, 6]

Zusätzlich weisen Femtosekunden-Laserpulse eine spektrale Breite auf, wobei die einzelnen spektralen Bestandteile unabhängig voneinander kontrolliert und beispielsweise zeitlich relativ zueinander verzögert werden können, was als Chirp (vom englischen Wort für zwitschern) eines Laserpulses bezeichnet wird. Untersuchungen mit gechirpten Laserpulsen sind von fundamentalem Interesse für das Verständnis der Photonen-Materie-Wechselwirkung. Sie können allerdings auch zur Kontrolle chemischer Reaktionen verwendet werden. Dies wird als kohärente Kontrolle bezeichnet und erlaubt es beispielsweise, Bindungsbrüche gezielt hervorzurufen. [7] Dabei werden häufig genetische Algorithmen verwendet, die zur Optimierung der Laserpulsparameter für eine bestimmte Observable führen. Meist ist das Ergebnis jedoch ein kompliziert geformter Laserpuls, der physikalisch schwierig zu interpretieren ist. Systematische Studien sind deshalb für das Verständnis der zugrunde liegenden Dynamiken förderlich.

Die Relevanz der genauen Kenntnis des Einflusses wird deutlich, wenn bedacht wird, dass für die Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen häufig modengekoppelte Lasersysteme verwendet werden, deren Pulsenergie anschließend durch CPA- oder andere Verstärkersysteme erhöht wird. CPA ist die Abkürzung für **C**hirped **P**ulse **A**mplification, was bereits erkennen lässt, dass die Technik

auf dem Chirp der Laserpulse basiert. Abhängig von den Einstellungen des Systems sind häufig auch die bei Experimenten verwendeten Laserpulse mit einem Chirp behaftet. Zusätzlich wird die spektrale Phase beim Durchgang durch die meisten optischen Elemente verändert, weshalb die Auswirkung, die sich hierdurch für das Experiment ergibt, stets bedacht werden sollte.

Auch zur Beantwortung analytischer Fragestellungen kann die Femtosekunden-Laserionisation-Massenspektrometrie genutzt werden. Dabei können Strukturisomere anhand von Ionenausbeuteverhältnissen oder Enantiomere anhand ihres Circulardichroismus unterschieden werden. [8–10] Dabei kann die Multidimensionalität der Technik genutzt werden, um gleichzeitig ein Molekül zu identifizieren und mithilfe geeigneter Laserpulsparameter eine möglichst gute Unterscheidbarkeit zu erreichen.

Diese Untersuchungen sind jedoch auch von fundamentalem Interesse für das Verständnis der Wechselwirkung circular polarisierter Strahlung mit Molekülen. Dies wird unter anderem im Zusammenhang mit dem bisher noch unverstandene Ursprung der molekularen Homochiralität diskutiert [11]: Zucker und Aminosäuren zählen zu den Lebensbausteinen, die in der Natur lediglich in einer von zwei spiegelbildlichen Varianten vorkommen. Moleküle, die nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden können, werden als chiral bezeichnet. Beispiele für chirale Objekte sind die rechte und linke Hand. Übertragen auf Molekül sind die Atome auf gleiche Weise verbunden, die dreidimensionale, räumliche Anordnung unterscheidet sich jedoch. Im Namen von Naturstoffen wird dabei mit dem Zusatz D (lat. dexter für „rechts“) oder L (lat. laevus für „links“) gekennzeichnet, um welches der Spiegelbilder es sich handelt. In der Natur finden sich fast ausschließlich L-Aminosäuren und die D-Form von Zuckermolekülen – also zum Beispiel L-Glutamin oder D-Glucose. Viele Eigenschaften sind bei L- und D-Form identisch — biologische Systeme wie unser Geruchssinn können diese Spiegelbilder jedoch sehr deutlich unterscheiden. Beispielsweise riecht eine Form von Carvon nach Pfefferminze, während die andere an Kümmel erinnert. [12] Auch bei Medikamenten unterscheidet sich die Wirkung von beiden Spiegelbildern häufig. Bisher ungeklärt ist, woher die Favorisierung von genau jeweils einer dieser Formen in der Natur stammt. Eine Hypothese geht davon aus, dass eine entsprechend asymmetrische Photochemie im Weltall zu einer Anhäufung einer Form geführt haben könnte. [13] Meteori-

ten könnten dies schließlich auf die Erde übertragen haben. Diese Möglichkeit überprüft die Rosetta-Mission, indem sie gezielt nach chiralen Überschüssen auf dem Kometen 67P/Churyumov-Gerasimenko sucht. [13] Auch die Begünstigung eines Spiegelbilds bei der Kristallisation könnte für den Überschuss verantwortlich sein. Zwischen beiden besteht außerdem ein sehr geringer Energieüberschuss, der jedoch kaum nachweisbar ist. [14] In allen Fällen muss anschließend der geringe Überschuss verstärkt worden sein, um die heute vorliegende Homochiralität zu erklären.

1.2 Stand der Forschung und Zielsetzung

Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse lassen sich im Wesentlichen in zwei Themengebiete einordnen: Zum einen wird die systematische Variation der spektralen Phase und der Einfluss auf die Ionisation analysiert, zum anderen wird der Circulardichroismus in Ionenausbeuten zur Unterscheidung von Enantiomeren genutzt. Zwischen beiden Themenkomplexen ist die Unterscheidung von Strukturisomeren, die mithilfe einer Variation der spektralen Phase gelingt, angesiedelt.

1.2.1 Spektrale Phase

Der Einfluss der spektralen Phase beziehungsweise des Chirps von Femtosekunden-Laserpulsen in Ionisations-Experimenten wurde bereits häufig untersucht. In den literaturbekannten Arbeiten wurden allerdings meist Dissoziationsprozesse untersucht, wobei die Rolle der zeitlichen Abfolge von spektralen Bestandteilen, besonders in nicht-resonanten Ionisationsprozessen, nicht diskutiert wird. [15, 16] Ohne Überprüfung wird meist das erwartete Verhalten angenommen und für darauf aufbauende Interpretationen zugrunde gelegt. [17] Genauer beinhaltet die allgemeine Annahme, dass die Ionisationseffizienz bei den kürzesten Pulsen und den damit verbundenen höchsten Spitzenintensitäten am größten ist.

Dass diese Erwartung nicht immer erfüllt wird, wurde zuerst für die Femtosekunden-Laserionisation von Ethan gezeigt. [18–20] Die maximalen

Ionenausbeuten wurden dabei im Bereich negativer linearer Chirpparameter beobachtet, wobei die genaue Lage des Maximums von der verwendeten Laserpulsenergie abhing.[1] Die Verwendung eines genetischen Algorithmus zeigte dabei, dass die für die Mutterionenausbeute von Ethan optimierte spektrale Phase einen großen Anteil eines linearen Chirpparameters aufwies. Hingegen wurden zur Maximierung von Ionenausbeuteverhältnissen kompliziertere spektrale Phasen erhalten. [20]

Eine offen gebliebene Frage war dabei jedoch, ob dieses Verhalten nur für Ethan auftritt und was die Ursache für die beobachteten Effekte ist. Auf diese Ergebnisse aufbauend findet im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine systematische Studie der Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuten bei der nicht-resonanten Ionisation von Methan, Ethan, Propan, Methanol und d^4-Methanol statt. Zum Vergleich wird das Verhalten der Edelgase Argon, Krypton und Xenon bei Variation der spektralen Phase untersucht. Ebenfalls aufschlussreich ist die Gegenüberstellung der Chirpabhängigkeit bei resonanten Anregungsprozessen. Hierzu wird in dieser Arbeit die Ionisation von Carvon und Limonen im UV-Bereich und von Difluorbenzol im NIR-Bereich betrachtet.

1.2.2 Unterscheidung von Strukturisomeren

Die Unterscheidung von Strukturisomeren mithilfe massenspektrometrischer Techniken ist eine wichtige Problemstellung der analytischen Chemie. Umso ähnlicher sich zwei strukturelle Isomere sind, desto schwieriger gestaltet sich auch die Unterscheidung. Die Massenspektren von zweifach substituierten Strukturiosmeren von Benzol mit gleichen Substituenten ähneln sich meist so stark, dass sie nicht unterschieden werden können. [8, 21, 22] Um dennoch eine Unterscheidung zu ermöglichen, sind beispielsweise Kopplungen aus Gaschromatographie mit massenspektrometrischen Methoden geeignet. [23] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von FIR-Spektroskopie, da niederfrequente Molekülschwingungen eine eindeutige Zuordnung ermöglichen. [24]

Eine Alternative stellt die Kopplung der Massenspektrometrie mit der Femtosekunden-Laserionisation dar, wobei die Mehrdimensionalität der Tech-

[1] Die genauen Parameter werden bei der Diskussion der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

nik ausgenutzt werden kann. Beispielsweise haben Dela Cruz *et al.* gezeigt, dass *o*- und *p*-Xylol mit binär geformten Laserpulsen unterscheidbar sind. [25] Dabei stand das Tropyliumion ($C_7H_7^+$) im Fokus der Untersuchung. In einer weiteren Arbeit wurde die Anwendbarkeit von binär geformten Laserpulsen auf weitere Strukturisomere sowie geometrische Isomere (beispielsweise cis- und trans-3-Hepten) erweitert. [26] Die binär geformten Pulsformen zur Unterscheidung der Isomere entsprachen jedoch in allen Fällen komplizierten Intensitäts-Zeit-Verläufen. Eine systematische Variation des linearen Chirpparameters zur Unterscheidung von Strukturisomeren wurde von Urbasch *et al.* ebenfalls am Beispiel der Xylolisomere genutzt. [8] Genauer wurden unterschiedliche Chirpabhängigkeiten der Fragmentierungsverhältnisse von CH_3^+ und C^{2+} zum Mutterion für *o*- und *p*-Xylol beobachtet, wobei auch vorzeichenbehaftete Chirpeffekte zu erkennen waren.

Konar *et al.* zeigten 2014 in Anregungs-Abfrage-Experimenten, dass sich die Dynamik der Fragmentierungsprozesse für Strukurisomere unterscheidet. [22] Dafür wurden Strukturisomere von Benzolderivaten mit zwei unterschiedlichen Substituenten untersucht. Für *o*-, *m*- und *p*-Fluoracetophenon wurde dabei beispielsweise eine Oszillationsperiode der Ionenausbeuten im Bereich von 700 fs gefunden, deren genauer Wert sich jedoch für die Strukturisomere unterscheidet. Die Autoren zeigten, dass die Oszillationen von der Rotation der Acetylgruppe hervorgerufen werden. Konar *et al.* stellten weiterhin zur Diskussion, dass dieser Mechanismus zu Unterschieden bei der Anregung von beispielsweise verschiedenen Positionsisomeren führen könnte. [22]

In dieser Arbeit wird die Variation der spektralen Phase zur Unterscheidung der *o*-, *m*- und *p*-Strukturisomere von disubstituierten Benzolen mit gleichen Substituenten genutzt. Auf diese Weise soll die Universalität der Methode sowie der Ursprung der Unterscheidbarkeit genauer untersucht werden. Als funktionelle Gruppen sind dabei neben dem Vergleich von elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen auch unterschiedliche elektronenziehende Substituenten interessant. Es wurden deshalb die Strukturisomere von Difluorbenzol und Benzoldiamin (häufig auch als Phenylendiamin bezeichnet) ausgewählt.

1.2.3 Unterscheidung von Enantiomeren

Die Unterscheidung von Enantiomeren gelingt, wenn eine geeignete, ebenfalls chirale Umgebung geschaffen wird. In der Chromatographie werden hierzu chirale Trennsäulen verwendet, in der NMR-Spektroskopie kommen chirale Additive zum Einsatz. [27] Neben diesen chemischen Diskriminierungsmethoden können circular polarisierte Lichtfelder zur physikalischen Erzeugung eines chiralen Untersuchungsumfelds verwendet werden. Diese physikalische Diskriminierung zwischen Enantiomeren wird auch in der vorliegenden Arbeit verwendet, um Enantiomere anhand ihres Circulardichroismus zu unterscheiden. Neben der Optischen Rotationsdispersion ist diese Methode in der Ein-Photonenabsorptionsspektroskopie gut etabliert. [28, 29] Sie basiert auf einer unterschiedlichen Absorption links und rechts circular polarisierter Strahlung, die beispielsweise als Differenz der Extinktionskoeffizienten angegeben werden kann.

Durch die Kopplung der Laserionisation mit einer massenspektrometrischen Methode zur Untersuchung des Circulardichroismus in Ionenausbeuten können auch Substanzgemische analysiert werden, da der Circulardichroismus in Ionenausbeuten für alle erhaltenen Masse-zu-Ladungsverhältnisse unabhängig voneinander ermittelt werden kann. Dies wurde zunächst für Nanosekunden-Laserpulse in resonanzverstärkter Anregung und nahezu zeitgleich von Boesl *et al.* und Compton *et al.* realisiert. [30, 31] Dabei werden im Vergleich zur Ein-Photonenabsorption, deren Werte für den üblicherweise angegebenen Anisotropiefaktor im Promillbereich liegen, für den Circulardichroismus in Ionenausbeuten teilweise deutlich größere Werte im Prozentbereich beobachtet. Der Grund dafür liegt in der gezielten Anregung einzelner Vibrationszustände, die unterschiedliche Beträge oder auch Vorzeichen für den Circulardichroismus aufweisen können. Während diese in der Ein-Photonenabsorption häufig nicht voneinander getrennt betrachtet werden können, gelingt dies beispielsweise mithilfe von Nanosekunden-Laserpulsen bei kalten Molekülen im Überschallstrahl. [32] Auch bei der Untersuchung der Anisotropie der Photoelektronen chiraler Moleküle lässt sich ein Einfluss unterschiedlicher Vibrationszustände auf den Betrag und das Vorzeichen der Anisotropie beobachten. [33] Anhand der Photoelektronenasymmetrie wurden außerdem bereits Enantiomerenüberschüsse quanitativ bestimmt. [34]

Krishnamurthy *et al.* konnten beim direkten Vergleich der Ionenausbeuten von (*S*)-2-Butanol für links und rechts circular polarisierte Pikosekunden-Laserpulse keinen Unterschied feststellen. [35] Daraufhin wurde der Circulardichroismus mit Pikosekunden-Laserpulsen nicht weiter verfolgt. Dass jedoch auch Femtosekunden-Laserpulse zur Unterscheidung von Enantiomeren geeignet sind, wurde erstmals 2009 anhand der Unterscheidung des Circulardichroismus von 3-Methylcyclopentanon in der Arbeitsgruppe Weitzel gezeigt. [9] Dabei führen längere Laserpulse zu einer Erhöhung der Werte für den Circulardichroismus in Ionenausbeuten, was mit quantenchemischen Rechnungen rationalisiert wurde. [36] Diese Untersuchungen wurden im UV-Bereich durchgeführt und basierten auf einem resonanzverstärkten Ionisationsprozess. Dabei stimmte das Vorzeichen des Circulardichroismus in Ionenausbeuten mit dem Anisotropiefaktor der Anregung des resonanten Zustands in der Ein-Photonenabsorption überein. Darüber hinaus führte die nicht-resonante Ionisation bei der Untersuchung des Circulardichroismus in Ionenausbeuten von Propylenoxid im NIR-Bereich nicht nur zu einer Unterscheidbarkeit, sondern auch zu der Beobachtung, dass sich die Vorzeichen zwischen Mutter- und allen Fragmentionen eines Enantiomers voneinander unterscheiden können. [37, 38] Die theoretische Beschreibung der nicht-resonanten Multiphotonenionisation kann die experimentellen Ergebnisse bis dato noch nicht korrekt wiedergeben. [39]

In dieser Arbeit wurde die Methode zur Unterscheidung weiterer Enantiomere – 2-Butanol, Glycidol, Carvon, Fenchon sowie Limonen – genutzt. Dabei wurden unterschiedliche Wellenlängen im UV- sowie im Vis- und NIR-Bereich zur Ionisation verwendet und dementsprechend auch resonante sowie nicht-resonante Ionisationsprozesse untersucht. Die genauere Betrachtung systematischer und zufälliger Fehlerquellen hilft dabei, die Limitierungen der Methode besser charakterisieren zu können.

2 Theorie

2.1 Ultrakurze Laserpulse

Ultrakurze Laserpulse sind elektromagnetische Wellenpakete, die bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich eine spektrale Breite von einigen Nanometern aufweisen. Dabei können sehr hohe Spitzenintensitäten auftreten. Dies führt zu Phänomenen in der Wechselwirkung mit Materie, die unter anderen Bedingungen nur schwer zugänglich sind. Zur Beschreibung werden sowohl die Welleneigenschaften der elektromagnetischen Oszillationen, als auch der Teilchencharakter der Strahlung verwendet.

Wellencharakter: Die Länge einer Oszillation entspricht in der spektralen Domäne der Wellenlänge λ, das temporale Analogon ist die Periodendauer T. Mithilfe dieser beiden Größen lässt sich eine Phasengeschwindigkeit v_{Phase} definieren, mit der sich die Phasenfront fortbewegt:

$$v_{Phase} = \frac{\lambda}{T}. \tag{2.1}$$

Teilchencharakter: Die Übertragung von Energie auf Materie wird durch die Absorption von Photonen beschrieben. Die Energie eines Photons E entspricht dabei dem in Gleichung 2.2 gezeigten Zusammenhang und hängt von der Wellenlänge beziehungsweise der Frequenz ν ab. Die Quantisierung der Energie wird dabei über das Planck'sche Wirkungsquantum h berücksichtigt und lässt sich mithilfe der Lichtgeschwindigkeit c auch in die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ überführen.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \tag{2.2}$$

Aus dem Zusammenhang zwischen spektraler und zeitlicher Domäne, der in Kapitel 2.1.3 genauer beschrieben wird, folgt für ultrakurze Pulse eine spektrale Unbestimmtheit. Dies kann als Analogon zur Heisenberg'schen Unschärferelation (Gleichung 2.3) in der Übertragung auf die Energie-Zeit-Domäne verstanden werden. Ein Puls kann bei gegebener Pulsdauer τ in der spektralen Domäne ($\Delta\nu$) nicht beliebig schmal werden.

$$\Delta E \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.3}$$

$$\Downarrow$$

$$\Delta\nu \cdot \tau \geq \frac{2\ln(2)}{\pi} \approx 0.441 \tag{2.4}$$

In Gleichung 2.4 ist die Übertragung der Unschärferelation auf das sogenannte Zeit-Bandbreiten-Produkt gezeigt. In dieser Form gilt es für einen gaussförmigen Intensitätsverlauf, wobei für $\Delta\nu$ und τ die zugehörigen Halbwertsbreiten verwendet werden.

Treten elektromagnetische Wellen in Wechselwirkung mit Materie, so kann Absorption und Brechung erfolgen, was meist durch einen Extinktionskoeffizienten für die Absorption beziehungsweise den Brechungsindex charakterisiert wird. Beide Phänomene können sowohl von der Wellenlänge (Dispersion) als auch von der Polarisation der Strahlung abhängen. Bevor die dabei relevanten Zusammenhänge diskutiert werden, wird jedoch zunächst die mathematische Beschreibung erläutert.

2.1.1 Mathematische Beschreibung

Die mathematische Beschreibung von elektromagnetischen Wellen basiert auf der Formulierung einer harmonischen Schwingungsgleichung, die eine Lösung der Maxwell'schen Bewegungsgleichungen, beziehungsweise das Differential zweiter Ordnung nach der Zeit t, mit der Permeabilität μ und der dielektrischen Konstante ϵ darstellt: [40]

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \tag{2.5}$$

Für nicht-magnetische Materialien ist eine Beschreibung anhand des (elektrischen) E-Feldes ausreichend, der Zusammenhang zum zugehörigen (magnetischen) B-Feld ist durch $\vec{B} = \mu_0 \vec{E}$ mit der Vakuumpermeabilität μ_0 gegeben.

Als weitere Vereinfachung wird zunächst eine Welle betrachtet, deren Amplitude A senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z oszilliert. Mit der Geschwindigkeit $c = 1/\sqrt{\mu\epsilon}$ wird als Lösung Gleichung 2.6 erhalten.

$$\vec{E}(z,t) = \vec{A}\left(t - \frac{z}{c}\right) \tag{2.6}$$

Für die Ausbreitung im Vakuum gilt für die Lichtgeschwindigkeit $c_0 = 1/\sqrt{\mu_0\epsilon_0}$.

Eine mögliche Lösung, die häufig verwendet wird, ist die Formulierung als orts- und zeitabhängige Cosinusfunktion. Für den entsprechenden Ausdruck in Gleichung 2.8 muss für den Wellenvektor $\vec{k} = \omega\sqrt{\mu\epsilon}$, mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$, gelten. Er steht stets senkrecht zur Ausbreitungsfront der Welle. [41] Der Betrag des Vektors im Medium entspricht $k = \left|\vec{k}\right| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$.

$$\vec{E}(z,t) = \vec{A}\cos\left[(ct - z)\,k + \Theta\right] \tag{2.7}$$

$$= \vec{A}\cos[\omega t - kz + \Theta] \tag{2.8}$$

Das Argument der Cosinusfunktion ist die Phase, die sich hierbei aus dem orts- und zeitabhängigen Ausdruck $(\omega t - kz)$ und der absoluten Phase Θ zusammensetzt. Die folgende Diskussion bezieht sich auf einen festen Ort im Raum. Im Vergleich zu Gleichung 2.8 entfällt die Abhängigkeit von der Ortsvariablen z.

$$\vec{E}(t) = \vec{A}\cos[\Phi(t)] \tag{2.9}$$

$$\text{mit der zeitlichen Phase } \Phi(t) = \omega t + \Theta \tag{2.10}$$

Nach der Euler'schen Formel entspricht eine Cosinusfunktion dem Realteil der zugehörigen komplexen Zahl, weshalb als äquivalenter Ausdruck Gleichung 2.11 gilt. Dabei kann der nicht-veränderliche Phasenanteil Θ mit der Amplitude

zur sogenannten komplexen Amplitude $\tilde{A}_0$ zusammengefasst werden.

$$E(t) = Re\left\{Ae^{i(\Phi)}\right\} \tag{2.11}$$

$$= Re\left\{Ae^{i\Theta}e^{i\omega t}\right\} \tag{2.12}$$

$$= Re\left\{\tilde{A}_0 e^{i\omega t}\right\} \tag{2.13}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\tilde{A}_0 e^{i\omega t} + \text{c.c}\right] \tag{2.14}$$

Zu beachten ist, dass der Faktor $\frac{1}{2}$ sowie das komplexe Konjugat (c.c.) häufig nicht angegeben werden und gleichzeitig die komplexe Amplitude als solche nicht durch die Verwendung der Tilde gekennzeichnet wird. [42] Durch die Verwendung der komplexen Schreibweise wird die Beschreibung elektromagnetischer Strahlung als Superposition von Wellen sowohl unterschiedlicher als auch gleicher Frequenzen vereinfacht.

2.1.2 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse

Um gepulste Laserstrahlung im Nanosekunden-Bereich zu erhalten, werden häufig elektronische Schaltungen, beispielsweise Güteschaltungen, auch „Q-Switch“ (von engl. **Q**uality) genannt, verwendet. Sollen Femtosekunden-Pulse erzeugt werden, so müssen andere Techniken eingesetzt werden. Etabliert hat sich das Prinzip der Modenkopplung. Die longitudinalen Moden, die stehenden Wellen innerhalb der Kavität entsprechen, müssen dazu in eine feste Phasenbeziehung gebracht werden. Je mehr solcher Moden miteinander gekoppelt werden, desto größer ist die spektrale Breite beziehungsweise die Energieunschärfe und desto kleiner die kürzest mögliche Pulsdauer. Für die Erzeugung von Pulsen im Bereich einiger Femtosekunden wird beispielsweise eine Modenanzahl in der Größenordnung 10^6 benötigt. [43] In Abbildung 2.1 ist eine dabei resultierende Superposition der gekoppelten Moden gezeigt. Durch konstruktive Interferenz entstehen dabei Wellenpakete.

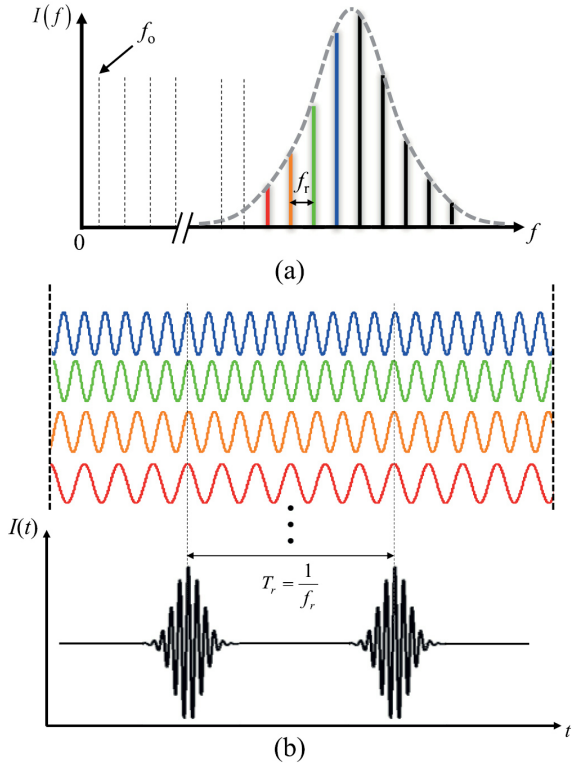

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Modenkopplung als optischer Frequenzkamm in der Frequenz- und Zeitdomäne: (a) Frequenzdomäne mit spektraler Intensitätsverteilung, (b) Zeitdomäne mit unterschiedlichen longitudinalen Moden, aus denen durch die Kopplung der Moden ein Puls entsteht. [44]

Das so erhaltene elektrische Feld lässt sich durch

$$E(t) = \sum_{n=0}^{N-1} E_n \sin\left[2\pi(\nu_0 + n\Delta\nu)t + \Phi_n(t)\right] \tag{2.15}$$

beschreiben. [43]

Die Modenkopplung kann aktiv oder passiv erzeugt werden. Für diese Arbeit wurde ein passiv modengekoppelter Oszillator verwendet, weshalb dieses Konzept im Folgenden näher erläutert wird.

Bei der passiven Modenkopplung wird als aktives Lasermedium ein Kristall verwendet, der gleichzeitig zur Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation der Strahlung dient. Der physikalisch zugrunde liegende optische Kerr-Linsen-Effekt wird in Kapitel 2.2 diskutiert. Das Resultat ist ein intensitätsabhängiger

Brechungsindex $n_{Kerr}(I)$, wobei der nicht-lineare Anteil durch den zweiten Summanden in Gleichung 2.16 ausgedrückt wird. [45, 46]

$$n_{Kerr}(I) = n_0(\omega) + n_2(\omega) \cdot I \tag{2.16}$$

Besonders intensive Anteile des Strahls können dadurch stärker fokussiert werden als weniger intensive Strahlteile. Zur Initiierung der Selbstfokussierung und Kopplung der Moden wird beispielsweise ein Spiegel innerhalb der Kavität kurzzeitig ausgelenkt. Wird dabei ein Bereich durchlaufen, in dem eine feste Phasenbeziehung der Moden erreicht wird, so entsteht ein Wellenpaket mit hoher Intensität. Dieses wird fokussiert und somit, im Gegensatz zu den weniger intensiven und fokussierten Anteilen, weiter verstärkt. Das Kerr-Linsen-Medium wirkt im Fall der passiven Modenkopplung gleichzeitig als künstlicher, sättigbarer Absorber. [43] Weniger intensive Strahlanteile werden dabei absorbiert, während die intensiven Pulse vergleichsweise geringe Verluste erfahren.

Das Wellenpaket oszilliert dann zwischen den Endspiegeln des Resonators, weshalb solche Lasersysteme auch als Femtosekunden-Oszillatoren bezeichnet werden. Am Auskoppelspiegel kann ein Teil des Wellenpakets die Kavität verlassen, wodurch die Repetitionsrate direkt von der Zeit abhängt, die das Wellenpaket mit der Geschwindigkeit c für den Durchgang durch die Kavität der Länge L benötigt. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Pulsen entspricht deshalb dem in Gleichung 2.17 gezeigten Zusammenhang.

$$t = \frac{2L}{c} \tag{2.17}$$

Die Intensitätsspitzen hinter dem Auskoppelspiegel werden als Pulszug (engl. pulse train) eines Femtosekunden-Oszillators bezeichnet.

Die so erzeugte Modenkopplung erhält sich dabei selbst (engl. self-sustaining mode locking) und muss - beziehungsweise kann – nicht aktiv gesteuert werden. Jede Synchronisation muss sich also an der Repetitionsrate des Oszillators orientieren. Dementsprechend ist neben der transversalen Mode und der spektralen Breite des Oszillators auch die Stabilität des Pulszuges ein entscheidendes Qualitätscharakteristikum.

2.1.3 Temporale und Spektrale Domäne

Für die Diskussion und das Verständnis der Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse muss das E-Feld sowohl in der temporalen als auch der spektralen Domäne betrachtet werden. Hierzu ist zunächst in Gleichung 2.18 der Realterm für die zeitliche Evolution des E-Felds für einen Laserpuls $e(t)$ als Produkt einer „langsamen“ Einhüllendenfunktion $a(t)$ und einem Term für die schneller oszillierende Trägerwelle beschrieben.

$$e(t) = Re\left\{a(t)e^{i\omega_0 t}\right\} \tag{2.18}$$

$$= \frac{1}{2}\left[a(t)e^{i\omega_0 t} + a^*(t)e^{-i\omega_0 t}\right] \tag{2.19}$$

Der mathematische Zusammenhang zwischen der temporalen und spektralen Darstellung ist die Fouriertransformation.[1] Aus der Fourierreihe $f(t)$, wie sie sich für eine periodische Funktion formulieren lässt, kann für einen aperiodischen Signalverlauf das in den Gleichungen 2.21 und 2.22 formulierte Fouriertransformationspaar erhalten werden. Hierbei findet für die Integrationsgrenzen der Übergang von der Periodendauer T zu $\pm\infty$ statt, wobei gleichzeitig die diskreten Kreisfrequenzen zu einer kontinuierlichen Variablen ω werden. $F(\omega)$ ist die Fouriertransformierte von $f(t)$. $f(t)$ wiederum lässt sich durch inverse Fouriertransformation aus $F(\omega)$ erhalten. [40]

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} F_n e^{in\Delta\omega t} \tag{2.20}$$

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t}\frac{d\omega}{2\pi} \tag{2.21}$$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}dt \tag{2.22}$$

Anhand von Gleichung 2.20 wird auch ersichtlich, dass ein zeitlicher Verlauf (als komplexer Ausdruck formuliert) als Superposition unterschiedlicher monochromatischer Wellen mit den entsprechenden Kreisfrequenzen verstanden werden kann.

[1] Besonders instruktiv ist Kapitel 1.5 in Referenz [40].

In Anlehnung an Gleichung 2.19 gilt deshalb für das Spektrum $E(\omega)$:

$$E(\omega) = \frac{1}{2}\left[A(\omega - \omega_0) + A^*(-\omega - \omega_0)\right] \tag{2.23}$$

$$\text{mit} \tag{2.24}$$

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t) e^{-i\omega t} dt. \tag{2.25}$$

$A(\omega)$ stellt dabei die Fouriertransformation der einhüllenden Funktion $a(t)$ dar.

Das Spektrum hat gleichermaßen Anteile bei positiven und negativen Frequenzkomponenten, meist wird jedoch nur der positive Bereich betrachtet ($E^+(\omega)$). [42, 47] Hierfür ist in Gleichung 2.26 die Zerlegung in Amplitude und Phase in der spektralen Domäne $\varphi(\omega)$ dargestellt. [48]

$$E^+(\omega) = \left|A^+(\omega)\right| e^{-i\varphi(\omega)} \tag{2.26}$$

Für die Beschreibung sowohl in der temporalen als auch spektralen Domäne sind zur Charakterisierung also jeweils die Amplituden und die zugehörigen Phasen von Interesse. Statt der Amplituden werden meist zur Intensität I proportionale Messgrößen verwendet, die mit den Amplituden, wie in den Gleichungen 2.27 und 2.28 gezeigt, zusammenhängen. [47, 48]

$$I(t) = a^2(t)\frac{1}{2}\epsilon_0 c_0 \tag{2.27}$$

$$\text{und}$$

$$I(\omega) = \left|A^+(\omega)\right|^2 \frac{\epsilon_0 c_0}{\pi} \tag{2.28}$$

Die temporale Amplitude wird häufig in V/cm angegeben, während sich für die Intensität die Einheit W/cm^2 ergibt.

In Abbildung 2.2 sind die zugehörigen Fouriertransformationspaare für einen ideal kontinuierlichen Laserstrahl mit monochromatischem Spektrum und für einen langen und kurzen Laserpuls schematisch illustriert. Der kontinuierliche Verlauf hat als Fourierpaar eine Konstante und eine Deltafunktion (links). Für einen unendlich kurzen Puls (hier nicht dargestellt) ergibt sich ebenfalls durch die Fouriertransformation aus einer zeitlichen Deltafunktion eine Konstante in

der spektralen Domäne, was gleichbedeutend ist mit einem unendlich breiten Spektrum. Diese beiden Extreme können in der Praxis nicht erreicht werden. Im Kontext ultrakurzer Pulse spielen die beiden rechts in Abbildung 2.2 dargestellten Fourierpaare eine wichtige Rolle: Je breiter eine spektrale Verteilung ist, desto kürzer können die (fourier-limitierten) Pulse werden. Sehr kurze Laserpulse müssen also besonders breite Spektren aufweisen. Der mathematische Zusammenhang hängt von der genauen Pulsform ab. Häufig wird ein gaussförmiger Pulsverlauf angenommen, für den das Zeit-Bandbreiten-Produkt nach Gleichung 2.4 gilt.

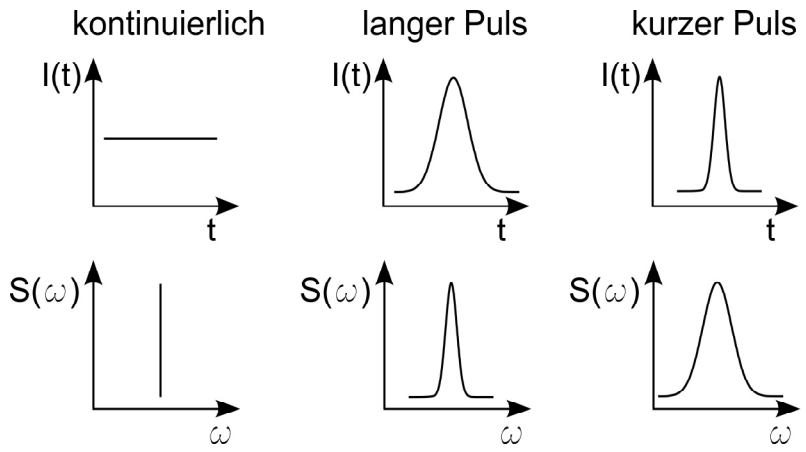

Abb. 2.2: Spektrale und temporale Intensitätsverläufe.

In Abbildung 2.2 sind allerdings lediglich die Fouriertransformationspaare gezeigt. Dabei ist jedoch vernachlässigt, dass elektromagnetische Wellen nicht allein durch den spektralen und temporalen Intensitätsverlauf eindeutig charakterisierbar sind. Als weitere Größe muss die Phase $\Phi(t)$ (zeitliche Domäne) beziehungsweise $\varphi(\omega)$ (spektrale Domäne) einer Welle bekannt sein.[2]

Zur mathematischen Beschreibung der spektralen (oder analog der temporalen) Phase wird diese häufig als Taylorreihe um die Zentralfrequenz ω_0, wie in

[2] Üblicherweise werden beide Ausdrücke für die Phase durch die Verwendung des Groß- beziehungsweise Kleinbuchstabens des griechischen Buchstaben „phi“ unterschieden.

Gleichung 2.29 gezeigt, entwickelt.

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \cdot \frac{1}{1!} \cdot \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega}$$
$$+(\omega - \omega_0)^2 \cdot \underbrace{\frac{1}{2!} \cdot \frac{d^2\varphi(\omega)}{d\omega^2}}_{\alpha} + (\omega - \omega_0)^3 \cdot \underbrace{\frac{1}{3!} \cdot \frac{d^3\varphi(\omega)}{d\omega^3}}_{\beta} + \dots \tag{2.29}$$

Hieraus leiten sich zwei Größen ab, die für die Beschreibung ultrakurzer Pulse von zentraler Bedeutung sind: die Instantanfrequenz $\omega_{inst}(t)$ (Gleichung 2.30) und die Gruppenverzögerung $T_g(\omega)$ (Gleichung 2.31). [43]

$$\omega_{inst}(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} \tag{2.30}$$

und

$$T_g(\omega) = \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega} \tag{2.31}$$

Sie sind als Differentiale definiert und geben somit die Änderung der entsprechenden Phase wieder.

Die spektrale Phase stellt eine zentrale Größe in dieser Arbeit dar. Die Variation von $\varphi(\omega)$ ist ein wichtiger Laserpulsparameter, dessen Einfluss auf Ionisationsexperimente in der Literatur bisher teilweise nur unzureichend beschrieben ist. Laserpulse, bei denen die spektrale Phase variiert wurde, werden als „gechirpte“ Laserpulse bezeichnet. Die verschiedenen Terme der Taylorreihe unterscheiden sich dabei auch in ihrer Auswirkung auf den zeitlichen Verlauf des E-Felds und der Intensität.

Die Änderung des ersten Terms $\varphi(\omega_0)$ bewirkt eine Verschiebung der Trägerwelle gegenüber der Einhüllenden und wird als CEP (für engl. **C**arrier **E**nvelope **P**hase) bezeichnet. Der zweite Term, eine lineare Änderung der Phase, entspricht einer zeitlichen Verschiebung des Pulses. Beide Terme rufen jedoch keine Veränderung der Pulsform des Intensitäts-Zeit-Verlaufs hervor, wie es bei den Termen höherer Ordnung der Fall ist. Der dritte Term, die zweite Ableitung der spektralen Phase, stellt eine quadratische Phasenänderung dar. Dies hat einen linearen Verlauf der Instantanfrequenz als Funktion der Zeit zur Folge, weshalb diese Art der Phasenänderung auch als linearer Chirp bezeichnet wird. Dies ist in Abbildung 2.3 veranschaulicht. [43]

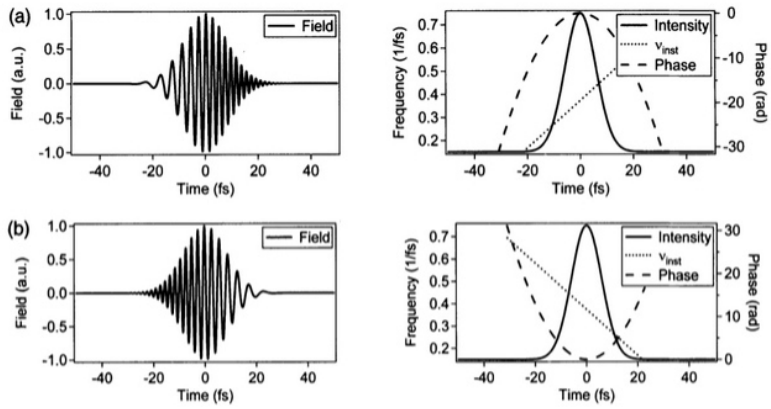

Abb. 2.3: Linearer Chirp: Variation der Trägerwelle (links) sowie zeitlicher Intensitätsverlauf, Instantanfrequenz und spektrale Phase (rechts) für positiv gechirpte Pulse (oben, a) und negativ gechirpte Pulse (unten, b). [42]

Zur Beschreibung der Änderung des linearen Chirps wird der lineare Chirpparameter α verwendet, der bereits in Gleichung 2.29 definiert wurde. Dabei wird zwischen negativ linearen Chirps ($\alpha < 0\,\mathrm{fs}^2$) und positiv linearen ($\alpha > 0\,\mathrm{fs}^2$) Chirps unterschieden. Im ersten Fall nimmt die Frequenz linear mit der Zeit ab, im zweiten lässt sich eine Zunahme der Frequenz beobachten. Für positive und negative lineare Chirpparameter sind die zeitlichen Intensitätsverläufe bei gleichen Beträgen des linearen Chirpparameters $|\alpha|$ identisch, wohingegen sich die zugrunde liegenden Trägerwellen, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, unterscheiden.

Das Aufprägen eines linearen Chirps hat für einen fourier-limitierten Puls die Folge, dass nicht mehr alle Frequenzen zum gleichen Zeitpunkt vorliegen. Dementsprechend erhöht sich die Pulsdauer, während das Spektrum unverändert bleibt. Wenn die Energie des Pulses, also das Integral des zeitlichen Intensitätsverlaufs, gleich bleibt, so ist damit auch eine Absenkung der Spitzenintensität verbunden. Ein solcher Vergleich ist für einen positiv linear gechirpten Puls in Abbildung 2.4 dargestellt. Zu den zeitlichen und spektralen Intensitätsverläufen aus Abbildung 2.2 sind dabei die entsprechenden Phasen hinzugefügt worden. Es ist weiterhin instruktiv, wie ebenfalls in Abbildung 2.4 dargestellt, die Instantanfrequenz und Gruppenverzögerung direkt gegenüberzustellen.

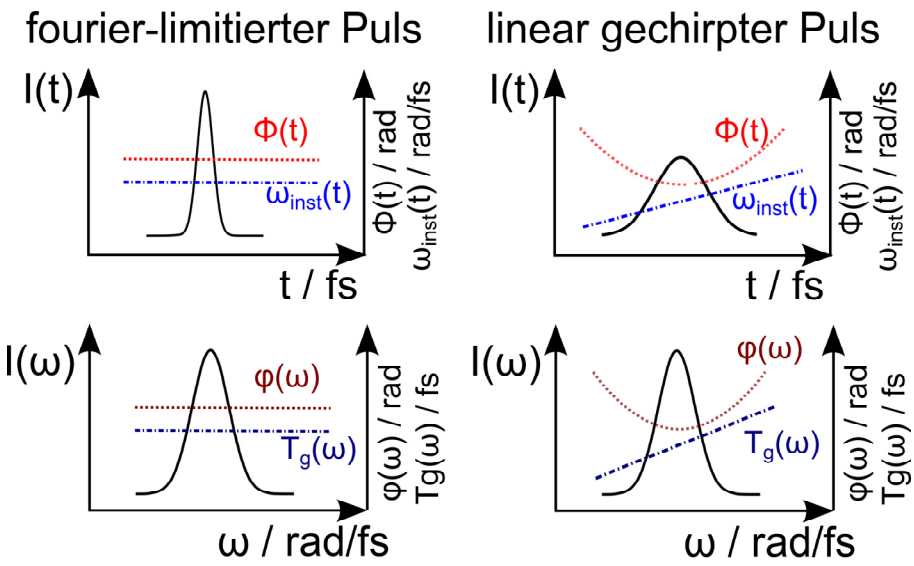

Abb. 2.4: Gegenüberstellung der temporalen und spektralen Intensitätsverläufe und Phasen für einen fourier-limitierten (links) und positiv linear gechirpten (rechts) Puls.

Der Zusammenhang zwischen der ungechirpten Pulsdauer τ_0 und der Pulsdauer für einen linear gechirpten Puls τ_α lässt sich nach

$$\tau_\alpha^2 = \tau_0^2 + \left(\frac{8\ln(2)\alpha}{\tau_0}\right)^2 \tag{2.32}$$

berechnen. [49] Hieraus ergeben sich die in Abbildung 2.5 dargestellten Abhängigkeiten der Pulsdauer vom linearen Chirpparameter für unterschiedliche ungechirpte Pulsdauern. Ist der ungechirpte Puls bereits länger (beispielsweise 100 fs), so resultiert bei gleichen Beträgen des linearen Chirpparameters eine geringere Änderung der Pulsdauer im Vergleich zu kürzeren ungechirpten Pulsen (beispielsweise 20 fs).

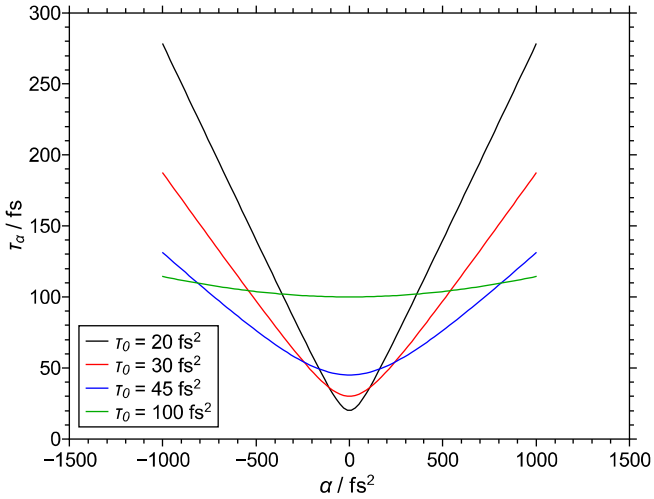

Abb. 2.5: Resultierende Pulsdauern für unterschiedliche ungechirpte Pulsdauern in Abhängigkeit vom linearen Chirpparameter.

Die dritte Ableitung, oder kubische spektrale Phase, entspricht wiederum einem quadratischen Chirp mit dem quadratischen Chirpparameter β. Ein negativer Wert für β führt, insofern der Betrag des Chirpparameters ausreichend groß ist, zu Vorpulsen, während $\beta > 0\,\mathrm{fs}^3$ Nachpulse zur Folge hat. Dies ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

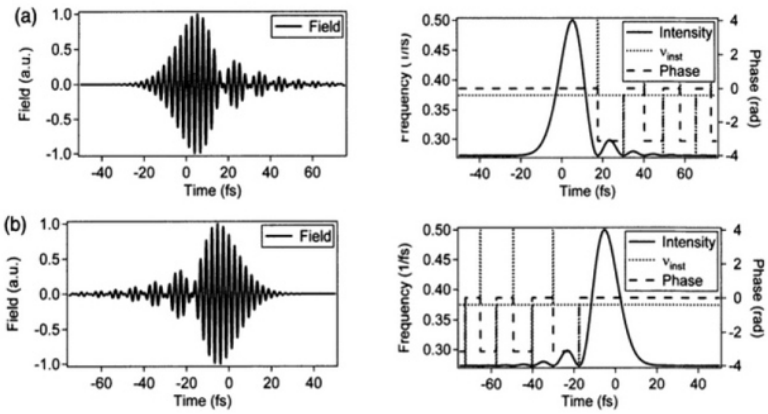

Abb. 2.6: Quadratischer Chirp: Variation der Trägerwelle (links) sowie zeitlicher Intensitätsverlauf, Instantanfrequenz und spektrale Phase (rechts) für positiv gechirpte Pulse (oben, a) und negativ gechirpte Pulse (unten, b). [42]

Bei ultrakurzen Pulsen ist häufig die Dispersion in Medien nicht vernachlässigbar. Sobald also optische Bauteile in den Strahlengang eingebracht werden,

müssen Dispersionseffekte – genauer der Einfluss des Mediums auf die spektrale Phase – berücksichtigt werden. Der zunächst vorliegende Puls beziehungsweise das zugehörige temporale E-Feld wird gemäß Gleichung 2.33 mit der zusätzlich aufgeprägten Phase $\phi_{add}(\omega)$ moduliert.

$$e_{out}(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega E_{in}(\omega) e^{i\omega t} e^{i\phi_{add}(\omega)} \tag{2.33}$$

Auch wenn die temporale Evolution beziehungsweise die temporale Veränderung der Phase des E-Feldes intuitiver erscheint, erfolgt die praktische Umsetzung einer Phasenänderung häufig in der spektralen Domäne. Dies liegt daran, dass gewöhnliche elektronische Schaltungen Ansprechzeiten im Nanosekundenbereich aufweisen, was also deutlich oberhalb der Länge eines ultrakurzen Pulses liegt. Zur gezielten Einstellung eines E-Feldes kann die Modulationsfunktion erhalten werden, indem das E-Feld $E_{out}(\omega)$ der gewünschten Pulsform durch das vorliegende E-Feld $E_{in}(\omega)$ dividiert wird. [50]

2.1.4 Variation der spektralen Phase

Die Manipulation von Femtosekunden-Laserpulsen findet in der spektralen Domäne statt. Als Resultat einer Phasenänderung werden, wie bereits in Kapitel 2.1.3 erläutert, gechirpte Laserpulse erhalten. Praktisch werden dazu häufig ein oder mehrere Gitter verwendet. Auch bei der Verstärkung von Laserpulsen in CPA-Systemen (vgl. Kapitel 3.1.4) werden Chirps häufig mithilfe von Gittern aufgeprägt.

Zur Variation der spektralen Phase wurden in dieser Arbeit ein 2f- und ein 4f-Shaper verwendet, wobei f für die Brennweite der fokussierenden Elemente steht. In beiden Aufbauten wird ein Gitter als dispersives Element verwendet, um die spektralen Bestandteile der Laserpulse räumlich voneinander zu trennen.

Ein 2f-Shaper besteht dabei aus einem Gitter, einer Linse und einem Spiegel. Entspricht der Abstand zwischen diesen drei optischen Komponenten jeweils der einfachen Brennweite, so wird kein Chirp aufgeprägt. Durch die Variation des Abstands zwischen Gitter und Linse, bei unverändertem Abstand zwischen Linse und Spiegel, resultiert jedoch ein linearer Chirp. Dazu werden zumeist

Linse und Spiegel gemeinsam auf einer Translationsbühne befestigt. Der zugehörige Strahlengang ist in Abbildung 3.18 (Kapitel 3.2) gezeigt. Dieser kann auch in Wellenlängenbereichen angewendet werden, für die die LCD-Maske nicht geeignet ist. Deshalb wurde der Chirp in Experimenten im UV-Bereich mit einem solchen Shaperaufbau aufgeprägt.

Im 4f-Shaper-Aufbau wird die Manipulation der einzelnen spektralen Komponenten mithilfe einer Flüssigkristall-Maske (LCD, für engl. **L**iquid **C**rystal **D**isplay) realisiert. Die aktive Fläche besteht aus streifenförmigen Pixeln, deren Brechungsindex durch Anlegen einer Spannung variiert werden kann. Auf diese Weise können die spektralen Komponenten relativ zueinander verzögert werden. Nach der anschließenden Überlagerung der Komponenten wird ein Laserpuls mit der gewünschten spektralen Phase erhalten. Die spektrale Intensitätsverteilung wird dabei nicht beeinflusst. Um zusätzlich eine Amplitudenmodulation zugänglich zu machen, wird eine Doppelmaske, die aus zwei hintereinander angeordneten Flüssigkristall-Masken besteht, benötigt.

In Abbildung 2.7 ist das Prinzip eines 4f-Shapers gezeigt. Der genaue Strahlengang des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus sowie die einzelnen optischen Komponenten sind in Kapitel 3.2 beschrieben.

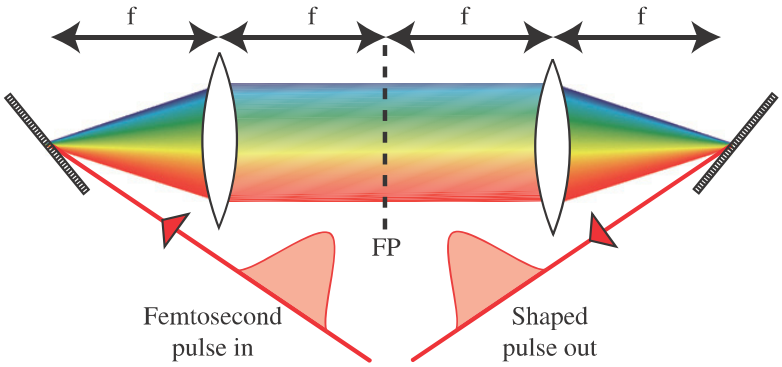

Abb. 2.7: Funktionsprinzip eines 4f-Shapers; die Maske wird in der Fourierebene (FP für engl. **F**ourier **P**lane) eingebracht. [51]

2.1.5 Polarisation der Laserpulse

Bei der Beschreibung der elektromagnetischen Wellen in Abschnitt 2.1 wurde bisher die vektorielle Eigenschaft des E- oder B-Feldes nicht explizit berücksichtigt. Soll die Polarisation jedoch modifiziert oder charakterisiert werden, so ist eine Beschreibung mithilfe von Teilvektoren nützlich, wobei meist das E-Feld dargestellt wird. Oszilliert die Amplitude des E-Feldes in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, so liegt eine linear polarisierte Transversalwelle vor.

Für die Nomenklatur wird häufig das physikalische Konzept der s- und p-Polarisation verwendet, das eigentlich in Bezug zur Gitternormalen definiert worden ist. Dementsprechend werden die unterschiedlichen Polarisationen beispielsweise als senkrecht/vertikal (s oder σ) oder parallel/horizontal (p oder π) bezogen auf die Ebene des Lasertisches bezeichnet. Jede Polarisation kann durch einen resultierenden Vektor ($\vec{E}_{res}$) dargestellt werden, der sich wiederum in zwei zueinander senkrecht stehende Teilvektoren ($\vec{E}_x$ und $\vec{E}_y$) gemäß der Regeln der Vektoraddition zerlegen lässt. Die dritte Koordinate (meist als z-Richtung bezeichnet) wird für die Ausbreitungsrichtung verwendet.

Solange beide Teilwellen unverändert vorliegen, weisen beide die gleiche Amplitude und Phasenbeziehung auf. Für die Wechselwirkung mit Materie kann die Ausbreitung der Teilwellen nun getrennt voneinander diskutiert werden. Dies ist besonders dann notwendig, wenn beispielsweise Absorption oder Brechung polarisationsabhängige Effekte zeigen. Von Bedeutung können solche Effekte bei der Wechselwirkung mit Kristallen sein, wie sie beispielsweise in der nicht-linearen Optik (Kapitel 2.2) verwendet werden, oder bei chiralen Substanzen, was letztlich zum Auftreten der optischen Aktivität (vgl. Kapitel 2.6) führt.

Für Letzteres ist die Diskussion elliptischer und circularer Polarisation essentiell. Circulare Polarisation liegt vor, wenn eine der beiden Teilwellen um 90° oder $\lambda/4$ relativ zur anderen verschoben wird (vgl. auch Abschnitt 2.1.6). Bei der dabei resultierenden circularen Polarisation gibt es – im Gegensatz zur linearen Polarisation – keinen Zeitpunkt mehr, an dem die Amplituden beider Teilwellen gleichzeitig einen Nulldurchgang aufweisen.

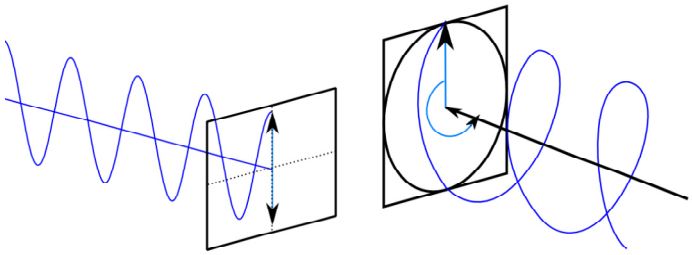

Abb. 2.8: Linear (links) und circular (rechts) polarisierte Lichtwellen. [52]

In der Literatur werden unterschiedliche Konventionen für links-händige (LCP) beziehungsweise rechts-händige (RCP) circulare Polarisation verwendet. In dieser Arbeit wird die Nomenklatur verwendet, die von R. P. Feynman vorgeschlagen wurde und in Analogie zu anderen physikalischen Elementarteilchen steht. [53] Beim Blick in Richtung Lichtquelle entspricht eine Rotation des Vektors im Uhrzeigersinn LCP. Beim Blick entlang der Ausbreitungsrichtung, wie rechts in Abbildung 2.8 und in Abbildung 2.9 gezeigt, entspricht dies einer Rotation entgegen dem Uhrzeigersinn.

Häufig wird zur Veranschaulichung des Unterschieds zwischen RCP und LCP auch die Rechte- beziehungsweise Linke-Hand-Regel verwendet, wobei je nach Konvention der Daumen in Richtung Ausbreitungsrichtung oder in Richtung Lichtquelle zeigen. Die Richtung der übrigen (gekrümmten) Finger entspricht dann der zeitlichen Rotation des E-Vektors.

Die Verläufe der E-Felder von LCP und RCP können durch Translationen oder Rotationen nicht zur Deckung gebracht werden. Sie verhalten sich also zueinander wie Bild und Spiegelbild, weshalb sie auch – abgeleitet vom griechischen Wort für Händigkeit – als chiral bezeichnet werden. Die molekulare Chiralität wird separat in Kapitel 2.6 diskutiert.

2.1.6 Variation der Polarisation

Die ultrakurzen Laserpulse weisen, hervorgerufen durch polarisierende optische Elemente der Lasersysteme, zunächst eine lineare Polarisation auf. Sowohl Gitter als auch Spiegel zeigen, abhängig von der Polarisation der auf sie treffenden Lichtstrahlen, ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Effizienz

beziehungsweise der Reflektivität. Deshalb ist die Polarisation der Laserstrahlung bei allen optischen Aufbauten zu berücksichtigen. Die lineare Polarisationsebene kann mit einem Periskop oder einem optischen Verzögerungsplättchen verändert werden. Durch ein $\lambda/2$-Plättchen kann beispielsweise die lineare Polarisationsebene um den jeweils doppelten Einfallswinkel zwischen der Polarisationsebene und der ausgezeichneten Achse gedreht werden. Die Wirkung des Plättchens lässt sich veranschaulichen, indem die lineare Polarisation in zwei Teilstrahlen zerlegt wird. Die Teilstrahlen stehen dabei rechtwinklig aufeinander und zu den ausgezeichneten Achsen (schnelle und langsame Achse) des doppelbrechenden Kristalls. Die Dicke des Kristalls ist so gewählt, dass eine der beiden Teilwellen um genau die Hälfte der Wellenlänge ($\lambda/2$) beziehungsweise π verzögert wird, woraus eine Rotation der Polarisationsebene resultiert.

Im Falle eines $\lambda/4$-Plättchens erfolgt eine Verzögerung um $\lambda/4$ oder $\pi/2$ entlang der ausgezeichneten Achsen. Die resultierende Polarisation ist abhängig vom Winkel der einfallenden Polarisation und den ausgezeichneten Achsen. Dabei kann linear, elliptisch oder circular polarisiertes Licht erhalten werden. Die lineare Polarisation ist die Folge, wenn der Winkel 0° oder 90° beträgt. Für circulare Polarisation muss ein Winkel von 45° zwischen der einfallenden Polarisation und den ausgezeichneten Achsen, wie in Abbildung 2.9 gezeigt, gewählt werden. Bei allen anderen Winkeln resultieren Polarisationen unterschiedlicher Elliptizität.

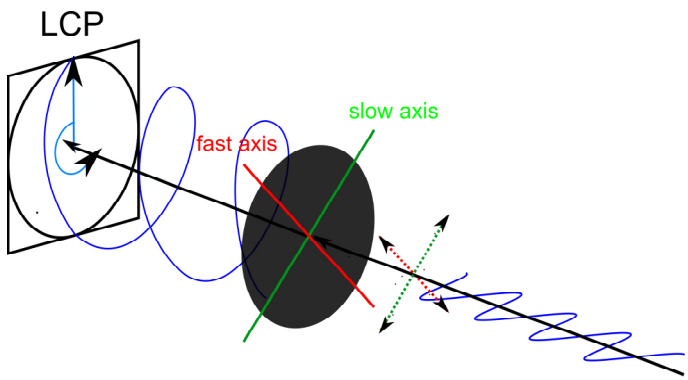

Abb. 2.9: Erzeugung von links circular polarisierter Strahlung mithilfe eines $\lambda/4$-Plättchens unter der in dieser Arbeit verwendeten Konvention, adaptiert nach Referenz [52].

2.2 Nicht-lineare optische Effekte

Sowohl zur Erzeugung als auch zur Manipulation und bei der Charakterisierung von Femtosekunden-Laserpulsen werden nicht-lineare optische Effekte genutzt. Diese gewinnen bei den sehr hohen Intensitäten der Femtosekunden-Laserpulse zunehmend an Relevanz. Zu diesen Effekten gehören beispielsweise die Erzeugung höherer Harmonischer, der Kerr-Effekt und die parametrische Superfluoreszenz.

2.2.1 Oberschwingungen

Treffen Photonen bei vergleichsweise geringen Intensitäten auf ein Medium, so werden die Elektronenhüllen entsprechend der Oszillation der einfallenden Strahlung ebenfalls zu einer Schwingung angeregt. Dies hat eine elektrische Polarisation $\vec{P}$ des Mediums zur Folge, wobei sich diese Schwingung gemäß Gleichung 2.34 direkt proportional zur anregenden Welle ($\vec{E}$) verhält. [54]

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}. \tag{2.34}$$

Neben der Naturkonstanten ϵ_0 tritt dabei die dimensionslose Materialkonstante χ, auch elektrische Suszeptibilität genannt, auf. Für sehr hohe Intensitäten gilt dieser lineare Zusammenhang nicht mehr, stattdessen wird schließlich ein Sättigungsverhalten erreicht. Mathematisch wird dieses Verhalten in Form einer Reihenentwicklung beschrieben: [47]

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi_1 \vec{E} + \chi_2 \vec{E}^2 + \chi_3 \vec{E}^3 + ... \right). \tag{2.35}$$

Je höher die Intensität (und damit auch $\vec{E}$), desto relevanter werden demnach die Beiträge höherer Ordnung. Dabei ist χ_1 meist deutlich größer als die entsprechenden nicht-linearen Suszeptibilitäten χ_2 und χ_3. Für ein sinusförmiges E-Feld lässt sich, wie in Gleichung 2.36 gezeigt, direkt ableiten, dass die nicht-linearen Terme der Polarisation schließlich zur Ausstrahlung einer Welle der

doppelten Frequenz führen. [54]

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \epsilon_0\chi_1\vec{E}_0\sin(\omega t) + \epsilon_0\chi_2\vec{E}_0^2\sin^2(\omega t) + ... \\ &= \epsilon_0\chi_1\vec{E}_0\sin(\omega t) + \frac{\epsilon_0\chi_2}{2}\vec{E}_0^2(1-\cos(2\omega t)) + ...\end{aligned} \tag{2.36}$$

Die Erzeugung einer Oberschwingung wird auch als Frequenzkonversion bezeichnet. In vielen Lasersystemen findet der Spezialfall der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG für engl. **S**econd **H**armonic **G**eneration) Anwendung.[3] Zu beachten ist, dass in isotropen Medien, beispielsweise in Kristallen mit Inversionssymmetrie, die Nichtlinearität zweiter Ordnung χ_2 stets einen Wert von null annimmt, weshalb in solchen Medien kein SHG-Prozess möglich ist. [47]

2.2.2 Phasenanpassung

Doch auch in anisotropen Medien müssen für einen effizienten SHG-Prozess weitere Bedingungen erfüllt sein. Für die einfallende Welle der Frequenz ω liegt aufgrund der Dispersion des Mediums ein Brechungsindex n_ω vor, der sich vom Brechungsindex der zweiten Harmonischen ($n_{2\omega}$) unterscheidet. Gleiches gilt damit auch für die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden Wellen im Medium. SHG-Photonen, die in den ersten Schichten des Kristalls erzeugt werden, können deshalb mit SHG-Photonen, die an einem anderen Ort im Medium emittiert werden, destruktiv interferieren. Diese Problematik wird als Phasenfehlanpassung (engl.: phase mismatch) Δk bezeichnet und ist als Differenz der Wellenvektoren der Fundamentalen k_ω beziehungsweise der zweiten Harmonischen $k_{2\omega}$ definiert: [40]

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{2\omega}{c}\left(n_{2\omega} - n_\omega\right). \tag{2.37}$$

Eine Möglichkeit diesen ungewünschten Effekt zu umgehen, ist die Wahl einer entsprechenden, effektiven Kristalldicke, die auch als Kohärenzlänge l_c bezeichnet wird. [40] Diese Länge ist wiederum wellenlängenabhängig, wie Gleichung

[3] Für Femtosekunden-Lasersysteme werden häufig Ti:Saphir-Kristalle verwendet, deren Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich liegt. Zum optischen Pumpen dieser Systeme wird meist die zweite Harmonische von neodymdotierten Festkörperlasern ($\approx$ 530 nm) verwendet.

2.38 zeigt.

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{1}{4}\frac{\lambda}{(n_{2\omega} - n_\omega)} \tag{2.38}$$

Der Wert von l_c liegt im Bereich weniger Mikrometer, beispielsweise 20λ. Statt tatsächlich die Kristalldicke passend zu wählen, ist es meist praktikabler, die Anpassung der Brechungsindices vorzunehmen, sodass $n_\omega = n_{2\omega}$ gilt. [40, 54] Dazu werden häufig doppelbrechende Kristalle eingesetzt, in denen die Phasenanpassung durch die Einstellung des Kristallwinkels oder der Temperatur kontrolliert werden kann.

In Abbildung 2.10 sind die Brechungsindices n_o für den ordentlichen (engl. ordinary) und n_e für den außerordentlichen (engl. extraordinary) Strahl in einem doppelbrechenden Kristall als Funktion von ω dargestellt. Der Brechungsindex $n_o(2\omega)$ des frequenzverdoppelten Lichts, das hier also den ordentlichen Strahl darstellt, ist nicht vom Kristallwinkel abhängig. Der Brechungsindex der außerordentlichen Fundamentalen $n_e(\omega, \Theta)$ hängt jedoch vom Winkel zwischen der Polarisationsebene des Lichts und den ausgezeichneten kristallographischen Achsen ab. Er kann somit durch Änderung des Kristallwinkels variiert werden. Für $n_o = n_e$ ist die Phasenanpassung erfüllt.

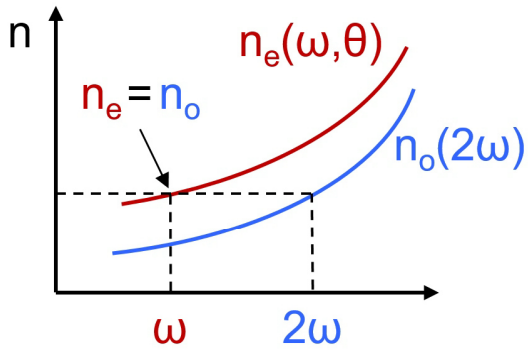

Abb. 2.10: Diagramm für die Phasenanpassung $n_o = n_e$ der Brechungsindices, nach Referenz [40].

Für die sogenannte Typ-I-Phasenanpassung beträgt der Winkel zwischen den Polarisationsebenen der Fundamentalen und der Verdoppelten 90°. Zusammengefasst kann also aus zwei außerordentlichen Fundamentalstrahlen ein ordentlich polarisierter Strahl der zweiten Harmonischen gemäß $e + e \rightarrow o$ gebildet

werden. Gleichermaßen ist die Interaktion $o + o \rightarrow e$ in Typ-I-Kristallen möglich. Im Gegensatz dazu weisen bei der Typ-II-Phasenanpassung die einfallenden Wellen eine unterschiedliche Polarisationsrichtung auf und es gilt $o + e \rightarrow o$ oder $o + e \rightarrow e$. [40] Eine weitere Möglichkeit der Phasenanpassung wird unkritische, 90°- oder Temperatur-Phasenanpassung genannt. Die einfallenden Wellen werden dabei entlang einer der optischen Achsen ausgerichtet. Einer der Brechungsindices muss durch die Temperatur über einen weiten Bereich abstimmbar sein. Häufig kann dabei die Wechselwirkungslänge des Mediums verhältnismäßig groß gewählt werden, wodurch die Effizienz gesteigert wird. [55]

Durch die Verwendung von doppelbrechenden Medien für diese Phasenanpassungen kann es außerdem zu einem räumlichen Auseinanderlaufen der ordentlichen und außerordentlichen Welle kommen. Dabei wird der außerordentliche Strahl im doppelbrechenden Medium abgelenkt. Der Poynting-Vektor, der die Richtung des Energieflusses charakterisiert, liegt in diesem Fall nicht parallel zum Wellenvektor, der wiederum (per Definition) senkrecht zur Pulsfront steht. [40] Für eine effiziente Konversion wird dieser Effekt häufig kompensiert. [43] Für die Temperaturphasenanpassung tritt dieser Effekt nicht auf. [40]

Für einige nicht-lineare Effekte werden aufgrund der benötigten besonders hohen Intensitäten fokussierte Laserstrahlen verwendet. Bei starker Fokussierung eines gaussförmigen Strahlprofils liegen die Wellenvektoren der Fundamentalen $\vec{k}_\omega$ nicht parallel zueinander. Es muss also eine nicht-kollineare Interaktion berücksichtigt werden. Daraus folgt, dass die Phasenanpassung nicht mehr exakt für $\Delta k = 0$ gefunden wird, sondern ein Maximum für $\Delta k < 0$ aufweist und ein stark asymmetrischer Verlauf der Effizienz in Abhängigkeit von Δk erhalten wird. Eine detaillierte Beschreibung findet sich beispielsweise in Kapitel 5.3.3 von Referenz [40].

2.2.3 Mischfrequenzbildung und Parametrische Superfluoreszenz

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist ein Spezialfall der Drei-Wellen-Mischung. Allgemein können dabei entweder zwei Photonen zu einem Photon mit anderer Wellenlänge kombiniert werden, oder es können invers aus einem

Photon zwei Photonen gebildet werden. Diese sogenannte Summen- oder Differenzfrequenzbildung ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

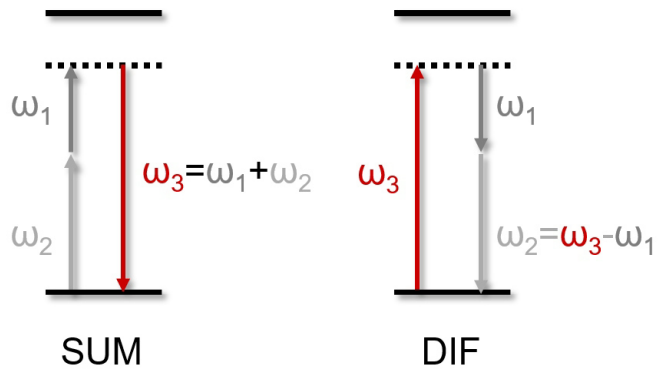

Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Summen- (SUM) und Differenzfrequenzbildung (DIF) mit der Beteiligung virtueller Niveaus, nach Referenz [55].

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist dabei ein Summenfrequenzprozess, bei dem $\omega_1 = \omega_2$ gilt. Die Phasenfehlanpassung für den Drei-Photonen-Mischprozess lautet: [40]

$$\Delta k = k_1 - k_2 - k_3. \tag{2.39}$$

Dabei muss nach der Manley-Rowe-Beziehung [40]

$$-\frac{1}{\omega_3}\frac{d}{dz}I_3(\omega_3) = \frac{1}{\omega_1}\frac{d}{dz}I_1(\omega_1) = \frac{1}{\omega_2}\frac{d}{dz}I_2(\omega_2) \tag{2.40}$$

die Energie beziehungsweise die Photonenanzahl erhalten bleiben, da

$$I_3(\omega_3) + I_1(\omega_1) + I_2(\omega_2) = 0 \tag{2.41}$$

wegen $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ gilt. [55]

Das Schema der Differenzfrequenzerzeugung in Abbildung 2.11 orientiert sich an der häufigst genutzten Darstellungsform. Streng genommen ist sie jedoch nicht vollständig, da für die Bildung der Differenz auch eine ω_1-Welle geringer Intensität gleichzeitig zum Pumpstrahl (ω_3) auf das nicht-lineare Medium treffen muss. Ist diese ω_1-Hilfswelle nicht existent, so muss zunächst ein parametrischer Prozess ablaufen, um entsprechende Differenzphotonen zu erzeugen.

Diese optisch parametrische Fluoreszenz ist also eng mit der Differenzfrequenzerzeugung verknüpft. Der mikroskopische Prozess wird auch als Superfluoreszenz[4] bezeichnet und lässt sich in einem nicht-klassischen Bild als Quantenrauschen beschreiben. [43] Dabei wird also ein Pump-Photon in ein Zwei-Photonenpaar konvertiert. Die beiden Differenzphotonen werden dann Signal- (ω_2) und Idler-Wellen (ω_1) genannt. Werden makroskopisch sichtbare oder messbare Intensitäten erreicht, so wird dies als optisch parametrische Generierung (OPG für engl. **O**ptical **P**arametric **G**eneration) bezeichnet. [43] In Abbildung 2.12 sind die energetischen Zustände und Übergänge in einem Vier-Niveau-Laser einem OPG-Prozess gegenübergestellt. Statt der Anregung eines elektronischen Zustands wird dabei ein virtuelles Niveau (gestrichelte Linie) zur Erklärung des Mechanismus herangezogen. [41]

Während in einem Laser also χ_1 in einem resonanten Anregungsprozess genutzt wird, basiert die parametrische Generierung auf nicht-linearen Termen in einem nicht-resonanten Prozess. Während bei Ersterem zunächst eine Besetzungsinversion erfolgt, nutzt der parametrische Prozess die nicht-lineare Polarisation des Mediums bei hohen Intensitäten. Die Besetzungsinversion in einem Lasermedium entspricht der Speicherung der Energie über einen gewissen Zeitraum. Die emittierte Strahlung muss in diesem Fall nicht kohärent sein. Das Ausnutzen der virtuellen Niveaus bei der OPG hingegen impliziert, dass genau diese Energiespeicherung bei nicht-linearen Effekten nicht möglich oder notwendig ist. Dadurch ist der parametrische Prozess insgesamt intrinsisch kohärent. [55]

[4] Die Superfluoreszenz sollte nicht mit der Superlumineszenz, auch ASE (für engl. **A**mplified **S**pontaneous **E**mission) verwechselt werden. [41]

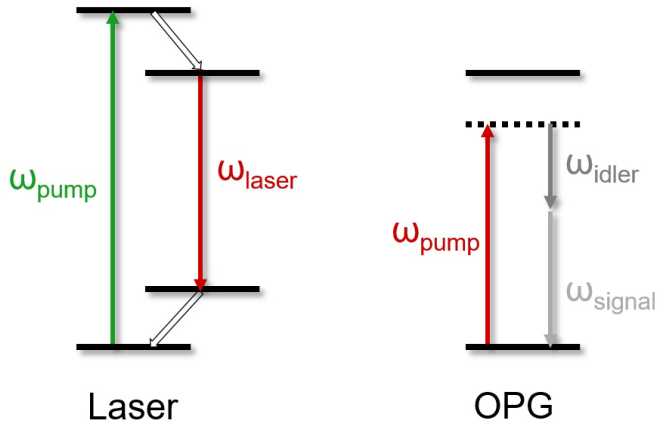

Abb. 2.12: Schematische Gegenüberstellung der Übergänge in einem Vier-Niveau-Laserssystem und der Erzeugung von Signal- und Idler-Wellen in einem OPG-Prozess.

Die erzeugten Signal- und Idler-Wellen werden schließlich in einem OPA-Prozess (für engl. **O**ptical **P**arametric **A**mplification) verstärkt. Dieser Prozess kann als klassische Differenzfrequenzerzeugung verstanden werden, bei dem eine große Zahl von ω_3-Photonen mit einigen Signal- oder Idlerphotonen auf das nicht-lineare Medium treffen und dabei sowohl Signal-, als auch Idlerstrahl verstärkt werden. Wird – wie in dieser Arbeit – eine Phasenanpassung des Typs II für den optisch parametrischen Prozess verwendet, so weisen Signal- und Idlerwellen senkrecht zueinander stehende Polarisationsebenen auf, wodurch sie leicht relativ zueinander verzögert oder abgetrennt werden können. [56]

2.2.4 Kerr-Effekt

Ein weiterer nicht-linearer optischer Effekt ist der Kerr-Effekt, der zur Erzeugung ultrakurzer Pulse genutzt werden kann (vlg. Kapitel 2.1.2). Genauer führt er zur sogenannten Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation. Hierbei kommt der Polarisationsterm dritter Ordnung zum Tragen. In isotropen Medien nimmt der χ_2-Term einen Wert von Null an, wodurch Gleichung 2.35 zur intensitätsabhängigen (vgl. Gleichungen 2.27 und 2.28) Polarisation

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left(\chi_1 \vec{E} + \chi_3 \vec{E}^3 \right) = \epsilon_0 \left(\chi_1 + \chi_3 \vec{E}^2 \right) \vec{E} \tag{2.42}$$

wird. [55] Dies wird meist vereinfacht in der bereits diskutierten Intensitätsabhängikeit des Brechungsindex (Gleichung 2.16) wiedergegeben. Die Folge ist zum Einen eine transversale, also senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wirkende, Modulation des Brechungsindex und damit eine Selbstfokussierung des Strahlprofils. Zum Anderen muss auch die Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden: Da die Intensität eines Pulses zeitabhängig ist, gilt dies nach Gleichung 2.16 auch für den Brechungsindex. [43] Im zeitlichen Verlauf des Pulses findet also eine Modulation der Phase

$$\Phi(t) = \frac{\omega}{c} n_2 I(t) L \tag{2.43}$$

statt, die auch von der räumlichen Wechselwirkungslänge L abhängt. Dies hat außerdem eine Frequenzvariation gemäß Gleichung 2.44 zur Folge. [43, 47, 57]

$$\Delta\omega(t) = \frac{\omega}{c} n_2 L \frac{\partial I}{\partial t} \tag{2.44}$$

Ist der Ausgangspuls ungechirpt oder positiv gechirpt, so kann eine spektrale Verbreiterung erreicht werden. Bei einem zunächst negativ gechirpten Puls wird die spektrale Breite hingegen reduziert. [41] Im Rahmen der nicht-linearen Optik kann dieser als Selbstphasenmodulation bezeichnete Prozess als entartete Vierwellenmischung verstanden werden. [55]

2.3 Charakterisierung der Laserpulse

Zur Charakterisierung werden – neben gewöhnlichen Spektrometern und Photodioden – Messmethoden benötigt, die in der Lage sind, die ultrakurzen Pulse zeitlich auflösen zu können. Zusätzlich führt die Kürze der Laserpulse zu besonders hohen Spitzenintensitäten. Diese müssen sowohl für die Beschreibung der Wechselwirkung mit Atomen und Molekülen, als auch für die Zerstörschwellen optischer Komponenten bedacht werden.

2.3.1 Intensität

Die Intensität muss sorgfältig von der Energie und der Leistung elektromagnetischer Strahlung unterschieden werden. Häufig ist es relevant, ob eine Messung bei konstanter Energie oder Intensität durchgeführt wird. Oft dient zunächst die mittlere Leistung P_m als Messgröße, aus der die Pulsenergie E_P über

$$E_P = \frac{P_m}{f_r} \tag{2.45}$$

mithilfe der Repetitionsrate f_r berechnet werden kann. Die Intensität ist allgemein als Leistung P pro Fläche A definiert:

$$I = \frac{P}{A}. \tag{2.46}$$

Für die Bestimmung der Fläche nach $A = \pi r^2$ wird meist ein Radius r angenommen, bei dem die Intensität auf $1/e^2$ abgesunken ist.

Teilweise wird die so berechnete Intensität in der Literatur oder bei der Angabe von Zerstörschwellen verwendet. Die Gleichung ist allerdings nur für rechteckige Leistungsverteilungen korrekt. Sie vernachlässigt also eine beispielsweise gaussförmige Leistungsverteilung. Wird eine sowohl räumliche als auch zeitliche Gaussverteilung angenommen, so muss über diese Verteilung radial sowie temporal integriert werden, wodurch sich Gleichung 2.47 ergibt. [58, 59]

$$I_{max} = \frac{E_P}{\tau} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{3/2} r^2} \tag{2.47}$$

Die Spitzenintensität I_{max} hängt also neben der Pulsenergie auch von der Pulsdauer (FWHM, τ) und dem Strahlradius ab. Häufig wird als Näherung

$$I_{max} \approx 2 \cdot \frac{P}{A} \tag{2.48}$$

verwendet. [41] Die so erhaltenen Werte für die Intensität liegen etwas unterhalb der Werte nach Gleichung 2.47. Wird die Intensität nach Gleichung 2.46 angegeben, wird die Spitzenintensität jedoch um einen Faktor zwei unterschätzt. In der Literatur wird häufig nicht angegeben, welche der drei vorgestellten Gleichungen verwendet wurde.

2.3.2 Pulsdauer und Spektrale Phase

Für die Charakterisierung eines Femtosekunden-Laserpulses ist sowohl der Intensitätsverlauf als auch die Phase (wie bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben) relevant. Da elektronische Schaltungen keine ausreichend hohe zeitliche Auflösung besitzen, wird – sofern kein kürzerer Puls zugänglich ist – der Puls mit sich selbst vermessen. Zunächst wurden dazu häufig Autokorrelationsmessungen durchgeführt. Dabei kann jedoch lediglich der Intensitätsverlauf ermittelt werden. Die Phase ist nicht zugänglich, was auch als Phasenproblem bezeichnet wird. [42]

Deshalb wurde von Trebino *et al.* zunächst eine Methode, die sich FROG (für engl. **F**requency **R**esolved **O**ptical **G**ating) nennt, entwickelt. FROG basiert darauf, einer Autokorrelationsmessung ein Spektrometer als Detektor hinzuzufügen. Mithilfe eines Algorithmus können dann die ursprünglichen Phasen und Intensitätsverläufe rekonstruiert werden.

Eine Weiterentwicklung stellt das GRENOUILLE (für engl. **Gr**ating-**E**liminated **N**o-nonsense **O**bservation of **U**ltrafast **I**ncident **L**aser **L**ight **E**-fields) dar. Wie aus dem englischen Namen bereits hervor geht, benötigt diese Methode kein Gitter als spektral dispersives Element, wie es bei einem FROG im Spektrometer verwendet wird. Ein Fresnelsches Biprisma und ein dicker SHG-Kristall ersetzen viele der Optiken, wodurch ein kompakterer Aufbau erreicht wird. Zusätzlich ermöglicht dies die Charakterisierung beziehungsweise Rekonstruktion von Einzelpulsen (engl. single shot measurement), bei der nicht über mehrere Pulse gemittelt werden muss. In Abbildung 2.13 sind der Aufbau von FROG und GRENOUILLE einander gegenübergestellt.

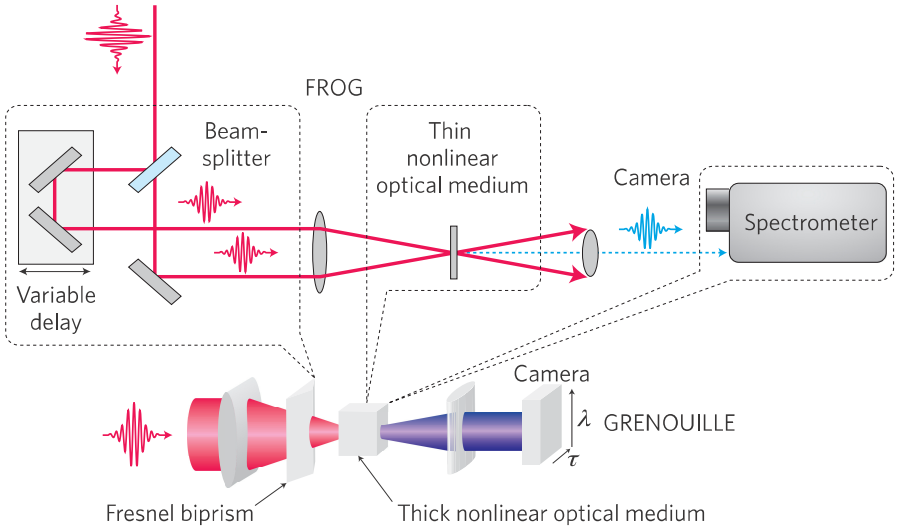

Abb. 2.13: Aufbau und Gegenüberstellung von FROG und GRENOUILLE; gezeigt ist auch, welche Optiken des GRENOUILLE-Aufbaus welche Funktion des FROG-Aufbaus übernehmen. [60]

Die spektrale und temporale Aufweitung erfolgt in zwei Ebenen, die senkrecht zueinander und zur Lichtausbreitungsrichtung stehen. Wie in Abbildung 2.13 zu erkennen, wird als Detektor eine CCD-Kamera eingesetzt. Die einzelnen Pixel der Kamera ermöglichen dabei entlang einer der Achsen die zeitliche Auflösung, während die andere Achse der spektralen Information entspricht. Ein Blick auf den Strahlengang in der Drauf- beziehungsweise der Seitenansicht veranschaulicht die Funktion und Anordnung der einzelnen optischen Elemente.

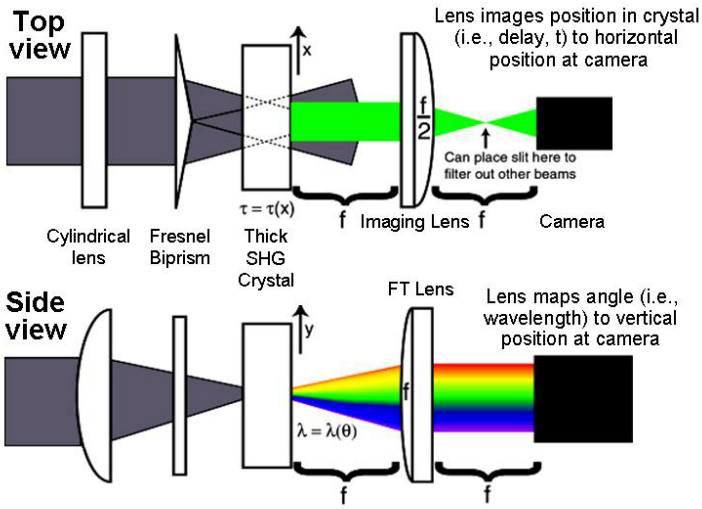

Abb. 2.14: Strahlengang im GRENOUILLE. [42]

Die minimal und maximal messbare Pulsdauer sowie die Auflösung, die mit einer GRENOUILLE-Version erreicht werden kann, sind also durch die Geometrie des Biprismas, die Dicke des SHG-Kristalls und die Abmessung der CCD-Kamera sowie deren Pixeldichte limitiert. Die Dicke des SHG-Kristalls bestimmt die spektrale Auflösung: In einem dicken Kristall ist die Phasenanpassung für einen bestimmten Winkel jeweils nur für eine geringe spektrale Breite erfüllt. Für die verschiedenen spektralen Anteile eines Femtosekunden-Pulses resultieren also unterschiedliche Winkel, für die die Phasenanpassung erfüllt ist. Diese Ausfallswinkel werden ermöglicht, indem der Strahl durch eine Linse auf den SHG-Kristall fokussiert wird. Die Auflösung beziehungsweise die maximale spektrale Breite hängen also sowohl von der Dicke des Kristalls als auch von der Brennweite der Linse ab.

2.4 Femtosekunden-Laserionisation

Die Wechselwirkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit gasförmigen Atomen oder Molekülen kann sowohl zur Emission eines oder mehrerer Elektronen, als auch zur Dissoziation der Moleküle führen. Für Femtosekunden-Laserpulse werden üblicherweise Intensitäten im Bereich von $10^{14}\,\mathrm{W/cm^2}$ erreicht. Dies

entspricht einer Photonenfluxdichte[5] in einer Größenordnung von $10^{32}\,\frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2\text{s}}$ und einer Feldstärke von etwa 1 bis 5 V/Å. [1] In diesem Bereich ist, aufgrund der hohen Photonendichte, die simultane Absorption mehrerer Photonen möglich. Gleichzeitig führen die hohen elektrischen Feldstärken auch zu einer Veränderung der Potentialkurven. Welcher Mechanismus dabei dominiert, hängt von den genauen Bedingungen und relativen Verhältnissen der Wechselwirkung ab.

2.4.1 Multiphotonenionisation

Bei der Multiphotonenabsorption beziehungsweise -ionisation (MPI für engl. **M**ulti**p**hoton **I**onization) wird eine gewisse Anzahl n an Photonen vom Molekül oder Atom aufgenommen.[6] Auf diese Weise kann eine Ionisation auch bei der Verwendung von Wellenlängen erfolgen, die einer Photonenenergie entspricht, welche kleiner ist als die Ionisierungsenergie. Dass solche Absorptionsmechanismen möglich sind, wurde erstmals 1931 anhand einer Zwei-Photonenabsorption von Goeppert-Mayer vorhergesagt. [61, 62] Während für einen Ein-Photonenprozess typische Wirkungsquerschnitte im Bereich von $10^{-17}\,\text{cm}^2$ liegen, können für eine Zwei-Photonen- oder Drei-Photonenabsorption Werte von $10^{-50}\,\text{cm}^4\,\text{s}$ und $10^{-82}\,\text{cm}^6\,\text{s}^2$ erhalten werden. [63] Der erste Nachweis für einen Zwei-Photonenprozess gelang deshalb erst 1961 Kaiser und Garrett, da hierfür entsprechend intensive Laserstrahlung benötigt wird. [62]

Durch noch intensivere Strahlung sind mittlerweile auch Prozesse zugänglich, die eine deutlich größere Zahl an Photonen benötigen. Die Ionenausbeuten Y zeigen in Multiphotonenionisations-Prozessen eine Intensitätsabhängigkeit $Y(I)$, bei der ein Zusammenhang nach

$$Y(I) \propto \sigma_n I^n \tag{2.49}$$

[5] Berechnet für 810 nm nach Fluxdichte $= \frac{I_{max}}{h\nu}$. [47]

[6] Aufgrund der üblichen Konvention wird für den Multiphotonenexponenten die Variable n verwendet, die bereits an einigen Stellen als n_o, n_e und n_{Kerr} für die entsprechenden Brechungsindices verwendet wurde. Die Subskripte erlauben jedoch eine eindeutige Zuordnung.

gefunden wird. [63] Diese Abhängigkeit beinhaltet den Wirkungsquerschnitt des entsprechenden Multiphotonenprozesses σ_n, während n als Multiphotonenexponent bezeichnet wird. n kann durch eine doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeute als Funktion der Laserintensität ermittelt werden. Anschaulich entspricht n der zur Ionisation benötigten Anzahl der absorbierten Photonen beziehungsweise der absorbierten Photonen des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Diese Entsprechung gilt für die Ionisation unterhalb der jeweiligen Sättigungsintensität des Absorptionsprozesses. Oberhalb dieser Intensität können andere Prozesse verstärkt zum Tragen kommen, die zu einer Abnahme von n führen. Beispielsweise wird für einen Tunnelionisationsprozess (vgl. Kapitel 2.4.2) lediglich ein Photon benötigt. In intensiven, fokussierten Laserstrahlen kann außerdem die sogenannte $I^{3/2}$-Intensitätsabhängigkeit beobachtet werden, bei der der Anstieg der Ionenausbeute durch eine Zunahme des Fokalvolumens zu erklären ist. [63] Die unterschiedlichen Beiträge zur Intensitätsabhängigkeit können bei der Ermittlung von n über die doppellogarithmische Auftragung nicht ohne Weiteres voneinander unterschieden werden.

Im Bild einer reinen Multiphotonenionisation findet die Absorption der n Photonen quasi-simultan statt und kann mithilfe der Anregung virtueller Niveaus (vgl. hierzu auch die parametrischen Prozesse in Kapitel 2.2) beschrieben werden. Der erste Absorptionsprozess entspricht also dem Anregungsschritt in Raman-Experimenten, wobei es sich bei solchen virtuellen Niveaus nicht um stationäre Zustände handelt; sie stellen keine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung dar und besitzen demnach keine definierte Energie. [64] Aufgrund der entsprechenden Unschärferelation muss also auch die zugehörige Lebensdauer des Systems in solchen Niveaus sehr gering sein. Werden stattdessen reale Zwischenzustände angeregt, so wird dies als resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) bezeichnet. Die angeregten Zustände können hierbei sehr langlebig sein und führen zu einer meist sehr ausgeprägten Verstärkung des Ionensignals gegenüber der nicht-resonanten Anregung.

Während Experimente mit Nanosekunden-Lasern häufig auf eine Resonanzverstärkung angewiesen sind, werden bei kürzeren Pulsdauern vermehrt auch nicht-resonante Mechanismen zugänglich. Dies liegt an den bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutierten hohen Intensitäten beziehungsweise Photonendichten. Die Nomenklatur von REMPI-Prozessen erfolgt anhand der Photo-

nenanzahl für die Anregung in den resonanten Zwischenzustand n und der Photonenzahl m, die anschließend zur Ionisation benötigt werden. Dementsprechend wird ein solcher Absorptions- und Ionisationsvorgang als $(n+m)$-REMPI-Prozess bezeichnet. Unterscheiden sich die Wellenlängen der beteiligten Photonen, so wird dies als Zwei- oder Mehrfarben-$(n+m')$-REMPI-Anregung bezeichnet. In Abbildung 2.15 sind unterschiedliche (REM)PI-Schemata dargestellt.

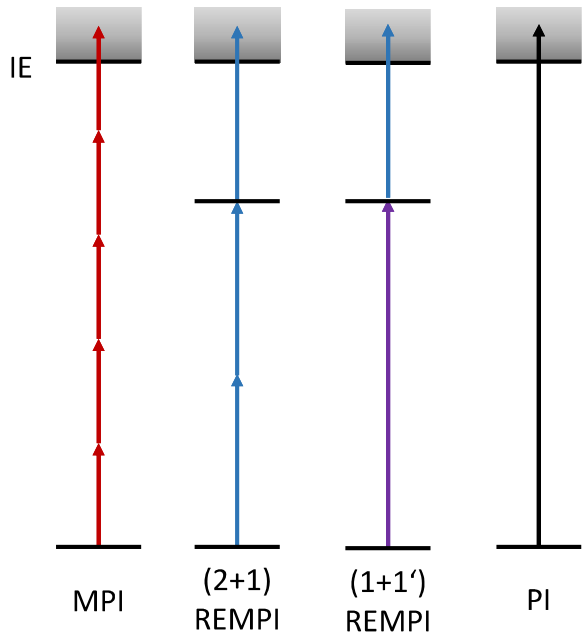

Abb. 2.15: (RE)MPI-Schemata; von links: MPI mit fünf Photonen, (2+1)-Einfarben-REMPI, (1+1')-Zweifarben-REMPI und Einphotonen-Ionisation.

Der zugehörige Multiphotonenexponent der (RE)MPI-Übergänge nimmt hierbei meist den Wert für die Anzahl der Photonen an, die zum Erreichen des Zwischenzustands benötigt wird. Stellt der zweite Absorptionsschritt den geschwindigkeitsbestimmenden Prozess dar, so kann auch diese Anzahl bei der Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit erhalten werden. [65] Eine Betrachtung der kinetischen Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze des Ionisationsprozesses ist Referenz [66] zu entnehmen.

Besonders bei sehr hohen Laserintensitäten im Bereich oberhalb einiger

TW/cm^2 können zudem energetische Verschiebungen von Zuständen auftreten (vgl. Abschnitt 2.4.2). Häufig dominiert jedoch bei der Verwendung von Wellenlängen im Infrarot- oder Nahinfraroten-Bereich die nicht-resonante Ionisation, während bei der Verwendung von Wellenlängen besonders im UV-Bereich gezielt resonante Banden angeregt werden können. Dies lässt sich durch Unterschiede in den Multiphotonenexponenten erkennen und durch eine Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des REMPI-Prozesses, also beispielsweise durch die Aufnahme eines REMPI-Spektrums, verifizieren.

In sehr intensiven Lichtfeldern werden außerdem mehrfach positiv geladene Ionen erzeugt. Der Mechanismus ist dabei intensitätsabhängig. Für die Doppelionisation ist häufig ein Übergang von der nicht-sequentiellen zur sequentiellen Ionisation beobachtet worden. Besonders für Edelgasatome ist dieser Übergang gut erforscht. In Abbildung 2.16 ist dies am Beispiel der Ionisation von Xenon dargestellt. [67] Die Zahlen stellen die Anfangs- und Endzustände dar. Für die Einfachionisation ist nur der Übergang $0 \rightarrow 1$ möglich. Für die Doppelionisation werden hingegen die direkte, nicht-sequentielle Ionisation ($0 \rightarrow 2$) und die sequentielle Ionisation ($1 \rightarrow 2$) beobachtet.

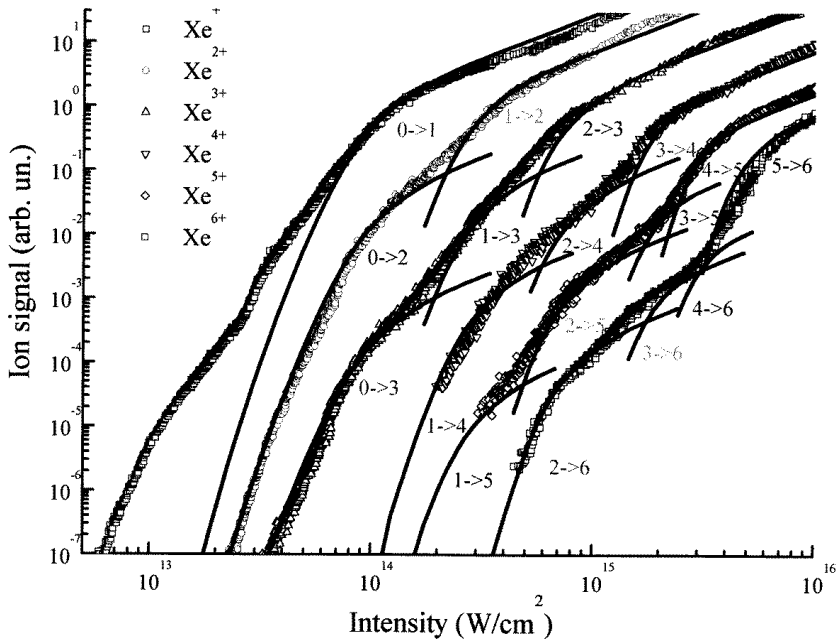

Abb. 2.16: Intensitätsabhängigkeit für Xe^{+} bis Xe^{6+}, die Zahlen stellen den Anfangs- und Endzustand des Ionisationsprozesses dar. [67]

Die durchgezogenen Kurven sind nach der ADK-Theorie, die in Abschnitt 2.4.2 erläutert wird, berechnet und beschreiben das Ionisationsverhalten besonders für höher geladene Ionen beziehungsweise bei höheren Intensitäten gut.[7] Die Ionisationsenergie von Xenon beträgt 12.13 eV. [68] Bei 800 nm werden also für diesen Prozess mindestens 8 Photonen benötigt. Die zweite Ionisationsenergie beträgt allerdings bereits 21.12 eV, was mindestens 14 Photonen in der direkten MPI entspricht. Wiehle *et al.* haben jedoch die Bedeutung des als Rückstreuung (engl. rescattering) bezeichneten Mechanismus bei der Entstehung von Xe^{2+}-Ionen aufgezeigt. [69] Die Autoren schlugen vor, dass die mehrfache Wechselwirkung des zunächst emittierten Elektrons gemäß der Reaktionssequenz

$$Xe \rightarrow (Xe^{+}, e^{-}) \rightarrow (Xe^{*+}, e^{-}) \rightarrow (Xe^{*n+}, e^{-}) \rightarrow (Xe^{2+}, 2e^{-}) \tag{2.50}$$

schließlich zur Entfernung des zweiten Elektrons führt. Dass die benötigte Energie in diesem Fall durch die wiederholte Wechselwirkung zugeführt werden muss, liegt an der zu geringen Energie, die das quasi-freie Elektron in diesem Fall im Laserfeld aufnehmen kann. Diese Energie ist von der Intensität des elektromagnetischen Feldes selbst abhängig, was im folgenden Kapitel (Gleichung 2.51) näher beschrieben wird.

2.4.2 Feldinduzierte Ionisation

Besonders bei hohen Lichtintensitäten sind sowohl für die Ionisation als auch für die kohärente Kontrolle Prozesse zugänglich, bei denen das elektromagnetische Feld beim Ionisationsprozess katalytisch wirkt[8] und nicht absorbiert wird. [70] Vielmehr werden die Potentialkurven verschoben und/oder verzerrt. Dies wird als Starkfeldionisation (SFI für engl. **S**trong **F**ield **I**onization) bezeichnet. Als Resultat sind Ionisationsprozesse zugänglich, bei denen ein Elektron durch eine Barriere tunneln kann (TI für engl. **T**unnel **I**onization) oder bei der die Potentialbarriere soweit reduziert wird, dass das Elektron nicht mehr an das Molekül oder Atom gebunden ist (BSI für engl. **B**arrier **S**uppression **I**onization).

[7] Dies ist wenig verwunderlich, da die ADK-Theorie dem Bereich der feldinduzierten Ionisation entstammt, die bei höheren Intensitäten zunehmend den Ionisationsprozess dominiert.

[8] Das elektromagnetische Feld setzt also in solchen Fällen die Aktivierungsbarriere des Ionisationsprozesses herab.

Keldysh-Theorie

Bereits 1964 sagte Keldysh die Tunnelionisation vorher. Die experimentelle Beobachtung gelang jedoch erst 1985 anhand von Untersuchungen zur Ionisation von Xenon mit einem CO_2-Laser. [71] Die Keldysh-Theorie dient der Abgrenzung des MPI- zum TI-Bereich für Atome. Im Gegensatz zur reinen Multiphotonenionisation ist nicht die Photonenenergie und -anzahl, sondern das elektromagnetische Feld der Lichtwelle von Bedeutung, wobei die Potentialkurven verzerrt werden. Die Potentialbarriere wird energetisch soweit herabgesetzt, dass ein gebundenes Elektron sie durchtunneln kann. Hierzu wurde ein Keldysh-Parameter γ eingeführt, der die Tunnelfrequenz ω_{tunnel} des Elektrons durch die Potentialbarriere ins Verhältnis zur Zentralfrequenz des elektromagnetischen Feldes ω_0 setzt. Dies lässt sich auch mithilfe der Ionisationsenergie IE des Atoms und der ponderomotiven Energie U_p, die das Elektron im Laserfeld aufgenommen hat, ausdrücken. [1, 72]

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_{tunnel}} = \sqrt{\frac{IE}{2U_p}} = \frac{\sqrt{2\,IE\,m_e}\,\omega_0}{e\,A_0} \tag{2.51}$$

Nach Gleichung 2.51 ist der Keldysh-Parameter also außerdem eine Funktion der Masse m_e und Ladung e eines Elektrons sowie der Feldamplitude A_0 (vgl. Kapitel 2.1.1).

In diesem quasi-statischen Bild findet TI statt, wenn das Elektron bereits getunnelt ist, bevor das oszillierende Feld die zweite Hälfte des Wellenzyklus erreicht hat. Nimmt der Keldysh-Parameter einen Wert von 1 an, so ist keiner der beiden Prozesse dominant, bei $\gamma << 1$ überwiegt die TI, bei $\gamma >> 1$ die MPI. Die Theorie wird häufig auch in Fällen verwendet, bei denen die ihr zugrunde liegenden Näherungen nicht gültig sind. Streng genommen gilt sie nur für Wasserstoff, da lediglich ein einzelnes Elektron berücksichtigt wird. Beim Übergang von strukturlosen Atomen zu polyatomaren Systemen nimmt die Bedeutung der Theorie ab und spätestens bei Molekülen mit delokalisierter Elektronenhülle, beispielsweise Benzol oder Anthracen, werden die Ergebnisse der Keldysh-Theorie häufig wenig aussagekräftig (vgl. Abschnitt 2.4.3).

Um Modelle zur Tunnelionisation auch quantitativ mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, wurden Gleichungen zur Bestimmung der Ionisa-

tionsrate aufgestellt. Historisch wurde zunächst für das Wasserstoffatom eine entsprechende Formulierung entwickelt, in der bereits unterschiedliche Quantenzustände des Elektrons, das entfernt wird, berücksichtigt wurden. [71]

ADK-Theorie

Ammosov, Delone und Krainov [73] haben 1986 schließlich für den Übergang zu komplexeren, atomaren Systemen die nach ihnen benannte ADK-Theorie (Gleichung 2.52) entwickelt.[9]

$$w = \left(\frac{3e}{\pi}\right)^{3/2} \frac{Z^2 2l+1}{3n^{*3}2n^*-1} \left[\frac{4eZ^3}{(2n^*-1)n^{*3}F}\right]^{2n^*-3/2} \cdot exp\left(\frac{-2Z^3}{3n^{*3}F}\right) \tag{2.52}$$

Die Ionisationsrate w ist hierbei eine Funktion der elektrischen Feldstärke des Laserfeldes, wobei als weitere Variablen die Kernladung Z und die magnetische Neben- sowie die effektive Hauptquantenzahl l und n^* eingehen.[10] Dabei gilt $n^* = Z/\sqrt{2E_{ion}}$. Der Ausdruck gilt ausschließlich für linear polarisierte Strahlung, das Analogon für circulare Polarisation kann über geringfügige Modifikationen erhalten werden. Die Wellenlänge der zur Ionisation verwendeten Laserstrahlung wird in der Theorie nicht berücksichtigt.

Es ist bekannt, dass die mithilfe dieser Formel bestimmten Absolutwerte für die Ionisation den intensitätsabhängigen Verlauf der Ionenausbeuten nicht exakt wiedergeben können, eine bessere Beschreibung gelingt mit einer komplizierteren Variante, der (ebenfalls nach den Autoren Peremolov, Popov, und Terentev benannten) PPT-Theorie. [74] Eine weitere Alternative, die für die Beschreibung der Ionisation von Molekülen geeignet ist, wurde 2002 von Tin und Long mit Berücksichtigung von Symmetrieeigenschaften entwickelt: die MO-ADK-Theorie (MO für engl. **M**olecular **O**rbital). [75]

In dieser Arbeit wird die ADK-Theorie jedoch zur Intensitätsabhängigkeit von Edelgasatomen und zum Vergleich mit literaturbekannten Datensätzen heran-

[9] Gleichung 2.52 entspricht der Form nach Ilkov, Decker und Chin. [1] Die dargestellte Formel weicht von der Originalpublikation ab, da diese zunächst fehlerbehaftet formuliert worden war.

[10] Ausschließlich bei der Behandlung der ADK-Theorie stellt n^* eine Quantenzahl dar. Im Rest dieser Arbeit wird n als Multiphotonenexponent oder, mit dem entsprechenden Subskript, als Brechungsindex verwendet.

gezogen. Hierfür sind die Übereinstimmungen mit der Theorie sowie die Abweichungen, wie in Abbildung 2.16 bei der Einfachionisation von Xenon im Bereich niedrigerer Intensitäten zu erkennen, gut untersucht.

2.4.3 Ionisationsverhalten von Molekülen

Beim Vergleich der Ionisation von Atomen und Molekülen fällt auf, dass sich bei gleicher Ionisationsenergie Letztere teilweise schwerer ionisieren lassen. [67] Dies erscheint zunächst unintuitiv, da Moleküle räumlich ausgedehntere Elektronensysteme aufweisen, wodurch die Energie von einem Elektron leichter aufgenommen werden können müsste. [72] Dass dies nicht der Fall sein muss, zeigt sich beispielsweise am Vergleich von Xenon mit molekularem Sauerstoff (O_2). [72, 76] Andererseits zeigt N_2 im Vergleich zum entsprechenden Atom mit nahezu gleicher Ionisationsenergie (Argon) kein unterdrücktes Ionisationsverhalten. [77] Diese Effekte sind bisher noch nicht endgültig verstanden. Als Erklärung werden der Einfluss unterschiedlicher Orbitalgeometrien sowie Interferenzen im Ausgangskanal diskutiert. Wenn der Einfluss der Symmetrie die entscheidende Größe darstellt, so müsste sich F_2 analog zu N_2 verhalten, was jedoch im Experiment nicht bestätigt werden konnte. [78] Eine weitere Erklärungsmöglichkeit geht von einer dynamischen Ausrichtung im Laserfeld aus, was für die entsprechenden Winkel zu einer erhöhten Ionisation führen kann. [72]

Auch das Fragmentierungsverhalten von Molekülen wurde bereits intensiv analysiert. Hierbei zeigten sich teilweise zunächst unverstandene Effekte bezüglich der Ausprägung der Dissoziation. Von Lezius *et al.* wurde als mögliche Erklärung die NME-Theorie (für engl. **N**onadiabatic **M**ulti-**E**lectron Dynamics) entwickelt. [79] Dabei wird die Fragmentierung als Folge einer Anregung nicht eines einzelnen Elektrons (SAE für engl. **S**ingle **A**ctive **E**lectron) beschrieben, sondern durch die Wechselwirkung mehrerer Elektronen des Moleküls mit dem Lichtfeld. Nach der Ionisation, also der Entfernung des energetisch höchsten Elektrons, befinden sich weitere Elektronen in angeregten Zuständen, was schließlich zu einer ausgeprägten Fragmentierung führen kann.

Von Konar *et al.* wurde 2014 jedoch argumentiert, dass der Grad der Fragmentierung durch einen sequentiellen Mechanismus erklärt werden kann: Zunächst

wird dabei das Molekül ionisiert. Das austretende Elektron kann einen Großteil der gegebenenfalls vorhandenen überschüssigen Energie in Form von kinetischer Energie übernehmen. Dieser Prozess findet dabei zu Beginn des Laserpulses statt – vor oder maximal bis zum Erreichen der temporalen Spitzenintensität. Anschließend können durch einen weiteren, resonanten Absorptionsprozess elektronisch angeregte Zustände des Kations erreicht werden, die schließlich zur Dissoziation führen. Für diesen, von den Autoren als SEA-REEF (für engl. **S**ingle **E**lectron **A**ctivation Strong Field Ionization followed by **R**esonance **E**nhanced **E**xcitation and **F**ragmentation) bezeichneten, Mechanismus muss die Anzahl der elektronischen Zustände berücksichtigt werden. Eine schematische Darstellung aus Referenz [22] ist in Abbildung 2.17 gezeigt.

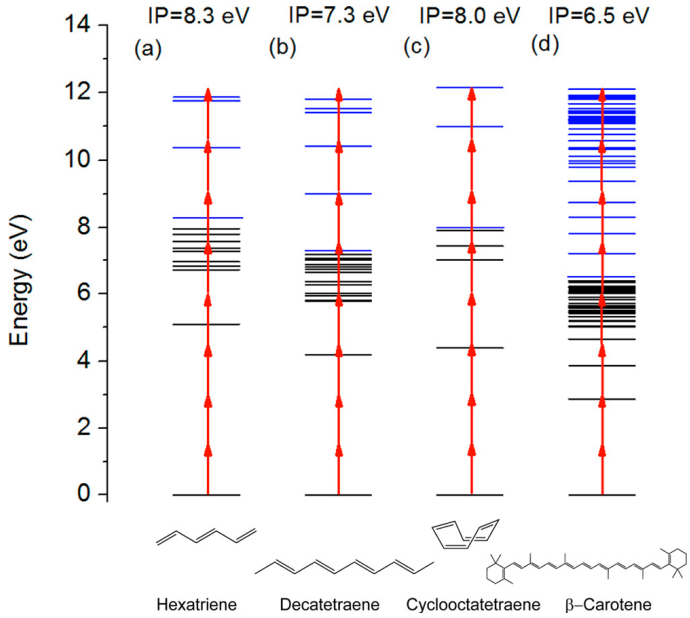

Abb. 2.17: SEA-REEF für Moleküle mit unterschiedlichen elektronischen Zuständen im Neutralmolekül (schwarz) und Kation (blau); die roten Pfeile stellen Photonen mit einer Energie von 1.5 eV dar. [22]

Die Zustandsdichte wird dabei beeinflusst durch die Molekülgröße (Vergleich von Hexatrien (a) und Decatetraen (b)), die Symmetrie des Moleküls (Cyclooctatetraen (c) weist eine höhere Symmetrie und eine verringerte nicht-entartete Zustandsdichte auf) sowie gegebenenfalls vorhandene nicht-bindende Elektronenpaare. In Abbildung 2.17 (d) ist durch die vergleichsweise hohe Zustandsdichte für β-Carotin eine Vielzahl von Photoionisations- und Dissoziationspfa-

den zugänglich.

In diesem Zusammenhang schlagen die Autoren auch die Anwendbarkeit der kohärenten Kontrolle beziehungsweise die Variation der spektralen Phase als Unterscheidungsmöglichkeit für Strukturisomere vor. Dies wird in Kapitel 4.3 aufgegriffen.

2.5 Flugzeit-Massenspektrometrie

Unter den Begriff der Massenspektrometrie fallen eine breite Palette an Analysemethoden, wobei allen gemein ist, dass eine Analytsubstanz ionisiert wird und die Ionen gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) getrennt und anschließend detektiert werden. Die Ionisations- und Separationstechniken sowie die Detektionsmethoden können sich dabei stark unterscheiden. In dieser Arbeit wurde ein Femtosekunden-Laser zur Ionisation und ein lineares Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS für engl. **T**ime **o**f **F**light **M**ass **S**pectrometry) verwendet. Durch diese Kopplung wird eine zwei- oder mehrdimensionale Analysemethode erhalten. Die Dimensionen entsprechen dabei

1.) der Wellenlängenabhängigkeit in Analogie zu spektroskopischen Verfahren,
2.) der Massenspektrometrie, die gleichzeitig für jeden Laserpuls die Informationen über die chemische Identität liefert und
3.) weiteren Laserpulsparametern, die die Ionisation und Fragmentierung beeinflussen – beispielsweise die Polarisation, die spektrale Phase oder die Laserpulsenergie.

Ein weiterer Vorteil ist dabei, dass die Verwendung eines gepulsten Lasers mit einer gepulsten Nachweismethode wie der Flugzeitmassenspektrometrie zu einer geringen Totzeit des Gesamtsystems führt. Der Startpunkt für die Flugzeitmessung wird mit der Repetitionsrate der Laserpulse synchronisiert, wodurch für jeden Laserpuls ein Massenspektrum aufgezeichnet werden kann.

Ein schematischer Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley und McLaren [80] ist in Abbildung 2.18 gezeigt.

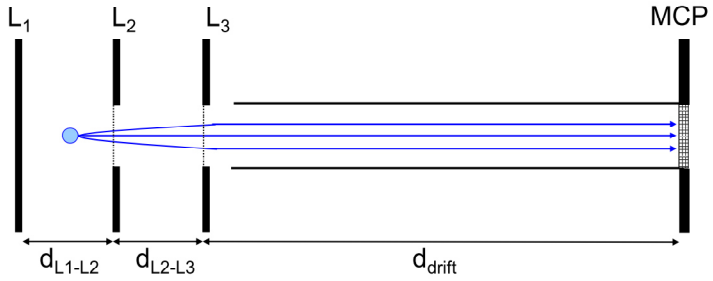

Abb. 2.18: Lineares Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley und McLaren.

Der Laserstrahl tritt durch ein Fenster in die Kammer ein und trifft auf einen Hohlspiegel, der den Strahl zurück reflektiert und fokussiert (nicht dargestellt). Alternativ kann vor dem Eintritt in die Kammer eine Linse zur Fokussierung verwendet werden. Der Fokus liegt zwischen den ersten beiden elektrostatischen Linsen L_1 und L_2, die sich im Abstand d zueinander befinden. Durch die angelegten Spannungen U_{L_1}, U_{L_2} und U_{L_3}, beziehungsweise die Spannungsdifferenzen ΔU, können die elektrischen Felder $\vec{G}_1$ und $\vec{G}_2$ angepasst werden. Das Feld am Ionisationsort $\vec{G}_1$ sowie das Beschleunigungsfeld $\vec{G}_2$ zwischen L_2 und L_3 entspricht $\vec{G} = \Delta U/d$. In diesen Feldern erlangen alle Ionen die gleiche zusätzliche kinetische Energie, die zur initialen kinetischen Energie E_0 addiert werden muss (Gleichung 2.53).

$$E_{kin,ToF} = E_0 + q \cdot \frac{d_{L_1-L_2}}{2} \vec{G}_1 + q \cdot d_{L_2-L_3} \cdot \vec{G}_2 \tag{2.53}$$

Im Feld $\vec{G}_1$ wird von den Ionen der Ladung q die Strecke $d_{L_1-L_2}/2$, also der halbe Linsenabstand, durchlaufen. Im zweiten Beschleunigungsfeld, zwischen L_2 und L_3, beträgt die zurückgelegte Strecke $d_{L_2-L_3}$. Gemäß Gleichung 2.54 resultieren für Ionen mit verschiedenen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen Geschwindigkeitsunterschiede, weshalb sich ihre Flugzeiten t_{ion} nach Durchlaufen der

Driftstrecke der Länge d_d voneinander unterscheiden.

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$
$$\Rightarrow \sqrt{\frac{m}{z}} \propto t \tag{2.54}$$

Zwischen dem Masse-zu-Ladungsverhältnis und der Flugzeit besteht ein quadratischer Zusammenhang. Genauer setzt sich die Flugzeit eines Ions aus den einzelnen Beiträgen t_s (s für engl. **s**ource), t_a (a für engl. **a**cceleration), und t_d nach den Gleichungen 2.56 bis 2.58 zusammen: [80]

$$t_{ion} = t_s + t_a + t_d \tag{2.55}$$
$$t_s = \frac{\sqrt{2m}}{q\vec{G}_1}\left(\sqrt{E_0 + q\frac{d_s}{2}\vec{G}_1} \pm \sqrt{E_0}\right) \tag{2.56}$$
$$t_a = \frac{\sqrt{2m}}{q\vec{G}_2}\left(\sqrt{E_{ion}} - \sqrt{E_0 + q\frac{d_s}{2}\vec{G}_1}\right) \tag{2.57}$$
$$t_d = \frac{\sqrt{2m}d_d}{2\sqrt{E_{ion}}}. \tag{2.58}$$

Die Auflösung eines Massenspektrometers wird für gewöhnlich aus der Halbwertsbreite eines einzelnen Signals als

$$R = \frac{t}{2\Delta t} \text{ beziehungsweise } R = \frac{m}{\Delta m} \tag{2.59}$$

ermittelt. [81, 82] Dabei ist die Masse, für die dieser Wert gilt, mit anzugeben. Bei gleichem Wert für die Auflösung können zwei Signale bei geringem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis im Massenspektrum basisliniengetrennt beobachtet werden, während dies bei höheren m/z-Werten nicht mehr der Fall ist.

Die Auflösung hängt dabei auch von der Signalform ab, also den Abweichungen der Flugzeiten zwischen den Ionen eines Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses. Zunächst weisen die Moleküle vor der Ionisation eine thermische Energieverteilung auf, was zu einer gaussförmigen Signalform[11] in den Flugzeitspektren führt. [83] Diese muss in den Gleichungen 2.56 und 2.57 als E_0 berücksichtigt

[11] Hierbei muss die Projektion des Geschwindigkeitsvektors auf die Spektrometerachse berücksichtigt werden.

werden. Eine monoenergetische Energieverteilung, die beispielsweise für das aus dem Ethandikation gebildete H_3^+-Ion resultiert [84], führt hingegen zu einem Rechtecksignal. [85, 86]

Ein weiterer Beitrag zu E_0 kann beispielsweise durch die Coulomb-Explosion von zweifach-positiv-geladenen Vorläuferionen direkt nach der Ionisation hervorgerufen werden, bei denen verhältnismäßig große Energiebeträge frei werden. Diese Verbreiterung lässt sich besonders ausgeprägt für kleine Fragmentionen beobachten: Aufgrund der Impulserhaltung liegt ein invers-proportionaler Zusammenhang zwischen der Energie, die ein entsprechendes Fragmention erhält, und dem Massenverhältnis der beteiligten Fragmentionen vor. [87] Die kinetische Energie E_{kin} von Fragmentionen, die bei Coulomb-Explosionen gebildet werden, berechnet sich aus dem Flugzeitunterschied Δt[12] zwischen Vor- und Rückläuferion nach Gleichung 2.60. [83]

$$E_{kin} = \frac{q^2 \cdot G_1^2 \cdot \Delta t^2}{8 \cdot m} \tag{2.60}$$

Sind die senkrecht zur Spektrometerachse ausgerichteten Komponenten der kinetischen Energie groß, so können die entsprechenden Ionen den Detektor nicht erreichen. Die Ionen werden dann im Spektrometer diskriminiert.

Prinzipiell könnte auch die Dauer des Ionisationsprozesses zu einer Verbreiterung führen. Durch die Kürze der Laserpulse und die Zeitskala, auf der die Entfernung eines Elektrons stattfindet, sind die Effekte der Dauer dieses Prozesses jedoch vernachlässigbar gegenüber anderen Einflüssen. Die räumliche Ausdehnung der Fokalregion, genauer das Ionisationsvolumen, kann jedoch zur Verbreiterung der Signale beitragen. Um die Verbreiterung der Signalform durch diesen Beitrag so gering wie möglich zu halten, kann in der zweistufigen Ionisations- beziehungsweise Beschleunigungszone unter der sogenannten Raumfokus-Bedingung gearbeitet werden. Dabei wird ausgenutzt, dass Ionen, die etwas weiter weg vom Detektor gebildet werden, einen längeren Weg durch das Feld $\vec{G}_1$ zurücklegen. Sie erhalten im Vergleich zu den Ionen, die näher am Detektor entstehen, somit auch eine größere Energie und Geschwindigkeit. Dadurch treffen die Ionen mit der größeren Geschwindigkeit und die Ionen mit der

[12] Im Vergleich zur Originalpublikation stellt Δt hier den Unterschied zwischen Vor- und Rückläufer dar und nicht den Unterschied von jeweils dem Vor- oder Rückläufer zu Ionen, die keine Geschwindigkeitskomponente entlang der Spektrometerachse aufweisen.

geringeren Geschwindigkeit eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses in der sogenannten Raumfokusebene gleichzeitig auf den Detektor. Befindet sich der Detektor weiter vom Ionisationsort entfernt, so überholt die erste Ionenspezies die zweite. Die Raumfokusebene ist vom m/z der Ionen unabhängig. [80] In einem Massenspektrometer mit nur einem Beschleunigungsfeld muss der Detektor genau in dieser Ebene platziert werden. Bei einer zweistufigen Anordnung kann stattdessen eine entsprechende Kombination der Beschleunigungsfelder $\vec{G}_1$ und $\vec{G}_2$

$$\frac{\vec{G}_1}{\vec{G}_2} = \frac{(U_{L_1} - U_{L_2})/d}{(U_{L_2} - \underbrace{U_{L_3}}_{0\,V})/d} = \frac{U_{L_1} - U_{L_2}}{U_{L_2}} \tag{2.61}$$

gewählt werden. Ionen eines Masse-zu-Ladungsverhältnisses, die an unterschiedlichen Positionen entstehen, werden dabei also zeitlich auf den Detektor fokussiert.

Darüber hinaus lassen sich auch metastabile Ionen, die beispielsweise auf der feldfreien Driftstrecke zum Detektor teilweise fragmentieren, an asymmetrischen Signalformen erkennen. Dabei ändert sich nur t_d (Gleichung 2.58). Anhand dieser Asymmetrie sind also auch kinetische Informationen unimolekularer Dissoziationsreaktionen zugänglich.

2.6 Isomerie

Mit dem Begriff der Isomerie werden in der Chemie unterschiedliche Verbindungen mit gleicher Summenformel aber unterschiedlicher Anordnung der Atome bezeichnet. Der Überbegriff der Isomerie lässt sich in verschiedene Arten unterteilen: Unterscheiden sich zwei Isomere hinsichtlich ihrer Verknüpfung der Atome, so werden sie als Konstitutions- oder Strukturisomere bezeichnet. Ist lediglich die dreidimensionale, räumliche Anordnung unterschiedlich, so werden sie in die Gruppe der Stereoisomere eingeordnet. Bei Letzteren kann es sich wiederum um Konformationsisomere handeln, die durch die Drehung um eine C-C-Einfachbindung (ohne Bindungsbruch) ineinander überführt werden können, oder um Konfigurationsisomere. Verhalten sich zwei Konfigurationsisomere wie Bild und Spiegelbild zueinander, so werden sie Enantiomere genannt.

Andernfalls liegen Diastereomere vor. In dieser Arbeit wurden insbesondere Strukturisomere und Enantiomere untersucht.

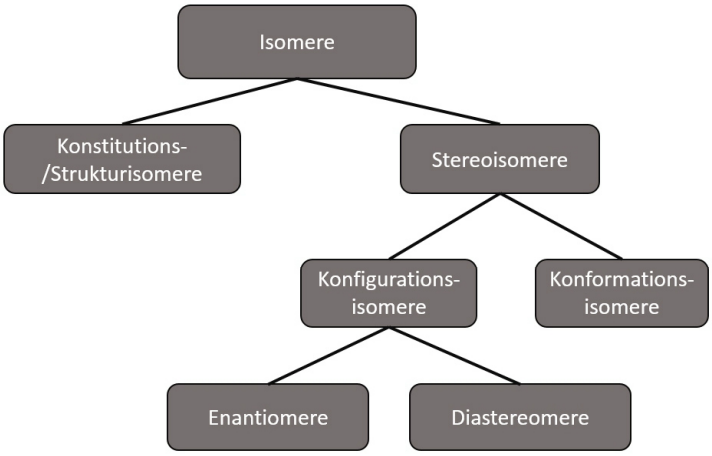

Abb. 2.19: Nomenklatur unterschiedlicher Arten der Isomerie.

Zu den Strukturisomeren gehören auch disubstituierte Benzolderviate. Die unterschiedlichen Isomere werden dabei als 1,2-, 1,3- und 1,4- oder *ortho*- (*o*-), *meta*- (*m*-) beziehungsweise *para*- (*p*-) disubstituierte Moleküle bezeichnet. Sind die beiden funktionellen Gruppen identisch, so sind beispielsweise die Massenspektren dieser Verbindungen nicht voneinander zu unterscheiden. [21, 88] Die Unterscheidung zwischen Strukturisomeren gelingt hingegen beispielsweise durch gekoppelte Methoden wie die Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Außerdem bietet sich die Femtosekunden-Laserionisations-Massenspektrometrie an (vgl. die in Kapitel 1 genannten Vorteile).

Enantiomere werden auch als chirale Moleküle bezeichnet. Der Begriff der Chiralität wurde bereits am Beispiel von links und rechts circular polarisierter Laserstrahlung (2.1.5) eingeführt. Enantiomere sind also das Pendant zu links und rechts circular polarisiertem Licht. Die Nomenklatur der *R*- und *S*-Enantiomere richtet sich nach dem von Cahn, Ingold und Prelog vorgestellten Schema. [89] Da sich die Wechselwirkung zwischen zwei Enantiomeren mit links und rechts circular polarisiertem Licht unterscheidet, wird die Polarisation häufig zur Chiralitätsanalyse herangezogen. Zum Einen unterscheiden sich die Brechungsindices, was zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten der rechts und links circular polarisierten Komponenten des Lichts beim Durchgang durch ein Ma-

terial führt. Trifft linear polarisiertes Licht auf ein Medium mit chiraler Doppelbrechung ($n_{LCP} \neq n_{RCP}$), so sind die beiden circularen Komponenten nach dem Durchlaufen einer bestimmten Materialstrecke relativ zueinander verzögert, was einer Drehung der linearen Polarisationsebene gleichkommt. Dieser Drehwinkel der Polarisationsebene wird bei der Optischen Rotationsdispersion untersucht. Medien können sich jedoch auch in ihren Absorptionseigenschaften von links und rechts circular polarisiertem Licht unterscheiden. Dies wird als Circulardichroismus (CD für engl. **C**ircular **D**ichroism) bezeichnet. Auf dem CD basiert auch die Methode, die für die Femtosekunden-Laserionisations-Massenspektrometrie zur Unterscheidung von Enantiomeren in der Arbeitsgruppe Weitzel entwickelt wurde. [9]

Für die Aufnahme konventioneller CD-Spektren werden die Absorptionsspektren von links und rechts circular polarisiertem Licht miteinander verglichen. Häufig wird direkt das Spektrum für die Differenz der Extinktionskoeffizienten $\Delta\mathrm{E}$ oder der, auf die Gesamtabsorption normierte, Anisotropiefaktor g angegeben. Statt der separaten Messung des Extinktionskoeffizienten bei linearer Polarisation E_{lin}, liegt es nahe, stattdessen den Mittelwert der Absorption bei rechts und links circular polarisiertem Licht, wie in Gleichung 2.62 gezeigt, zu verwenden.

$$g = \frac{\mathrm{E}_{LCP} - \mathrm{E}_{RCP}}{\mathrm{E}_{lin}} \approx 2\frac{\mathrm{E}_{LCP} - \mathrm{E}_{RCP}}{\mathrm{E}_{LCP} + \mathrm{E}_{RCP}} \tag{2.62}$$

Häufig wird der elektronische CD-Effekt betrachtet, bei dem die elektronischen Übergänge durch ultraviolette oder sichtbare Strahlung (UV-Vis) angeregt werden. Daneben ist jedoch auch die Untersuchung von Vibrations-CD-Spektren weit verbreitet. Insgesamt zeigt die Vielzahl an Methoden zur Messung des CD-Effekts die Bedeutung, die solchen Studien zukommt. [90]

Analog zum Anisotropiefaktor wurde für die Untersuchung der Ionenausbeuten bereits von Boesl *et al.* und Li *et al.* der sogenannte CD-Wert in Ionenausbeuten CD_{IY} (IY für engl. **I**on **Y**ield) eingeführt: [30, 31]

$$\mathrm{CD}_{IY} = 2\frac{Y_{LCP} - Y_{RCP}}{Y_{LCP} + Y_{RCP}}. \tag{2.63}$$

Diese Definition wird auch in dieser Arbeit zur Angabe des CD in Ionenausbeuten verwendet. Die Messung des CD_{IY} hat dabei mehrere Vorteile: Beispielsweise kann der CD-Wert nicht nur für die Gesamtabsorption des Moleküls,

sondern auch für unterschiedliche Fragmentionen bestimmt werden. [10] Der CD-Effekt ist häufig sehr klein und reicht lediglich von einigen Promill bis in den niedrigen Prozentbereich. Für die Werte des CD_{IY} wurden hingegen bei geeigneten Laserpulsparametern Werte im Bereich von 10 bis 20 Prozent beobachtet. [36]

3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau, der in dieser Arbeit verwendet wurde, besteht aus zwei wesentlichen Komponenten: dem Femtosekunden-Lasersystem und dem Flugzeit-Massenspektrometer. Das Lasersystem dient dabei zur Ionisation der effusiv eingelassenen Analyten. Dabei wird die Multidimensionalität durch verschiedene optische Aufbauten zur gezielten Variation der Laserpulsparameter erhalten.

In diesem Kapitel werden einige Details des Aufbaus beschrieben, wobei auch die wichtigsten Charakterisierungsmethoden erläutert werden. Einige Abbildungen stammen aus einer Zusammenarbeit mit den betreuten Studenten, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind.

Für die Angabe der Ausrichtung unterschiedlicher Polarisationsebenen wird die in der Lasertechnik übliche Nomenklatur von vertikaler (senkrecht, s) und horizontaler (parallel, p) Polarisation verwendet. Die Nomenklatur wurde ursprünglich nur für Polarisationsebenen in Bezug auf die Ausrichtung von Gitterlinien verwendet, wird jedoch ebenso für die Angabe in Relation zur Ebene des Lasertisches herangezogen.

Ein – nicht ganz vollständiger – Überblick über die verwendeten Komponenten ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

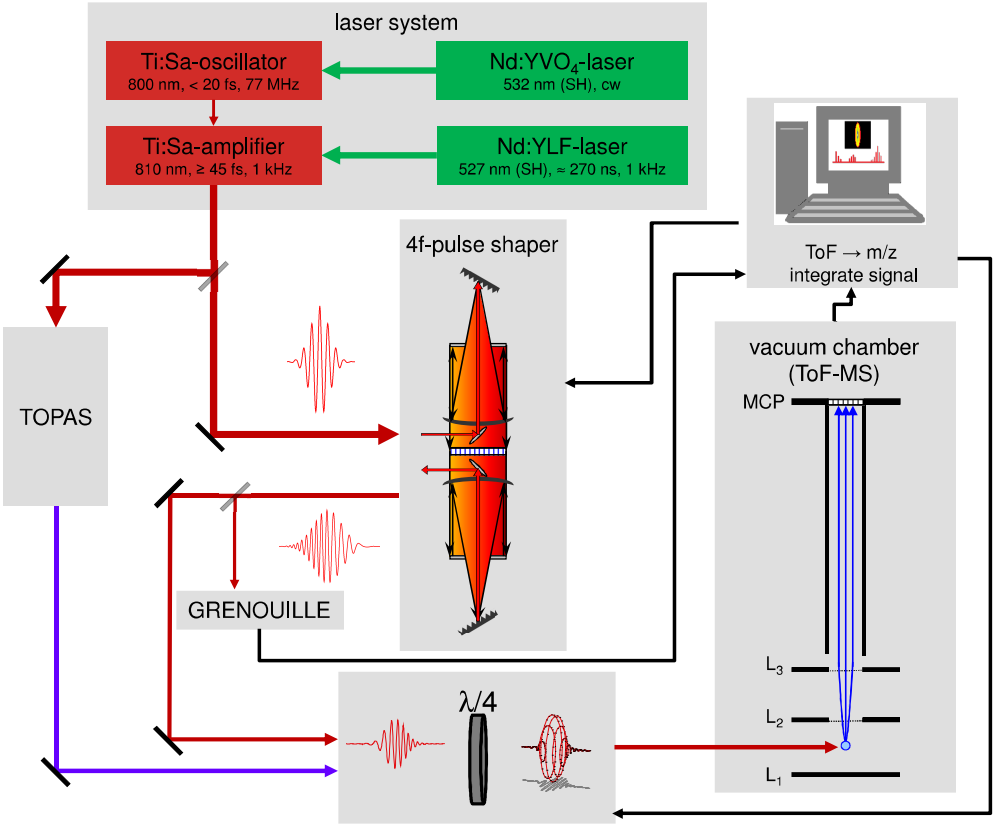

Abb. 3.1: Übersicht des experimentellen Aufbaus; die Ionisationsexperimente wurden entweder im UV-Bereich (Strahlengang durch den TOPAS) oder ohne Frequenzkonversion bei einer Zentralwellenlänge von 807 nm durchgeführt; ähnliche Bilder wurden bereits in den Referenzen [19] und [20] veröffentlicht.

Ausgehend von der Erzeugung und Verstärkung der Femtosekunden-Laserpulse (*laser system* in Abbildung 3.1) kann der Strahl entweder zur Frequenzkonversion in den TOPAS gelenkt werden oder zur Variation der spektralen Phase in den 4f-Shaper eingekoppelt werden. Auch die Verwendung eines 2f-Shapers sowie die direkte Fokussierung in die Hochvakuumkammer ist möglich (beides nicht in Abbildung 3.1 dargestellt). Die Einstellung der Polarisation erfolgte gegebenenfalls mit unterschiedlichen $\lambda/4$-Plättchen (vgl. Kapitel 3.3). Für die Charakterisierung im NIR-Bereich wurde ein GRENOUILLE (vgl. Kapitel 3.4) verwendet. Darüber hinaus wurden Spektren mit dem Spektrometer S150 von Solar Laser-Systems aufgezeichnet. Als weitere Charakterisierungsinstrumente standen zwei Photodioden (ET-2030 von Electro-Optics Technology

und DET10A/M von Thorlabs) und zwei Leistungsmessgeräte (Gentec TPM-300 von Soliton, Orion von Ophir) zur Verfügung. Das Ophir-Leistungsmessgerät kann über einen Signalwandler und eine PCI-Karte (PCI-6221 von National Instruments) direkt mit einem PC ausgelesen werden. Zusätzlich bietet dieses Leistungsmessgerät die Möglichkeit, unterschiedliche Arbeitswellenlängen einzustellen[1], für den Bereich zwischen 300 nm und 800 nm resultiert dabei ein spektral vergleichsweise flaches Ansprechverhalten. In den meisten anderen Fällen fand die Analog-Digital-Konversion in dem verwendeten Oszilloskop (WaveRunner62Xi von LeCroy) statt. Dieses wurde auch für die Aufnahme von Flugzeitspektren (vgl. Kapitel 3.5) verwendet.

Die Kalibration und Ansteuerung der Maske, die Kontrolle der Polarisation und die Aufnahme von Flugzeitspektren sowie deren Auswertung erfolgte mit in der Arbeitsgruppe Weitzel entwickelten LabView-Programmen. Auch für die Simulation von Laserpulsparametern eignet sich LabView, insbesondere ist hier die Verwendung einiger Unterprogramme von Lab2 hilfreich. [91]

3.1 Lasersystem

In diesem Teilkapitel werden die einzelnen Laser erläutert sowie die entsprechenden Strahlengänge dargestellt.

3.1.1 Verdi – Pumplaser für den Oszillator

Als Pumplaser für den Oszillator wurde der diodengepumpte, kontinuierliche (cw für engl. **c**ontinous **w**ave) Festkörperlaser Verdi V5 von Coherent verwendet, dessen Strahlengang in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt ist.

[1] Hierzu befindet sich eine entsprechende Absorptionsschicht auf der Oberfläche der aktiven Fläche des Detektorkopfs, der thermisch die Leistung erfasst.

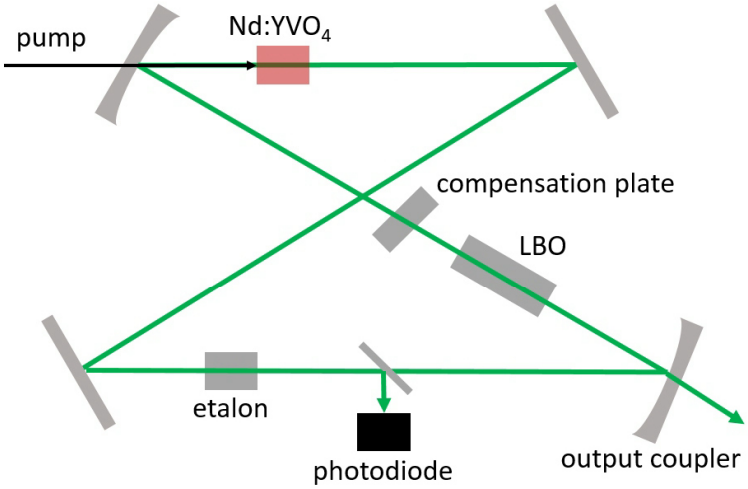

Abb. 3.2: Strahlengang des Pumplasers für den Oszillator; die Fundamentale des $Nd:YVO_4$-Kristalls ist nicht dargestellt.

Das aktive Medium ist ein $Nd:YVO_4$-Kristall, dessen Fundamentale bei einer Wellenlänge von 1064 nm liegt. Zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (532 nm) wurde ein LBO-Kristall innerhalb der Kavität eingesetzt. Eine ausreichend hohe SHG-Effizienz wird mit einer Temperatur-Phasenanpassung bei 149 °C erreicht. Die Laserleistung von 4.06 W wurde mithilfe des Stroms durch die Halbleiterdiode eingestellt.[2] Für das Erreichen dieser Leistung wird ein Strom von 25.4 A (bis August 2013) beziehungsweise 23.3 A (neuer Laserkopf, ab August 2013) für den Betrieb der Halbleiterdiode benötigt. Die vertikale Polarisation des Verdi wird mit einem Periskop direkt nach dem Austritt aus dem Laserkopf um 90° gedreht, da der Oszillator eine horizontale Polarisation des Pumplasers benötigt. In Tabelle 3.1 sind die wesentlichen Spezifikationen des Pumplasers für den Oszillator zusammengefasst.

[2] Messwert der internen Photodiode; der tatsächliche Wert – gemessen mit einem kalibrierten Leistungsmessgerät – liegt bei etwa 4.3 W. Diese Informationen entstammen der Aussage von Georg de Vries, August/September 2013.

Tab. 3.1: Spezifikationen Verdi laut Benutzerhandbuch. [92]

Eigenschaft	**Wert**
Zentralwellenlänge	532 nm
Mittlere Leistung	5 W
Leistungsstabilität	±1 %

3.1.2 Synergy – Oszillator

Die Femtosekunden-Pulse wurden durch passive Kerr-Linsen-Modenkopplung mit dem Ti:Saphir-Femtosekunden-Oszillator Synergy (Femtolasers) erzeugt. Es handelt sich um eine Version ohne Blende, was auch Kerr-Linsen-Modenkopplung mit „weicher“ Apertur (engl.: soft lens mode locking) genannt wird. Die Selbstfokussierung führt dabei zu einer besseren räumlichen Überlagerung mit dem kontinuierlichen Pumpstrahl, was zu einem höheren Verstärkungsfaktor der Intensitätsspitzen des gepulsten Betriebs führt. Beim Übergang vom kontinuierlichen in den gepulsten Betrieb lässt sich eine, für diese Systeme übliche, Änderung des transversalen Modenprofils beobachten. [40]

In Abbildung 3.3 ist der Strahlengang gezeigt.

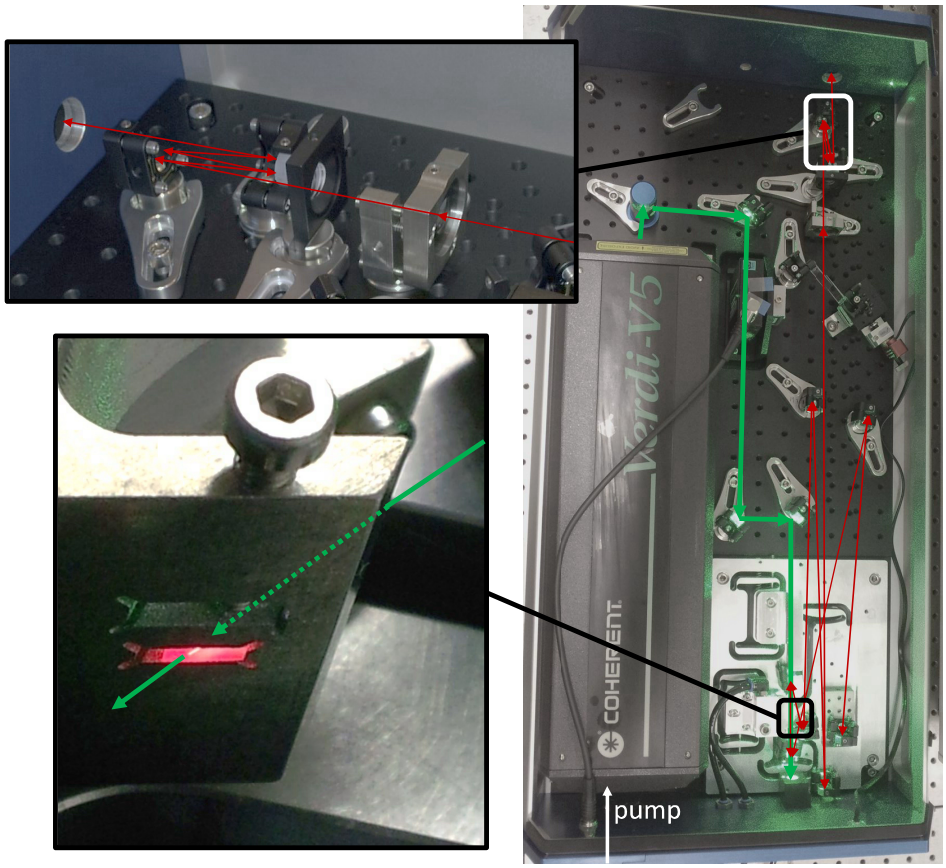

Abb. 3.3: Strahlengang des Femtosekunden-Oszillators; in grün ist der Strahlengang der Pumpstrahlung und in rot der eigentliche Laser-Strahlengang des Oszillators gezeigt; untere Vergrößerung: Kristalldurchgang des Pumplasers; obere Vergrößerung: vier Reflektionen an gechirpten Spiegeln nach dem Verlassen des Resonators am Auskoppelspiegel.

Die Repetitionsrate des Oszillators ergibt sich aus der Umlaufzeit des Wellenpakets in der Kavität und beträgt 76 MHz, was einem Puls-zu-Puls-Abstand von 13.1 ns entspricht. Eine solche Pulsfolge ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

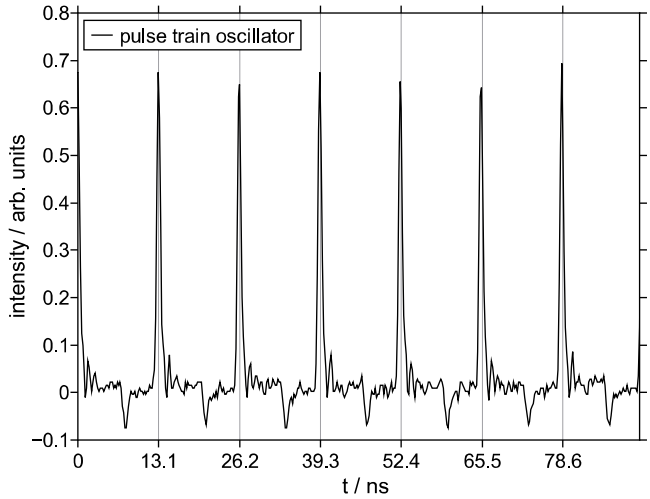

Abb. 3.4: Temporaler Intensitätsverlauf des Oszillators bei einer Repetitionsrate von 76 MHz.

Die Pulsdauer liegt unterhalb des Messbereichs des vorhandenen Autokorrelators und des (vor Juli 2015) vorhandenen GRENOUILLE (vgl. Kapitel 3.4), weshalb lediglich die spektrale Intensitätsverteilung in Abbildung 3.5 abgebildet ist.

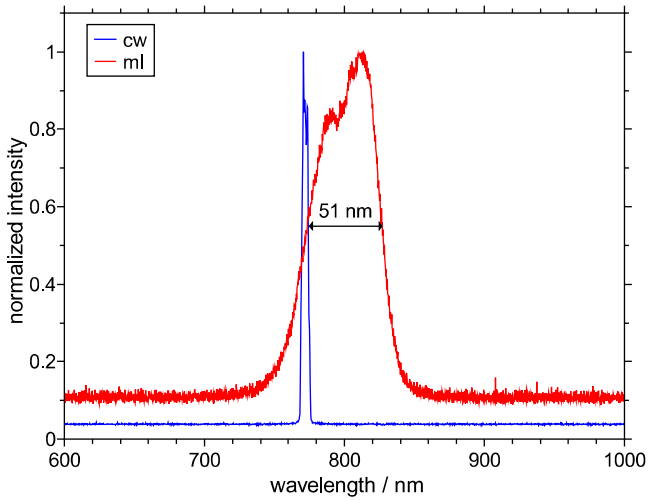

Abb. 3.5: Spektrum des Femtosekunden-Oszillators im kontinuierlichen (cw) und modengekoppelten (ml) Betrieb.

Aus der spektralen Halbwertsbreite von $\Delta\lambda = 51\,\mathrm{nm} \Rightarrow \Delta\nu = 2.39 \cdot 10^{13}\,\mathrm{Hz}$ lässt sich mithilfe des Zeit-Bandbreiten-Produkts für gaussförmige Pulse (Glei-

chung 2.4) eine minimale Pulsdauer von 18 fs ermitteln.[3] Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Herstellerangabe, nach der die Pulsdauer <20 fs beträgt. Die genaue Kenntnis der Pulsdauer ist für die weitere Justage nur insofern interessant, dass die Konfiguration des Pulsstreckers im Verstärkersystem (vgl. Abschnitt 3.1.4) auf die Pulsdauer des Oszillators angepasst sein muss. Aus Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Spezifikationen des Femtosekunden-Oszillators zu entnehmen.

Tab. 3.2: Spezifikationen Synergy; a: Typischer Messwert, in einer – zeitlich sehr stabilen – Justage, bei der ein problemloser Übergang in die Modenkopplung möglich ist (dabei ist die Kavität **nicht** für die maximal mögliche cw-Leistung justiert); b: berechnet nach Gleichung 2.48.

Eigenschaft	**Wert**
Spektrale Breite	>50 nm
Zentralwellenlänge	800 nm
Pulsdauer	<20 fs [93]
Repetitionsrate	76 MHz
Mittlere Leistung (cw)[a]	500 mW
Mittlere Leistung (ml)	450 mW
Leistungsstabilität	±1 % [93]
Pulsenergie	6 nJ
Strahlradius	∼ 1 mm
Spitzenintensität[b]	19 MW/cm^2

Der Femtosekunden-Puls dient außerdem als Taktgeber (Triggersignal) für das Verstärkersystem. Genauer wird mithilfe der Elektronikeinheit des Pulspicker-Systems das 76 MHz-Signal auf 1 kHz reduziert. Dieses Signal wird schließlich zur Schaltung der Pockelszelle im Odin aber auch zur Ansteuerung des Falcon und als Startsignal für Flugzeitmessungen der Ionisationsexperimente genutzt.

[3] Für die Ermittlung der spektralen Halbwertsbreite (775 nm bis 826 nm) wurde eine Basislinie bei einem Intensitätswert von 0.1 angenommen. Die Halbwertsbreite ist in Abbildung 3.5 bei einem y-Wert von 0.55 dargestellt.

Vor der Einkopplung in das Verstärkersystem befindet sich ein Faraday-Isolator (BB8-5I von Electro-Optics Technology), um Rückkopplungen zu verhindern. Im Isolator wird die Polarisationsebene der Oszillator-Pulse um zweimal 45°, insgesamt also um 90°, gedreht. Die Polarisationsebene vor der Einkopplung in das Verstärkersystem ist also vertikal, wobei das direkt vor dem Odin befindliche Periskop die Polarisation nicht dreht.

3.1.3 Falcon – Pumplaser für das Verstärkersystem

Der Nanosekunden-Pumplaser (Falcon527DQE, Coherent) besitzt eine aktiv gesteuerte Güteschaltung (Q-Switch), die zu Pulsdauern von etwa 200 ns führt. Die mittlere Leistung hängt stark von der eingestellten Stromstärke an der Krypton-Gasentladungslampe ab. Die Lasingschwelle liegt bei etwa 7 A, während als Maximalstrom 25 A einstellbar sind. Eine Auflistung typischer, mittlerer Leistungen in Abhängigkeit des Lampenstroms findet sich in Referenz [94]. In Referenz [95] ist außerdem gezeigt, dass die Pulsdauer und der Zeitpunkt der maximalen Leistung von der Stromstärke abhängen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass eine substanzielle Leistung erst ab einer bestimmten Anzahl im Resonator durchlaufener Runden (engl. resonator round trip) nach dem Schalten der Güteschaltung erreicht wird. Die Pulsdauer des Nanosekundenlasers ist deshalb auch unabhängig von der Breite des Steuersignals (vgl. hierzu besonders das Stichwort Q-Switching in Referenz [41]). In Tabelle 3.3 sind die Spezifikationen des Nanosekunden-Pumplasers zusammengestellt.

Tab. 3.3: Spezifikationen Falcon bei 25 A. [96]

Eigenschaft	**Wert**
Zentralwellenlänge	527 nm
Repetitionsrate	1 kHz
Mittlere Leistung	20.3 W
Leistungsstabilität	±3 %

In Abbildung 3.6 ist der Strahlengang schematisch dargestellt. Mithilfe der

Krypton-Gasentladungslampe wird der Nd:YLF-Kristall gepumpt. Innerhalb der Kavität befindet sich der Güteschalter, der mit einer Repetitionsrate von 1 kHz synchronisiert zur Pockelszelle des Verstärkersystems (vgl. Kapitel 3.1.4) betrieben wird. Die Fundamentale (1054 nm) passiert dann einen für diese Wellenlänge transmittierenden Spiegel und trifft auf einen LBO-Kristall, der zur Verdopplung verwendet wird. Für die zweite Harmonische (527 nm) ist der Spiegel reflektierend. Die so erzeugte Wellenlänge tritt anschließend durch den Auskoppelspiegel aus.

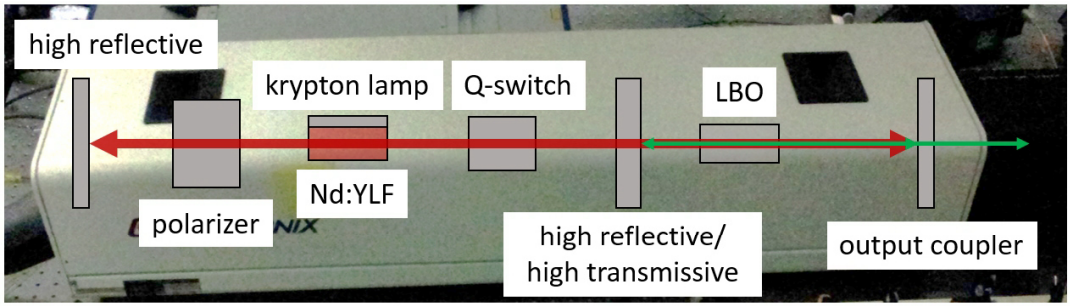

Abb. 3.6: Strahlengang des Nanosekunden-Pumplasers für das Verstärkersystem.

3.1.4 Odin – Verstärkersystem

Im Verstärkersystem (Odin, Quantronix) werden die Femtosekunden-Pulse des Oszillators verstärkt, genauer wird die Pulsenergie deutlich herauf- und die Repetitionsrate auf 1 kHz herabgesetzt. Dies wird durch die räumliche und zeitliche Überlagerung eines Femtosekunden-Pulses des Synergy mit einem Nanosekundenpuls des Falcon in einem Verstärkerkristall ermöglicht. Die Synergy-Pulse besitzen jedoch bereits eine recht hohe Spitzenintensität, weshalb die Pulse vor der Verstärkung in einem Pulsstrecker (engl. Stretcher) zeitlich auf einige hundert Pikosekunden verlängert beziehungsweise gechirpt werden. Anschließend findet die Verstärkung statt. Vor dem Verlassen des Verstärkersystems werden die Pulse mit einem Kompressor wieder zeitlich verkürzt. Dementsprechend zählt der Odin zu den CPA-Verstärkersystemen. Ein Schema des Verstärkungsprozesses ist in Abbildung 3.7 gezeigt, der tatsächliche Strahlengang ist Abbildung 3.8 zu entnehmen.

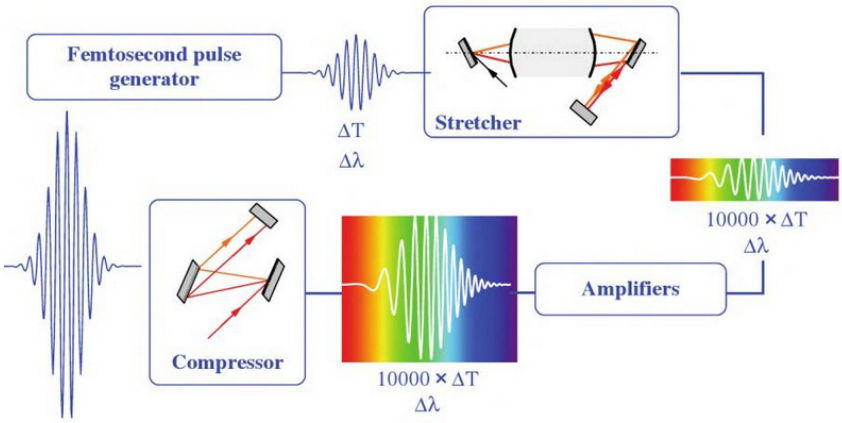

Abb. 3.7: Schema für die Verstärkung von Femtosekunden-Laserpulsen in einem CPA-System. [72]

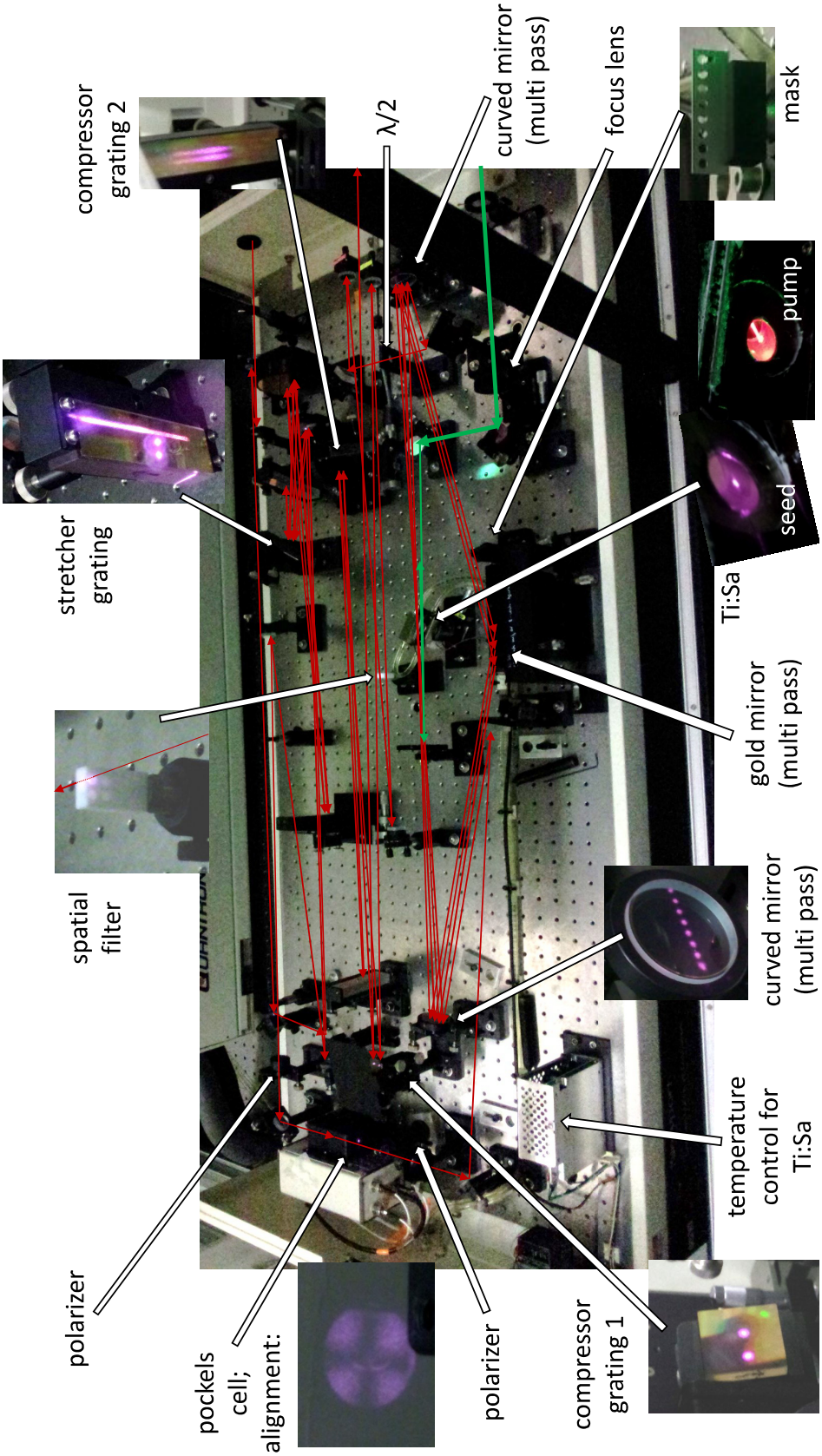

Abb. 3.8: Strahlengang des Femtosekunden-Verstärkersystems, statt acht sind der Übersichtlichkeit halber nur vier der Verstärkungsdurchgänge durch den Kristall dargestellt.

Von den sogenannten Seed-Pulsen des Synergy wird mit einem Pulspicker-System (HVP-5I-DIFF von Quantum Technology) ein einzelner Femtosekunden-Puls für die Verstärkung ausgewählt. Der Pulsepicker besteht aus einer Elektronikeinheit (DD1), einer Pockelszelle (Kaliumdideuteriumphosphat (KD*P) QC-10J) und zwei gekreuzten Polarisatoren. Die einfallende s-polarisierte Lichtwelle passiert den ersten Polarisator, der lediglich zur Ausrichtung des Systems dient. Hinter der Pockelszelle befindet sich ein weiterer, gekreuzt zum ersten stehender, Polarisator. Die Pockelszelle wird nun so beschaltet, dass mit einer Repetitionsrate von 1 kHz die Polarisationsebene der Pulsfolge des Femtosekunden-Oszillators um 90° gedreht wird. Diese können dann den zweiten Polarisator als p-polarisierte Pulse passieren und werden in den 8-fachen Multipass mit dreieckiger Konfiguration eingekoppelt. Der Seed-Strahl durchläuft dabei achtmal den Ti:Saphir-Kristall und wird dort mithilfe der Falcon-Pulse verstärkt. Zur anschließenden Kompensation des zeitlichen Chirps dient ein Kompressor. Hierbei sind die Gitter so angeordnet, dass die Kompressorkonfiguration s-polarisierte Pulse benötigt. Ein $\lambda/2$-Plättchen vor und nach dem Kompressor ermöglichen dies.

Tab. 3.4: Spezifikationen und übliche (nicht maximale) Eigenschaften des Odin; bezüglich der Leistung wurde nie bei maximalen Pumpleistungen des Falcon gearbeitet, hier sind ebenfalls nur typischerweise verwendete Messgrößen angegeben.

Eigenschaft	**Wert**
Spektrale Breite	35 nm
Zentralwellenlänge	807 nm
Pulsdauer	45 fs
Repetitionsrate	1 kHz
Mittlere Leistung	500 mW
Pulsenergie	500 µJ
Strahlradius ($1/e^2$)	5 mm
Spitzenintensität	28 GW/cm^2

Wird ein solcher verstärkter Puls mit einer Photodiode aufgezeichnet, so kann

das Kontrastverhältnis zwischen dem Hauptpuls und Vor- oder Nachpulsen ermittelt werden. Für Pockelszellensysteme ist ein typischer Wert >1000:1. Diese parasitären Pulse nehmen stark an Intensität zu, wenn das Pulspicker-System nicht korrekt eingestellt ist. Ein einzelner verstärkter Puls ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Die Bestimmung des Kontrastverhältnisses ist dabei nicht möglich, da mögliche Vor- Und Nachpulse kein ausreichendes Signal-zu-Rausch Verhältnis aufweisen.

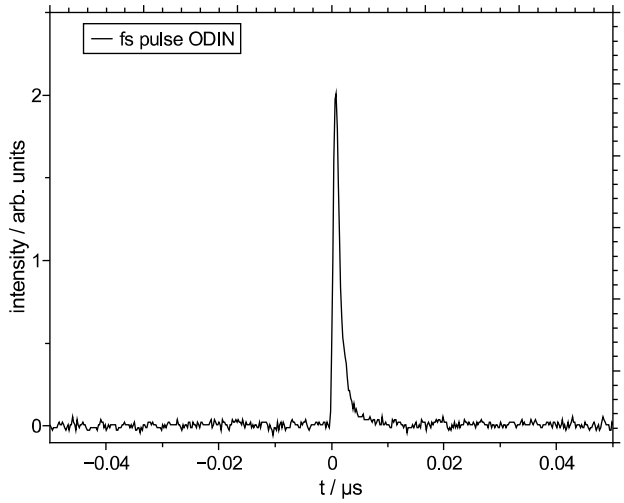

Abb. 3.9: Photodiodensignal eines Pulses.

Die zeitliche Auflösung der Photodiode ist dabei deutlich zu gering, um den temporalen Intensitätsverlauf des Femtosekundenpulses charakterisieren zu können. Mithilfe des in Abbildung 3.10 gezeigten Spektrums kann jedoch zunächst eine minimale Pulsdauer bestimmt werden.

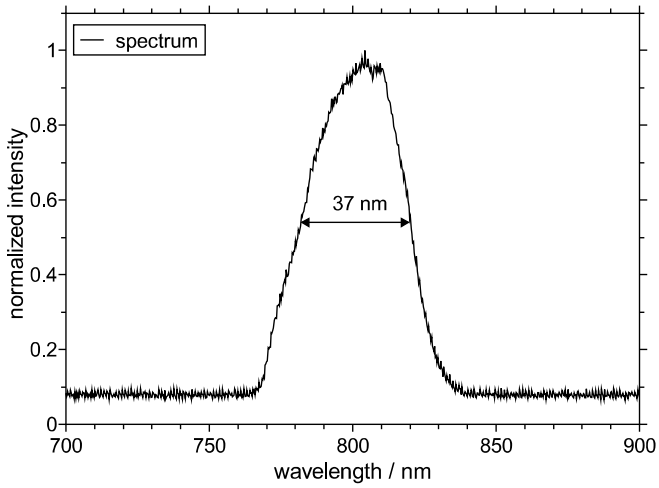

Abb. 3.10: Spektrum des verstärkten Femtosekundenlaserpulses.

Dabei ergibt sich eine spektrale Halbwertsbreite von 37 nm und eine minimale Dauer von 25 fs nach dem Zeit-Bandbreiten-Produkt. Diese Pulsdauer ist jedoch auch vom Hersteller nicht spezifiziert. Die tatsächliche Pulsdauer kann mithilfe des GRENOUILLE bestimmt werden. Typische Spektrogramme werden beispielsweise in Abbildung 3.28 dargestellt. Sie zeigen, dass die kürzesten Pulse, die in dieser Arbeit verwendet wurden, eine Pulsdauer von etwa 45 fs aufweisen, was den Herstellerangaben entspricht. [96]

3.1.5 TOPAS – Optisch Parametrischer Verstärker

Der Optisch Parametrische Verstärker (TOPAS von Lightconversion – für engl. **T**ravelling Wave **O**ptical **P**arametric **A**mplifier of **S**uperfluorescence) dient zur Variation der Wellenlänge. Die Prinzipien der optisch parametrischen Generierung und Verstärkung wurden als Element der nicht-linearen Optik bereits in Kapitel 2.2 vorgestellt. In Abbildung 3.11 ist noch einmal der OPG-Prozess, der auf dem Prinzip der Superfluoreszenz beruht, dargestellt. Dabei sind auch die in dieser Arbeit verwendeten zugänglichen Wellenlängen dargestellt.

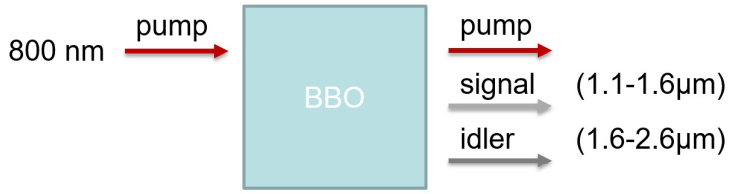

Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Superfluoreszenz beim ersten Kristalldurchgang beziehungsweise optisch parametrische Generierung (Erreichen einer makroskopischen Intensität) im BBO-Kristall des TOPAS.

Nach dem ersten Kristalldurchgang sind also im Strahlverlauf bereits erste Signal- und Idlerphotonen enthalten, die somit auch zu der, grün in Abbildung 3.12 dargestellten, Mischfrequenzbildung im zweiten und dritten Kristalldurchgang führen können. Da für den Pumpprozess Photonen der Wellenlänge 800 nm verwendet wurden, liegen die Signal- und Idlerwellenlängen im infraroten Bereich. Zur Justage wird deshalb der sichtbare, grüne Mischprozess verwendet. Bei einer eingestellten Signalwellenlänge von 1300 nm muss die Mischfrequenz von Signal- und Pumpphotonen bei 495 nm liegen. Der Unterschied im räumlichen Auseinanderlaufen zwischen Pump- und den unterschiedlichen Mischprozessen ist ausreichend klein, dass die Justage auf diese Weise ermöglicht wird. [56]

Abb. 3.12: Schematische Darstellung der Mischfrequenzbildung im TOPAS.

Anschließend wird der so erzeugte Seed-Strahl vorverstärkt. Dazu wird er mit einem Teil der ursprünglichen Pumpstrahlung ebenfalls im ersten BBO-Kristall in einem vierten Durchgang überlagert. Um unterschiedliche Wellenlängen des Seed-Spektrums zu verstärken, wird der Strahl mithilfe eines Gitters spektral aufgefächert. Der Pumpstrahl wird stark fokussiert und räumlich mit dem gewünschten Bereich des Seed-Spektrums überlagert. In einem weiteren BBO-Kristall findet die finale Verstärkung mit dem größten Anteil des Pumpstrahls

statt. Insgesamt werden also fünf Kristalldurchgänge zur parametrischen Erzeugung und Verstärkung der Signal- oder Idlerwellen benötigt. Damit gezielt der Signal- oder Idlerstrahl verstärkt werden kann, befindet sich nach dem vierten Durchgang ein sogenannter Verzögerungskristall im Strahlengang, der die unterschiedliche Polarisation der beiden Strahlen ausnutzt, um sie zeitlich voneinander zu separieren. Die zeitliche Überlagerung von einem der beiden Strahlen mit dem Pumpstrahl im fünften Kristalldurchgang wird dabei mit einem Spiegel auf einer Verschiebebühne im Strahlengang des Pumpstrahls kontrolliert. Der Strahlverlauf für die unterschiedlichen Kristalldurchgänge sind in den Abbildung 3.13 bis 3.16 dargestellt.

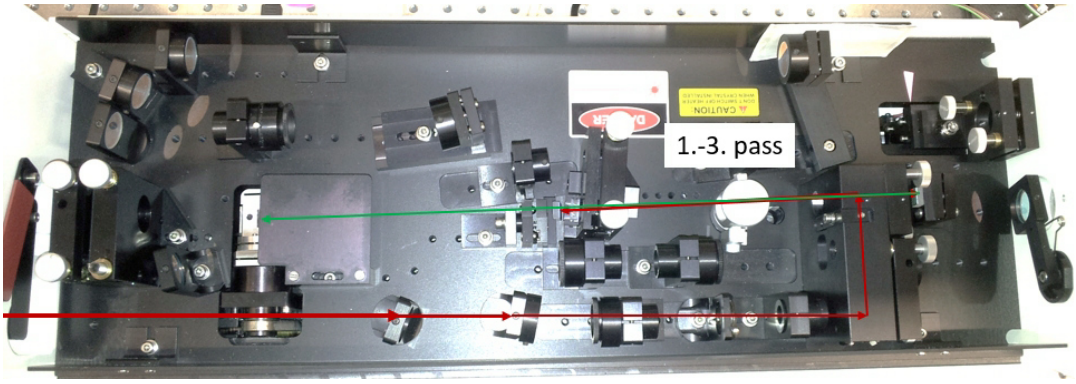

Abb. 3.13: Strahlengänge des Optisch Parametrischen Verstärkersystems; erster bis dritter Kristalldurchgang.

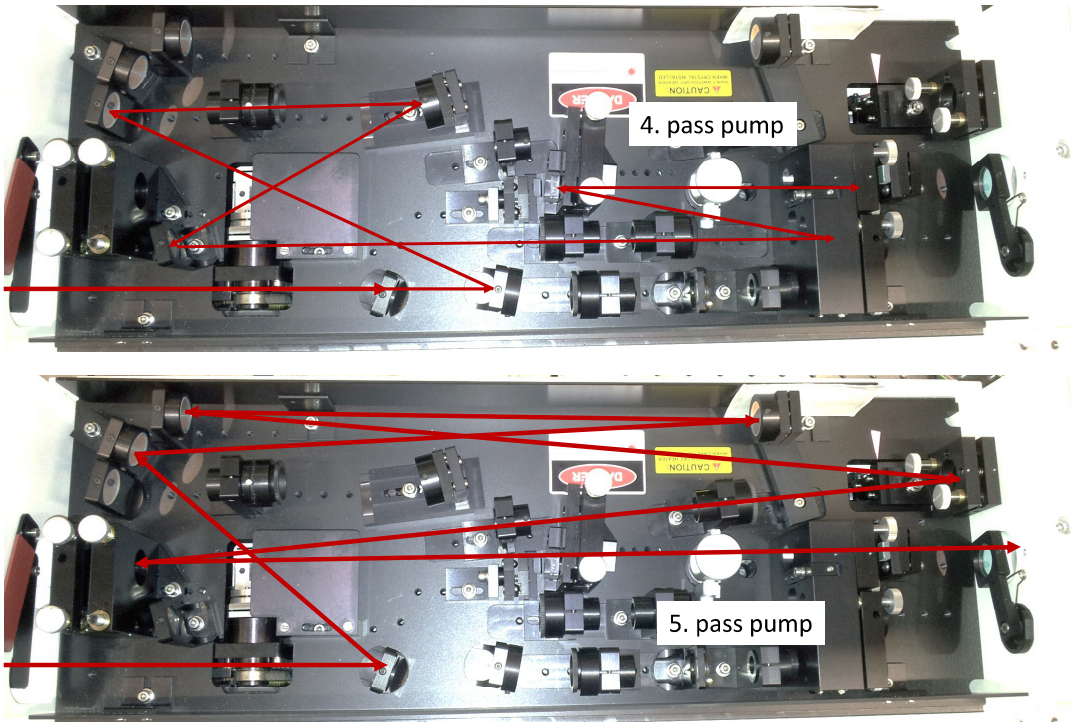

Abb. 3.14: Strahlengänge des Optisch Parametrischen Verstärkersystems; Pumpstrahl für den vierten (oben, erster Kristall) und fünften (unten, zweiter Kristall) Kristalldurchgang.

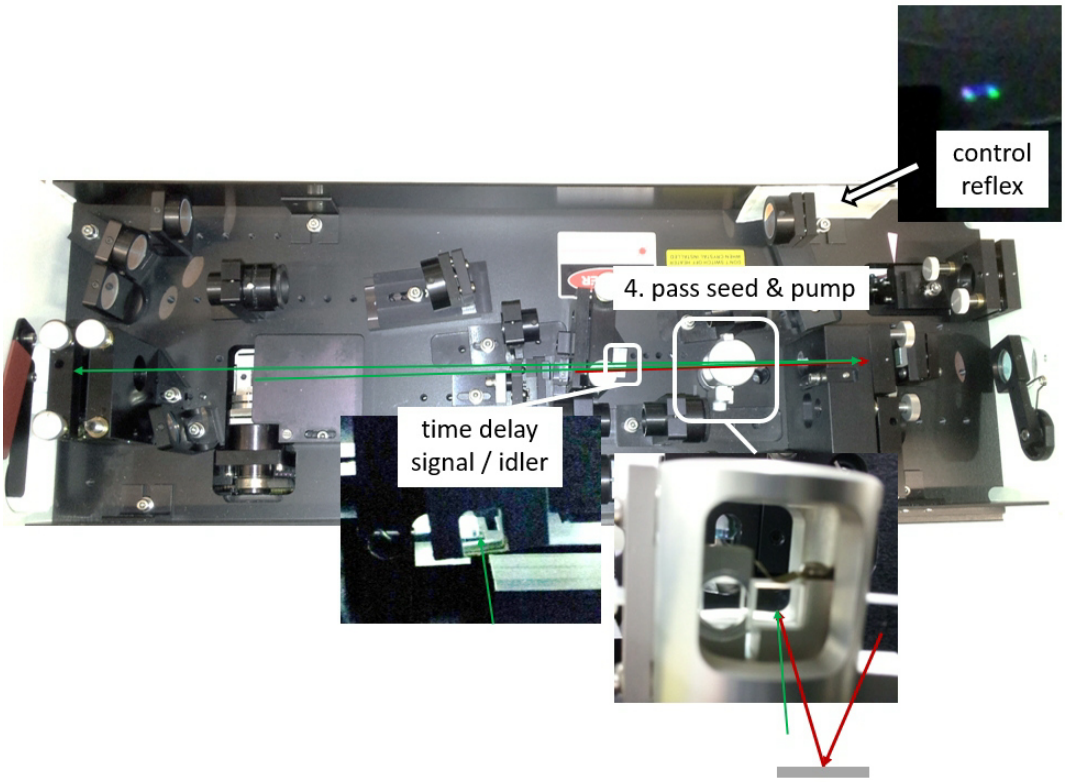

Abb. 3.15: Strahlengänge des Optisch Parametrischen Verstärkersystems; Vorverstärkung durch Überlagerung des Seed- und Pumpstrahls im vierten Kristalldurchgang (rechter Kristall in Ausbreitungsrichtung, wie in der Vergrößerung dargestellt).

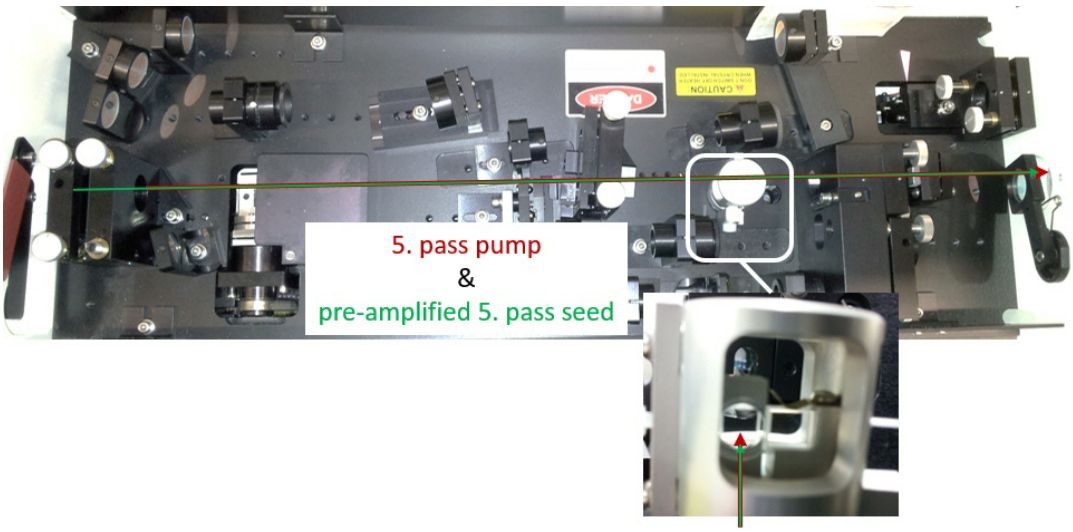

Abb. 3.16: Strahlengänge des Optisch Parametrischen Verstärkersystems; Hauptverstärkung durch Überlagerung des vorverstärkten Seed- mit dem dem Pumpstrahl im fünften Kristalldurchgang (linker Kristall in Ausbreitungsrichtung, Vergrößerung.

Der TOPAS ist über einen weiten Bereich durchstimmbar. Insgesamt können Wellenlängen von 241 nm bis 2513 nm mit unterschiedlicher Konversionseffizienz eingestellt werden. [56] Dazu müssen unterschiedliche Mischprozesse der Pump-, Signal- und Idlerstrahlen in zwei weiteren BBO-Kristallen realisiert werden. Während die Kristalle für die OPG- und OPA-Prozesse die Typ II-Phasenanpassung verwenden, basiert beispielsweise die Erzeugung der zweiten Harmonischen der Signalstrahlung in den Mischkristallen auf der Phasenanpassung des Typs I.

Da alle Prozesse der Wellenlängenkonversion eine Effizienz <100 % aufweisen, müssen im Anschluss andere Wellenlängenbestandteile abgetrennt werden. Dazu können unter anderem Polarisatoren verwendet werden, da sich die Polarisation zwischen der Fundamentalstrahlung und der zweiten Harmonischen unterscheidet. Der Pumpstrahl des Verstärkersystems ist horizontal polarisiert, die Signal-Strahlung verlässt den TOPAS vertikal, die Idler-Strahlung horizontal. In dieser Arbeit wurde meist die zweite oder vierte Harmonische der Signal-Strahlung verwendet. Der SHG-Prozess führt dabei zu horizontaler Polarisation, die Vervierfachung insgesamt zu vertikaler Polarisation. Bei der Frequenzvervierfachung weist die Polarisation also wieder die des ursprünglichen Signal- (oder Idler-) Strahls auf.

Zur Abtrennung kann außerdem ein Filter oder dichroitischer Spiegel verwendet werden. Die Abtrennung mit einem Filter hat den Nachteil, dass hierbei das optische Element durchlaufen werden muss, wodurch ein vergleichsweise großer zusätzlicher Chirp aufgeprägt werden kann. Allerdings hat sich gezeigt, dass die ausschließliche Verwendung eines dichroitischen Spiegels nicht ausreicht, um alle unerwünschten Wellenlängen aus dem Spektrum entfernen zu können. Zusätzlich musste ein Polarisator verwendet werden. Dieser weist ebenfalls eine nicht unerhebliche Materialstärke auf. Der dabei zusätzlich aufgeprägte Chirp führt zu einer Pulslänge, die so groß ist, dass die Auswirkung des Filters keinen Einfluss mehr hat. Die Ausgangspulslänge vor dem Filter beträgt bei der Verwendung des α-BBO-Polarisators, der für UV-Wellenlängen geeignet ist, bereits etwa 250 fs. Dies kann entweder durch Verwendung des Programms PulseBroadening01.vi simuliert werden oder nach Gleichung 2.32 berechnet werden. Details sowie eine Gegenüberstellung beider Methoden sind Referenz [97] zu entnehmen.

Ein Spektrum bei Verwendung des Polarisators in Kombination mit einem UG5-Filter bei einer Zentralwellenlänge von 315 nm ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

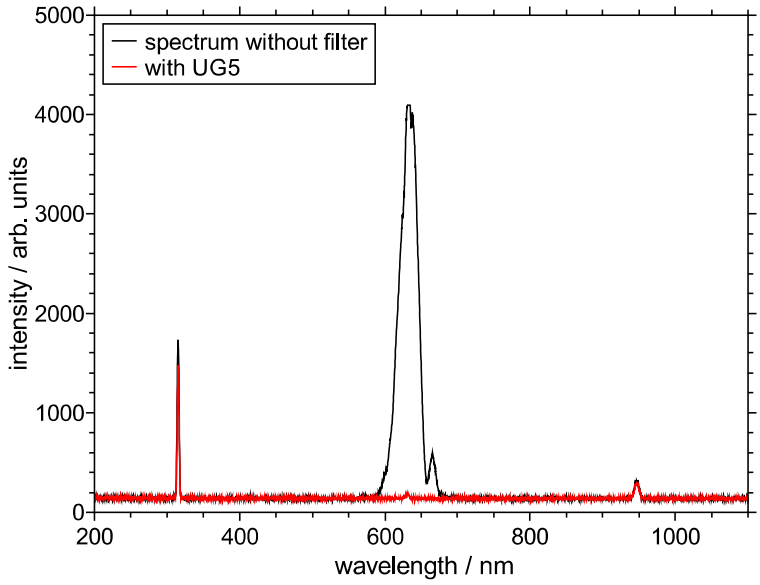

Abb. 3.17: Spektrum mit und ohne UG5-Filter bei einer Zentralwellenlänge von 315 nm.

Zu beachten ist, dass die spektrale Breite im UV-Bereich in der Wellenlängendo-

mäne schmaler erscheint. Hierbei ist jedoch die Nichtlinearität zwischen Energie und Wellenlänge zu beachten. Die spektrale Breite entspricht dabei weiterhin möglichen Laserpulsdauern im Bereich von etwa 50 fs, wie in Referenz [98] detailliert beschrieben. Bei dem Signal bei 945 nm handelt es sich vermutlich um ein Messartefakt, das seinen Ursprung in der Verwendung eines Gitters im Spektrometer hat.

Die Pulsdauer wird durch die Verwendung des TOPAS nicht deutlich verlängert. Dies ist zum einen dem Handbuch [56] zu entnehmen, wurde zum anderen aber auch experimentell verifiziert. Da das vorhandene GRENOUILLE nicht im UV-Bereich eingesetzt werden kann, geschah dies bei einer Wellenlänge von 747 nm als SHG der Signal-Strahlung bei 1494 nm. Die ermittelte temporale Halbwertsbreite lag bei 48 fs. [97] Dabei wurde lediglich ein Mischkristall verwendet. Die Dicke der Mischkristalle ist aufgrund der Einbaugeometrie und deren Empfindlichkeit nicht mit sehr hoher Genauigkeit bestimmbar, als Maximalwert kann jedoch 0.25 mm ermittelt werden. Der durch einen der Mischerkristalle aufgeprägte Chirp ist deshalb als vernachlässigbar anzusehen.

3.2 Variation der spektralen Phase

Die Manipulation der Femtosekunden-Pulse erfolgte in der spektralen Domäne. Hierzu wurden ein 2f- und ein 4f-Shaper verwendet. Als dispersives Element wurde in beiden Fällen ein Gitter in Littrow-Anordnung verwendet, sodass der Einfalls- dem Ausfallswinkel entspricht.

Ein schematischer Aufbau des 2f-Shapers ist in Abbildung 3.18 gezeigt.

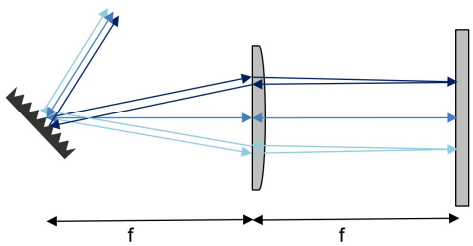

Abb. 3.18: Aufbau eines 2f-Shapers, nach Referenz [49].

Der Strahl wird durch das Gitter spektral aufgeweitet und fällt anschließend durch eine plankonvexe Linse, wodurch der divergente Strahl parallelisiert wird. Ein Spiegel reflektiert den Strahl zurück auf die Linse, die ihn zurück auf das Gitter fokussiert. Der Abstand zwischen Linse und Spiegel muss der Brennweite der Linse entsprechen. Dies ist von Bedeutung, da die Linse zwei Effekte hat: Zum einen parallelisiert sie den Strahlverlauf, zum anderen fokussiert sie die einzelnen spektralen Komponenten, die vor der Linse jeweils parallel verlaufen. Beim zweiten Durchgang durch die Linse ist das Verhalten entsprechend invers. Soll kein Chirp aufgeprägt werden, so muss sich das Gitter im Brennpunkt der Linse befinden. Zur Variation der spektralen Phase wird der Abstand zwischen Gitter und Linse variiert, wobei der Abstand Linse zu Spiegel konstant gehalten wird. Eine Vergrößerung des Abstands entspricht dem Aufprägen eines negativen linearen Chirps. Die Auslenkung wird dabei mithilfe eines Lineals, wie in Abbildung 3.19 gezeigt, ermittelt.

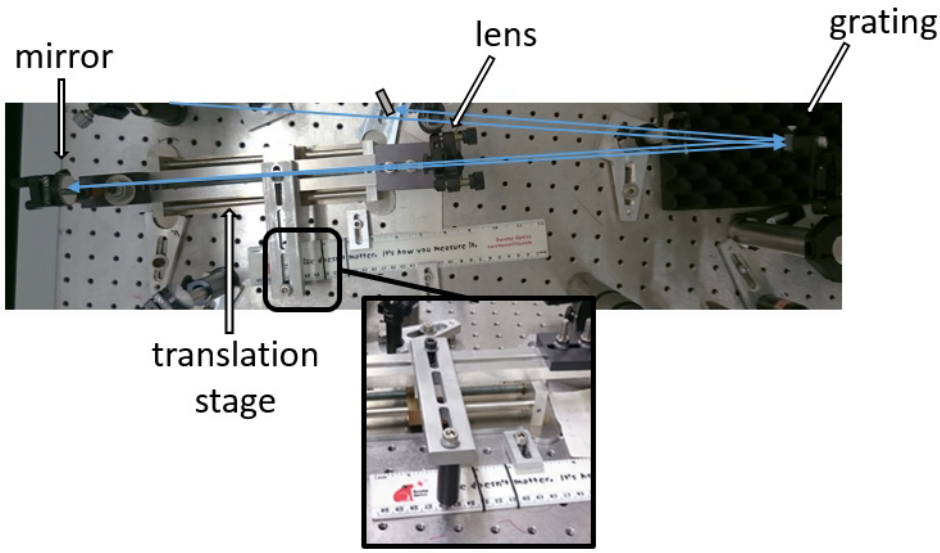

Abb. 3.19: Experimenteller Aufbau des 2f-Shapers.

Sollen beispielsweise gezielt komplexere spektrale Phasen aufgeprägt werden, so wird der 4f-Shaper verwendet. Für diesen wird statt eines Spiegels die LCD-Maske in der Fourierebene platziert. Der Strahlverlauf ist schematisch in Abbildung 3.20 gezeigt.

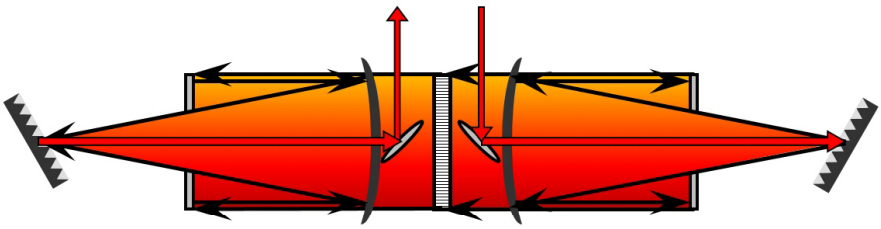

Abb. 3.20: Aufbau eines 4f-Shapers.

Die in dieser Arbeit verwendete Variante ist ein gefalteter Aufbau, bei dem die Linsen durch zylindrische Spiegel ersetzt werden. Dies ist besonders bei ultrakurzen Pulsen interessant, da auf diese Weise chromatische Abberationen minimiert werden. Durch die Verwendung zylindrischer Spiegel statt konkaver Spiegel wird verhindert, dass die Pixel durch zu hohe Intensitäten zerstört werden. Hinter der Maske setzt ein spiegelbildlicher Aufbau die spektralen Komponenten wieder zusammen. Hierbei ist die exakte Ausrichtung der Komponenten zueinander und zum einfallenden Strahl relevant. Die Gitterlinien beider Gitter müssen parallel zueinander und senkrecht zur Tischebene (und damit auch der Laserpolarisation) angeordnet sein. Im gefalteten Aufbau wird der divergente Strahl leicht nach unten versetzt und trifft unterhalb des Einkoppelspiegels auf einen fokussierenden Spiegel. Mithilfe eines Faltspiegels wird der Strahlengang parallel zur Tischebene auf die Maske gelenkt. Der vertikale Strahlversatz sollte dabei möglichst gering ausfallen, damit off-axis-Fehler minimiert und sowohl der zylindrische Spiegel, als auch der Faltspiegel unter einem Winkel nahe 0° verwendet werden können. Anschließend sollte der Strahl senkrecht auf die Maskenoberfläche auftreffen. Die Positionen der Gitter werden so gewählt, dass ihr Abstand zu den Zylinderspiegeln jeweils dem Brennpunkt entspricht. Bei richtiger Positionierung und Ausrichtung aller Komponenten resultiert ein Null-Dispersions-Kompressor. Wird die Maske nicht entsprechend beschaltet, so verlässt der Laserpuls den Shaper ohne temporalen und räumlichen Chirp sowie mit nicht-verkippter Pulsfront. Idealerweise wird ein möglichst großer Bereich der Maske ausgeleuchtet, ohne dass der Strahl beziehungsweise das Spektrum an der Maske oder anderen optischen Komponenten abgeschnitten wird. Die notwendigen Berechnungen zur Planung und zum Aufbau eines Shapers sind beispielsweise in Referenz [99] zusammengestellt.

Die LCD-Maske selbst besteht aus 640 streifenförmigen Pixeln von 97 µm Breite, zwischen denen jeweils ein Abstand von 3 µm vorliegt. Die Pixel bestehen aus zwei Glasplatten, deren außen liegende Oberflächen mit einem AR-Coating (AR für engl. **A**nti **R**eflection) beschichtet sind. Auf der inneren Oberfläche einer der Glassubstrate sind die transparenten streifenförmigen Elektroden (ITO: **I**ndidium **T**in **O**xide) aufgebracht, die andere Glasplatte ist entsprechend mit der Gegenelektrode ausgestattet. Abstandshalter sorgen für einen Abstand von 10 µm zwischen beiden Platten. Wie in Abbildung 3.21 gezeigt, ist an der Innenseite der Glassubstrate mit den Elektroden jeweils noch eine Orientierungsschicht aufgebracht. Laut Hersteller wird diese Orientierungsschicht bei zu hoher Energiedichte zuerst beschädigt. Im Inneren der Pixel befinden sich schließlich die Flüssigkristalle.

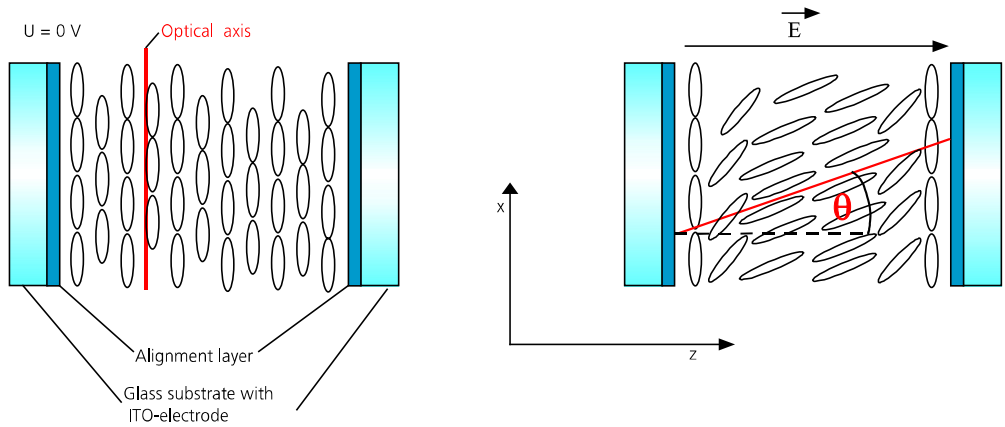

Abb. 3.21: Ausrichtung der Flüssigkristalle ohne (links) und mit angelegter Spannung (rechts). [100]

Ohne das Anlegen einer Spannung sind die Flüssigkristalle entlang der Orientierungsschicht ausgerichtet. Ein in z-Richtung den Pixel durchlaufender Strahl wird bei einer Polarisation in x-Richtung (parallel zur optischen Achse) dabei maximal verzögert. Wird eine entsprechende Spannung angelegt, so wird der Brechungsindex durch die Verkippung der Flüssigkristalle verändert. Werden an die Pixel unterschiedliche Spannungen angelegt, so resultieren für die einzelnen spektralen Komponenten unterschiedliche Brechungsindices. Dies führt schließlich zu einer definierten Phasenverzögerung und somit zur Kontrolle der spektralen Phase.

Die Ansteuerung der LCD-Maske erfolgt mit entsprechenden LabView-Programmen (SLMControl06.vi zur Pulsformung und SLMStreifen03.vi zur Shaperkalibration). Bei der Kalibration der LCD-Maske müssen die Wellenlänge, die auf den zentralen Pixel trifft, und die effektive Brennweite bestimmt werden. Dazu wird die Amplitudenmodulation der Maske verwendet. Vor und hinter der Maske werden zwei gekreuzt ausgerichtete Polarisatoren in den Strahlengang gebracht. Die Polarisationsebene zwischen den Polarisatoren und der Polarisationsebene des Lichts beträgt dabei 45°, sodass nur ein Teil der Intensität auf die Maske trifft. Auf diese Weise kann die Polarisation der Strahlen beeinflusst werden, da eine Zerlegung in Teilwellen möglich ist, die nun genau auf der optischen Achse beziehungsweise senkrecht dazu liegen. Für die beiden Teilstrahlen gelten also die unterschiedlichen Brechungsindices für den außerordentlichen Strahl n_e (entlang der optischen Achse) und den ordentlichen Strahl n_o (senkrecht zur optischen Achse). Während der Brechungsindex n_o nicht von der angelegten Spannung der Pixel abhängt, wird der n_e-Teilstrahl beim Anlegen der Spannung verzögert.

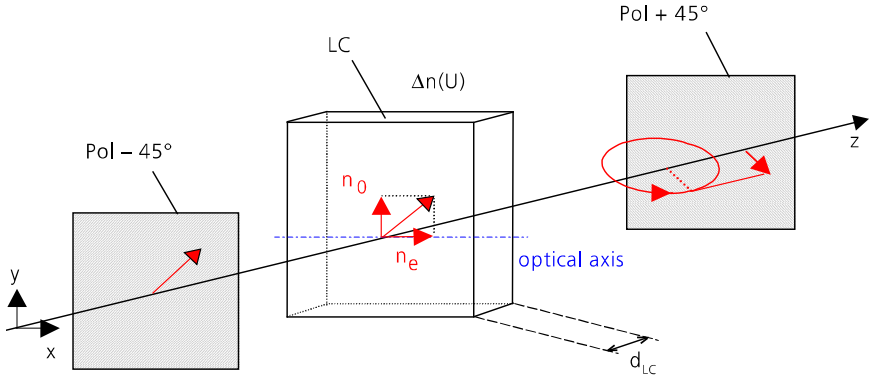

Abb. 3.22: Schema des experimentellen Aufbaus zur Kalibration des 4f-Shapers. [100]

Auf diese Weise kann die Polarisation, der auf die Pixel treffenden Strahlen, variiert werden. Mit einem weiteren, gekreuzt zum ersten ausgerichteten, Polarisator kann insgesamt die Amplitude manipuliert werden. Einzelne Pixel und somit Wellenlängen können auf diese Weise „dunkel geschaltet“ werden. Mithilfe von Spektren, die hinter der Maske aufgenommenen werden, lässt sich für jeden Pixel die zugehörige Wellenlänge bestimmen. Auch die korrekte Positionierung der Maske in der Fourierebene kann auf diese Weise bestimmt wer-

den. Befinden sich die Pixel genau im Fokus/der Fourierebene, so folgt bei einer Dunkelschaltung der halben Maske ein möglichst stufenförmiger Intensitätsabfall am mittleren Pixel. In Abbildung 3.23 sind Spektren mit nur einem beziehungsweise sehr vielen dunkel geschalteten Pixeln bei der Erstellung einer Kalibration gezeigt.

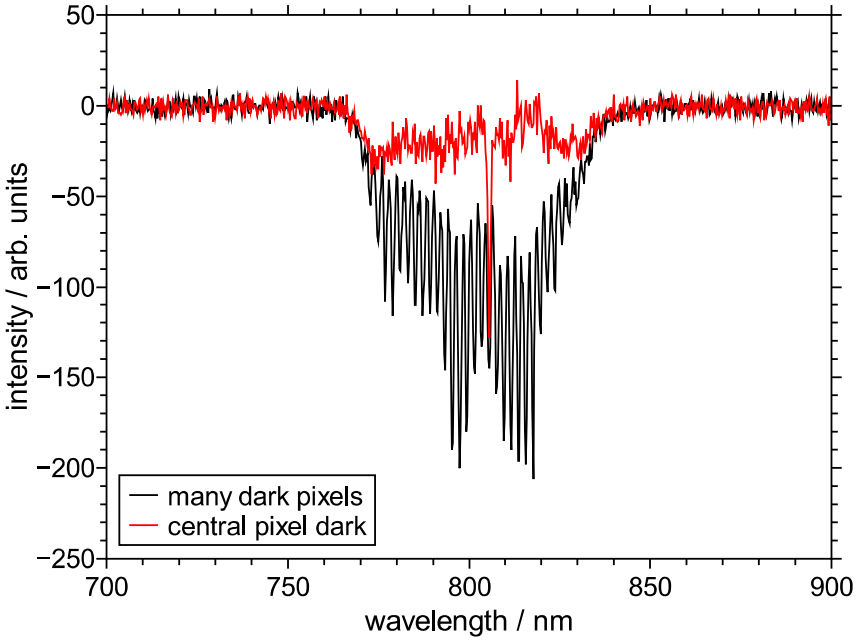

Abb. 3.23: Spektren zur Kalibration des 4f-Shapers, adaptiert nach Referenz [101].

Werden die einzelnen Pixelpositionen als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, so wird die der in Abbildung 3.24 gezeigte Zusammenhang erhalten. Für die Anpassung wird Gleichung 3.1 verwendet. [99]

$$\text{pix-pos} = 32.1 - f \cdot tan\left(asin\left(\lambda \cdot 10^{-9} \cdot 1200 \cdot 1000 - sin\left(\frac{\Phi \cdot 2 \cdot \pi}{360^\circ}\right)\right) - \frac{\Phi \cdot 2 \cdot \pi}{360^\circ}\right) \tag{3.1}$$

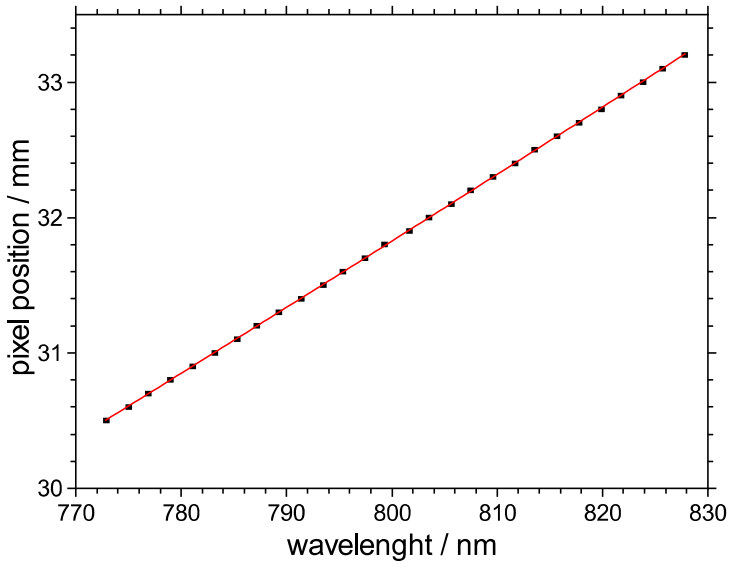

Abb. 3.24: Shaperkalibration, adaptiert nach Referenz [101].

Als Parameter wird eine Brennweite von $f = -35.99\,\text{cm}$ erhalten. Die Wellenlänge, die auf den zentralen Pixel der Maske trifft beträgt 805 nm – ein Wert der also nah an der zentralen Wellenlänge des Verstärker-Spektrums liegt. Der Strahl trifft also in guter Näherung mittig auf die LCD-Maske. Der experimentelle Littrow-Winkel ergibt sich ebenfalls aus der Fit-Gleichung zu $\alpha = 28.9°$.

Auf der Basis dieser Daten lässt sich auch der maximal aufprägbare Chirp bestimmen. Jeder einzelne Pixel muss dabei eine Phasenverzögerung von mindestens 2π ermöglichen. [40] Eine größere Verschiebung ist für die Kontrolle der Phase aufgrund der Schwingungsperiodizät nicht notwendig. Die Anforderung muss letztlich durch die Dicke der Flüssigkristallschicht der Maske beziehungsweise dem zugehörigen Brechungsindex erfüllt werden. Der maximale Chirp ist durch den maximalen Phasenunterschied zwischen zwei Pixeln begrenzt. Dieser beträgt durch das sogenannte Nyquist-Limit aus dem Diskretisierungs-/Abtastungstheorem π, was einem Minimum von 2 Abtastpunkten pro Periode entspricht. Ein Phasenhub größer π pro Pixel ist also nicht sinnvoll. Zur Berechnung des maximalen linearen Chirpparameters, der mit diesem Aufbau sinnvoll untersucht werden kann, muss der Phasenhub am Rand des Spektrums berücksichtigt werden, da dort die Steigung einer Parabel am größten ist. [99] Für die Berechnung nach Stobrawa *et al.* ([102], Gleichung 3.2) wird die Anzahl der Pi-

xel ($N = 640$), die Zentralfrequenz des Laserpulses ($\lambda_0 = 807\,\text{nm}$) sowie die Wellenlängendifferenz zweier benachbarter Pixel $\delta\lambda$ bekannt sein. Die in Abbildung 3.24 dargestellten Daten ermöglichen die Bestimmung von $\delta\omega$.[4] Der lineare Chirpparameter ergibt sich aus dem dritten Glied der Taylorreihenentwicklung. Zur Charakterisierung des maximalen Chirpparameters wird hier ϕ_2 verwendet, wobei auch die Abweichung der Kreisfrequenz ω von der zentralen Kreisfrequenz ω_0 berücksichtigt werden muss:

$$\Phi_2 = \frac{1}{2!}\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}\left(\omega - \omega_0\right)^2. \tag{3.2}$$

Die Diskretisierung liefert die Beziehung zu den einzelnen Pixeln pix der Maske: [99]

$$\Phi_n = \frac{1}{2!}\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}\delta\omega^2\left(pix - \frac{N}{2}\right)^2. \tag{3.3}$$

Wird nun der maximale Phasenhub an den Rändern der Maske, also bei N und $N-1$ berücksichtigt ergibt sich:

$$\Phi_N - \Phi_{N-1} = \pi \tag{3.4}$$

$$\frac{1}{2}\frac{d^2\varphi}{d\omega^2}\delta\omega^2\left(N-1\right) = \pi \tag{3.5}$$

$$\frac{d^2\varphi}{d\omega^2} = \frac{2\pi}{\left(N-1\right)\delta\omega^2}. \tag{3.6}$$

Für den hier verwendeten Aufbau ergibt sich demnach $\frac{d^2\varphi}{d\omega^2} \approx 3\cdot 10^4\,\text{fs}^2$, was dem Wert für die GDD (für engl. **G**roup **D**elay **D**ispersion) entspricht. Der lineare Chirpparameter α wurde in dieser Arbeit mit $\alpha = \frac{GDD}{2}$ definiert, weshalb als maximaler Wert $\alpha \approx 1.5\cdot 10^4\,\text{fs}^2$ gilt.

Die Grenzen des möglichen Untersuchungsbereichs wurden weitestgehend ausgenutzt (vgl. Kapitel 4.3). Dass im gesamten untersuchten Bereich auch tatsächlich noch eine Veränderung des Laserpulses auftritt, konnte anhand der Veränderung der Ionensignale verifiziert werden (vgl. ebenfalls Kapitel 4.3).

[4] Bei der Berechnung der Wellenlängendifferenz pro Pixel ist zu berücksichtigen, dass die Streifenbreite 1 mm und somit 10 Pixeln entspricht.

3.3 Variation der Polarisation

Für die Erzeugung circularer Polarisation wurden unterschiedliche $\lambda/4$-Plättchen verwendet. Zur korrekten Einstellung und zur Charakterisierung der circularen Polarisation werden außerdem Polarisatoren (Glan-Laser-Polarisatoren für die entsprechenden Wellenlängenbereiche: Calcitpolarisator (GL5) von Thorlabs und α-BBO von Eksma Optics) benötigt. In Abbildung 3.25 sind die Verzögerungen (engl. retardance) in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgetragen.

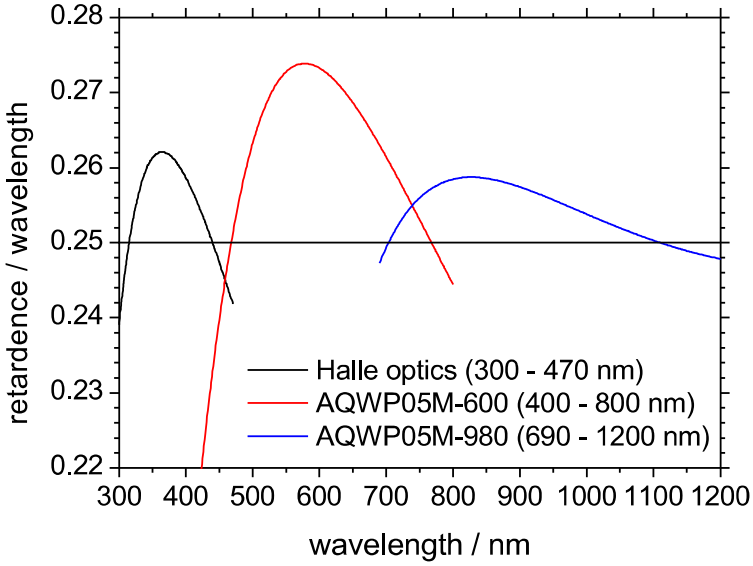

Abb. 3.25: Verzögerung der verwendenten $\lambda/4$-Plättchen als Funktion der Wellenlänge. [95]

Bei allen Verzögerungsplättchen ist eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten. Die achromatischen Plättchen (AQWP für engl. **A**chromatic **Q**uarter **W**ave **P**late von Thorlabs) sind dabei für zwei unterschiedliche Wellenlängenbereiche spezifiziert. Die gewünschte Verzögerung von $\lambda/4 = 0.25 \cdot \lambda$ wird allerdings jeweils nur bei zwei Punkten der Kurven erreicht. Darüber hinaus weisen die Laserpulse eine gewisse spektrale Breite auf, wodurch bereits innerhalb eines Laserpulses für verschiedene Wellenlängen leicht unterschiedliche Verzögerungen erhalten werden. Der durch das $\lambda/4$-Plättchen hervorgerufene systematische Fehler wird in Kapitel 4.6 näher untersucht.

Die entsprechende Wellenlängenabhängigkeit für das $\lambda/4$-Plättchen der Firma Halle für den UV-Bereich entstammt nicht direkt der Angabe des Herstellers. Auf Nachfrage erklärte der Hersteller jedoch, dass die Verzögerung des $\lambda/4$-Plättchens genau der Hälfte der Verzögerung des entsprechenden $\lambda/2$-Plättchens entspricht. [103] Des Weiteren handelt es sich bei dieser Version **nicht** um die Version, die für hohe Spitzenintensitäten geeignet ist.

Für die Ausrichtung der Verzögerungsplättchen und Polarisatoren werden zwei Schrittmotoren (ST4018L1606 und ST4018L1206-A von Nanotec) verwendet. Diese können mithilfe der PCI-Karte (SMC PCI2 Achs Microstep Controler von ITK) angesprochen werden. Die Konfiguration der PCI-Karte und somit die Kontrolle beispielsweise der Ansteuerspannungen oder der Rotationsgeschwindigkeit erfolgt über das Programm WinPos. Die Anordnung der Komponenten ist in Abbildung 3.26 gezeigt.

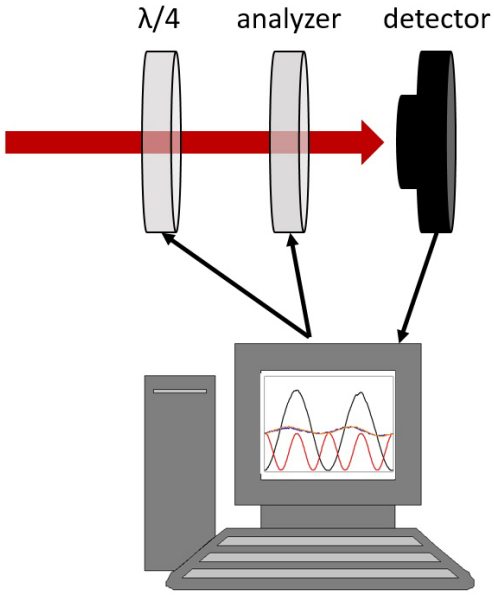

Abb. 3.26: Anordnung der optischen Komponenten zur Ausrichtung und Charakterisierung der Polarisationsoptiken.

Zur Ausrichtung der Polarisationsoptiken wird die Leistung mit dem Ophir-Leistungsmessgerät aufgezeichnet. Das dabei verwendete Labview-Programm RotateWPnP03.vi zeigt dabei direkt die ermittelte Leistung als Funktion der Schrittmotorposition an. Die Ausrichtung erfolgte nach folgender Vorgehensweise:

1. Ausrichtung des Polarisators: Der Polarisator wird in eine zur Laserpolarisation gekreuzte Stellung gebracht. Bei der Rotation des Polarisators ist eine $\sin^2$-Funktion zu erkennen, wobei das Minimium des Verlaufs der gekreuzten Stellung entspricht.

2. Ausrichtung des $\lambda/4$-Plättchens: Bei gekreuzter Polarisatorstellung wird das Verzögerungsplättchen vor dem Polarisator in den Strahlengang gebracht. Bei der Rotation wird abhängig vom Winkel zwischen Laserpolarisation und schneller Achse des Plättchens lineare, elliptische oder circulare Polarisation erhalten. Nur die Teilvektoren der circularen oder elliptischen Polarisation, die den Polarisator passieren können, werden vom Leistungsmessgerät detektiert. Der Anteil ist bei circularer Polarisation am größten, weswegen die Maxima der $\sin^2$-Funktion mit doppelter Periodizität abwechselnd LCP und RCP entsprechen.

3. Charakterisierung des circularen Anteils: Um den Anteil der circularen Strahlung zu ermitteln, wird der Polarisator rotiert. Dies wird für die LCP- sowie die RCP-Stellung des $\lambda/4$-Plättchens durchgeführt und führt erneut zu einer $\sin^2$-Funktion einfacher Periodizität. An die erhaltenen Daten lässt sich dann mithilfe einer $\sin^2$-Anpassung der Ordinatenabschnitt I_0 sowie die Amplitude der sin-Funktion A_{sin} bestimmen. Aus diesen Werten kann dann der circulare Anteil nach

$$R_{circ} = \frac{I_{circ,max}}{I_{ges}} = \frac{2 \cdot I_0}{2 \cdot I_0 + A_{sin}} \tag{3.7}$$

berechnet werden. Durch den Faktor 2 ist dabei berücksichtigt, dass die maximal gemessene Leistung lediglich einem der beiden Teilvektoren entspricht. Die Intensität der circularen Strahlung $I_{circ,max}$ beträgt demnach $2 \cdot I_0$. Zu beachten ist, dass für $A_{sin} < 0$ Gleichung 3.8 verwendet werden muss. [52]

$$R'_{circ} = \frac{2(I_0 - |A_{sin}|)}{2(I_0 - |A_{sin}|) + |A_{sin}|} \tag{3.8}$$

In Abbildung 3.27 sind beispielshaft die auf diese Weise erhaltenen Verläufe zusammengestellt.

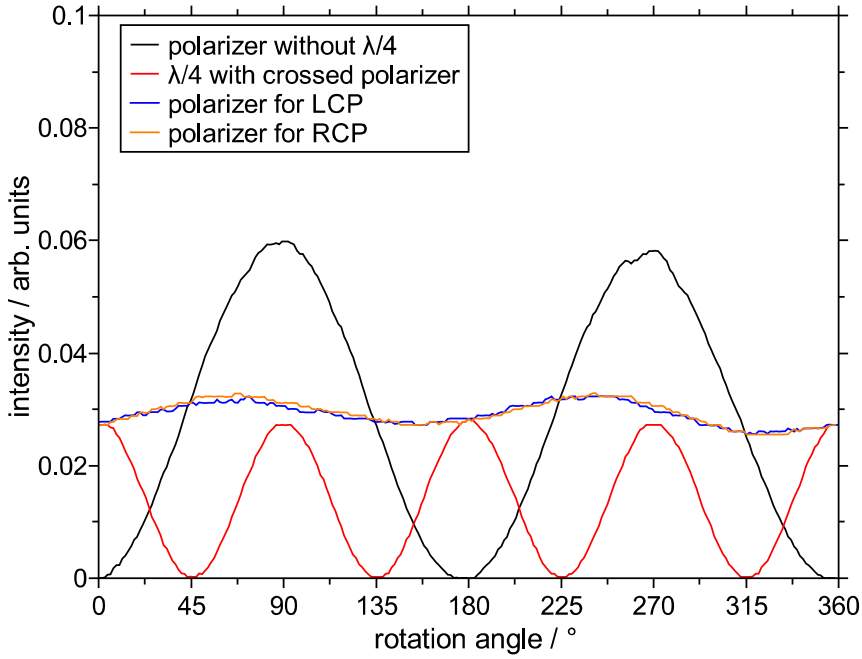

Abb. 3.27: Ausrichtung der Polarisationsoptiken; 807 nm, $\lambda/4$-Plättchen AQWP05M-980; die Daten enstammen der Zusammenarbeit im Rahmen von Referenz [58]; $R_{circ,LCP} = 90\,\%$, $R_{circ,RCP} = 89\,\%$.

Der Verlauf der Kurven kann außerdem mit einem entsprechenden Labview-Programm (WaveplateSim01_nico.vi) simuliert werden. Dabei bietet sich ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen circularen Anteilen an: In einigen Arbeiten wurde der circulare Anteil, der mit dem $\lambda/4$-Plättchen AQWP05M-980 bei etwa 800 nm erhalten wurde, auf etwa 89 % bis 93 % bestimmt. [52, 58, 95] Wie aus Abbildung 3.25 zu entnehmen ist, beträgt die Verzögerung in diesem Wellenlängenbereich etwa 0.26. Dies weicht also um 4 % von der gewünschten Verzögerung von 0.25 ab. Wird dies mithilfe des Labview-Programms simuliert, so wird ein circularer Anteil von 93.7 % erhalten. Es können also selbst bei optimaler Justage und Ausrichtung[5] aller Komponenten mit diesem $\lambda/4$-Plättchen keine höheren circularen Anteile erhalten werden (vgl. Abbildung 6.1 im Anhang).

[5] Dabei ist unter *Justage* der Auftreffwinkel und die Auftreffposition des Strahls auf die Polarisationsoptiken zu verstehen, während die *Ausrichtung* sich auf den entsprechenden Rotationswinkel um die Rotationsachse bezieht.

3.4 GRENOUILLE

Die Pulsdauer der Laserpulse wurde mit einem GRENOUILLE (8-50 von Swamp Optics) analysiert. Die Funktionsweise wurde bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Mithilfe des GRENOUILLE können außerdem der räumliche Chirp sowie der Pulsfront-Tilt ermittelt werden. Bei der Justage des Verstärkersystems und des 4f-Shapers wurden beide Pulsdistorsionen minimiert. Während der Experimente waren beide vernachlässigbar gering. [19, 94] Die Spezifikationen des verwendeten GRENOUILLE sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Tab. 3.5: Spezifikationen des GRENOUILLE 8-50. [104]

Eigenschaft	**Wert**
Wellenlängenbereich	700 bis 1100 nm
Pulslänge	50 bis 500 fs
Maximale Pulsbreite	35 fs
Spektrale Auflösung	2 nm
Pulsradius	1 bis 2 mm

Bei der Charakterisierung der spektralen Phase von gechirpten Laserfeldern mithilfe eines GRENOUILLE ist zu beachten, dass ein negatives und ein positives Vorzeichen nicht voneinander unterscheidbar sind. Das Vorzeichen wurde mithilfe von Gläsern, die bekanntermaßen einen positiven Chirp aufprägen, verifiziert.[6] Die Angabe der Pulsdauer ist nur für ungechirpte sowie gechirpte Pulse bis zum dritten Term (quadratische spektrale Phase, linearer Chirp) sinnvoll. Bei beispielsweise quadratisch gechirpten Pulsen ist die Angabe der Halbwertsbreite nicht mehr aussagekräftig, da Vor- und Nachpulse (vgl. beispielsweise Abbildung 2.6) nicht entsprechend berücksichtigt werden.

In Abbildung 3.28 sind beispielhaft GRENOUILLE-Spektrogramme für einen ungechirpten (korrigierten) Puls sowie unterschiedlich gechirpte Pulse gegen-

[6] Genauer wurde mithilfe des 4f-Shapers zunächst ein Chirp aufgeprägt. Im Falle eines negativen Chrips, kann durch Einbringen eines entsprechenden Glases – mit bekanntermaßen positivem Chirpparameter – der Puls verkürzt werden. Ist der aufgeprägte Chirp positiv, so wird er durch den zusätzlich durch das Glas hervorgerufenen Chirp noch weiter verlängert.

übergestellt. Eine entsprechende Darstellung für die Variation des quadratischen Chirpparameters ist im Anhang in Abbildung 6.2 aufgeführt.

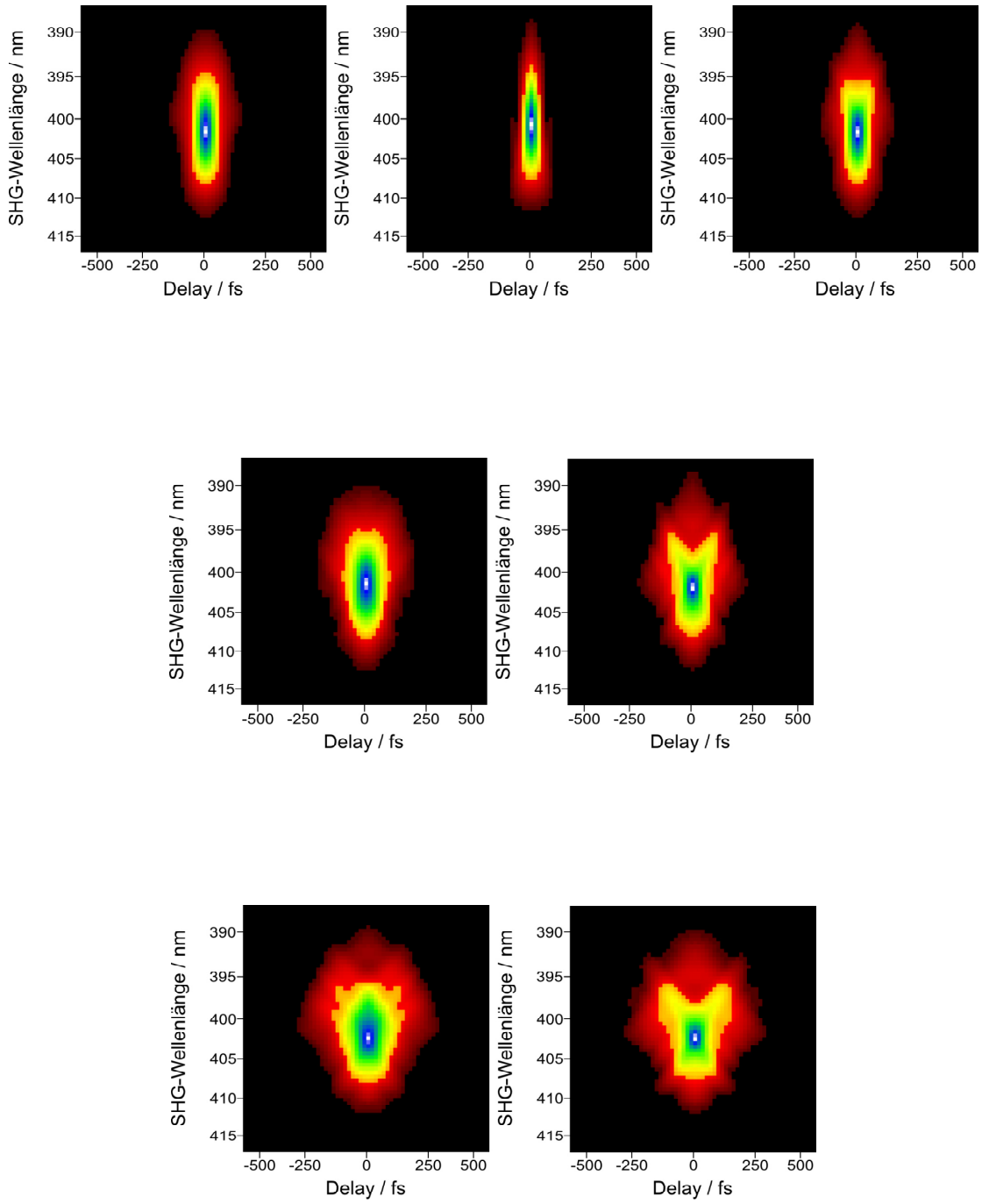

Abb. 3.28: GRENOUILLE-Spektrogramme von einem ungechirpten und verschiedenen linear gechirpten Pulsen; oben: $-300\,\mathrm{fs}^2$ (links), $0\,\mathrm{fs}^2$ (mitte) und $+300\,\mathrm{fs}^2$ (rechts); mitte: $-600\,\mathrm{fs}^2$ (links) und $+600\,\mathrm{fs}^2$ (rechts); unten: $-900\,\mathrm{fs}^2$ (links) und $+900\,\mathrm{fs}^2$ (rechts). [105]

Bei den Experimenten zur Untersuchung des Einflusses der spektralen Phase wurde die Pulsdauer teilweise deutlich über das spezifizierte Messfenster des GRENOUILLE (50 bis 500 fs) hinaus untersucht. Bei der Variation des linearen Chirpparameters zeigt sich die Grenze des GRENOUILLE-Messfensters oberhalb von $\alpha = 5000\,\mathrm{fs}^2$ und führt zu einem Sättigungsverhalten.

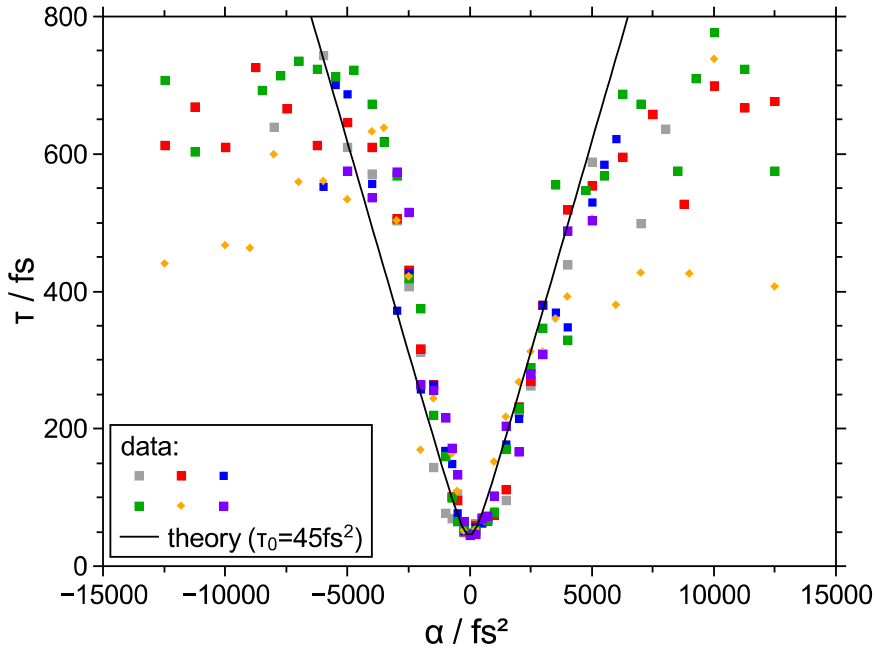

Abb. 3.29: Abhängigkeit der Pulsdauer vom linearen Chirpparameter; experimentell gemessene Werte (Symbole) und theoretischer Verlauf (durchgezogene Kurve) nach Gleichung 2.32, adaptiert nach Referenz [106].

Um Pulse oberhalb von 500 fs charakterisieren zu können, wurde in vorangegangenen Arbeiten ein Autokorrelator verwendet. [95] Wie in Abbildung 3.30 gezeigt, gelingt auf diese Weise auch bei einem linearen Chirpparameter von beispielsweise $|\alpha| = 10000\,\mathrm{fs}^2$ ($\hat{=}$ 1.2 ps für $\tau_0 = 45$ fs) die Bestimmung der Pulsdauer.

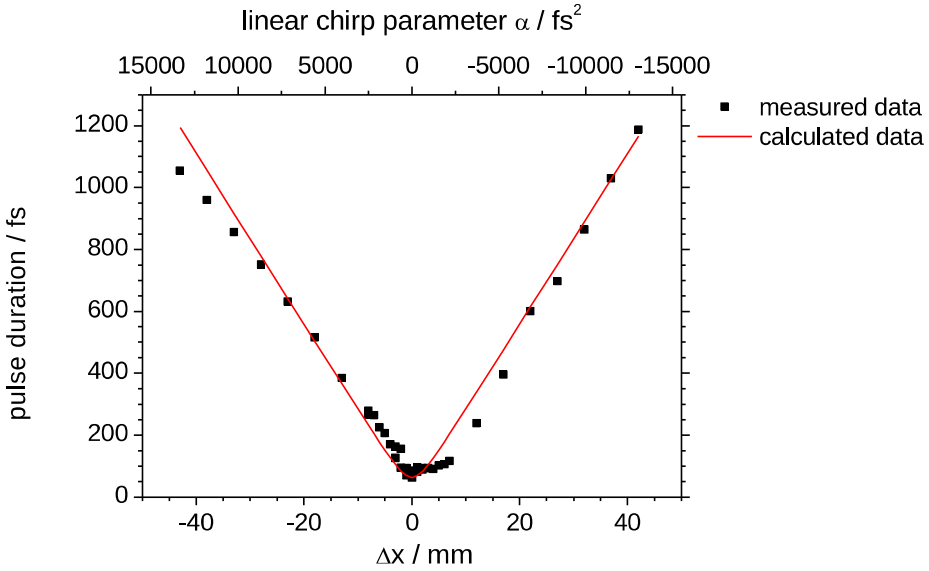

Abb. 3.30: Abhängigkeit der Pulsdauer vom linearen Chirpparameter und der Auslenkung des 2f-Shapers Δx; experimentell gemessene Werte (Symbole) und theoretischer Verlauf (durchgezogene Kurve) nach Gleichung 2.32. [95]

Allerdings wird durch die Autokorrelationsmessung die spektrale Phase der Laserpulse nicht analysiert. Zusätzlich ist die Charakterisierung einzelner Pulse – im Gegensatz zur Bestimmung mit dem GRENOUILLE – nicht möglich.

Der Puls des Verstärkersystems wird zunächst mithilfe des 4f-Shapers korrigiert, sodass als τ_0 der kürzest-mögliche Puls resultiert. Beim Aufprägen der Korrektur wurde jeweils darauf geachtet, dass zusätzlich aufgeprägte Chirps zu einem symmetrischen Verhalten bezüglich der Pulsdauer für positive und negative lineare Chirps führen. Ein Vergleich mit dem theoretischen Kurvenverlauf nach Gleichung 2.32 zeigt, dass lediglich geringe Abweichungen vorliegen. Die (abgeflachte) Parabel ist für eine ungechirpte Pulsdauer von $\tau_0 = 45\,\mathrm{fs}$ nicht steil genug, um bei kleinen linearen Chirpparametern zu einer großen Pulsdauerändерung zu führen. Zusätzlich liegen diese Pulse auch außerhalb der Spezifikationen des GRENOUILLE. Als Folge ist der x-Fehler besonders im Bereich um $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ schwer zu charakterisieren, sollte jedoch bei der Interpretation der Daten bedacht werden. Eine große Zahl der Effekte, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, übersteigen diese Unsicherheit jedoch deutlich. Wünschenswert ist hierbei die genauere Analyse kleinerer Effekte mit einem System, das

in diesem Bereich sowohl empfindlicher als auch genauere Untersuchungen ermöglicht. Hierzu eignet sich ein System, dessen ungechirpte Pulse kürzer sind und ein Messgerät (GRENOUILLE), das diese Pulse auch adäquat zu charakterisieren vermag.

3.5 Flugzeitmassenspektrometer

Das lineare Flugzeitmassenspektrometer, das schematisch bereits in Abbildung 2.18 dargestellt ist, wurde in der Arbeitsgruppe Weitzel aufgebaut. Es handelt sich um ein zweistufiges System nach Wiley und McLaren, das mit drei elektrostatischen Linsen L_1, L_2 und L_3 ausgestattet ist. [80] Die Abstände zwischen den Linsen[7] betragen jeweils 1.4 cm. Das Verhältnis der Linsenspannungen beträgt unter Raumfokus-Bedingungen 0.163. [19] Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Netzteile für die Linsenspannungen ersetzt, um höhere Felder realisieren zu können. Für das Feld zwischen L_1 und L_2 waren bis April 2013 maximal 250 V/cm unter Raumfokus-Bedingungen möglich. Die Verdopplung der möglichen Feldstärke (500 V/cm) entspricht einer Erhöhung der Sammlungseffizienz der Ionen. Noch höhere Felder lassen sich ermöglichen, wenn auf den Raumfokus verzichtet wird. Höhere Felder resultieren zumeist in höherer Ionensammlungseffizienz, wobei gleichzeitig die Auflösung des Massenspektrometers verringert wird. Dies stellt für die Untersuchung der meisten Masse-zu-Ladungsverhältnisse für die in Kapitel 4 gezeigten Ergebnisse jedoch keine Limitierung dar.

Der Hintergrunddruck in der Hochvakuumkammer lag typischerweise bei 2 bis $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Drücke während der Messungen lagen im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar, um Stöße zwischen Molekülen zu vermeiden.

Zur Fokussierung der Laserpulse in die Hochvakuumkammer wurde meist ein sphärischer Spiegel ($f = 7.5$ cm) verwendet. Lediglich bei einigen Untersuchungen des CD-Werts im UV-Bereich und zu Beginn der Untersuchungen des Einflusses der spektralen Phase von Difluorbenzol wurde eine plankonvexe Linse ($f = 30$ cm) verwendet.

[7] Bei L_2 und L_3 ist der Abstand der Netze zueinander zu berücksichtigen.

Die Detektion der Ionen erfolgte mithilfe von Mikrokanalplatten (MCP für engl. **M**ulti **C**hannel **P**lates) in Chevron-Anordnung. Für die Datenaufnahme wird der Detektor an das Oszilloskop (LeCroy, WaveRunner62Xi) angeschlossen. Dieses wird meist im Sequenz-Modus betrieben, um die Totzeit möglichst gering zu halten. Typischerweise werden etwa 1000 Einzelspektren direkt nach der Digitalisierung gemittelt. Der Eingangskanal des Oszilloskops wird meist mit einer Abtastrate von 1 GS/s (1 ns Abstand; S: Samples) abgefragt, um die Signalformen korrekt erfassen zu können. Bei beispielsweise lediglich 250 MS/s ist mit einem erheblichen Informationsverlust zu rechnen. Die zugehörigen Analysen wurden bereits in Referenz [58] diskutiert.

3.6 Chemikalien

In Tabelle 3.6 sind – in chronologischer Reihenfolge – alle in dieser Arbeit untersuchten Analyten aufgeführt. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tab. 3.6: Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit	Experiment
Ethan	Fluka	99.95 %	$\varphi(\omega)$
Methan	Air Liquide	99.995 %	$\varphi(\omega)$
Propan	Air Liquide	99.95 %	$\varphi(\omega)$
Methanol	Sigma-Aldrich	>99 %	CD & $\varphi(\omega)$
d^4-Methanol	Deutero	99.8 %	Referenz CD
Argon	Praxair	99.998 %	I_{Laser} & $\varphi(\omega)$
Krypton	Praxair	99.990 %	I_{Laser} & $\varphi(\omega)$
Xenon	Air Liquide	99.999 %	I_{Laser} & $\varphi(\omega)$
Helium	Praxair	99.996 %	I_{Laser}
(*R*)-, (*S*)-2-Butanol	Sigma-Aldrich	99 %, 99 %	CD & $\varphi(\omega)$
(*R*)-, (*S*)-Glycidol	Sigma-Aldrich	96.5 %, 96.5 %	CD IR & UV
(*R*)-, (*S*)-Limonen	Sigma-Aldrich	97 %, 96 %	CD & $\varphi(\omega)$
(*R*)-, (*S*)-Carvon	Sigma-Aldrich	98 %, 96 %	CD & $\varphi(\omega)$
(*R*)-, (*S*)-Fenchon	Sigma-Aldrich	98 %, 98 %	CD
Cyclopentanon	Fluka	99 %	Referenz CD
Phenol	Chem. Ausgabe	99.9 %	Referenz CD
o-, *m*-, *p*-Difluorbenzol	Sigma-Aldrich	98 %, 99 %, 99 %	$\varphi(\omega)$
o-, *m*-, *p*-Benzoldiamin	Sigma-Aldrich	99.5 %, 99 %, 99.5 %	$\varphi(\omega)$

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zunächst wird die Abhängigkeit von Ionenausbeuten von der Laserpulsenergie von Edelgasen gezeigt. Da dabei gleichermaßen die Fokusintensität variiert wird, lässt sich durch den Vergleich mit dem literaturbekannten Verhalten der Edelgase die Fokusintensität sowie der Fokalradius indirekt ermitteln. Am Beispiel der Intensitätsabhängigkeit der Ionenausbeuten einiger Fragmentionen von Limonen wird die Bestimmung des Multiphotonenexponenten durch die doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie gezeigt. Alle weiteren in dieser Arbeit ermittelten Multiphotonenexponenten basieren auf der gleichen Vorgehensweise.

Anschließend wird der Einfluss der spektralen Phase, genauer des linearen und quadratischen Chirpparameters, auf das Ionisationsverhalten von Methan, Ethan, Propan, Methanol und d_4-Methanol sowie von Argon, Xenon und Krypton diskutiert. Zunächst werden die Erkenntnisse, die im Rahmen vorangegangen Arbeiten ([18–20]) über die Ionisation von Ethan erhalten wurden, durch die Variation der linearen Polarisationsebene und die Auswirkung auf die Bildung des H_3^+-Fragmentions ergänzt. Anschließend erfolgt die Gegenüberstellung der weiteren Moleküle und Atome, wobei sowohl nicht-resonante als auch resonante Anregungsprozesse vorgestellt werden. Auch unterschiedliche Wellenlängen werden dabei berücksichtigt.

Die Variation der spektralen Phase kann auch zur Beantwortung analytischer Fragestellungen genutzt werden. Dies findet in Kapitel 4.3 zur Unterscheidung von Strukturiosmeren disubstituierter Benzolderivate Anwendung.

Vor der Untersuchung der Unterscheidbarkeit von Enantiomeren anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten, erfolgt die Untersuchung einer Änderung der Wellenlänge, respektive Photonenenergie, für Glycidol, Carvon und Li-

monen im UV-Bereich. Am Beispiel von Carvon findet außerdem ein Vergleich des Ionisationsverhaltens mit linear und circular polarisierter Strahlung statt.

Abschließend werden die Ergebnisse zum Circulardichroismus in Ionenausbeuten für 2-Butanol, Glycidol, Carvon, Fenchon und Limonen diskutiert. Dabei werden sowohl unterschiedliche systematische als auch zufällige Fehler, unterschiedliche Wellenlängen sowie die spektrale Phase berücksichtigt.

Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits an anderer Stelle in Form von Staatsexamens- oder Bachelorarbeiten veröffentlicht. Die entsprechenden Referenzen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Zusätzlich sind die Beiträge aus Vertiefungsprojekten von Studenten des Masterstudiengangs aufgeführt, wobei die Ergebnisse bisher entweder unveröffentlicht oder in den angegebenen Publikationen enthalten sind. Als Untersuchungsgebiet sind jeweils die Moleküle und die variierten Laserpulsparameter angegeben, die im jeweiligen Projekt im Vordergrund standen.

Sofern nicht anders vermerkt, werden als Fehlerbalken lediglich die Standardabweichungen von Wiederholungsmessungen angegeben. Alle daraus zu berechnenden Standardfehler sind kleiner. Die Fehlerbalken stellen also Obergrenzen der zufälligen Fehler dar.

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Referenzen, die zu Beiträgen in dieser Doktorarbeit geführt haben, in chronologischer Reihenfolge; die Untersuchung des Einflusses der spektralen Phase ist als $\varphi(\omega)$ angegeben.

Student	Untersuchung	Projektart
Kerstin Bücker	Ethan ($\varphi(\omega)$)	Vertiefungsprojekt [107]
Vivane Heddinga	Methan, Propan ($\varphi(\omega)$)	Vertiefungsprojekt
Steffen Griebe	Ar, Xe, Kr, He, 2-Butanol ($\varphi(\omega)$), I_{Laser}, CD)	Staatsexamensarbeit [58]
Johannes Karges	Ar, Xe, Kr ($\varphi(\omega)$)	Bachelorarbeit [105]
Jan Eike Schön	Glycidol (CD & ($\varphi(\omega)$))	Bachelorarbeit [108]
Falk Niefind	Neuinstallation Lasersystem	Vertiefungsprojekt [94]
Fabian Sälzer	Wiederinbetriebnahme TOPAS	Vertiefungsprojekt [109]
Katharina Greulich	Glycidol (UV-CD)	Bachelorarbeit [98]
Steffen Griebe	Limonen (UV-CD & ($\varphi(\omega)$))	-
Peter Krüger	Carvon (UV-CD)	Bachelorarbeit [97]
Michael Dasbach	Fenchon (UV-CD)	Bachelorarbeit [110]
Klaus Wollscheid	*o*-, *m*-, *p*-Difluorbenzol ($\varphi(\omega)$)	Vertiefungsprojekt [106]
Viola Krein	*o*-, *m*-, *p*-Benzoldiamin ($\varphi(\omega)$)	Vertiefungsprojekt [101]

4.1 Intensitätsabhängigkeiten

Die Intensität der Laserpulse ist ein wesentlicher Faktor für die absoluten Ionenausbeute sowie das Ausmaß der Fragmentierung. Generell gilt: Je höher die Intensität, desto mehr Ionen werden gebildet und desto stärker fragmentiert ein Molekül. Bei allen Analytsubstanzen wurde eine Messung der Ionenausbeuten in Abhängigkeit der Laserpulsenergie durchgeführt. Hierbei wurde stets über das Fokalvolumen gemittelt. Eine Differenzierung einzelner Intensitätsbereiche im Fokus wurde nicht vorgenommen. Im Bereich hoher Intensitäten ist für die Ionenausbeuten deshalb **kein** Sättigungsverhalten zu erwarten, da das

sogenannte $I^{3/2}$-Gesetz greift. Dabei resultiert der Anstieg der Ionenausbeuten aus der Vergrößerung des Fokalvolumens. Das Gesetz wurde sowohl aus den mathematischen Zusammenhängen abgeleitet (Referenz [111]), als auch experimentell beobachtet (Referenz [112]).

4.1.1 Atomare Systeme – Kalibration der Fokusintensität

Die Spitzenintensität der Laserpulse ist direkt mit dem Fokusdurchmesser verknüpft. Zur experimentellen Bestimmung kann beispielsweise eine Rasierklinge sehr kleinschrittig durch den Fokus gefahren werden, während gleichzeitig die Leistung aufgezeichnet wird. Da in dieser Arbeit meist ein Fokusspiegel verwendet wurde, fallen ein- und ausfallender Strahl übereinander, weshalb diese Messmethode unter einem Einfallswinkel von 0°, für den der verwendete Spiegel spezifiziert ist, nicht möglich ist. Eine Alternative ist eine indirekte Kalibration anhand von in der Literatur gut charakterisierten Spezies. Besonders die Intensitätsabhängigkeiten der Ionenausbeuten von Edelgasatomen wurden bereits intensiv untersucht. Des Weiteren sind für Xenon, Argon, Krypton und Helium sowohl die Abweichungen als auch Übereinstimmungen mit der ADK-Theorie gut bekannt.

Eine mögliche Kalibration kann anhand von Sättigungsintensitäten, die durch halblogarithmische Auftragung ermittelt werden können, durchgeführt werden. [113] Dieses Vorgehen wurde in Referenz [58] für die Intensitätskalibration anhand von Xe^+ genutzt. Die Sättigungsintensität für die Einfachionisation ist mit $300\,\mathrm{TW/cm^2}$ in der Literatur angegeben. [113] In Abbildung 4.1 ist die zugehörige halblogarithmische Auftragung für die Summe von einfach- und mehrfach-geladenen Xenonionen dargestellt. Mithilfe einer linearen Anpassung wird dabei als Abszissenabschnitt die Sättigungsintensität erhalten.

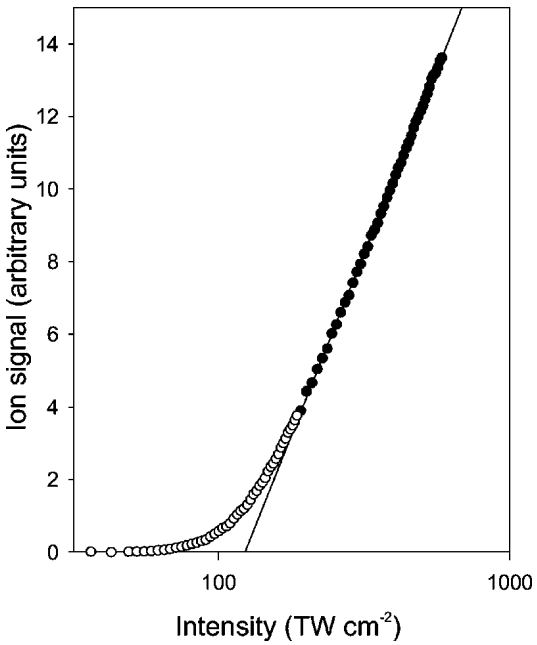

Abb. 4.1: Halblogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten für $Xe^{+} + Xe^{2+}$ mit Anpassung zur Bestimmung der Sättigungsabhängigkeit. [113]

Im Rahmen von Referenz [58] wurde als Sättigungsintensität von Xe^{+} ein Wert von 310 TW/cm^2 erhalten, wenn ein Fokusradius von 15 µm angenommen wurde. In Abbildung 4.2 sind die entsprechenden Daten für die Summe der Ionenausbeuten von Xe^{+}- und Xe^{2+} dargestellt, wobei für die Sättigungsintensität für die Summe der beiden Kanäle ein Wert von 314 TW/cm^2 bei einem Fokusradius von 15 µm erhalten wird.

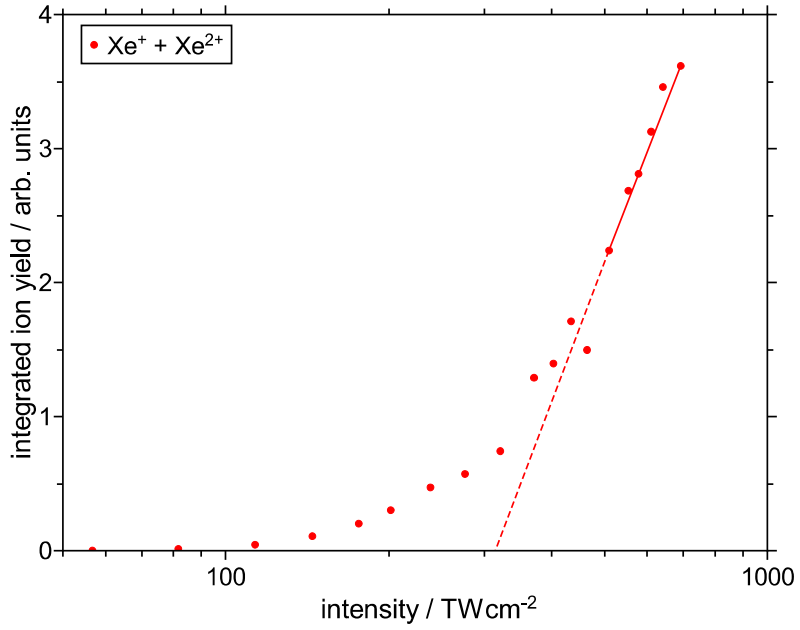

Abb. 4.2: Halblogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten für $Xe^{+} + Xe^{2+}$ mit Anpassung zur Bestimmung der Sättigungsabhängigkeit (durchgezogene Linie), die gestrichelte Linie ist eine Verlängerung der linearen Ausgleichsgerade, um den Abszissenabschnitt erkennbar zu machen; 45 fs, $2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Eine weitere Möglichkeit ist der Vergleich der Intensitätsabhängigkeit mit der ADK-Theorie. Die Xe^{+}- und Xe^{2+}-Ionenausbeuten sowie die ADK-Kurven nach Gleichung 2.52 sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Die experimentellen Daten sind dabei in Abhängigkeit von der Spitzenintensität aufgetragen, die sich für unterschiedliche angenommene Fokusradien von 10 µm bis 40 µm ergibt. Die Berechnung der Intensitäten aus den experimentell ermittelten mittleren Pulsleistungen beziehungsweise Pulsenergien erfolgte nach Gleichung 2.48. Als Ergebnis der ADK-Theorie wird eine Ionisierungswahrscheinlichkeit erhalten, die anschließend an die absoluten experimentellen Ionenausbeuten angepasst werden muss.

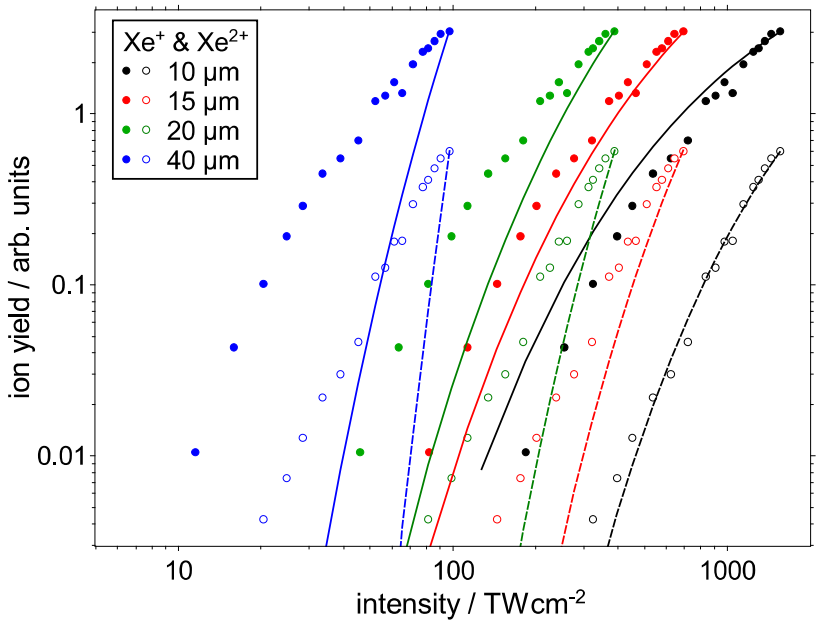

Abb. 4.3: Doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten für Xe^{+} (gefüllte Symbole) und Xe^{2+} (ungefüllte Symbole) sowie berechnete Intensitätsabängigkeiten nach der ADK-Theorie (durchgezogene Linien) für den entsprechenden Intensitätsbereich; 45 fs, $2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Für einen Fokusradius von 15 µm werden die experimentellen Daten für Xe^{+} und Xe^{2+} mithilfe der ADK-Theorie hinreichend gut beschrieben. Die Abweichungen zwischen experimentellen Daten und der Vorhersage der Theorie ist ebenfalls bereits in der Literatur bekannt. Bei vergleichsweise niedrigen Intensitäten unterschätzt die Theorie die Ionenausbeuten leicht. Der Unterschied zwischen dem Verlauf für einen angenommenen Fokusradius von 20 µm und 15 µm ist in der Steigung bei den höchsten gemessenen Intensitäten zu erkennen. Für 20 µm scheint die ADK-Kurve den Verlauf der experimentellen Daten zu schneiden, während sich die 15 µm-Kurve dem Verlauf annähert. Im Weiteren wird deshalb von einem Fokusradius von 15 µm ausgegangen.

In Tabelle 4.2 sind die resultierenden Spitzenintensitäten für unterschiedliche Pulsenergien zusammengefasst.

Tab. 4.2: Spitzenintensitäten bei einem Fokusradius von 15 µm und einer Pulsdauer von 45 fs bei 807 nm.

E_P / µJ	I_{max} (Gl. 2.48) / TW/cm^2	I_{max} (Gl. 2.47) / TW/cm^2
10	62.9	50.2
20	125.8	100.3
50	314.4	250.8
100	628.8	501.7

Im untersuchten Bereich ist außerdem der Übergang des Multiphotonenexponenten von etwa 8 zu der bereits angesprochenen Steigung $n = 1.5$ ($I^{3/2}$-Gesetz) bei höheren Intensitäten zu beobachten. In Abbildung 4.4 sind dazu die Steigungen von Geradengleichungen zwischen zwei Datenpunkten oder in einem sehr kleinen Bereich gezeigt. Auf diese Weise können auch kleinere Unterschiede sichtbar gemacht werden.

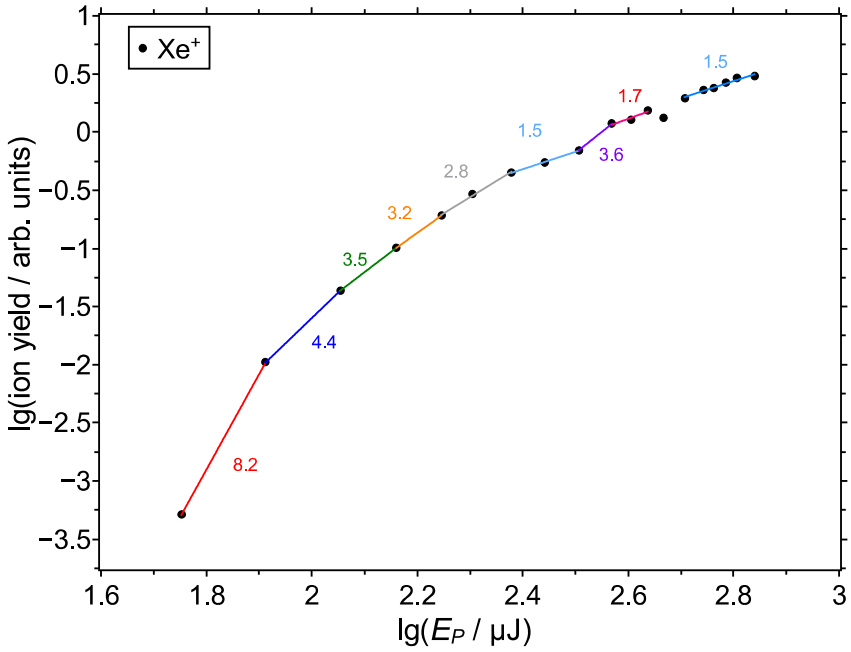

Abb. 4.4: Doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten für Xe^+ zur Bestimmung der Multiphotonenexponenten; 45 fs, $2.0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind (gering ausgeprägte) Wendepunkte

(„Schultern“) im Verlauf der Datenpunkte zu erkennen. Für einfach-ionisierte Edelgasatome wird dies in der Literatur durch das sogenannte *Population Trapping* erklärt. [114] Dabei gehen Boer *et al.* zunächst davon aus, dass durch den AC-Starkshift (für engl. **A**lternating **C**urrent) ein angeregter Zustand bei einer bestimmten Laserpulsintensität in Resonanz gebracht wird. Nach diesem resonanten Anregungsschritt reicht die Photonendichte im weiteren Pulsverlauf über einen vergleichweise langen Bereich für das Überschreiten der Ionisationsschwelle aus. Die Verschiebung des elektronisch angeregten Zustands ähnelt dabei, im Gegensatz zum unveränderten Grundzustand des Neutralmoleküls, stark der Änderung des Ionengrundzustands, weshalb bei einem solchen Prozess für die kinetische Energie der Photoelektronen eine sehr schmale Verteilung beobachtet werden kann. [115] Wenn jedoch ein vergleichsweise großer Starkshift notwendig ist, um die Resonanzbedingung zwischen Grund- und angeregtem Zustand zu erfüllen, so kann es dazu kommen, dass ein beträchtlicher Anteil der Population nicht mehr ionisiert wird. Die Photonendichte an der abfallen Flanke der zeitlichen Evolution des Laserpulses reicht in diesem Szenario nicht mehr für die Ionisation aus. Die Population bleibt dann, abhängig von ihrer Lebensdauer, im angeregten Zustand „gefangen“, weshalb der Mechanismus als *Population Trapping* bezeichnet wird.

Für höher-geladene Edelgasionen können stufenförmige Strukturen hingegen auf einen Wechsel zwischen nicht-sequentieller und sequentieller Doppelionisation zurückgeführt werden. [67]

Der in Abbildung 4.5 gezeigte Vergleich zwischen ADK-Theorie und den Ionenausbeuten von Ar^{+} und Ar^{2+} steht mit der Bestimmung des Fokusradius zu 15 µm in guter Übereinstimmung. Auch hier sind sowohl für das einfachgeladene als auch das doppelt-geladene Ion entsprechende stufenförmige Strukturen zu erkennen.

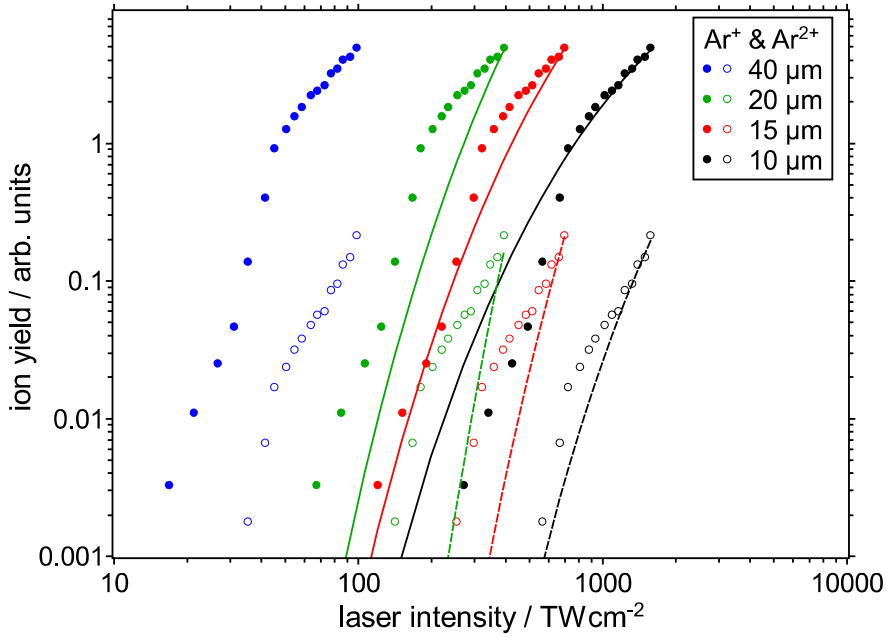

Abb. 4.5: Doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten für Ar^+ (gefüllte Symbole) und Ar^{2+} (ungefüllte Symbole) sowie berechnete Intensitätsabhängigkeiten nach der ADK-Theorie (durchgezogene Linien) für den gleichen Intensitätsbereich (für einen Fokusradius von 40 µm ist die ADK-Kurve nicht dargestellt); 45 fs, $2.2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Der Multiphotonenexponent, der im Rahmen von Referenz [105] für Ar^+ bestimmt wurde, liegt bei 6.7 und stimmt mit dem Literaturwert von 6.8 für diesen Intensitätsbereich (Bereich 3 in Abbildung 4.6) sehr gut überein. [67]

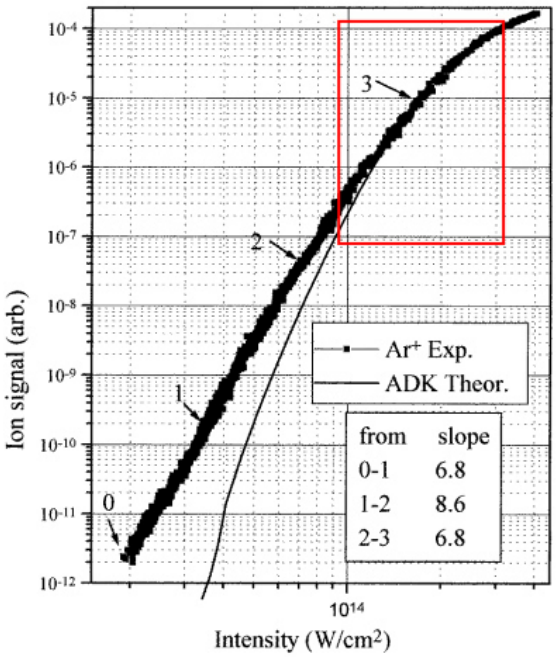

Abb. 4.6: Doppellogarithmische Auftragung der Ar^+-Ionenausbeuten mit Angabe der verschiedenen Multiphotonenexponenten und einer Markierung des untersuchten Bereichs. [105] (adaptiert nach [67])

Eine detaillierte Diskussion der Intensitätsabhängigkeiten der Ionisation von Argon, Xenon und Krypton, den Ionenausbeutenverhältnissen von doppelt- zu einfach-geladenen Ionen und die entsprechenden Vergleiche mit Literaturdaten sind in Referenz [105] zu finden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde außerdem die Ionisation von Helium bei sehr hohen Spitzenintensitäten untersucht. Ein zugehöriges Massenspektrum bei $3 \cdot 10^{15}\,\mathrm{W/cm^2}$ ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Neben dem He^+-Signal bei $m/z = 4$ ist das He^{2+}-Signal zu erkennen. Die Signale bei $m/z = 32$, 28 und 18 können molekularem Sauerstoff (O_2) und Stickstoff (N_2) sowie Wasser (H_2O) zugeordnet werden.

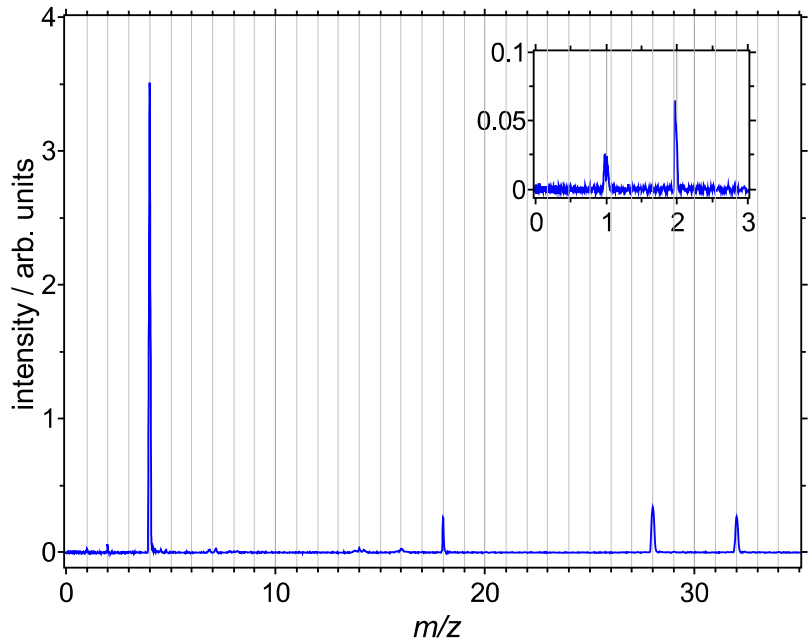

Abb. 4.7: Massenspektrum von Helium mit vergrößertem Ausschnitt, in dem das He^{2+}-Signal zu erkennen ist ($Y(m/z = 2)/Y(m/z = 4) = 0.0109$); 807 nm, 57 fs, 530 µJ (3.3 PW/cm^2 nach Gl. 2.48), $4.6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die erste Ionisierungsenergie von Helium beträgt bereits 24.6 eV, für die Entfernung des zweiten Elektrons werden 78.9 eV benötigt. [116] Wie auch bereits in der Literatur dokumentiert, durchläuft das Verhältnis $Y(He^{2+})/Y(He^{+})$ im Bereich von $1 \cdot 10^{15}$ W/cm^2 ein Plateau. [117] Oberhalb von Spitzenintensitäten von $2 \cdot 10^{15}$ W/cm^2 nimmt der Anteil von He^{2+}, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, jedoch erneut zu.

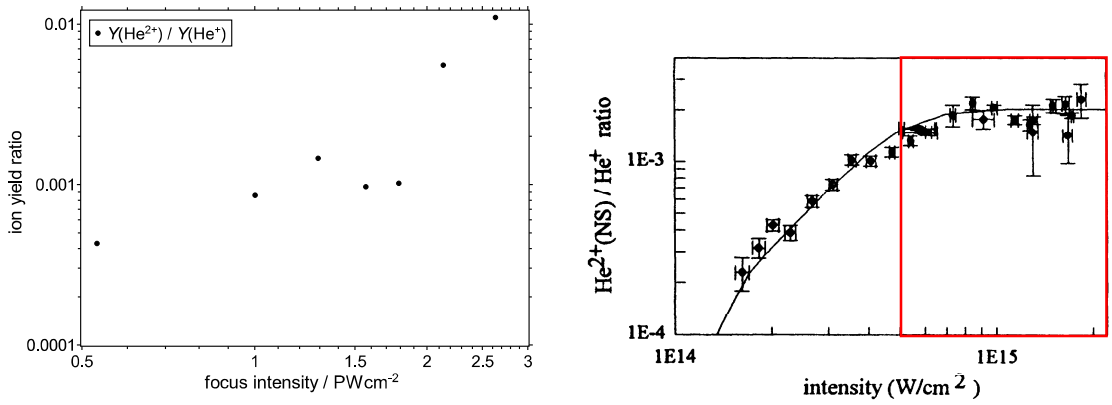

Abb. 4.8: Verhältnis der Ionenausbeuten von He^{2+} zu He^{+} und Vergleich mit Referenz [117], wobei der übereinstimmende Intensitätsbereich rot markiert ist (Laserpulsparameter der Referenz: 780 nm, 100 fs); 807 nm, 57 fs, $1.6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Von Lein *et al.* wurden Berechnungen und Experimente zur Untersuchung des Ionisationsmechanismus der Doppelionisation von Helium durchgeführt. Bei einer Intensität von $2 \cdot 10^{15}\,\mathrm{W/cm^2}$ liegt demnach ein sequentieller Mechanismus vor. [118]

Der Einfluss der spektralen Phase auf das Ionenausbeuteverhältnis $Y(He^{2+})/Y(He^{+})$ wurde nicht untersucht. Wäre der Prozess mit einer geeigneten spektralen Phase noch weiter auf die Seite der He^{2+}-Ionen zu verschieben, wäre dies eine besonders interessante Methode zur Erzeugung von Alphateilchen (He^{2+}) aus einer nicht radioaktiven Quelle. Dies könnte sowohl für die Untersuchung von zum Beispiel Ionen-Molekül-Reaktionen als auch für Anwendungen in der medizinischen Strahlentherapie interessant sein.

4.1.2 Molekulare Systeme

Die Intensitätsabhängigkeit wurde für alle verwendeten Moleküle untersucht. Die Auswertung erfolgte immer durch doppellogarithmische Auftragung der Ionenausbeuten als Funktion der Laserpulsenergie. Die Steigung entspricht dann dem Multiphotonenexponent nach Gleichung 2.49. Falls ein Übergang in

den Sättigungsbereich ($n = 1.5$) bei hohen Energien zu beobachten war, so wurde dieser Bereich nicht bei der Ermittlung der Ausgleichsgeraden berücksichtigt.

Exemplarisch sind in Abbildungen 4.10 für verschiedene Fragmentionen von Limonen die entsprechenden Auftragungen gezeigt. In Abbildung 4.9 ist das zugehörige Massenspektrum gezeigt.

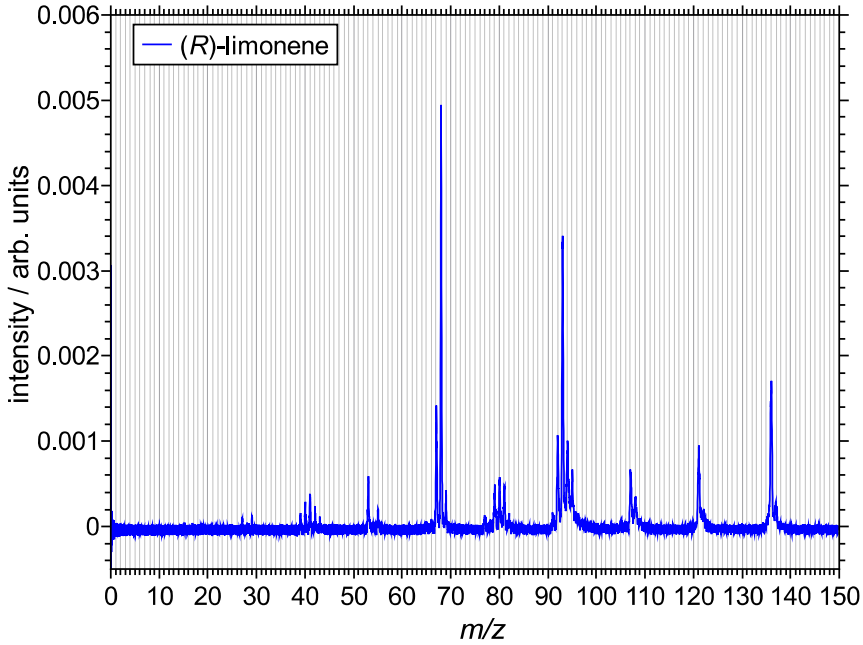

Abb. 4.9: Massenspektrum von (R)-Limonen; LCP, 318 nm, $1.3 \cdot 10^{-6}$ mbar, 1.7 µJ.

Zu erkennen ist ein ausgeprägtes Fragmentierungsverhalten, wobei jedoch auch das Mutterion bei $m/z = 136$ noch deutlich zu erkennen ist. Da für die Dissoziation des Moleküls zusätzlich zur Ionisierung Energie benötigt wird, weisen die Multiphotonenexponenten der Fragmentionen meist höhere Werte auf. Dies ist beispielsweise für das Isopren-Fragmention ($m/z = 68$, vgl. hierzu auch die Diskussion in Kapitel 4.4.3) in Abbildung 4.10 zu erkennen.

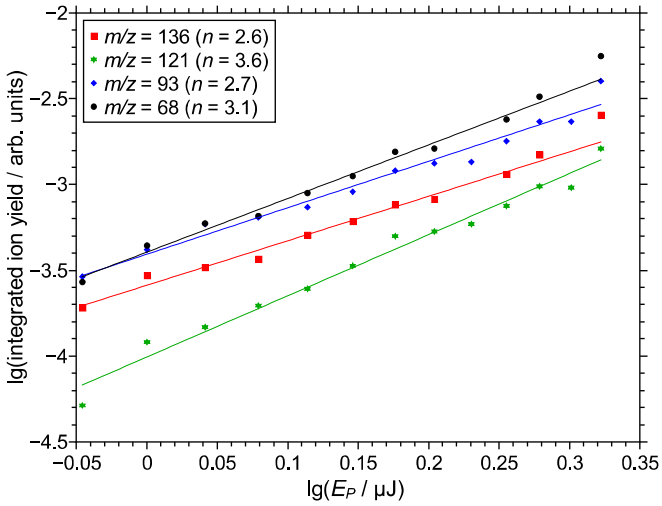

Abb. 4.10: Intensitätsabhängigkeit der Ionenausbeuten für (*S*)-Limonen; LCP, 318 nm, $1.1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die einzelnen Fragmentionen und Fragmentierungsmechanismen und/oder zugehörige Multiphotonenexponenten werden im Folgenden an der entsprechenden Stelle diskutiert.

4.2 Einfluss der spektralen Phase

Die spektrale Phase der Femtosekunden-Laserpulse kann, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, mit einem 4f-Shaper oder einem 2f-Shaper kontrolliert und variiert werden. Häufig werden dabei auch genetische Algorithmen zur Optimierung einer Observablen verwendet. [20, 119, 120] Da die optimierten Laserpulse häufig eine recht komplexe Struktur aufweisen, ist dabei jedoch eine physikalisch und chemisch sinnvolle Interpretation erschwert.[1] Aus diesem Grund kann besonders die systematische Variation verschiedener Terme der Taylorreihenentwicklung von $\varphi(\omega)$ wichtige Beiträge für das Verständnis liefern.

Die in der Literatur gängige Meinung ist, dass maximale Ionenausbeuten für die Laserpulse mit der kürzesten Pulsdauer und den damit verbundenen höchsten Spitzenintensitäten zu beobachten sind. Häufig wird in der Literatur für

[1] Gemeint sind sowohl das temporale Intensitätsprofil als auch die spektrale Phase der Laserpulse.

die nicht-resonante Ionisation das erwartete intensitätsgetriebene Verhalten angenommen, jedoch nicht hinterfragt. [17] Im Folgenden wird dieses Verhalten als intensitätsgetriebener Chirpeffekt bezeichnet. Der Grund für diese Erwartung ist, dass ausgehend von den kürzesten Pulsen die Aufprägung eines linearen Chirps zur Erhöhung der Pulsdauer führt (vgl. auch Kapitel 2.1.4). Dabei nimmt die Spitzenintensität des temporalen Intensitätsverlaufs ab, wenn die Pulsenergie konstant gehalten wird. Die Spitzenintensität und die Pulsdauer unterscheiden sich für Pulse, die mit einem negativen oder positiven linearen Chirp des gleichen Betrags behaftet sind, nicht. Davon zu unterscheiden ist der sogenannte vorzeichenbehaftete Chirpeffekt. Dabei ist die zeitliche Abfolge der unterschiedlichen spektralen Bestandteile des Laserpulses relevant. Als Resultat unterscheidet sich die Observable für positiv und negativ linear gechirpte Laserpulse.

In der Literatur bekannt sind Untersuchungen der Chirpabhängigkeit für Dissoziationsprozesse. Beispielsweise fanden Mathur *et al.* bei der Untersuchung der Chirpabhängigkeit für die Dissoziation von Methan einen vorzeichenbehafteten Effekt für Pulsdauern von 100 fs bis 1500 fs. Auf die Chirpabhängigkeit der Mutterionenausbeute gingen die Autoren jedoch nicht ein. [16] Ren *et al.* zeigten ebenfalls ein vorzeichenbehaftetes Verhalten für Methan. Die Ionenausbeuteverhältnisse $Y(CH_3^+)/Y(CH_4^+)$ und $Y(C^+)/Y(CH_4^+)$ konnten dabei durch negative lineare Chirps erhöht werden. die Chirpabhängigkeit von $Y(CH_4^+)$ wurde allerdings ebenfalls nicht diskutiert. [15] Itakura *et al.* zeigten eine Erhöhung des Verhältnisses von Fragment- zu Mutterionen für Ethanol bei der Aufprägung von linearen Chirps im Bereich von $\alpha = \pm 3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{ps}^2$. [121] Dabei handelte es sich um ein intensitätsgetriebenes Verhalten – vorzeichenbehaftete Effekte wurden nicht beobachtet.

Wie in diesem Kapitel demonstriert wird, trifft das intensitätsgetriebene Verhalten für die reine Ionisation nicht immer zu. Für die Mutterionenausbeuten von kleinen organischen Molekülen lassen sich teilweise sehr ausgeprägte vorzeichenbehaftete Chirpeffekte beobachten. Mithilfe eines Modells, das ebenfalls im folgenden Teilkapitel vorgestellt wird, lassen sich alle experimentellen Datenverläufe beschreiben.

Für resonante Anregungsschemata wurde zur Erklärung von vorzeichenbehafteten Chirpeffekten ein sogenannter *Ladder-Climbing*-Mechanismus vorgeschla-

gen, bei dem dieses Verhalten mithilfe unterschiedlicher (resonanter) Zustände erklärt wird. So wird beispielsweise eine erhöhte Quantenausbeute für negative lineare Chirps erwartet, wenn die Abfolge der Wellenlängen innerhalb der zeitlichen Evolution des Femtosekunden-Pulses mit den energetischen Abständen der Zustände des chemischen Systems korrespondiert. Dies wurde bereits 1994 für die resonante Anregung von *NO* beschrieben. [122] In Abbildung 4.11 ist ein solcher Prozess für das Beispiel der Resonanz unterschiedlicher Schwingungsniveaus veranschaulicht.

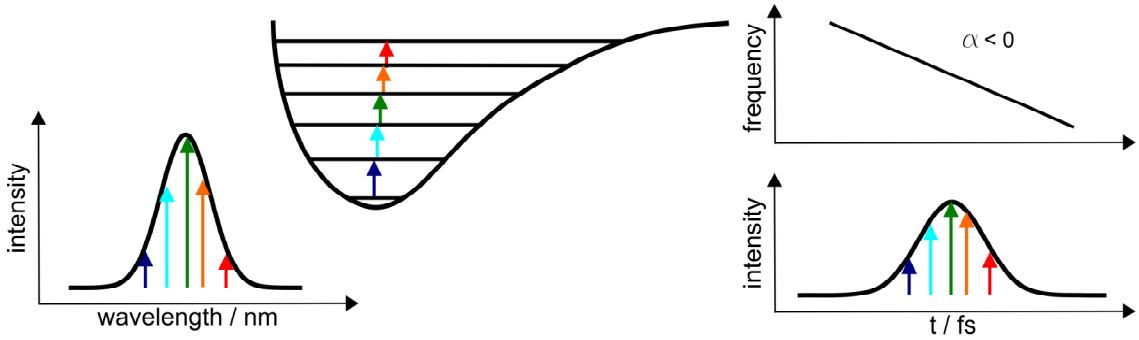

Abb. 4.11: Erhöhung der Effizienz des Anregungsprozesses mit einem linear negativ gechirpten Puls durch *Ladder-Climbing*; links: spektrale Intensitätsverteilung, mitte: *Ladder-Climbing* im Potential eines anharmonischen Oszillators, rechts oben: Frequenz-Zeit-Verlauf für einen linear negativ gechirpten Puls, rechts unten: temporale Intensitätsverteilung. [123]

Dieses Bild ist jedoch zumindest nicht direkt auf die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse übertragbar. Die energetischen Abstände von Vibrationsniveaus betragen einige hundert meV ($3000\,\mathrm{cm}^{-1} \triangleq 372\,\mathrm{meV} \triangleq 3333\,\mathrm{nm}$), wohingegen eine Zentralwellenlänge von etwa 810 nm einer Photonenenergie von 1.5 eV entspricht.[2] Die Ionisation im nahen Infrarotbereich wird üblicherweise als nicht-resonant eingeordnet. [70] Plausibel erscheint allerdings, dass ein ähnlicher Prozess unter Beteiligung virtueller Niveaus ablaufen kann. In einem Raman-artigen Prozess könnte dabei eine Energieleiter zur Anregung genutzt werden, bei der die Stokes-Streuung relevant ist. Dies ist schematisch in Abbildung 4.12 veranschaulicht.

[2] Zur Einordnung: Die Dissoziationsenergie (H-Abspaltung) von beispielsweise Methan liegt bei etwa 10 eV. [124]

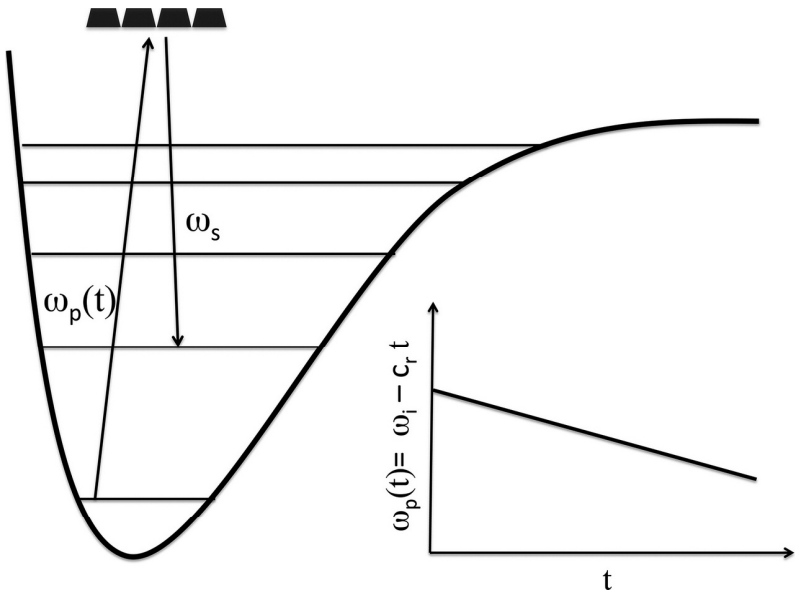

Abb. 4.12: Schematische Darstellung zum *Ladder-Climbing* mit RCAP mit einem Pumplaser (ω_P) und einem Stokes-Laser (ω_S) in einem anharmonischen Potential. [125]

Kleiner werdende Energieabstände zwischen realen Zuständen und den genutzten virtuellen Niveaus können im Falle eines negativen Chirps zu einer effizienteren Ionisation führen. Ein solches *Ladder-Climbing* wird in der Literatur als RCAP (für engl. **R**aman **C**hirped **A**diabatic **P**assage) bezeichnet und wurde für zweiatomige Moleküle theoretisch beschrieben. Beispielsweise zeigten Tchitchekova *et al.*, dass RCAP zur gezielten Anregung von Vibrationszuständen von H_2 genutzt werden kann. [126] Engin *et al.* untersuchten die Kombination von RCAP mit Röntgen-Photoelektronen-Spektren in einem Anregungs-Abfrage-Modell. Hierzu berechneten die Autoren die selektive Anregung von Vibrationszuständen in *HCl* durch RCAP (Anregung) und die resultierenden Photoelektronen-Spektren (Abfrage). [125] Eine erste experimentelle Studie erfolgte von Xia *et al.* an CO_2. [127] Dabei wurde ebenfalls ein Anregungs-Abfrage-Konzept verfolgt, wobei zunächst zwei 100 ps-Pulse mit unterschiedlichen Zentralwellenlängen für den Raman-Prozess verwendet wurden. Die Ionisation fand anschließend mit einem dritten Puls (180 fs) statt. Eine Erhöhung der Ionenausbeute durch RCAP konnte nicht mehr beobachtet werden, wenn die Zentralfrequenz einer der beiden Raman-Pulse um 3 % verändert wurde.

Es ist also denkbar, dass RCAP-*Ladder-Climbing* auch beim Einsatz lediglich ei-

nes gechirpten Laserfeldes die Ionisierungseffizienz beeinflusst. Dies könnte eine Erklärung für die im Folgenden diskutierten vorzeichenbehafteten Chirpeffekte darstellen.

4.2.1 Ethan – Einleitung

Ein vorzeichenbehaftetes Verhalten wurde als erstes bei der Chirpabhängigkeit der Mutterionenausbeute von Ethan diskutiert. [18–20] Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit im Rahmen von Referenz [19] erhalten, weshalb in diesem Unterkapitel lediglich eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse erfolgt. Detaillierte Betrachtungen sind in Referenz [19] sowie den zugehörigen Publikationen ([18] und [20]) zu finden.

Die systematische Variation des linearen Chirps zeigte, dass die höchsten Ionenausbeuten Y_{max} bei negativ linear gechirpten Pulsen auftreten. Des Weiteren wurde, unter entsprechenden Bedingungen, kein symmetrischer Verlauf für $\alpha < \alpha(Y_{max})$ und $\alpha > \alpha(Y_{max})$ beobachtet. Der genaue Verlauf sowie der Betrag für $\alpha(Y_{max})$ hingen dabei von der Laserpulsenergie ab.

Bei zunehmender Pulsenergie nahm der vorzeichenbehaftete Effekt – und damit auch $\alpha(Y_{max})$ – ab, bis der Verlauf schließlich dem intensitätsgetriebenen Verhalten mit $\alpha(Y_{max}) = 0\,\mathrm{fs}^2$ entsprach. Dies zeigte sich sowohl für die Ionenausbeute des Mutterions als auch für die Fragmentionen. Allerdings unterschieden sich die Werte des linearen Chirpparameters für die maximalen Ionenausbeuten für die einzelnen Spezies, weshalb auch die Betrachtung von Ionenausbeuteverhältnissen erfolgte.

Darüber hinaus wurde ein genetischer Algorithmus verwendet, um Ionenausbeuten sowie Ionenausbeuteverhältnisse zu optimieren. Für die Maximierung des Mutterions zeigte sich dabei keine weitere deutliche Erhöhung der Ionenausbeuten durch die Optimierung der spektralen Phase. Das lokale Maximum in Bezug auf die Variation von α entspricht in diesem Fall also in etwa dem globalen Maximum, wenn auch Taylorreihenparameter höherer Ordnung von $\varphi(\omega)$ berücksichtigt werden. Lediglich geringe Anteile eines quadratischen Chirps konnten zu einer weiteren leichten Erhöhung der Ionenausbeuten führen. [19, 20]

Ebenso wurde das Verhältnis der CH_3^+-Fragmentionen aus unterschiedlichen Reaktionskanälen, die dementsprechend unterschiedliche kinetische Energien (KE) aufwiesen, optimiert (engl. inter charge state control). Hierbei wurden die Amplitudenverhältnisse der Ionenausbeuten Y_{max}(higher KE)/Y_{max}(lower KE) und Y_{max}(lower KE)/Y_{max}(higher KE) betrachtet, da die Signale nicht basisliniengetrennt vorlagen. Die optimierten spektralen Phasen für die Maximierung jeweils eines Verhältnisses entsprachen komplexeren Pulsverläufe, die nicht nur durch lineare und quadratische Chirpparameter beschrieben werden konnten. [20] In Abbildung 4.13 sind die dabei erhaltenen Flugzeitverteilungen für die Maximierung der Verhältnisse der CH_3^+-Fragmentionen mit kleiner beziehungsweise großer kinetischer Energie dargestellt.

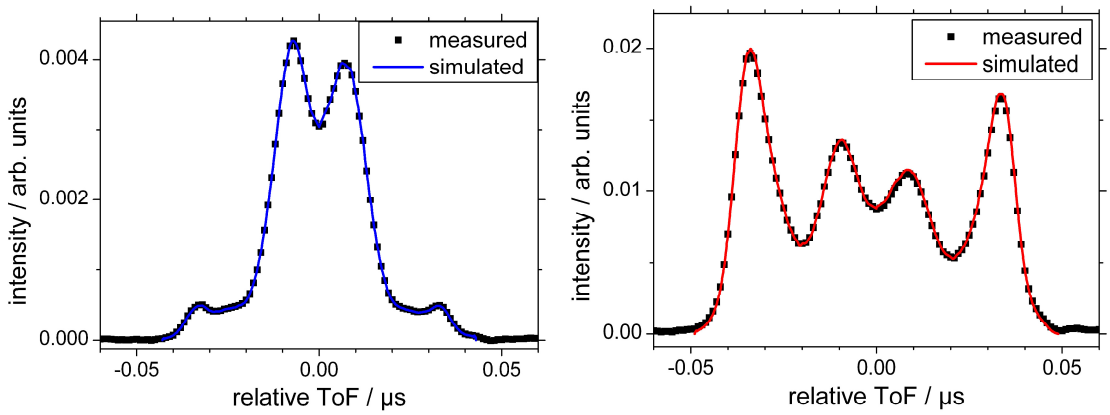

Abb. 4.13: Flugzeitverteilungen (Symbole) für die Maximierung der Verhältnisse der CH_3^+-Fragmentionen und simulierte Anpassung (durchgezogene Linien) aus der Ermittlung der kinetischen Energieverteilung; links: Maximierung von Y_{max}(lower KE)/Y_{max}(higher KE); rechts: Maximierung von Y_{max}(higher KE)/Y_{max}(lower KE). [20]

Die simulierten Flugzeitverteilungen in Abbildung 4.13 dienten der Ermittlung der kinetischen Energieverteilung. Das Vorgehen entsprach dabei der in Referenz [20] beschriebenen Weise. In Abbildung 4.14 sind die Energieverteilungen für die Optimierung der spektralen Phase für beide Amplitudenverhältnisse gegenübergestellt.

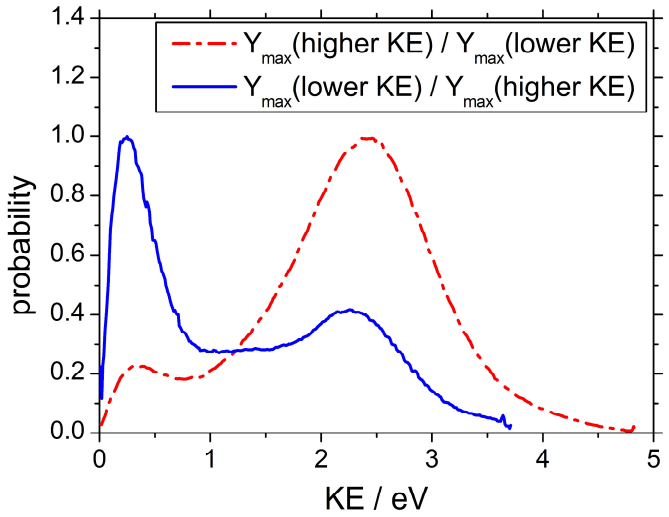

Abb. 4.14: Kinetische Energieverteilung für die Maximierung der CH_3^+-Fragmentionen mit kleiner (blau) beziehungsweise großer (rot) kinetischer Energie. [20]

Die beiden Spezies weisen deutlich zu erkennende Maxima bei 0.4 eV beziehungsweise 2.5 eV auf.

Neben diesem Beispiel für die Kontrolle der Fragmentierung ausgehend von unterschiedlichen Reaktionskanälen gelang auch die Kontrolle innerhalb eines Reaktionskanals (engl. intra charge state control). Aus quantenchemischen Rechnungen ist dabei bekannt, dass der Bildung der H_3^+-Fragmentionen aus dem Ethandikation eine Wasserstoffmigration über mehrere Übergangszustände vorausgeht. [128] Eine schematische Darstellung der Potentialenergiekurven ist in Abbildung 4.15 gezeigt.

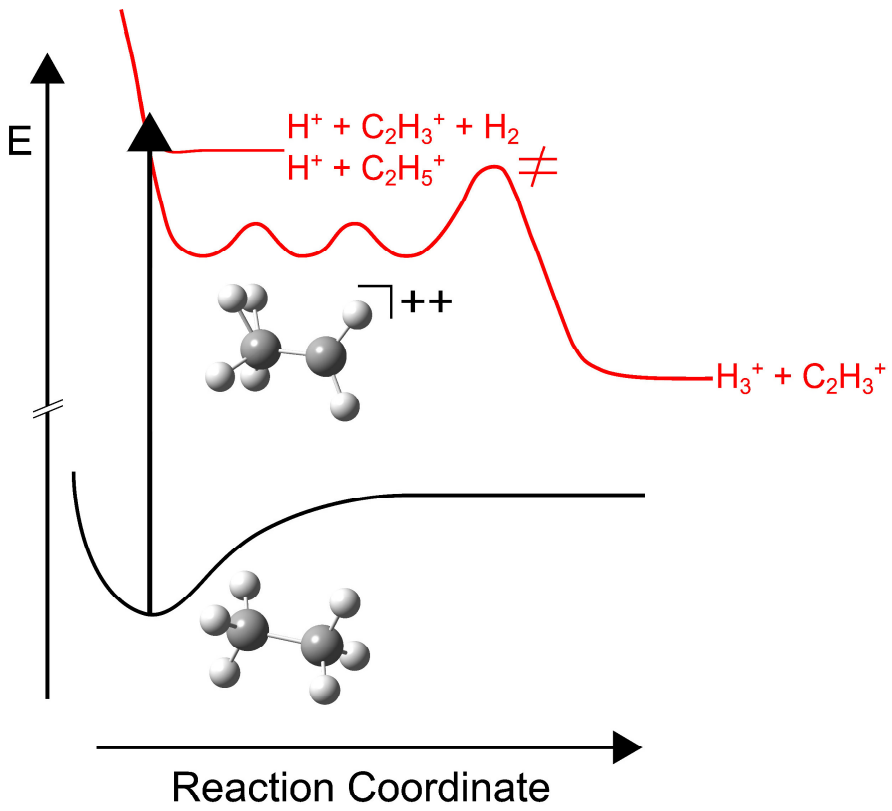

Abb. 4.15: Potentialkurven zur Bildung des H_3^+-Fragmentions aus dem Ethandikation. [20]

Die spektrale Phase für eine Maximierung der (integrierten) H_3^+-Fragmentionenausbeute wies im Wesentlichen Anteile eines linearen und quadratischen Chirps auf ($\alpha_{GA} = -900\,\mathrm{fs}^2$ und $\beta_{GA} = +3333\,\mathrm{fs}^3$) und führte, wie in Abbildung 4.16 zu erkennen, zu einer deutlichen Erhöhung der Ionenausbeute im Vergleich zum kürzesten Puls. [19, 20] In Abbildung 4.16 ist außerdem die kinetische Energieverteilung der H_3^+-Fragmentionen für die optimierte spektrale Phase dargestellt.

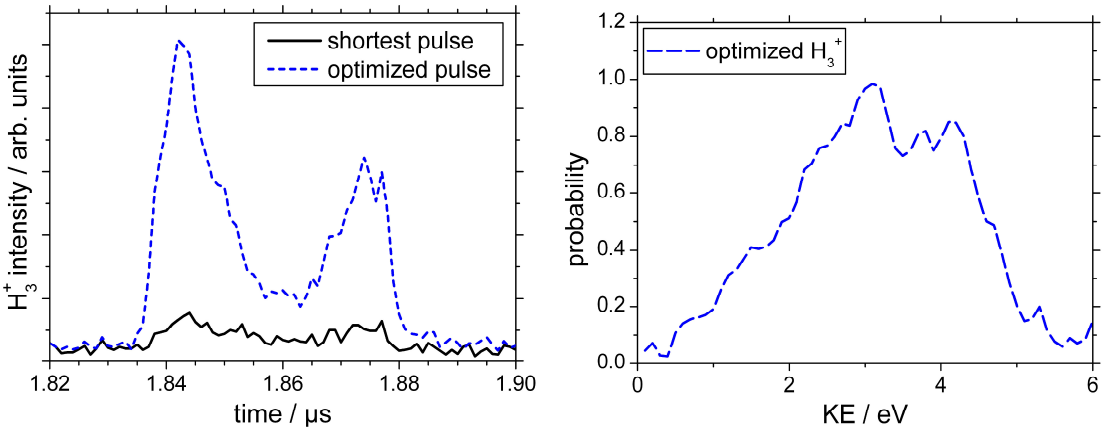

Abb. 4.16: Flugzeitverteilung der H_3^+-Fragmentionen für den kürzesten Puls und die optimierte spektrale Phase (links) und kinetische Energieverteilung für die optimierte spektrale Phase (rechts). [20]

Das Maximum der kinetischen Energieverteilung liegt bei etwa 3 eV. Bei genauer Betrachtung der Flugzeitverteilung der H_3^+-Fragmentionen scheinen jedoch Schultern zu erkennen zu sein. In vorangegangen Experimenten wurde hingegen gezeigt, dass die H_3^+-Ionen bei einer Coulomb-Explosion des Ethandikations $C_2H_6^{2+}$ mit einer monoenergetischen kinetischen Energieverteilung entstehen. [19, 86, 128] Für diese wird ein Rechtecksignal im Flugzeitspektrum erhalten [83], insofern nicht die Diskriminierung im Massenspektrometer dazu führt, dass lediglich die Vor- und Rückläufer detektiert werden. Diese Art von Diskriminierung ist auch in Abbildung 4.16 zu erkennen. [128, 129]

4.2.2 Ethan – Einfluss der linearen Polarisationsebene

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die maximal möglichen Linsenspannungen und damit auch Zugfelder des Flugzeitmassenspektrometers erhöht. Dadurch kann – statt dem vorher möglichen maximalen Zugfeld von 250 V/cm – unter Raumfokus-Bedingungen ein Feld von bis zu 500 V/cm angelegt werden. Bei höheren Zugfeldern wird dabei für das H_3^+-Fragmention von Ethan eine Signalform beobachtet, die zusätzliche Strukturen aufweist. Hierzu ist die systematische Erhöhung der Zugfelder und der Einfluss auf die Signalform des H_3^+-Fragmentions in Abbildung 4.17 gezeigt.

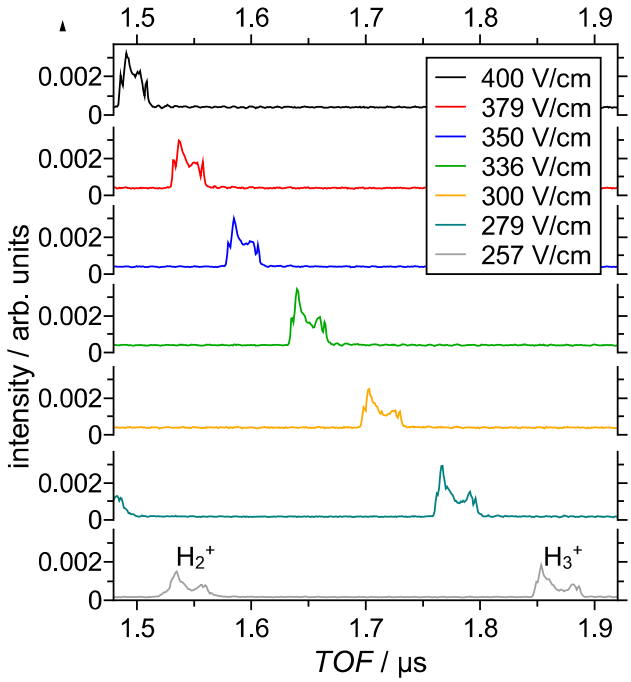

Abb. 4.17: Signalform des H_3^+-Fragmentions bei Variation des Zugfelds G_1.

Die Flugzeitspektren, insbesondere die Signalform der H_3^+-Fragmentionen, bei geringeren Feldern entsprechen früheren Experimenten. [128] Bei höheren Zugfeldern sind jedoch zunehmend deutlich H_3^+-Fragmentionen mit geringerer kinetischer Energie beziehungsweise mit einer geringeren Aufspaltung der Flugzeit zwischen Vor- und Rückläufern zu beobachten. Der mathematische Zusammenhang zwischen der initialen kinetischen Energie $E_{kin,0}$ und der Flugzeitdifferenz Δt beim Zugfeld G_1 ist in Gleichung 2.60 gegeben.

Bei höheren Zugfeldern ist auch die Sammlungseffizienz erhöht, was in Abbildung 4.17 anhand der steigenden Ionenausbeuten zu erkennen ist. Eine mögliche Interpretation ist also, dass bei hohen Zugfeldern die Sammlungseffizienz erhöht ist, wodurch andere Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis aber anderer kinetischer Energie im Vergleich zu den H_3^+-Ionen detektiert werden können. Dabei könnte es sich beispielsweise um C^{4+}-Ionen handeln, was jedoch aufgrund der Abwesenheit von C^{3+}-Ionen unwahrscheinlich ist. Auch möglich wäre die Detektion von H_6^{2+}- beziehungsweise $(H_3^+)_2$-Clusterionen. Für H_6^{2+} werden dabei unterschiedliche Strukturen in der Literatur diskutiert. [130, 131] Zusätzlich wäre denkbar, dass die Gesamtflugzeit für die beob-

achtete Signalform verantwortlich ist. Möglich wäre, dass metastabile H_3^+-Ionen in höheren Vibrationszuständen, dafür aber mit geringerer kinetischer Energie entstehen, die bei Gesamtflugzeiten von fast 1.9 µs dissoziieren, während sie bei lediglich 1.5 µs noch den Detektor erreichen können.[3] Eine weitere Möglichkeit ist, dass die unterschiedlichen Spezies auf unterschiedliche Weise aus einem Vorläuferion gebildet werden: Dabei könnten die Fragmentionen mit der höheren kinetischen Energie in einem Fragmentierungsprozess gebildet werden, bei dem die geschwindigkeitsbestimmende Barriere, wie sie in Abbildung 4.15 dargestellt ist, überwunden wird. Eine andere kinetische Energieverteilung – in diesem Fall die Fragmentionen mit geringerer kinetischer Energie – könnten das Resultat eines Tunnelprozesses durch die Barriere sein. Dass letztere Prozesse Einfluss auf die kinetische Energieverteilung nehmen können, wurde von Booze *et al.* am Beispiel der Fragmentierungsreaktion von Ethylenchlorid ($C_2H_5Cl^+ \longrightarrow C_2H_4^+ + HCl$) gezeigt. [132] Die Autoren wiesen darauf hin, dass solche Tunnelprozesse besonders für kleine organische Moleküle und für Reaktionen, bei denen ein Wasserstofftransfer vor der Dissoziation stattfindet, relevant sein können. Die Dissoziationsrate ist dabei häufig niedriger als für die Höhe der entsprechenden Barriere zu erwarten wäre. Wie bereits erwähnt wurde, ist auch bei der Bildung der H_3^+-Ionen ausgehend vom Ethandikation eine Wasserstoffmigration beteiligt.

Beim Vergleich der Flugzeitspektren im Bereich von $m/z = 3$ und $m/z = 2$ fällt auf, dass bei letzteren die Flanken deutlich weniger steil ansteigen. Dies steht in Einklang mit der für H_3^+ beobachteten monoenergetischen Energieverteilung der Arbeiten mit geringeren Zugfeldern. [84] Für eine genauere Analyse lassen sich die unterschiedlichen Flugzeitspektren, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, übereinander legen.

[3] Bei der Angabe dieser Gesamtflugzeit wird als Nullpunkt das Eintreffen des Triggersignals am Oszilloskop angenommen. Abweichungen zwischen der Verzögerung des elektronischen Signals und dem Eintreffen des Laserpulses und der optischen Wegstrecke sind nicht berücksichtigt.

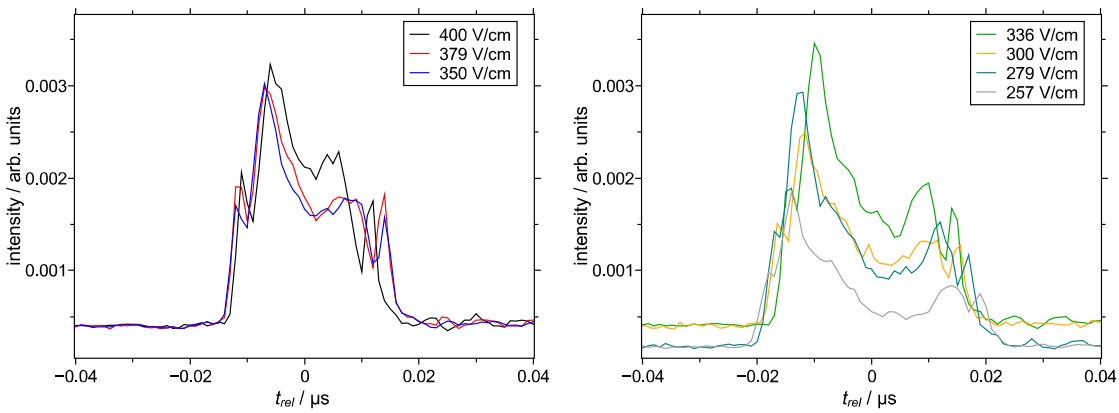

Abb. 4.18: Signalform im Bereich von $m/z = 3$ bei Variation des Zugfeldes G_1.

Die zeitlichen Abstände zwischen den Vor- und Rückläufern verändern sich also deutlich. In den Flugzeitspektren ist gut zu erkennen, dass bei höheren Feldern die Auflösung beziehungsweise Aufspaltung der Fragmentionen mit hoher kinetischer Energie in der Flugzeitdomäne abnimmt. Berechnet man jedoch die kinetische Energie der Ionen, so fließt das angelegte Feld in die Berechnung ein, wodurch diese einen Wert annehmen sollte, der unabhängig vom Zugfeld ist. Diese Aussage trifft allerdings nur für die H_3^+-Fragmentionen mit hoher kinetischer Energie zu.

Die Veränderung lässt sich als Analyse der kinetischen Energieverteilung genauer untersuchen. Beispielhaft sind für Zugfelder von 200 V/cm, 350 V/cm und 500 V/cm die kinetischen Energieverteilung in Abbildung 4.19 gezeigt, wobei deutlich die Aufspaltung der kinetischen Energieverteilung bei höheren Zugfeldern zu erkennen ist.

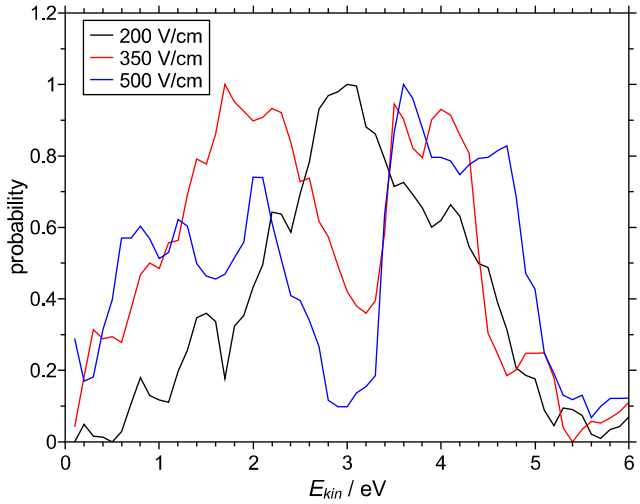

Abb. 4.19: Kinetische Energieverteilung für das H_3^+-Fragmention für drei unterschiedliche Zugfelder.

Die kinetischen Energien für die Spezies mit hoher sowie niedriger Energie sind in Abbildung 4.20 zusammengestellt. Dabei wurden nicht die Maxima der kinetischen Energieverteilungen ausgewertet, da hierbei teilweise die genaue Position des Maximums nicht eindeutig zu erkennen war, sondern die Maxima der Flugzeitverteilungen aus Abbildung 4.18 ermittelt und darauf basierend die kinetische Energie berechnet.

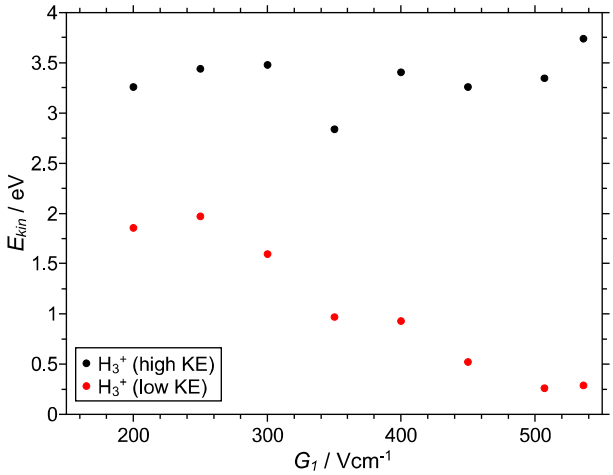

Abb. 4.20: Kinetische Energie für $m/z = 3$ als Funktion des Zugfelds G_1.

Die Fragmentionen mit hoher kinetischer Energie besitzen also eine kinetische Energie von 3 bis 3.5 eV. Die Ionen mit niedriger kinetischer Energie entstehen

dabei vermutlich nicht wie die monoenergetische Spezies aus einer Coulomb-Explosion. Wie bereits erwähnt, könnten sie das Ergebnis eines Tunnelprozesses sein, wobei zu erwarten ist, dass die Dissoziationsrate gegenüber einer Coulomb-Explosion deutlich verringert ist. Unterscheidet sich die Sammlungseffizienz für diesen langsameren Dissoziationsprozess, so könnte dies auch die beobachtete Abhängigkeit der kinetischen Energie vom Zugfeld erklären.

Die, in den Referenzen [18] und [20] diskutierten, vorzeichenbehafteten Chirpabhängigkeiten der Ionisation und -fragmentierung von Ethan wirken sich dabei auf beide Spezies aus, wie in Abbildung 4.21 dargestellt ist. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für den Bereich $m/z = 2$ beobachten.

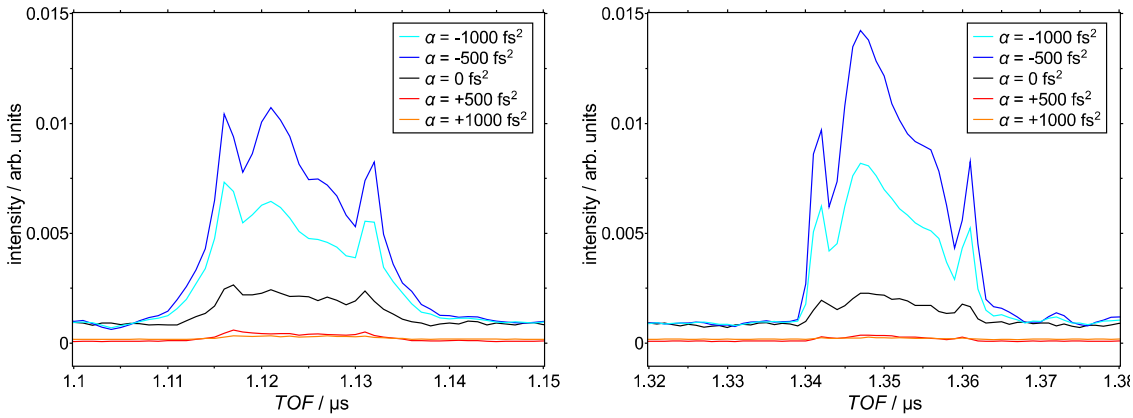

Abb. 4.21: Flugzeitspektren für die Bereiche $m/z = 2$ (links) und $m/z = 3$ (rechts) bei Variation des linearen Chirpparameters.

Im Anhang ist außerdem die Intensitätsabhängigkeit der Flugzeitverteilung bei einem Zugfeld von 500 V/cm dargestellt (Abbildung 6.4).

In der Literatur ist für die Bildung der H_2^+- und H_3^+-Fragmentionen aus Methanol ein ähnliches Verhalten bekannt. Wie in Abbildung 4.22 gezeigt, beobachteten Furukawa *et al.* dabei Ionen mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Für H_2^+ sind dabei sogar drei Komponenten zu erkennen. [133]

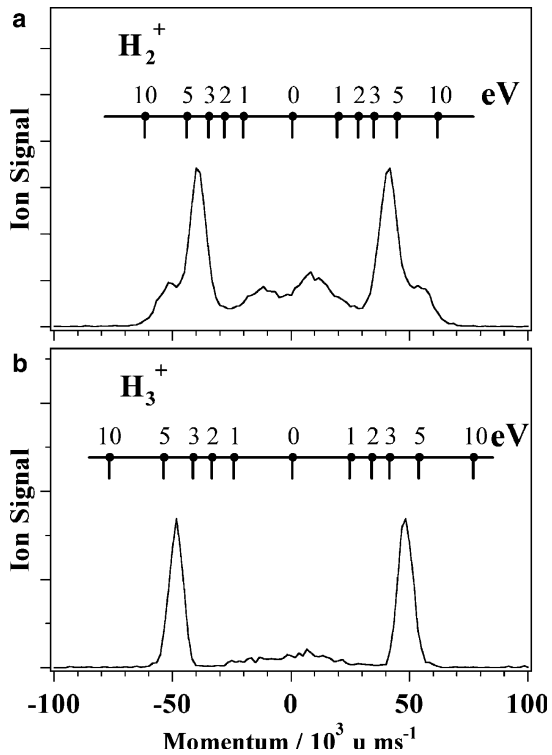

Abb. 4.22: Impulsverteilung beziehungsweise kinetische Energien von H_2^+ und H_3^+ bei der Fragmentierung von Methanol. [133]

Mithilfe beispielsweise eines $\lambda/2$-Plättchens lässt sich die lineare Polarisationsebene der Laserpulse drehen und der Einfluss des Winkels zwischen dieser Ebene und der Flugachse des Flugzeit-Massenspektrometers auf die Ionenausbeuten untersuchen. Zum Zeitpunkt der hier vorgestellten Experimente lag ein solches Verzögerungsplättchen jedoch nicht vor. Die Untersuchungen wurden deshalb durchgeführt, indem die Laserpulse zunächst mit einem $\lambda/4$-Plättchen circular polarisiert wurden und anschließend mit einem Polarisator die gewünschte Polarisationsebene eingestellt wurde.

Wird nun die Polarisationsebene systematisch variiert, verändern sich die Signalformen. Dies ist in Abbildung 4.23 exemplarisch für die H_3^+-Fragmentionen, beziehungsweise den Bereich $m/z = 3$, sowie die CH_3^+-Fragmentionen gezeigt.

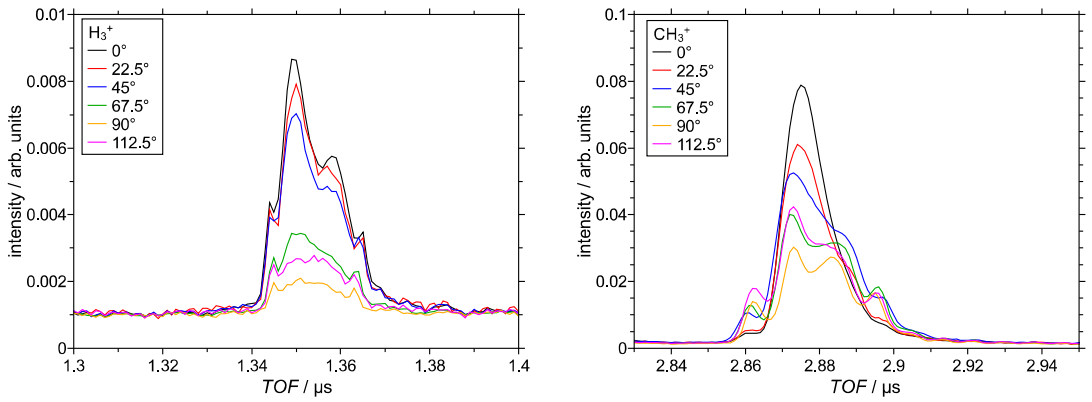

Abb. 4.23: Signalformen bei $m/z = 3$ und $m/z = 15$ bei Variation der Laserpolarisation bezogen auf die Flugzeitachse des Massenspektrometers bei einem Zugfeld von $G_1 = 500\,\mathrm{V/cm}$; $26\,\mu\mathrm{J}$, $5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Die Stellung des Polarisators entspricht bei 0° vertikaler und bei 90° horizontaler Laserpolarisation. Bei 90° liegt die Laserpolarisation also parallel zur Flugstrecke des Massenspektrometers. Für die integrierte Ionenausbeute von H_3^+ wird die in Abbildung 4.24 gezeigte Abhängigkeit erhalten.

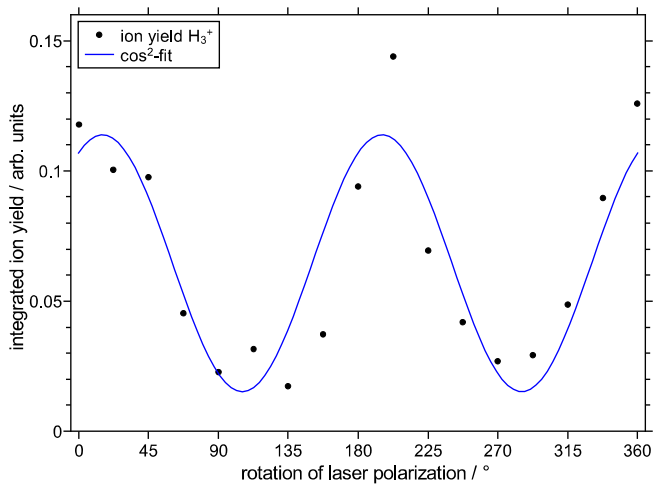

Abb. 4.24: Abhängigkeit der integrierten Ionenausbeute des Signals bei $m/z = 3$ vom Winkel der linearen Laserpolarisation relativ zur Spektrometerachse mit $\cos^2$-Anpassung.

Wie in Abbildung 4.23 gezeigt, ist der Anteil der Fragmentionen mit kleinerer kinetischer Energie zum Anteil mit großer kinetischer Energie auch von der Laserpolarisation abhängig. Aufgrund der zu geringen Auflösung gelingt hierbei

allerdings die unabhängige Integration nicht. Die bei hohen Zugfeldern vorliegende Anisotropie wird bei Feldern im Bereich von 200 V/cm nicht beobachtet. Auch in der bereits zitierten Arbeit von Furukawa *et al.* wurde für die H_3^+-Fragmentionen ein vergleichbares, anisotropes Verhalten beobachtet. [133]

4.2.3 Molekulare Spezies – Nicht-resonante Ionisation

Die folgende Diskussion konzentriert sich auf den Chirpeffekt der Mutterionenausbeuten von Methan, Ethan und Propan. Darüber hinaus dient Methanol als Beispiel für den Einfluss eines zusätzlich im Molekül enthaltenen Sauerstoffatoms auf den Chirpeffekt. Die Unterschiede in den Chirpabhängigkeiten der Fragmentionen eröffnen allerdings zusätzlich die Möglichkeit, anhand des Verlaufs von $Y(\alpha)$ Fragmentierungskanäle unterscheiden zu können, wenn die zugrundeliegende Dynamik dieser Kanäle große Ähnlichkeiten erkennen lässt, wie am Ende dieses Teilkapitels gezeigt wird.

In Abbildung 4.25 sind zunächst die Massenspektren von Methan, Ethan, Propan und Methanol gezeigt. Alle Ergebnisse in diesem Teilkapitel wurden bei einer Zentralwellenlänge von 807 nm und Arbeitsdrücken von 5 bis $9 \cdot 10^{-6}$ mbar erhalten. Es ist jeweils ein ausgeprägtes Fragmentierungsverhalten zu beobachten, wobei jedoch auch das Mutterion (Methan $m/z = 16$, Ethan $m/z = 30$, Propan $m/z = 44$, Methanol $m/z = 32$) in allen Fällen zu erkennen ist. Besonders die Signale der CH_3^+-Fragmentionen in den Massenspektren von Ethan und Propan weisen eine deutliche Verbreiterung auf, die einer hohen kinetischen Energie entspricht.

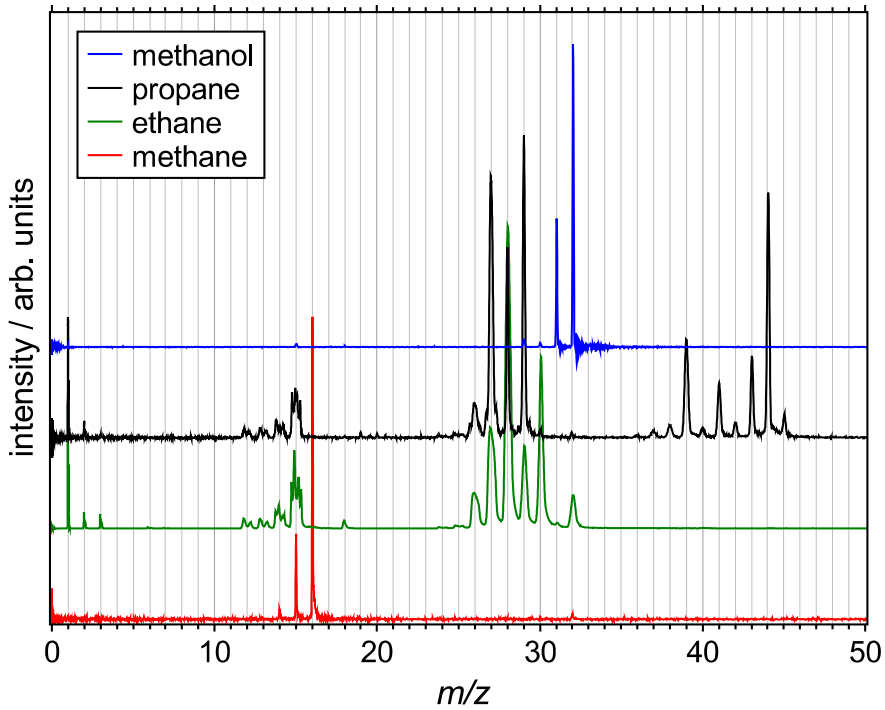

Abb. 4.25: Massenspektren von Methan, Ethan, Propan und Methanol; 15 bis 30 µJ. [123]

Für die Abhängigkeit der Mutterionenausbeuten von Ethan und Propan vom linearen Chirpparameter bei unterschiedlichen Pulsenergien ergeben sich die in Abbildung 4.26 dargestellten Verläufe. In allen Graphen sind bereits die Anpassungskurven gemäß Gleichung 4.3 enthalten. Das Modell wird im Anschluss an die Präsentation der experimentellen Daten erläutert.

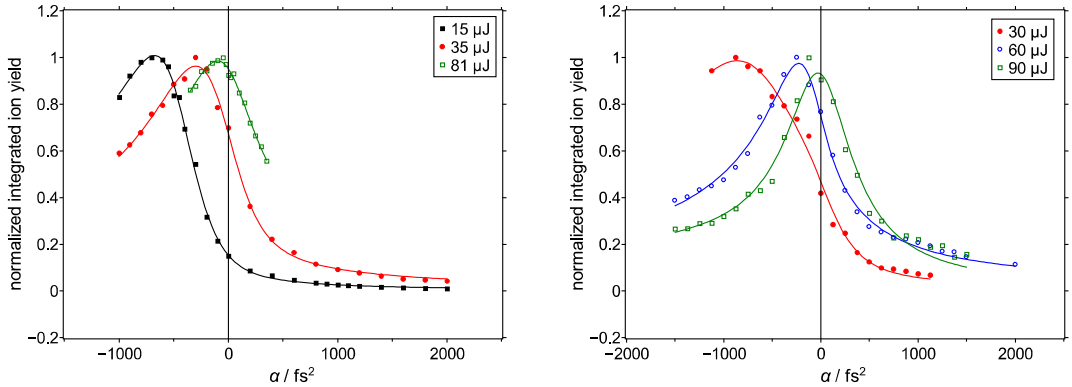

Abb. 4.26: Abhängigkeit der Mutterionenausbeute von Ethan (links) und Propan (rechts) vom linearen Chirpparameter (Symbole) sowie Anpassung (durchgezogene Kurven) bei unterschiedlichen Laserpulsenergien. [123]

In beiden Fällen ist ein ausgeprägter vorzeichenbehafteter Chirpeffekt zu erkennen, der von der Laserpulsenergie abhängt. Für die kleinsten hier untersuchten Pulsenergien werden die maximalen Ionenausbeuten bei $\alpha = -700\,\mathrm{fs}^2$ für Ethan (15 µJ) und $\alpha = -875\,\mathrm{fs}^2$ für Propan (30 µJ) beobachtet. Mit steigender Pulsenergie verschiebt sich das Maximum der Ionenausbeuten in beiden Fällen zu einem betragsmäßig kleineren linearen Chirpparameter. Bei 81 µJ im Fall von Ethan und 90 µJ für Propan werden die höchsten Ionenausbeuten schließlich für einen Wert für $\alpha(Y_{max})$ nahe $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ beobachtet.

Der Verlauf für $Y(\alpha)$ von Methan in Abbildung 4.27 zeigt ebenfalls eine deutliche Asymmetrie und die höchsten Ionenausbeuten für $\alpha<0\,\mathrm{fs}^2$. Dies gilt jedoch – im Gegensatz zum Verhalten von Ethan und Propan – bei allen untersuchten Pulsenergien (15 bis 90 µJ). Der Wert für $\alpha(Y_{max})$ verändert sich dabei nur geringfügig. Zusätzlich weist der Verlauf bei den negativsten linearen Chirpparametern ein deutlich anderes Verhalten auf – besonders im Vergleich zu Propan: Während für Propan bei zunehmender Pulsenergie die Ionenausbeuten für diesen Bereich sinken, ist bei Methan bei höheren Pulsenergien sogar noch eine deutliche Erhöhung zu erkennen. Der Unterschied in den Ionenausbeuten beim Vergleich von negativen und positiv gechirpten Laserpulsen ist demnach für Methan größer. Der vorzeichenbehaftete Chirpeffekt bleibt also in diesem Fall auch bei zunehmender Pulsenergie bestehen.

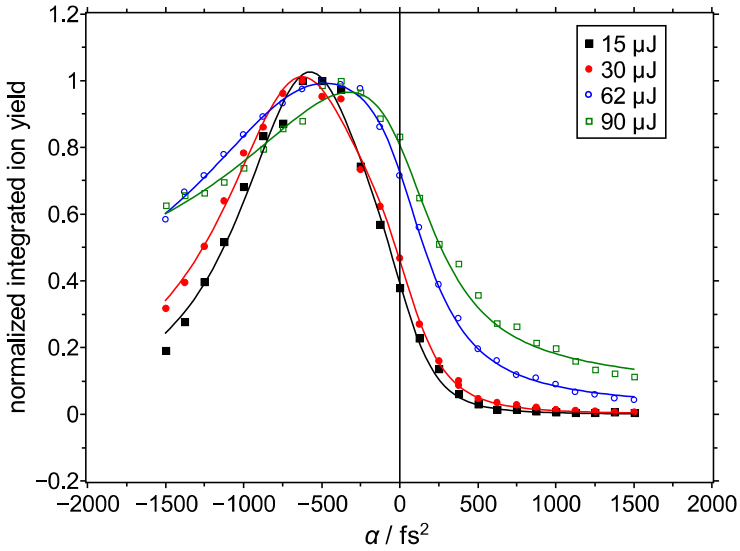

Abb. 4.27: Abhängigkeit der Mutterionenausbeute von Methan vom linearen Chirpparameter (Symbole) und Anpassung (durchgezogene Kurven). [123]

Die systematische Untersuchung der homologen Reihe ermöglicht den direkten Vergleich der Chirpabhängigkeiten. Zusätzlich ist in Abbildung 4.28 die Chirpabhängigkeit von Methanol gezeigt.

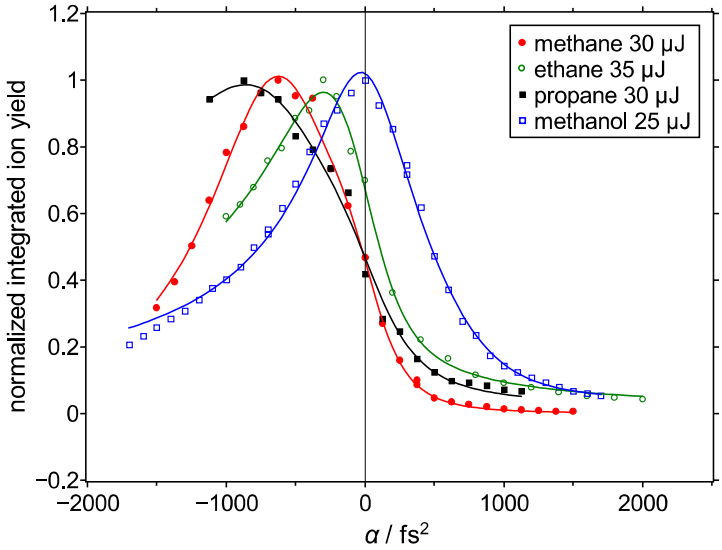

Abb. 4.28: Abhängigkeit der Mutterionenausbeuten von Methan, Ethan, Propan und Methanol vom linearen Chirpparameter (Punkte) und Anpassung (durchgezogene Kurven) bei den angegebenen Laserpulsenergien. [123]

Bei einer Laserpulsenergie von 30 µJ weist Propan also den größten Betrag für $\alpha(Y_{max})$ auf. Darauf folgen Methan und Ethan, wohingegen offensichtlich ein zusätzliches Sauerstoffatom (beziehungsweise die Hydroxylgruppe) bei Methanol dazu führt, dass der intensitätsgetriebene Chirpeffekt dominiert. Das höchste besetzte Orbital (HOMO für engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) des Alkohols entspricht dabei, im Gegensatz zu den Alkanen, einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom, was zu einem anderen Ionisationsverhalten führen kann: Der Einfluss der atomartigen Ionsiation des freien Elektronenpaares scheint den Einfluss der molekularen Struktur zu überwiegen.

Die Reihenfolge

$$\left|\alpha(Y_{max,C_3H_8^+})\right| > \left|\alpha(Y_{max,CH_4^+})\right| > \left|\alpha(Y_{max,C_2H_6^+})\right| \tag{4.1}$$

gilt für eine Laserpulsenergie von 30 µJ. Dabei ist zu bedenken, dass die Chirpeffekte von Ethan und Propan, im Gegensatz zu Methan, eine starke Pulsenergieabhängigkeit aufweisen. Bei 15 µJ entspricht die Reihenfolge

$$\left|\alpha(Y_{max,C_2H_6^+})\right| > \left|\alpha(Y_{max,CH_4^+})\right| . \tag{4.2}$$

Zur Quantifizierung und zum besseren Vergleich der Chirpabhängigkeiten wurde außerdem ein Modell verwendet, das in der Lage ist, alle experimentell beobachteten Verläufe zu beschreiben. Die zur Anpassung verwendete Gleichung (4.3) des Modells ist aus zwei Termen zusammengesetzt: Der Term E_{Puls}/τ_α beschreibt den intensitätsgetriebenen Anteil der Ionisationsdynamik, wobei τ_α nach Gleichung 2.32 zu berechnen ist. Durch eine Sigmoidalfunktion (der erste Faktor in Gleichung 4.3) wird der vorzeichenbehaftete, asymmetrische Effekt berücksichtigt.

$$Y = \left[\left(\frac{-k}{1+e^{\frac{-(\alpha+h)}{i}}} + l\right) \cdot \frac{E_{Puls}}{\tau_\alpha}\right]^n \tag{4.3}$$

Dabei sind die Pulsenergie E_{Puls} und die Pulsdauer τ_α experimentelle Größen, die nicht als Parameter variiert werden. Der Parameter n entspricht in seiner mathematischen Funktion dem Multiphotonenexponenten aus Gleichung 2.49.[4] Die Parameter k und l dienen der Anpassung des Sigmoidalterms an den

[4] Die Spitzenintensität ist bei der (energiekonstanten) Variation des Chirpparameters nicht konstant, weshalb n nicht direkt dem Multiphotonenexponenten der doppellogarithmischen

E_{Puls}/τ_α-Term. Dabei führt k zu einer Skalierung beziehungsweise gibt die effektive Amplitude vor. l stellt eine absolute Verschiebung dar. Wenn für einen Parametersatz k sehr kleine Werte annimmt, so entspricht dies insgesamt einer Unterdrückung des Sigmoidalterms. Die Rolle der anderen Parameter sollte in diesem Fall nicht überinterpretiert werden. Schließlich wird die Steigung des Sigmoidalterms in der Nähe des Wendepunktes durch i widergegeben. Mit dem Parameter h lässt sich die Sigmoidalfunktion entlang der α-Achse verschieben. Die resultierenden Anpassungskurven sind zusammen mit den entsprechenden Datensätzen bereits in den Abbildungen 4.26, 4.27 sowie 4.28 gezeigt. Am Beispiel des Methan-Datensatzes bei 30 µJ sind in Abbildung 4.29 die normierten Teilterme sowie die resultierende Anpassung an den experimentellen Datensatz gezeigt.

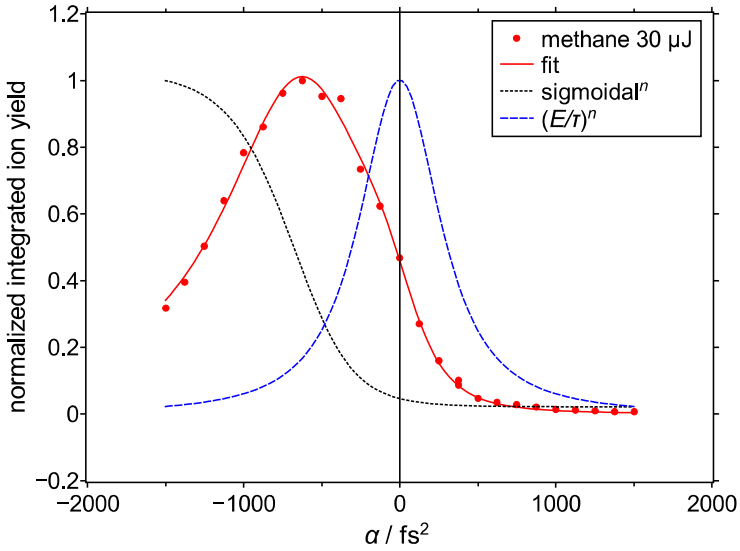

Abb. 4.29: Abhängigkeit der Mutterionenausbeute von Methan vom linearen Chirpparameter (Symbole) und Anpassung, sowie die einzelnen Beiträge der Sigmoidalfunktion und des intensitätsabhängigen Terms. [123]

Für die Anpassung der Chirpabhängigkeit von Methan bei unterschiedlichen Pulsenergien werden die in Tabelle 4.3 zusammengestellten Werte erhalten.

Auswertung entspricht. Letztere sind typischerweise um einen Wert von eins größer.

Tab. 4.3: Parameter für die Anpassung der Chirpabhängigkeiten von Methan.

E_{Puls} / µJ	15	30	62	90
k / 10^{-9}	6.55	3.48	1.79	0.91
h / fs^2	455.06	497.58	450.68	253.93
i / fs^2	217.96	226.43	284.41	259.95
l / 10^{-9}	8.04	4.25	2.04	1.03
n	3.05	2.62	1.18	0.70

Mit zunehmender Pulsenergie sinkt, wie erwartet, der Multiphotonenexponent. Gleichzeitig nehmen die effektive Amplitude k und die absolute Verschiebung l ab. Erst beide Parameter zusammen sind entscheidend dafür, ob der Sigmoidal- oder der E_{Puls}/τ_α-Term dominiert. Für Methan nimmt das Verhältnis k/l für alle gezeigten Pulsenergien ähnliche Werte (zwischen 0.82 und 0.88) an. Die Parameter h und i weisen keinen einheitlichen Trend auf. Besonders Parameter h, die Verschiebung entlang der α-Achse, unterliegt bei Methan bei Pulsenergien von 15 bis 62 µJ nur einer geringfügigen Variation. Im Vergleich dazu lässt sich für h bei Ethan (Tabelle 4.4) eine deutliche Abhnahme mit steigender Pulsenergie beobachten.

Tab. 4.4: Parameter für die Anpassung der Chirpabhängigkeiten von Ethan.

E_{Puls} / µJ	15	35	81
k / 10^{-9}	7.27	1.79	0.34
h / fs^2	453.20	137.17	-94.59
i / fs^2	132.37	166.13	156.51
l / 10^{-9}	7.51	2.09	0.64
n	1.01	0.93	0.74

Für Ethan ist dabei ebenfalls ein abnehmender Wert für k und n festzustellen. Während h nun ebenfalls einer starken Variation unterliegt und für die höchste

Pulsenergie sogar negativ wird, verändert sich die Steigung um den Wendepunkt i kaum. Das Verhältnis k/l sinkt – im Gegensatz zu dem entsprechenden Verhältnis bei Methan – von 0.97 bei 15 µJ auf 0.53 bei 81 µJ.

Der Parameter k zeigt für Propan (Tabelle 4.5), dass die Datensätze für Pulsenergien von 60 µJ und 90 µJ nur noch zu einem geringen Anteil von der Sigmoidalfunktion dominiert werden. Dementsprechend sollten in diesem Fall die Parameter, die diesen sigmoidalen Anteil charakterisieren, genauer der Wiederanstieg von h und die starke i-Änderung, nicht überinterpretiert werden.

Tab. 4.5: Parameter für die Anpassung der Chirpabhängigkeiten von Propan.

E_{Puls} / µJ	30	60	90
k / 10^{-9}	4.98	0.68	0.61
h / fs^2	601.37	85.09	1203.95
i / fs^2	267.03	109.68	574.86
l / 10^{-9}	5.15	1.00	1.01
n	0.89	0.88	1.4

Für den Vergleich der unterschiedlichen Vorzeichenabhängigkeit sind in Abbildung 4.30 die Sigmoidalfunktionen der Anpassungsfunktionen normiert aufgetragen.

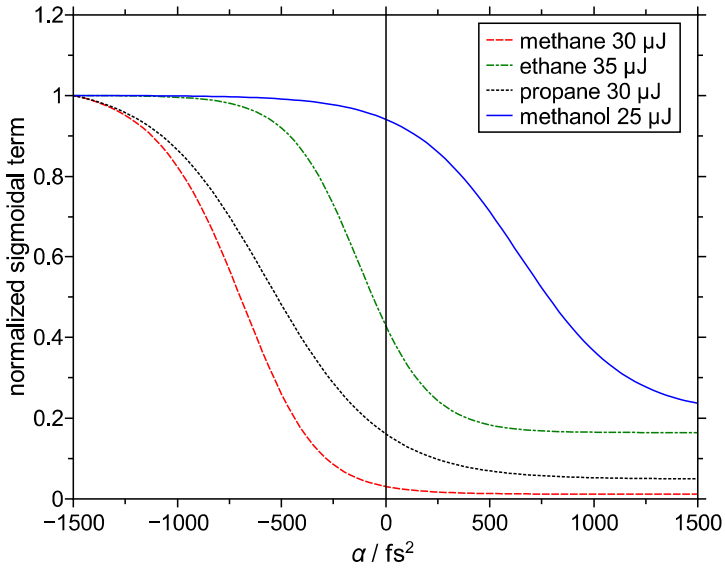

Abb. 4.30: Sigmoidaler Term der Fitfunktionen, die in Abbildung 4.28 dargestellt sind. [123]

Dabei fällt auf, dass sich die Steigung der abfallenden Flanke lediglich für Propan deutlich von den Steigungen für Ethan und Methan unterscheidet. Vielmehr ist eine Ähnlichkeit zu Methanol zu beobachten. Für Methanol beginnt allerdings der Abfall der Sigmoidalfunktion erst im Bereich von $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$.

Interessanterweise lässt sich bei der Verwendung von vierfach deuteriertem Methanol (d^4-Methanol) erneut eine leichte Verschiebung von $\alpha(Y_{max})$ in den negativen linearen Chirpbereich beobachten, der jedoch sehr schwach ausgeprägt ist. Die Asymmetrie von d^4-Methanol bezüglich $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ ähnelt dem Verhalten, das für Methanol beobachtet werden kann.

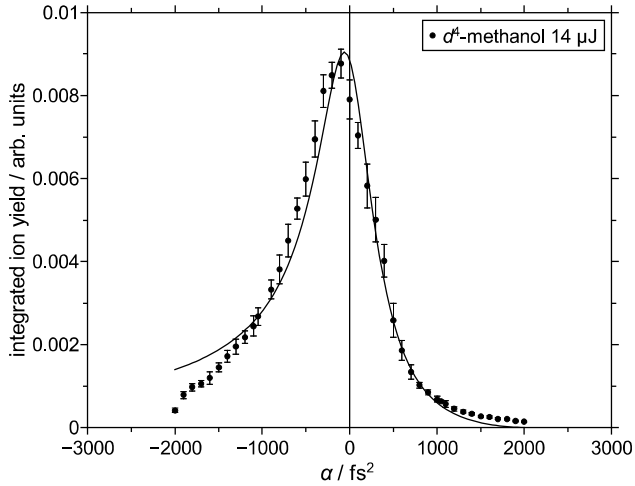

Abb. 4.31: Abhängigkeit der Mutterionenausbeute von d^4-Methanol vom linearen Chirpparameter; 14 µJ, $4.7 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die Erhöhung der molekularen Masse und die damit einhergehende Veränderungen der Kraftkonstanten und/oder der energetischen Lage der elektronischen Niveaus wirkt sich also auf die Chirpabhängigkeit aus. Die zugehörigen Parameter der Anpassung sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Tab. 4.6: Parameter für die Anpassung der Chirpabhängigkeiten von Methanol und d^4-Methanol.

	Methanol	**d^4-Methanol**
k / 10^{-9}	1.60	-0.74
h / fs^2	-626.96	-1793.60
i / fs^2	254.01	-2239.65
l / 10^{-9}	1.96	-0.35
n	0.92	1.57

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erläutert, waren diese vorzeichenbehafteten Chirpabhängigkeiten für nicht-resonante Ionisationen in der Literatur (abgesehen von den Referenzen [18–20]) bisher nicht bekannt. Auf einige Gemeinsamkeiten zu publizierten Arbeiten soll an dieser Stelle dennoch eingegangen werden:

Ein ähnliches Verhalten für Ionenausbeuten (mit $\alpha(Y_{max}) < 0\,\mathrm{fs}^2$) wurde beispielsweise in resonanter Anregung in einem pump-repump Experiment beobachtet. Die Autoren argumentieren, dass der Effekt nicht durch nicht-resonante MPI hervorgerufen werden könne, da er nicht der erwarteten symmetrischen Abnahme entspräche. [134] Sie geben jedoch auch an, dass dieser Annahme eine Hypothese zugrunde liegt, die von einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit des Zwei-Photonenprozesses über den spektralen Bereich des Laserpulses ausgeht (Supplementary Information zu Referenz [134]).

Als Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten vorzeichenbehafteten Chirpeffekte sind Freemann-Resonanzen in Betracht zu ziehen. Dabei handelt es sich um elektronisch angeregte Zustände im Neutralmolekül, die sich durch den Stark-Effekt transient energetisch verschieben. Das Ausmaß der Energiedifferenz eines Zustands ohne und mit Laserfeld hängt von der temporalen Intensitätsvariation des Laserpulses ab. Wenn also die Verschiebung eines Zustandes in einen resonanten Bereich dann erfolgt, wenn zeitlich ein energetisch passendes Photon eintrifft, kann eine Verstärkung der Ionenausbeute des Mutterions die Folge sein. Solche Effekte ließen sich mithilfe von CRATI (für engl. **C**hannel **R**esolved **A**bove **T**hreshold **I**onization) untersuchen. Dabei handelt es sich um eine PEPICO-Technik, bei der die Energie der Photoelektronen den entsprechenden, massenselektierten Ionen zugeordnet wird. [135]

Ein weiterer Erklärungsansatz ist die unterdrückte Ionisation im Bereich positiver linearer Chirpparameter. Boguslavskiy *et al.* diskutierten in diesem Zusammenhang, dass ein solches Verhalten beispielsweise durch Knoten in den zugehörigen Dyson-Orbitalen[5] hervorgerufen werden könne. [135] Sie bezogen sich dabei auf das unterdrückte Ionisationsverhalten von zweiatomigen Molekülen gegenüber Edelgasatomen. [138] Wie bereits in Kapitel 2.4.3 diskutiert wurde, scheint dieses Symmetrieargument allerdings nicht für alle Moleküle zuzutreffen. [78] Inwiefern die hier gezeigten Ergebnisse mithilfe solcher Erklärungsansätze zu beschreiben, oder ob die bereits erläuterten Raman-artigen Prozesse für das beobachtete Verhalten verantwortlich sind, kann nicht abschließend geklärt werden.

[5] Dyson-Orbitale sind die Ein-Elektronen-Wellenfunktion des austretenden Elektrons. [136] Sie können auch als Überlapp zwischen dem einer N-Elektronen-Wellenfunktion und der $(N-1)$-Elektronenwellenfunktion des Systems interpretiert werden. [137]

Bisher wurden lediglich die Chirpabhängigkeiten der Mutterionen diskutiert. Unterschiedliche Fragmentionen können jedoch, wie bereits für die Fragmentionen H_3^+ und CH_3^+ von Ethan in Referenz [20] gezeigt, deutlich andere Chirpabhängigkeiten aufweisen. Diese Eigenschaft ermöglicht in vielen Fällen die kohärente Kontrolle von Photodissoziationsreaktionen. Doch die Chirpabhängigkeiten von Fragmentionen erlauben es auch, weitere Informationen über den Fragmentierungsmechanismus zu gewinnen. Beispielsweise können dazu die Signale bei $m/z = 1$, 12, 15 und 16 von Methan (vgl. Abbildung 4.25) betrachtet werden. $m/z = 1$ entspricht einem H^+-Fragmention, dessen Bildung aus einem einfach-geladenen Methankation im Vergleich zu anderen Reaktionskanälen energetisch ungünstig ist. RRKM-Rechnungen legen nahe, dass die Bildung aus dem Dikation CH_4^{2+} erfolgt. [139] Der Vergleich der Chirpeffekte für die integrierten Ionenausbeuten von $m/z = 1$, 12, 15 (H^+, C^+, CH_3^+) und 16 (CH_4^+) in Abbildung 4.32 weist ebenfalls darauf hin, dass $m/z = 1$ und 12 aus einem und $m/z = 15$ und 16 aus einem anderen Reaktionskanal gebildet werden. Dies korreliert mit den RRKM-Rechnungen, und bedeutet, dass vermutlich H^+ und C^+ aus einem doppelt positiv geladenen Vorläuferion stammen, während für die Bildung von CH_3^+ und für CH_4^+ lediglich ein Elektron aus dem Molekül entfernt werden muss.

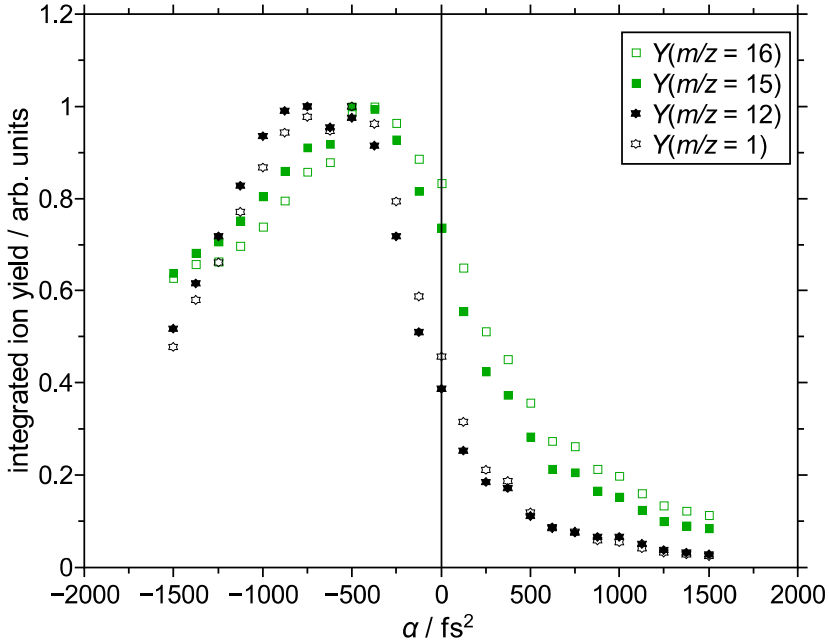

Abb. 4.32: Abhängigkeit vom linearen Chirpparameter für unterschiedliche Fragmentionen von Methan; 90 µJ.

Die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe umfasst sowohl die Maxima als auch die Steigung auf beiden Seiten von $\alpha(Y_{max})$. Auch bei der Unterscheidung von Strukturisomeren wird diese Betrachtungsweise noch einmal herangezogen werden (vgl. Abbildung 4.49 und die zugehörige Diskussion).

4.2.4 Molekulare Spezies – Resonante Anregung

Bereits im Vorfeld der Dissertation (Masterarbeit, 2012) wurden Daten für die Chirpabhängigkeit von PPO (Phenylpropylenoxid) unter Verwendung des 2f-Shapers bei 807 nm aufgezeichnet. Zu diesem Zeitpunkt war der 4f-Shaper nicht korrekt justiert. Zusätzlich wurde die Strahltaille des Laserstrahls bei diesen Experimenten mit einem Teleskop verringert, wobei gleichzeitig die Zerstörschwelle der LCD-Maske des 4f-Shapers nicht bekannt war, weshalb ebenfalls von der Verwendung des 4f-Shapers abgesehen wurde. Die Abhängigkeit der Ionenausbeuten als Funktion des Chirpparameters wurde jedoch bisher nicht ausgewertet. Eine eindeutige Zuordnung zu einem resonanten oder nicht-resonanten Anregungsprozess ist aufgrund der nur unzureichend charakterisierten elektronischen Zustände schwierig. Neben der reinen Multiphotonenionisation kann ein ((3+3)-REMPI-Prozess (vgl. Referenz [52]) am Gesamtionisationsverhalten beteiligt sein.

In Abbildung 4.33 ist exemplarisch die Chirpabhängigkeit für das Mutterion von racemischem PPO ($m/z = 134$) sowie für das H^+-Fragmention ($m/z = 1$) gezeigt. Die entsprechenden Experimente dienten der Untersuchung des Circulardichroismus, weshalb hier $\frac{Y_{LCP}+Y_{RCP}}{2}$ aufgetragen wurde. Im Unterschied zu den Ergebnissen aus dem ersten Abschnitt dieses Teilkapitels wurden hierbei also stets circular polarisierte Laserpulse verwendet. Zusätzlich handelt es sich bei den aufgetragenen Pulsdauern um gemessene Werte, wobei diese dem Mittelwert aller Wiederholungsmessungen für den entsprechenden Abstand von Gitter und Linse entsprechen (vgl. Referenz [52]). Der durch das verwendete $\lambda/4$-Plättchen zusätzlich aufgeprägte Chirp ist nicht in den gemessenen Pulsdauern berücksichtigt. Er kann jedoch als vernachlässigbar angesehen werden. Dies wurde sowohl mit Labview simuliert als auch durch eine experimentelle

Testmessung verifiziert.[6] Als weiterer Unterschied zu den Ergebnissen, die mithilfe des 4f-Shapers erhalten wurden, ist eine deutlich verringerte Fokusintensität zu nennen. Dies wurde mit einem Teleskop, das zwischen Verstärkersystem und 2f-Shaper zum Einsatz kam, erreicht. Der gezeigte Datensatz wurde bei einer Pulsenergie von 30 µJ aufgenommen, was jedoch niedrigeren Intensitäten als bei den oben gezeigten Datensätzen entspricht. Auf diese Weise wurde eine weniger ausgeprägte Fragmentierung des Mutterions erreicht.

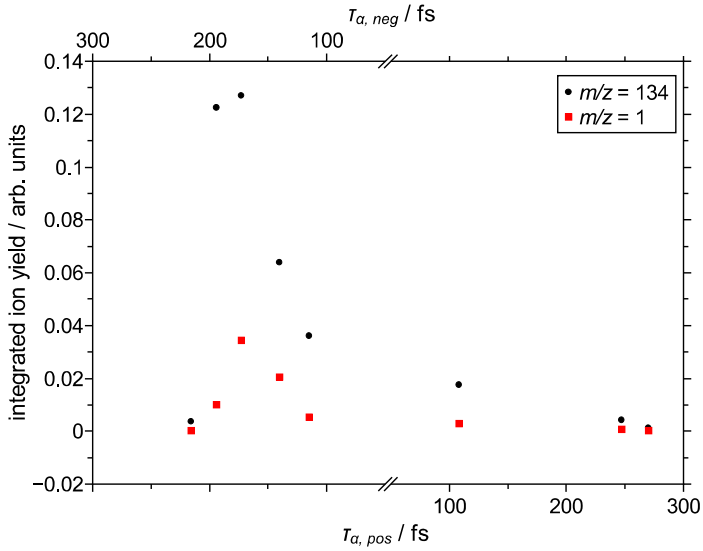

Abb. 4.33: Chirpabhängigkeit vom PPO-Racemat; auf der oberen x-Achse sind die Pulsdauern des negativen Chirpparameters, an der unteren x-Achse die des positiven Chirpparameters aufgetragen; 30 µJ, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Wie in Abbildung 4.33 zu erkennen ist, sind bei negativen linearen Chirpparametern die Ionenausbeuten gegenüber positiv gechirpten Pulsen bei vergleichbarer Pulsdauer deutlich erhöht. Auch für PPO lässt sich also ein ähnlich ausgeprägter vorzeichenbehafteter Chirpeffekt, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, mit ($\alpha(Y_{max}) < 0\,\mathrm{fs}^2$) feststellen. Ähnliche Datensätze liegen sowohl für weitere Fragmentionen, als auch für alle untersuchten Enantiomere ((*R*,*R*)-, (*R*,*S*)-, (*S*,*R*)-, (*S*,*S*)-PPO) vor.

Insgesamt zeigt sich daran, dass der vorzeichenbehaftete Chirpeffekt

[6] Für die GRENOUILLE-Messung muss ein horizontal polarisierter Puls vorliegen. Die Messung einer Verlängerung des Pulses durch ein $\lambda/4$-Plättchen muss also bei einer Einstellung von 0° zwischen Laserpolarisation und der schnellen Achse vorgenommen werden.

- nicht von der Methode der Phasenmodulation abhängt,
- nicht nur mit linear oder nur mit circular polarisierten Pulsen beobachtet wird,
- auch für aromatische Systeme auftreten kann und
- von der Intensität (elektrische Feldstärke), nicht jedoch von der Stärke der Fokussierung (Strahlenoptik), abhängt.

Für Moleküle, deren elektronische Zustände besser bekannt sind, lässt sich außerdem die Abhängigkeit der Ionenausbeuten vom Chirpparameter unter gezielt resonanter Anregung beobachten. Welche Unterschiede sich im Vergleich zu den Chirpabhängigkeiten der nicht-resonant angeregten Alkane ergeben, wird im Folgenden anhand der Ergebnisse im NIR- und im UV-Bereich diskutiert.

Mit einer Zentralwellenlänge von 807 nm können beispielsweise bei Difluorbenzol (DFB) resonante Zustände adressiert werden. Diese sind sowohl experimentell, als auch theoretisch gut charakterisiert. [140] Die doppellogarithmische Auftragung ergab für die DFB-Isomere einen Multiphotonenexponent im Bereich von 3-4 Photonen. Um die jeweiligen Ionisierungsenergien zu überschreiten werden 6 bis 7 Photonen[7] mit jeweils 1.54 eV benötigt. Im Bereich von 4.6 bis 4.7 eV besitzen die Isomere einen elektronisch angeregeten S_1-Zustand. [140] Dies spricht dafür, dass die Ionisation über einen (3+4)-REMPI-Prozess erfolgt. Während häufig der erste Absorptionsschritt für den beobachteten Multiphotonenexponent verantwortlich ist, haben Scaraborough *et al.* gezeigt, dass auch der Ionisationsschritt für die Steigung der doppellogarithmischen Auftragung ausschlaggebend sein kann. [65] Des Weiteren ist für die Monohalogenbenzole bekannt, dass der Beitrag der Anregung aus dem HOMO-1 ebenfalls bei einem (3+4)-REMPI-Prozess mit Femtosekunden-Laserpulsen im Nahinfrarot relevant ist. [141] Dies kann auch dann zur Beobachtung eines Multiphotonenexponenten $n > 3$ führen, wenn formal bereits 6 beziehungsweise (3+3) Photonen, wie

[7] Für *p*-DFB reichen 6 Photonen gerade aus, während für die anderen Isomere 7 Photonen benötigt werden. Bei dieser Betrachtungsweise sind jedoch mögliche Verschiebungen der energetischen Abstände vernachlässigt.

im Fall von p-DFB, zur Ionisation ausreichen würden. Weiterhin ist für die DFB-Isomere eine energetisch schmalbandige ($< 1\,\text{eV}$) Shape-Resonanz direkt oberhalb der Ionisierungsenergie bekannt. [140]

Hier wird zunächst die Chirpabhängigkeit des Mutterions ($m/z = 114$) erläutert. Die Chirpabhängigkeit der Fragmentionen, Fragmentionenverhältnisse sowie das zugehörige Massenspektrum (Abbildung 4.48) werden in Kapitel 4.3.2 diskutiert.

In Abbildung 4.34 sind die normierten Mutterionenausbeuten von o-DFB bei Pulsenergien von 20 µJ und 40 µJ aufgetragen.

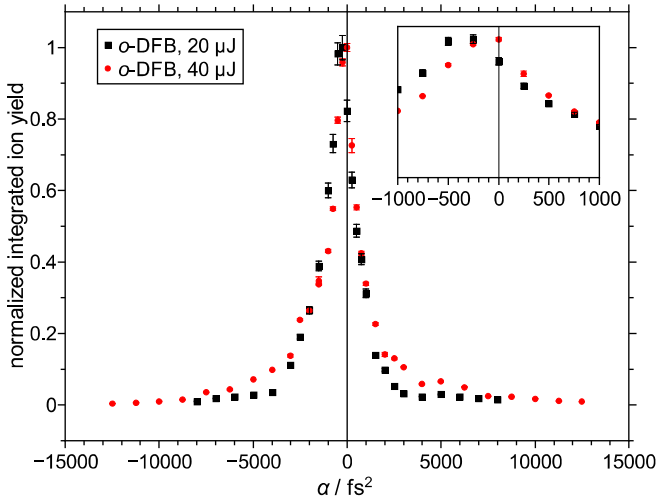

Abb. 4.34: Chirpabhängigkeit der normierten Ionenausbeuten des Mutterions ($m/z = 114$) von o-DFB mit Standardfehlern; $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Für die bei niedriger Laserpulsenergie aufgenommenen Verläufe der Ionenausbeuten als Funktion des linearen Chirpparameters liegt ein vorzeichenbehafteter Chirpeffekt mit $\alpha(Y_{max}) = -250\,\text{fs}^2$ vor. Dieser Effekt ist bei höheren Intensitäten – in diesem Fall bei einer Pulsenergie von 40 µJ – nur noch als leichte Asymmetrie zu beobachten, wobei der intensitätsgetriebene Chirpeffekt dominiert. Der hier untersuchte Bereich des linearen Chirpparameters ist deutlich größer, da er primär zur Untersuchung der Unterscheidbarkeit der DFB-Isomere dienen sollte (vgl. hierzu Kapitel 4.3). Gleichzeitig ist die Schrittweite der Variation des linearen Chirpparameters erhöht. Unter Berücksichtigung der Standardfehler, erhalten über die entsprechende Fehlerfortpflanzung, ist der Effekt jedoch eindeutig zu erkennen.

Der 4f-Shaper, insbesondere die LCD-Maske, ist nicht für einen Betrieb im UV-Bereich ausgelegt. Deshalb wurde für die Untersuchung der Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuten bei ~300 nm der 2f-Shapers verwendet. Anzumerken ist dabei, dass bei der Variation des linearen Chirpparameters im UV-Bereich die Wahl der Lage von $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ willkürlich gewählt werden musste, da keine (einfache) Charakterisierungsmöglichkeit vorhanden war. Hierzu müsste ein Kreuzkorrelationsexperiment aufgebaut werden.

Limonen, wird bei 310 nm, wie in Kapitel 4.6.5 näher erläutert, über einen (2+1)-REMPI-Prozess ionisiert. In Abbildung 4.35 sind die erhaltenen, integrierten Ionenausbeuten für das Isopren-Fragmention mit $m/z = 68$ (vgl. Kapitel 4.4.3) sowie das Mutterion (inklusive dem ^{13}C-Signal) aufgetragen. Zu beachten ist der deutlich größere Messbereich im Vergleich zu den Experimenten mit dem 4f-Shaper aus Abschnitt 4.2.1. Die Genauigkeit der x-Achse ist dabei durch das manuelle Ablesen der Verschiebestrecke auf dem verwendeten Lineal beschränkt. Auf der Millimeter-Skala lässt sich ein Wert auf etwa 0.5 mm genau ermitteln, was etwa $500\,\mathrm{fs}^2$ entspricht (vgl. hierzu auch die Erläuterungen in Referenz [97]). [49]

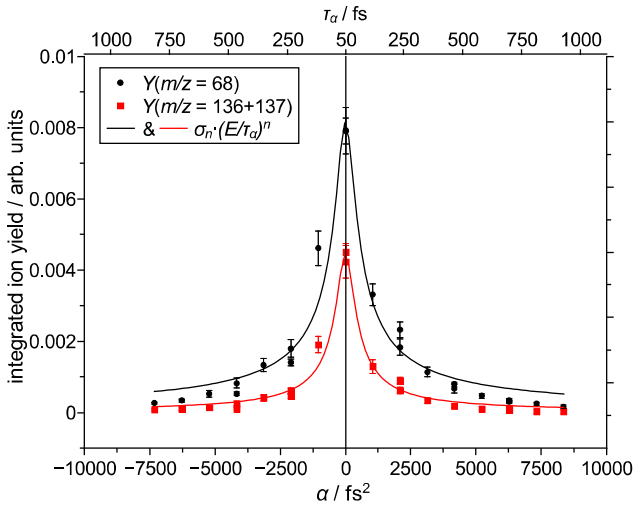

Abb. 4.35: Chirpabhängigkeit von (*S*)-Limonen (Symbole) und Anpassungskurven nach Gleichung 4.4; 310 nm, 0.38 µJ, $2.2 \cdot 10^{-5}$ mbar, lineare Polarisation.

Die gezeigten Anpassungskurven entsprechen einer Modifikation von Gleichung 2.49. Die experimentell bestimmte Laserpulsenergie wurde als Konstante behandelt und betrug in diesem Fall 0.38 µJ. Die Intensität skaliert dann – wie

auch in Gleichung 4.3 – mit der chirpabhängigen Pulsdauer τ_α. Neben dem Multiphotonenexponent (n) wird als weiter Parameter der Absorptionsquerschnitt σ_n berücksichtigt.

$$Y = \sigma_n \cdot \left(\frac{E_P}{\tau_\alpha}\right)^n \tag{4.4}$$

Dadurch kann offensichtlich die Chirpabhängigkeit der absoluten Ionenausbeuten hinreichend gut beschrieben werden. In diesem Datensatz ist also deutlich ein intensitätsgetriebener Prozess zu beobachten. Als Parameter wurden die in Tabelle 4.7 aufgelisteten Größen erhalten.

Tab. 4.7: Parameter der Anpassungskurven für die Chirpabhängigkeit von (S)-Limonen in Abbildung 4.35.

m/z	σ_n	n
68	$6.87 \cdot 10^{-9}$	0.9
136+137	$1.00 \cdot 10^{-10}$	1.1

Hier scheint also die herkömmliche Erwartung „kürzester Laserpuls ⇔ höchste Ionenausbeute“ zuzutreffen.

Die Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuten für Carvon wurde ebenfalls mithilfe des 2f-Shapers im UV-Bereich untersucht. Dabei kann die Anregung über einen (1+2)-REMPI-Prozess stattfinden. Allerdings wurde für die Anregung mit linear polarisierten Laserpulsen ein Multiphotonenexponent von $n = 3$ durch doppellogarithmische Auftragung ermittelt. Dies spricht dafür, dass die Population des resonanten Zwischenzustands eine weniger wichtige Rolle spielt. Bezogen auf die in Abbildung 4.36 dargestellten Chirpabhängigkeiten der Mutterionen ist bei einigen Wellenlängen nicht auszuschließen, dass zusätzlich ein vorzeichenbehafteter Chirpeffekt vorliegt.

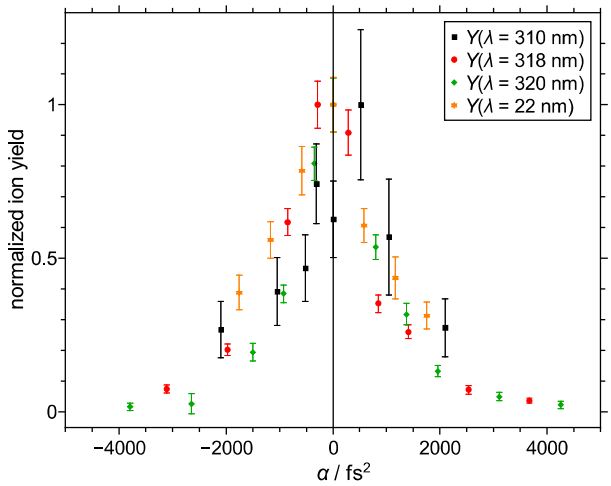

Abb. 4.36: Chirpabhängigkeit von (*R*)-Carvon; 0.5 µJ, 3–7 · 10^{-6} mbar, Daten teilweise entnommen aus Referenz [97].

Bei 320 nm ist dabei ein sehr symmetrischer Verlauf bezogen auf die maximale Ionenausbeute zu beobachten. Für 310 nm, 318 nm und 322 nm lässt sich eine geringfügige Abweichung erkennen. Allerdings fallen die hier gezeigten Effekte eher gering aus.

Zusammenfassend hat die Untersuchung der molekularen Spezies gezeigt, dass einige der untersuchten Moleküle einen ausgeprägten vorzeichenbehafteten Chirpeffekt aufweisen. Die höchsten Ionenausbeuten werden dabei im Bereich negativer Chirps beobachtet. Für das Verständnis der physikalischen Ursache des Effekts ist es sinnvoll, die Ionisation von Analyten ohne Vibrationsfreiheitsgrade zu betrachten. Hierzu bieten sich die Edelgastatome an.

4.2.5 Edelgasatome

In Abbildung 4.37 sind hierzu die normierten integrierten Ionenausbeuten der einfach-ionisierten Atome in Abhängigkeit vom linearen Chirpparameter bei etwa 30 µJ aufgetragen. Die spektrale Phase wurde hierbei mit dem 4f-Shaper variiert.

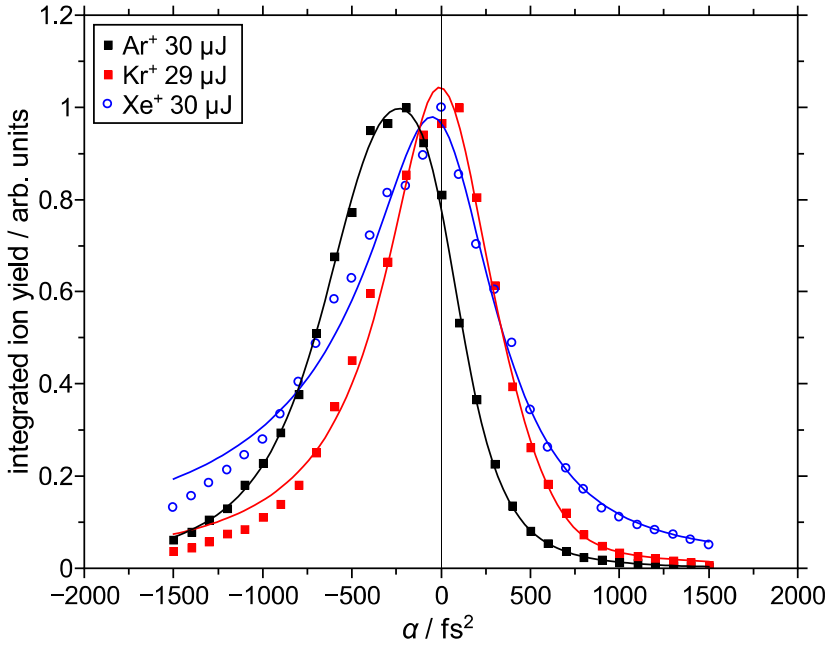

Abb. 4.37: Chirpabhängigkeit der Edelgasatome. [123]

Die asymmetrischen Chirpabhängigkeiten der Edelgasatome sind deutlich weniger ausgeprägt als bei den, im vorangegangen Kapitel diskutierten, Molekülen. Bei Xenon ist der Verlauf bei höheren Beträgen des Chirpparameters nicht symmetrisch, während die höchste Ionenausbeute für Argon bei $\alpha = -300\,\mathrm{fs}^2$ beobachtet wird. Vibrationsfreiheitsgerade scheinen demnach nicht die alleinige Ursache der vorzeichenbehafteten Chirpeffekte zu sein.

In Tabelle 4.8 sind die Anpassungsparameter für den Verlauf der Chirpabhängigkeit der Edelgase zusammengefasst. Dabei ist zu erkennen, dass der sigmoidale Anteil in allen Fällen durch den sehr kleinen k-Parameter einen relativ geringen Einfluss hat.

Tab. 4.8: Parameter für die Anpassung der Chirpabhängigkeiten der Edelgasatome.

	Argon	**Krypton**	**Xenon**
k / 10^{-9}	1.62	0.93	1.15
h / fs^2	328.39	-620.08	-372.98
i / fs^2	169.46	145.74	392.42
l / 10^{-9}	2.81	1.6	1.78
n	3.31	1.84	1.29

Die Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuten und das Ionenausbeuteverhältnis $Y(Xe^{2+})/Y(Xe^{+})$ von Xenon wurde bereits von Wiehle untersucht. [142] Er nahm jedoch keine systematische Variation der Chirpparameter vor, sondern optimierte die Ausbeuten oder Ausbeuteverhältnisse mithilfe eines genetischen Algorithmus. Als optimierte (zeitliche) Pulsform erhielt er dabei einen Puls, der Prä- oder Postpulse aufwies. Dies erklärte er mit *Population Trapping* (vgl. Kapitel 4.1.1). Weiterhin zeigte er, dass das Ausbeuteverhältnis $Y(Xe^{2+})/Y(Xe^{+})$ durch eine Änderung der spektralen Phase der Laserpulse gegenüber einem transform-limitierten Laserpuls erhöht werden kann. Bei Laserpulsenergien von 15 und 30 µJ reichte auch in dieser Arbeit die Ionenausbeute von Xe^{2+} aus, um ein entsprechendes Ausbeuteverhältnis als Funktion des linearen Chirpparameters, wie in Abbildung 4.38 gezeigt, zu untersuchen. Der quadratische Chirpparameter führt bei ausreichend großen Beträgen für β, wie in Kapitel 3.2 erläutert, zu Prä- und Postpulsen, was einen direkten Vergleich mit der Arbeit von Wiehle ermöglicht.

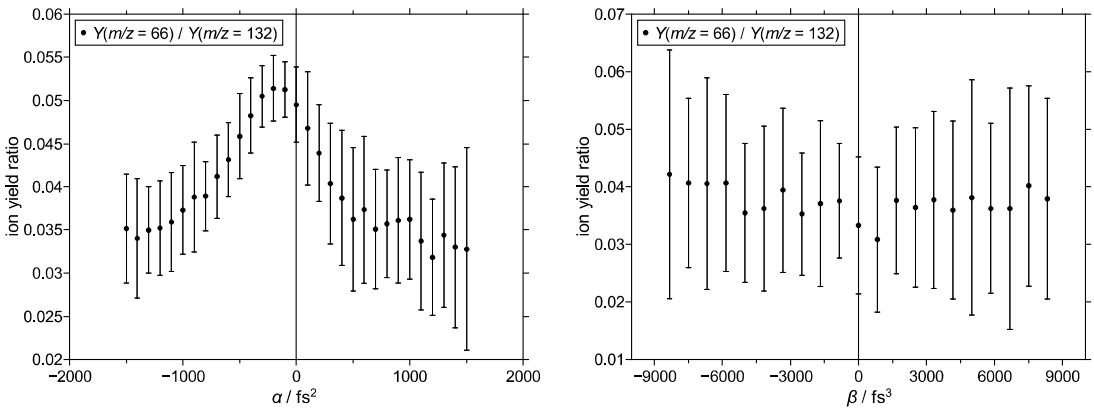

Abb. 4.38: Abhängigkeit des Ionenausbeuteverhälsnisses $Y(Xe^{2+})/Y(Xe^{+})$ vom linearen (links, 30 µJ) und quadratischen (rechts, 15 µJ) Chirpparameter.

Auch hier lässt sich ein kleiner vorzeichenbehafteter Chirpeffekt im Bereich zwischen $\alpha = -100\,\mathrm{fs}^2$ bis $\alpha = -200\,\mathrm{fs}^2$ bei der Variation des linearen Chirpparameters beobachten. In diesem Bereich wird also Xe^{2+} im Vergleich zu Xe^{+} effizienter gebildet. Das Ionenausbeuteverhältnis $Y(Xe^{2+})/Y(Xe^{+})$ scheint hingegen nicht von der Variation des quadratischen Chirpparameters abzuhängen. Diese Beobachtungen stimmen demnach nicht mit der Aussage von Wiehle in Referenz [142] überein. Allerdings führen die in Abbildung 4.38 gezeigten quadratischen Chirpparameter noch nicht zu besonders ausgeprägten Prä- und Postpulsen. Hierfür sind größere Beträge für β notwendig, bei denen jedoch die Xe^{2+}-Ionenausbeute zu gering war, um das Verhältnis analysieren zu können.

4.2.6 Vergleich zum Einfluss der Spektralen Phase

Zusammenfassend lässt sich für den Einfluss der spektralen Phase festhalten, dass ein vorzeichenbehafteter Chirpeffekt sowohl bei resonanter als auch nichtresonanter Ionisation auftreten kann. Allerdings kann der ausgeprägte, vorzeichenbehaftete Chirpeffekt, der bei Phenylpropylenoxid beobachtet wurde, weder eindeutig als resonante noch als nicht-resonante Anregung klassifiziert werden. Für Atome und Moleküle wie Methanol, bei denen der Einfluss der molekularen Struktur auf das Ionisationsverhalten geringer ausfällt, sind nur leichte Asymmetrien oder Verschiebungen zu beobachten. Wirkt sich die Molekülstruktur jedoch stärker auf die bei der Ionisation relevanten elektronischen Zustände

aus, so dominiert die vorzeichenbehaftete gegenüber der intensitätsgetriebenen Chirpabhängigkeit. Dabei ist die Laserpulsenergie beziehungsweise die Spitzenintensität entscheidend für die Ausprägung der Vorzeichenabhängigkeit.

4.3 Unterscheidung von Strukturisomeren

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Chirpabhängigkeit zur Unterscheidung der *o*-, *m*- und *p*-Strukturisomere von Difluorbenzol und Benzoldiamin vorgestellt. Dabei wird sowohl der Einfluss des linearen Chirpparameters als auch der des quadratischen Chirpparameters bei einer Zentralwellenlänge von 807 nm untersucht. Im Folgenden wird sowohl auf Gemeinsamkeiten als auch auf Unterschiede zwischen diesen beiden Systemen eingegangen.

Für die Ionisierungsenergie der Difluorbenzolisomere gilt die Reihenfolge IE(*p*-DFB) < IE(*o*-DFB) < IE(*m*-DFB). [140] Dies kann als genereller Trend für alle Dihalogenbenzolisomere angesehen werden. [143] Für die energetische Abfolge der Ionisierungsenergie der Benzoldiaminisomere lassen sich unterschiedliche Reihenfolgen in der Literatur finden. Einigkeit besteht jedoch darüber, dass die Energie des *p*-Isomers am niedrigsten liegt und der Abstand zwischen *o*- und *m*-BDA gering ausfällt (vgl. dazu die Diskussion in Referenz [144]). Zu den Arbeiten, in denen alle drei Isomere untersucht wurden, zählen zwei experimentelle Photoelektronenspektroskopie-Untersuchung von Streets *et al.* und Palmer *et al.* sowie eine theoretische Arbeit von Filipa *et al.* In diesen drei Arbeiten entspricht die Reihenfolge der Ionisierungsenergie IE(*p*-BDA) < IE(*m*-BDA) < IE(*o*-BDA). [144–146] In Tabelle 4.9 sind die ersten Ionisierungsenergien der Isomere von DFB und BDA zusammengefasst.

Tab. 4.9: Zusammenstellung der Ionisierungsenergien der disubstituierten Benzolisomere und der theoretisch notwendigen sowie experimentell ermittelten Multiphotonenexponenten n des jeweiligen Mutterions.

Molekül	**IE(*o*) / eV**	**IE(*m*) / eV**	**IE(*p*) / eV**	n_{theo}	n_{exp}
Difluorbenzol [140]	9.30	9.34	9.16	6-7	3.7
Benzoldiamin [145]	7.69	7.60	7.34	5-6	2.2

4.3.1 Benzoldiaminisomere

Für die Benzoldiaminisomere liegt der Dampfdruck an der unteren Grenze des Bereichs, der bei effusivem Gaseinlass zu ausreichend intensiven Ionensignalen im Flugzeit- beziehungsweise Massenspektrum führt. Die Dampfdrücke für die drei Isomere lassen sich mithilfe der in Referenz [144] ermittelten Parameter a und b für die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$ln(p) = a - b \cdot \frac{1}{T} \tag{4.5}$$

als Funktion der Temperatur berechnen. Dabei ergeben sich bei 298 K für das *o*-Isomer 0.20163 Pa, für das *m*-Isomer 0.06483 Pa und für *p*-BDA 0.0205 Pa. Die Dampfdrücke unterscheiden sich also unter diesen Bedingungen etwa um einen Faktor 10 zwischen dem *o*- und *p*-Isomer.

In allen Fällen gelang es jedoch ein Massenspektrum, wie es in Abbildung 4.39 für *p*-BDA dargestellt ist, zu erhalten.[8] Des Weiteren wurden zwei Mischungen der Isomere untersucht, um zu überprüfen, inwiefern eine qualitative und quantitative Unterscheidung in Isomerengemischen gelingt. Die in Tabelle 4.10 zusammengestellten Mischungen von zwei beziehungsweise drei Isomeren wurden dabei verwendet.

[8] Im Anhang ist das Massenspektrum bis $m/z = 160$ dargestellt. Hierbei ist ein zusätzliches Signal mit geringer Intensität bei $m/z = 152$ zu erkennen. Dieses stammt vermutlich, wie bereits in Referenz [101] diskutiert, aus der Synthese.

Tab. 4.10: Gewichtsanteile der Isomerenmischungen A und B mit zwei beziehungsweise drei Isomeren.

Strukturisomer	Mischung A	Mischung B
p-BDA	15 %	56 %
o-BDA	–	25 %
m-BDA	85 %	19 %

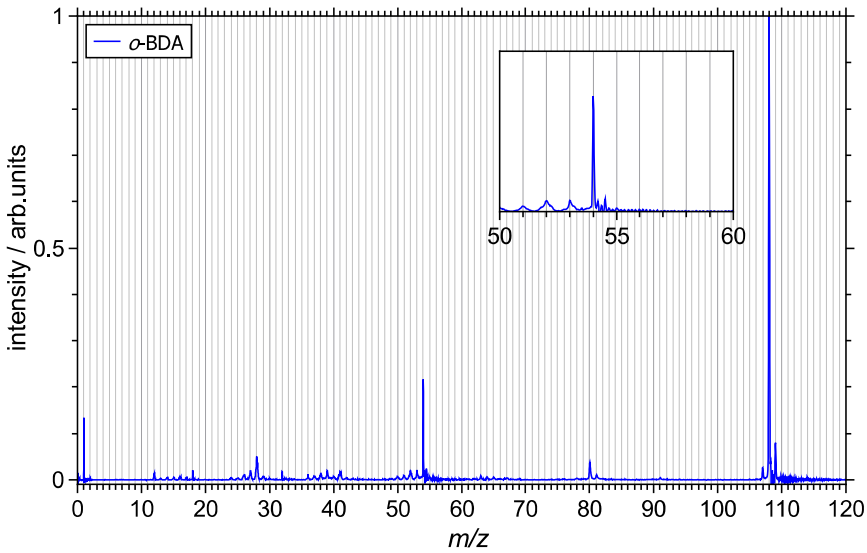

Abb. 4.39: Massenspektrum von *p*-Benzoldiamin; 17 µJ, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Im vergrößerten Ausschnitt ist das Signal bei $m/z = 54$ dargestellt. Hierbei handelt es sich vermutlich um das doppelt-geladene Mutterion. Auffällig ist dabei, dass die Intensität des Signals relativ hoch ist. Dies ist ein eher ungewöhnliches Verhalten, da doppelt-geladene Molekülionen häufig instabil sind und somit schnell, beispielsweise in einer Coulomb-Explosion, zerfallen. Sie sind deshalb häufig nicht, oder nur mit geringer Intensität, im Massenspektrum sichtbar. In diesem Fall müsste das Ion also durch eine entsprechende Stabilisierung eine ausreichend hohe Lebensdauer (> 5 µs) aufweisen, um den Detektor zu erreichen.

Einen Hinweis darauf, dass es sich tatsächlich um das doppelt geladene Mutterion handelt, bietet der Vergleich mit den Signalformen der umgebenden Frag-

mentionen. Die Signalform von $m/z = 54$ ist deutlich schmaler und damit die kinetische Energie der Ionen geringer. Eine höhere kinetische Energie stammt dabei üblicherweise aus Fragmentierungsprozessen. Beispielsweise bei $m/z = 52$ ist außerdem zu beobachten, dass unterschiedliche kinetische Energien vorliegen, die beispielsweise durch die Bildung aus verschiedenen Fragmentierungskanälen resultieren können.

Auch die in Abbildung 4.40 gezeigten integrierten Ionenausbeuten des Signals bei $m/z = 54$ weisen im Vergleich zum einfach-geladenen Mutterion ($m/z = 108$) eine deutlich steilere Abhängigkeit von der Laserpulsenergie auf. Für die Bildung dieses Ions muss das Molekül also deutlich mehr Energie aufnehmen. Dies steht damit in Übereinstimmung, dass zum Entfernen von zwei Elektronen eine deutlich höhere Energiebarriere überwunden werden muss.

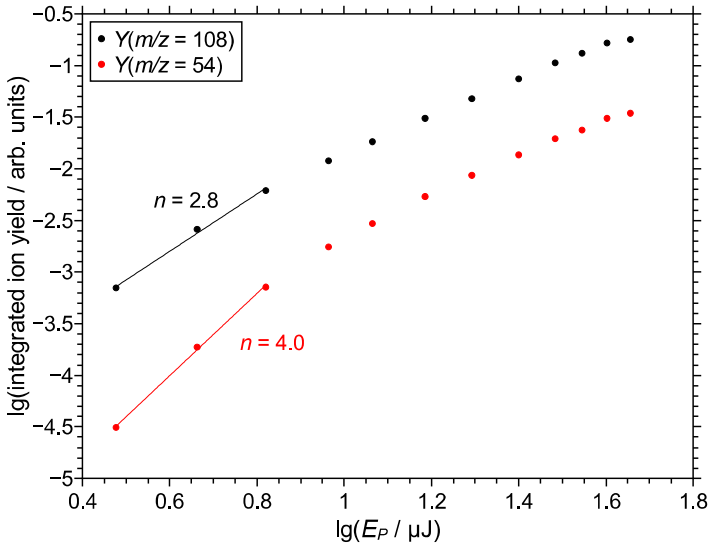

Abb. 4.40: Doppellogarithmische Auftragung der integrierten Ionenausbeuten für das einfach- und das doppelt-geladene Mutterion von Benzoldiamin (Mischung B); $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Noch prägnanter zeigt jedoch die Aufnahme weiterer Flugzeitmassenspektren mit höherer Energieauflösung unter Raumfokus-Bedingungen, dass die Verteilung der kinetischen Energie derjenigen des Mutterions ähnelt und sich stark von der Verteilung der übrigen Fragmentionen abhebt. Hierzu ist exemplarisch ein Massenspektrum bei einem Zugfeld von $G_1 = 100\,\mathrm{V/cm}$ in Abbildung 4.41 gezeigt.

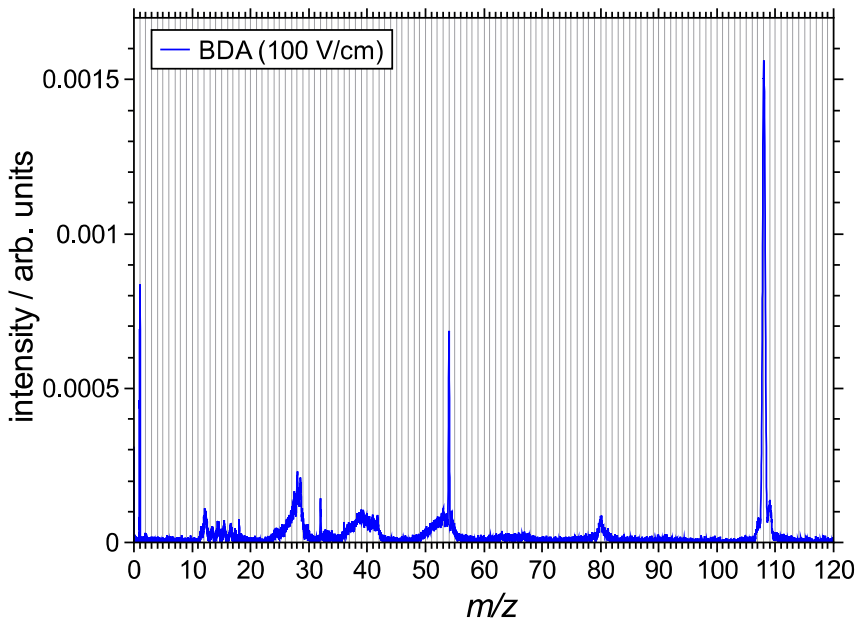

Abb. 4.41: Massenspektrum von Benzoldiamin (Mischung B); $2 \cdot 10^{-6}$ mbar, L_1: 1.000 kV, L_2: 0.860 kV; im Rahmen dieser Arbeit für Referenz [101] erstellt.

Durch die Anpassung von Gaussverteilungen, wie exemplarisch in Abbildung 4.42 für ein Zugfeld von $G_1 = 20\,\mathrm{V/cm}$ gezeigt, an die Signalverläufe bei $m/z = 54$ und $m/z = 108$, können die in Tabelle 4.11 zusammengestellten, kinetischen Energien ermittelt werden.

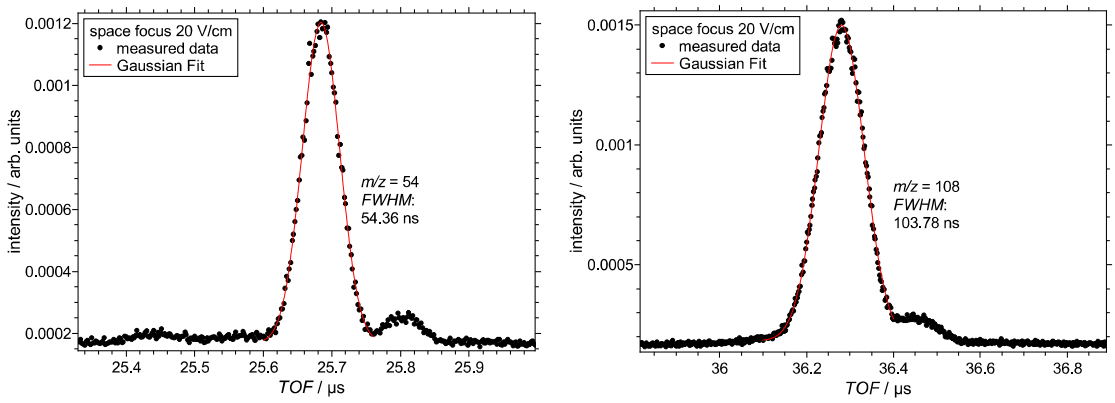

Abb. 4.42: Signalverlauf in der Flugzeitdomäne und Gaussanpassung der Signale und Halbwertsbreiten von $m/z = 54$ und $m/z = 108$ (Mischung A); 48 µJ, $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, L_1: 0.200 kV, L_2: 0.170 kV; im Rahmen dieser Arbeit für Referenz [101] erstellt.

Für den Zusammenhang zwischen den Flugzeitdifferenzen in der Flugzeitmassenspektrometrie und der thermischen Energie E_{therm} der Ionen gilt dabei: [147]

$$E_{therm} = \frac{3}{16 \cdot \ln(2)} \cdot \frac{q^2 G^2 (\Delta t_{FWHM})^2}{m} = \frac{3}{2} kT. \tag{4.6}$$

Die thermische Energie und damit auch die Temperatur hängen sowohl vom Flugzeitunterschied auf halber Signalhöhe Δt_{FWHM}, als auch von der Ladung q des Ions quadratisch ab. Hingegen liegt nur eine invers proportionale Abhängigkeit von der Masse des Ions vor. Beim Übergang von $m/z = 108$ für M^+ zu $m/z = 54$ für entweder M^{2+} oder $(M/2)^+$ resultieren also als Ergebnis der Berechnung unterschiedliche thermische Energien für die beiden möglichen Spezies für das Signal bei $m/z = 54$. Die daraus ermittelten Temperaturen sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt.

Tab. 4.11: Flugzeitdifferenzen Δt_{FWHM} und zugehörige Temperaturen für die Signale bei $m/z = 54$ und $m/z = 108$.

	$(M/2)^+$/1		M^{2+}/1		M^+/1	
G_1 / V/cm	Δt_{FWHM} / ns	T / K	Δt_{FWHM} / ns	T / K	Δt_{FWHM} / ns	T / K
10	119.96	53	119.96	108	224.40	94
20	54.36	44	54.36	88	103.01	81
30	40.07	54	40.07	108	80.01	107
80	20.78	103	20.78	206	38.09	173

Die so ermittelten thermischen Energien sprechen dafür, dass ein Abbildungsfehler im Flugzeitmassenspektrometer vorliegt. Die tatsächliche Abkühlung der Ionen auf etwa 80 K bis 100 K ist bei einem effusiven Gaseinlass als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Insgesamt zeigt sich allerdings, dass die thermische Energie des Signals bei $m/z = 54$ den Werten für $m/z = 108$ entspricht und nicht durch Fragmentierungsprozesse gegenüber dem einfach-geladenen Mutterion verbreitert ist. Dies stützt die Hypothese, dass es sich um das doppelt-geladene, intakte Mutterion handelt.

Für beide Ionenspezies ist in Abbildung 4.43 der Einfluss des, mit dem 4f-

Shaper variierten, linearen und quadratischen Chirpparameters auf die integrierten Ionenausbeuten dargestellt.

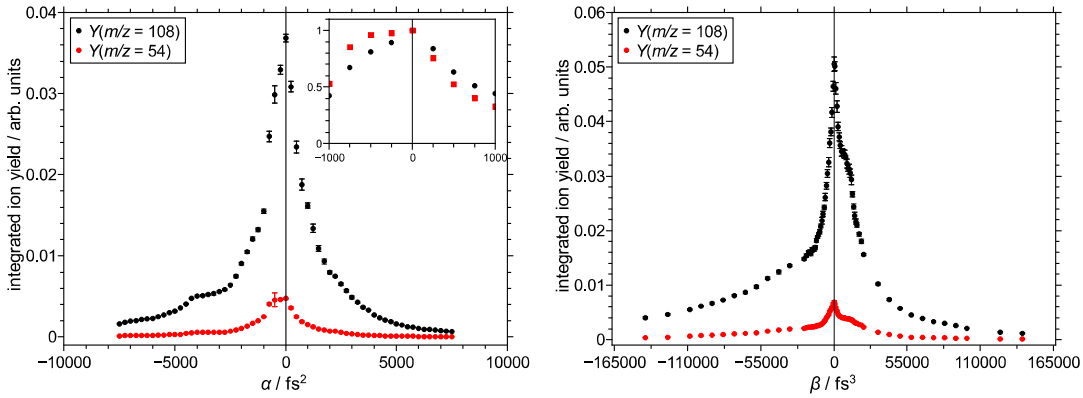

Abb. 4.43: Chirpabhängigkeiten der integrierten Ionenausbeuten von *o*-BDA, im vergrößerten Aussschnitt (links) sind die normierten Ionenausbeuten dargestellt; 20.5 µJ, $6 \cdot 10^{-7}$ mbar; im Rahmen dieser Arbeit für Referenz [101] erstellt.

Für das Mutterion zeigt sich hierbei auch bei einer recht kleinen Intensität, respektive Pulsenergie, keine Verschiebung der maximalen Ionenausbeuten ausgehend von $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$. Dafür sind leicht asymmetrische Schultern in den Signalverläufen zu erkennen. Auch bei der Variation des quadratischen Chirpparameters ist für das Mutterion bei etwa $\beta = 8000\,\mathrm{fs}^3$ eine ausgeprägte Schulter zu erkennen. Die Ionenausbeute ist dabei im Bereich positiver quadratischer Chirpparameter im Vergleich zu $\beta = -8000\,\mathrm{fs}^3$ erhöht. Im Gegensatz dazu ist für $m/z = 54$ eine Asymmetrie in Bezug auf $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ zu beobachten. Insgesamt zeigen alle weiteren Fragmentionen ähnliche Chirpabhängigkeiten.

Durch die Betrachtung von Ionenausbeuteverhältnissen, wie in Abbildung 4.44 zusammengestellt, können die bestehenden Unterschiede hervorgehoben werden. Dabei sind sowohl intensitätsgetriebene als auch vorzeichenbehaftete Chirpeffekte für die unterschiedlichen Fragmentierungsprozesse zu erkennen.

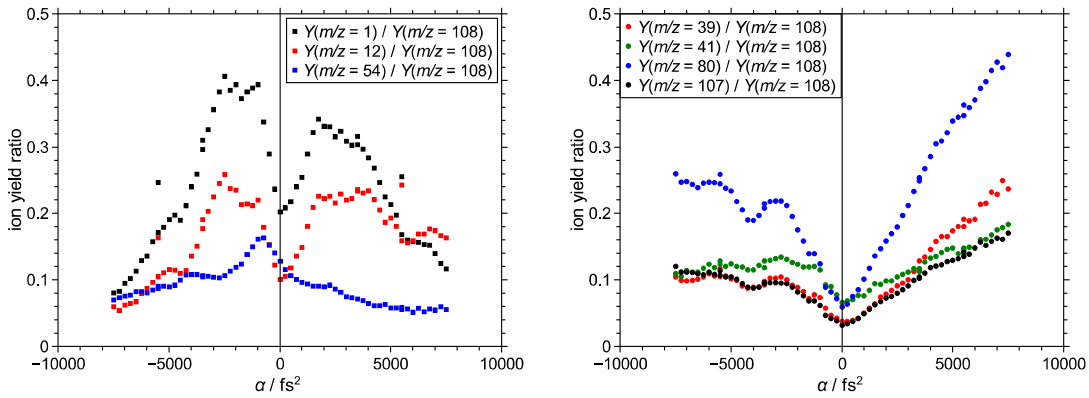

Abb. 4.44: Chirpabhängigkeiten der Ionenausbeuteverhältnisse von *o*-BDA; 20.5 µJ, $6 \cdot 10^{-7}$ mbar; im Rahmen dieser Arbeit für Referenz [101] erstellt.

Die Ionenausbeuteverhältnisse, die rechts in Abbildung 4.44 dargestellt sind, weisen ein Minimum für die kürzesten Pulse bei $\alpha = 0\,\mathrm{fs}^2$ auf. Da die Ionenausbeuteverhältnisse für längere Pulse zunehmen, scheint für das Ablaufen der entsprechenden Fragmentierungsprozesse also nicht eine besonders hohe Spitzenintensität benötigt zu werden, sondern vielmehr eine längere Pulsdauer vorteilhaft zu sein. Besonders für das Ausbeuteverhältnis $Y(m/z = 80)/Y(m/z = 108)$ ist außerdem ein vorzeichenbehafteter Chirpeffekt zu erkennen, wobei für positive lineare Chirps vermehrt das $C_5H_4NH_2^+$-Fragmention ($m/z = 80$) gebildet wird.

Für die Ionenausbeuteverhältnisse im linken Graphen von Abbildung 4.44 wird im Gegensatz zu den Verläufen der Fragmentionen im rechten Graphen jeweils ein Maximum für gechirpte Pulse durchlaufen. Besonders für H^+ ($m/z = 1$) und C^+ ($m/z = 12$) sind zwei ausgeprägte Maxima mit steilen Abfällen hin zu noch stärker gechirpten beziehungsweise noch längeren Pulsen zu erkennen. Bei besonders langen Pulsen (Chirpparameter oberhalb von $|\alpha| = 3000\,\mathrm{fs}^2$) scheint die Photonendichte, die für die Bildung dieser kleinen Fragmentionen benötigt wird, nicht mehr ausreichend hoch zu sein. Für $m/z = 1$ und $m/z = 54$ lassen sich außerdem höhere Ionenausbeuteverhältnisse im Bereich negativer Chirpparameter beobachten. Eine mögliche Erklärung für diese Gemeinsamkeiten könnte die Bildung der Fragmentionen $m/z = 1$ und $m/z = 12$ aus dem doppelt-geladenen Vorläuferion ($m/z = 54$) sein, sodass die Dynamik der Doppelionisation sich auch in der Chirpabhängigkeit der Fragmentionen widerspiegelt.

Anhand der so ermittelten Ionenausbeuteverhältnisse können schließlich auch die Strukturisomere voneinander unterschieden werden. Hierfür können prinzipiell alle Fragmentionenverhältnisse herangezogen werden. Es stellte sich heraus, dass einige Fragmentierungskanäle für jeweils nur ein Isomer charakteristisch sind.[101] So liegen die Ionenausbeuteverhältnisse $Y(m/z = 80)/Y(m/z = 108)$ für *o*- und *m*-BDA übereinander, während sich das Verhältnis des *p*-Isomers von *o*- und *m*-BDA unterscheiden lässt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in Referenz [101]. Darüber hinaus gibt es außerdem ein Ionenausbeuteverhältnis, das eine eindeutige Unterscheidbarkeit aller drei Isomere ermöglicht: $Y(m/z = 54)/Y(m/z = 108)$. Wie in Abbildung 4.45 gezeigt, gelingt die Unterscheidung anhand der Variation des linearen Chirpparameters aufgrund einer Parallelverschiebung der Verhältnisse entlang der Ordinate. Der Verlauf ist hingegen bei allen Isomeren ähnlich. Für die Variation des quadratischen Chirpparameters weisen die Verläufe eine etwas geringere Ähnlichkeit auf, die Unterscheidbarkeit ist jedoch bei nahezu allen linearen und quadratischen Chirpparametern möglich.

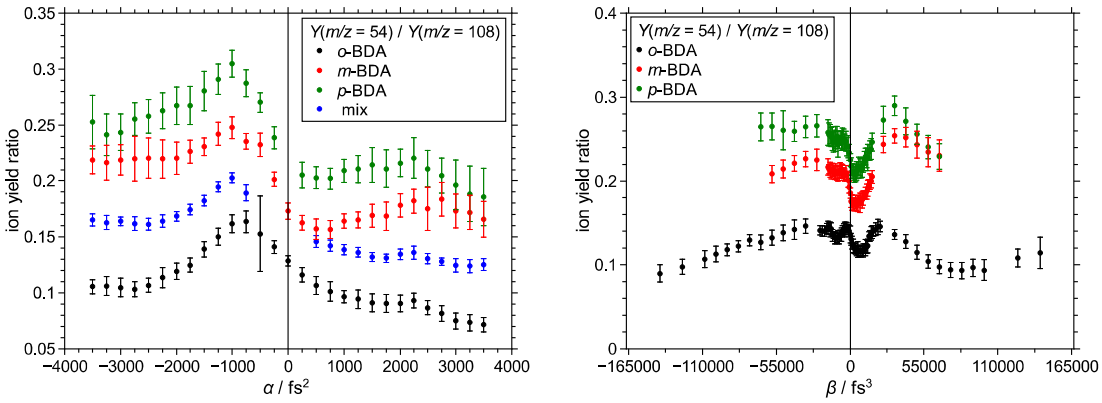

Abb. 4.45: Chirpabhängigkeiten von $Y(m/z = 54)/Y(m/z = 108)$ für die BDA-Isomere und Mischung B; 20.5 µJ, $6 \cdot 10^{-7}$ mbar; im Rahmen dieser Arbeit für Referenz [101] erstellt.

In der Abbildung der Ionenausbeuteverhältnisse für die Variation des linearen Chirpparameters (Abbildung 4.45 links) sind außerdem die Ionenausbeuteverhältnisse von Mischung B, bestehend aus allen drei Isomeren, dargestellt. Qualitativ lässt sich festhalten, dass das Vorliegen einer Mischung zu erkennen ist. Eine quantitative Auswertung gelingt jedoch auch unter Berücksichtigung der weiteren, für einzelne Isomere charakteristischen, Verhältnisse nicht. Das gra-

vimetrisch eingestellte Mischungsverhältnis der Isomere bleibt vermutlich beim Übergang in die Gasphase aufgrund der zu starken Unterschiede in den Dampfdrücken nicht erhalten.

Auffällig ist der bereits angesprochene, für die verschiedenen Isomere ähnliche Trend bei der Variation des linearen Chirpparameters für $Y(m/z = 54)/Y(m/z = 108)$. Dies spricht dafür, dass die zugrundeliegende Dynamik, die diesen Effekt hervorruft, ebenfalls Gemeinsamkeiten aufweist. Ausgehend von einem sequentiellen Mechanismus lässt sich der Verlauf beispielsweise in Analogie zum SEA-REEF-Mechanismus folgendermaßen erklären:

Im ersten Schritt findet die Ionisation (auf einer Subfemtosekunden-Zeitskala) statt. Dabei erhält das emittierte Elektron einen Großteil der überschüssigen Energie, wodurch die im Molekül verbleibende interne Energie gering ausfällt. [22] Anschließend kann eine Bewegung des Wellenpakets entlang einer Reaktionskoordinate erfolgen.[9] Durch strahlungslose Übergänge kann außerdem nach einer entsprechenden zeitlichen Verzögerung ein energetisch niedriger liegender Zustand erreicht werden. Für die untersuchten disubstituierten aromatischen Systeme ist eine hohe Zustandsdichte des Kations zu erwarten. Dementsprechend kann im weiteren zeitlichen Verlauf des Pulses die passende Photonenenergie zur Anregung eines resonanten Zustands erreicht werden. Dies ist für negativ gechirpte Pulse bei etwa $\alpha \approx -1000\,\mathrm{fs}^2$ ($\hat{=}\,130\,\mathrm{fs}$) möglich, während die entsprechende resonante Verstärkung für positiv gechirpte Pulse erst bei längeren Pulsen mit $\alpha \approx +2000\,\mathrm{fs}^2$ ($\hat{=}\,250\,\mathrm{fs}$) stattfindet. Nach einer weiteren zeitlichen Verzögerung, die kleiner als die Lebensdauer des resonanten Zwischenzustands ausfallen muss, kann schließlich ein weiteres Photon aufgenommen werden, wodurch die Potentialfläche des doppelt-geladenen Ions (BDA^{2+}) erreicht wird. Dabei ist die Effizienz des Prozesses für negative Chirps gegenüber den positiven Chirps erhöht. Eine mögliche schematische Darstellung findet sich in Abbildung 4.46.

[9] Darunter soll der energetisch günstigste Pfad auf der Potentialhyperfläche von BDA^+ verstanden werden.

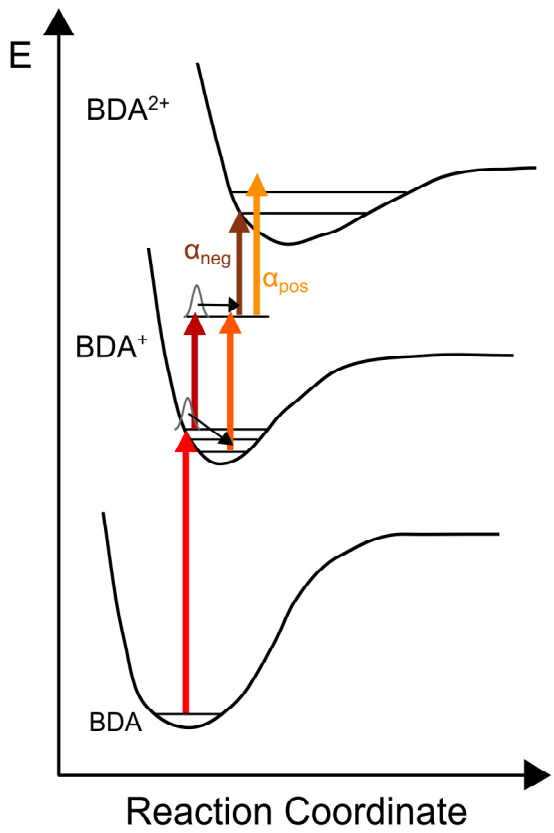

Abb. 4.46: Sequentielle resonanzverstärkte Doppelionisation von BDA.

Der möglicherweise so hervorgerufene vorzeichenbehaftete Chirpeffekt ist für die drei BDA-Isomere ähnlich. Die Unterscheidbarkeit scheint hingegen durch eine unterschiedlich ausgeprägte Effizienz der Doppel- im Verhältnis zur Einfachionisation hervorgerufen zu werden. Naheliegend ist dabei die Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionisierungsenergien. Tatsächlich entspricht die Reihenfolge der Ionenausbeuteverhältnisse des doppelt- zum einfach-geladenen Mutterion der Reihenfolge der ersten Ionisierungsenergien der BDA-Isomere. Es handelt sich hierbei also vermutlich um einen energetischen Effekt in einem sequentiellen Doppelionisationsmechanismus.

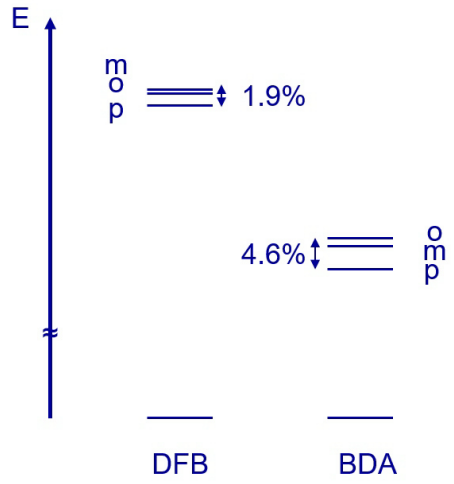

Abb. 4.47: Darstellung der Ionisationsenergien aus Tabelle 4.9 und der relativen Energiedifferenz zwischen den Isomeren.

Ebenfalls in Abbildung 4.47 dargestellt sind die relativen Energieunterschiede zwischen dem jeweils energetisch am höchsten und dem am niedrigsten liegenden Isomer. Diese unterscheiden sich beim Vergleich von BDA und DFB. Dementsprechend sollte die Unterscheidbarkeit anhand des entsprechenden Ionenausbeutenverhältnisses für DFB ($Y(m/z = 57)/Y(m/z = 114)$) deutlich erschwert sein. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird im folgenden Teilkapitel diskutiert.

4.3.2 Difluorbenzolisomere

In Abbildung 4.48 ist zunächst ein typisches Massenspektrum von *o*-DFB dargestellt.

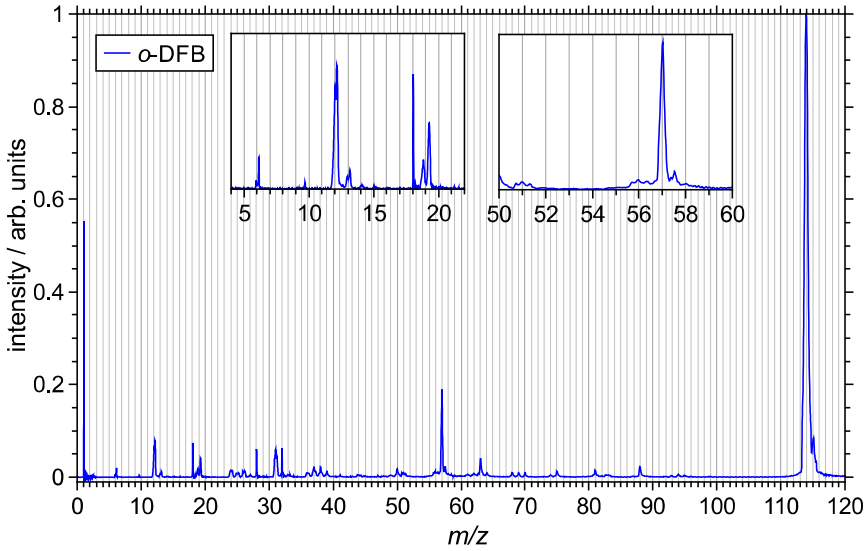

Abb. 4.48: Massenspektrum von *o*-Difluorbenzol; 45 µJ; $5.5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Im rechten, vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 4.48 ist das Signal bei der halbierten Mutterionenmasse bei $m/z = 57$ dargestellt. Allerdings ist die Zuordnung dieses Signals, wie bereits bei der Diskussion des Massenspektrums von BDA, nicht eindeutig. Es kann sich sowohl um das doppelt-geladene Mutterion handeln ($M^{2+} \hat{=} 114/2 = 57$) als auch um das Ergebnis eines Fragmentierungsprozesses. Eine zusätzlich aus Fragmentierungsprozessen resultierende kinetische Energie und damit verbundene verbreiterte Signalform ist für das Ion ($m/z = 57$) im Massen- beziehungsweise Flugzeitspektrum jedoch nicht zu erkennen. Es erscheint im Vergleich zu direkt benachbarten Signalen wenig verbreitert, was ein Indiz für M^{2+} ist. Zusätzlich lässt sich das ^{13}C-Isotopensignal erkennen. Dieses tritt bei einem halbzahligen Masse-zu-Ladungsverhältnis auf ($(M+1)^{2+} \hat{=} 115/2 = 57.5$). Für ein C_6-Molekül müsste das ^{13}C-Signal 6.6 % des ^{12}C-Signals entsprechen. [81] Das Verhältnis der Amplituden liegt mit einem Wert von 12 % darüber. Allerdings sollte aufgrund der geringen Signalintensität des Isotopensignals diese quantitative Angabe nicht überinterpretiert werden.

In der Literatur ist für doppelt-geladene Ionen der Fluorbenzole eine quinonartige Struktur bekannt, da sich F^+ isoelektronisch zu neutralen Sauerstoffatomen verhält. [88] Dies könnte die Stabilität von M^{2+} erklären. Medved *et al.* untersuchten in diesem Zusammenhang die Fragmentierungsmuster des doppelt-geladenen Mutterions sowohl von *o*-, als auch *p*-DFB. Dabei wurden für beide

Isomere die drei Fragmentionen CF^+ ($m/z = 31$), CH_2F^+ ($m/z = 33$) und CHF_2^+ ($m/z = 51$) mit zueinander ähnlichen Intensitäten beobachtet. Eine Unterscheidbarkeit der Isomere anhand dieser Fragmentionen wurde von den Autoren nicht beobachtet. Auch im Massenspektrum in Abbildung 4.48 sind die Signale bei diesen drei Masse-zu-Ladungsverhältnissen zu erkennen, wobei jedoch das Signal von CF^+ deutlich größer als die beiden anderen Signale ausfällt. CF^+ wird also vermutlich sowohl aus dem doppelt-geladenen Mutterion, als auch aus einfach-geladenen Vorläuferion gebildet. Dies lässt sich auch an der Signalform, und der damit verknüpften kinetischen Energie, im Massenspektrum erkennen.

Im linken vergrößerten Ausschnitt ist ein Bereich für kleinere Masse-zu-Ladungsverhältnisse dargestellt. Hier sind bei $m/z = 6$ das C^{2+}-Ion zu erkennen, sowie F^+ bei $m/z = 19$ und F^{2+} bei $m/z = 9.5$. Diese Fragmentionen besitzen sehr hohe Auftrittsenergien. Bereits die einfache Ionisierung von Fluoratomen benötigt 17.42 eV. [88] Die Bildung von F^{2+}-Ionen könnte beispielsweise aus einer heterolytischen Spaltung eines doppelt-geladenen Vorläuferions stammen. Da es jedoch im Fragmentierungsmuster des doppelt-geladenen DFB nicht auftritt [88], scheint ein dreifach-geladenes Vorläuferion wahrscheinlicher. Dafür spricht auch die dabei freiwerdende kinetische Energie, die deutlich als Vor- und Rückläufer bei $m/z = 9.5$ zu erkennen sind (nicht in Abbildung 4.48 gezeigt).

In Kapitel 4.2.4 wurde bereits die Abhängigkeit des Mutterions vom linearen Chirpparameter diskutiert. Das Fragmention $m/z = 88$ zeigt einen zum Mutterion identischen Verlauf, während die Fragmentionen $m/z = 50$ und $m/z = 31$ eine etwas stärkere Abhängigkeit vom Chirpparameter aufweisen (nicht dargestellt). Auffällig ist jedoch, dass es eine Gruppe von Fragmentionen gibt, deren Verhalten von dem des Mutterions abweicht, die sich zueinander jedoch sehr ähnlich verhalten, wie in Abbildung 4.49 gezeigt.

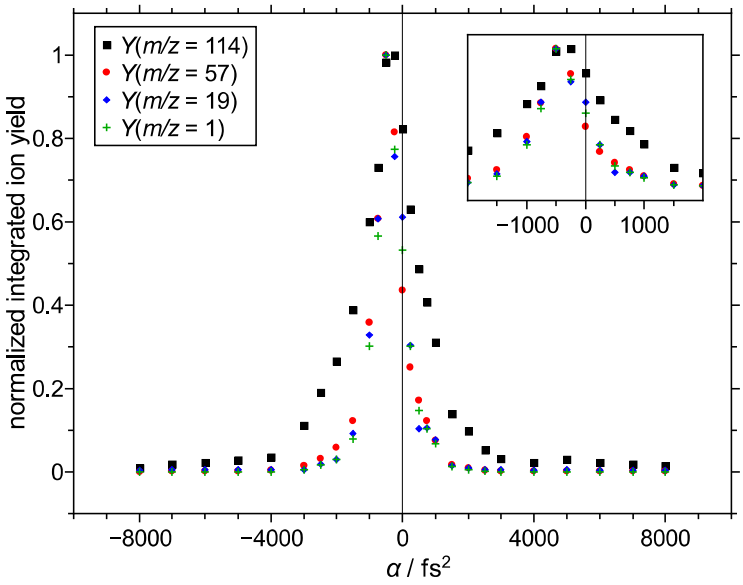

Abb. 4.49: Chirpabhängigkeit der normierten Ionenausbeuten von Mutter- und Fragmentionen von *o*-Difluorbenzol; 20 µJ; $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Sie weisen unter den Fragmentionen gemeinsam die größte Steigung auf beiden Seiten des Maximums der Ionenausbeuten bei $\alpha(Y_{max}) = -500\,\mathrm{fs}^2$ auf. Dies spricht dafür, dass sie aus dem gleichen Fragmentierungskanal stammen könnten. Dabei erscheint es plausibel, dass die entsprechenden korrespondieren Fragmentionen aus dem doppelt-geladenen Vorläuferion ($m/z = 57$) gebildet werden. Eine solche Zuordnung von Fragmentionen zu unterschiedlichen Fragmentierungsprozessen anhand ihrer Chirpabhängigkeit wurde bereits für die Fragmentionen von Methan (Kapitel 4.2.1) diskutiert. Auch für die Fragmentionen von BDA war ein solches Verhalten zu beobachten (Abbildung 4.44).

Wie bereits in Abbildung 4.47 dargestellt, sind die energetischen Abstände zwischen den DFB-Isomeren deutlich geringer als im Fall der BDA-Isomere. Die Chirpabhängigkeiten der Ionenausbeuteverhältnisse $Y(m/z = 57)/Y(m/z = 114)$ sind in Abbildung 4.50 gegenübergestellt.

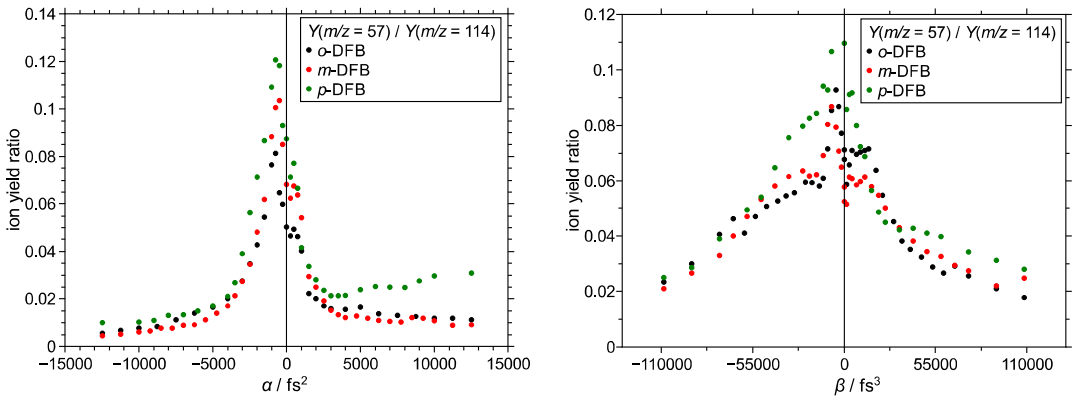

Abb. 4.50: Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuteverhältnisse für $m/z = 57$ der Difluorbenzolisomere; 40 µJ (links), 30 µJ (rechts), $9 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Anhand dieses Ionenausbeuteverhältnisses gelingt es dabei offensichtlich nicht, die Strukturisomere voneinander zu unterscheiden – die Unterschiede in der Ionisiersungsenergie sind zu gering.

Das ausgeprägte Fragmentierungsmuster ermöglicht jedoch auch die Analyse anderer Ionenausbeuteverhältnisse. Eine Unterscheidung gelingt beispielsweise für das in Abbildung 4.56 dargestellte Verhältnis $Y(m/z = 31)/Y(m/z = 114)$, wobei nicht alle linearen Chirpparameter gleichermaßen zur Unterscheidung aller drei Isomere geeignet sind.

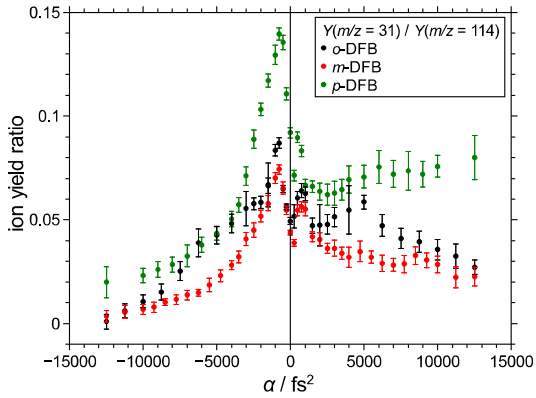

Abb. 4.51: Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuteverhältnisse für $Y(m/z = 31)/Y(m/z = 118)$ der Difluorbenzolisomere; 40 µJ, $9 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Diese Unterscheidbarkeit ermöglicht einen Beitrag zu der häufig in der Literatur diskutierten Frage nach dem Fragmentierungsprozess von Benzolderiva-

ten: Verlaufen sie über eine oder mehrere ketten-geöffnete oder ringförmige Strukturen? Für unsubstituierte Benzolmoleküle wurde postuliert, dass nach der Entfernung von zwei Elektronen, also ausgehend vom doppelt-geladenen Mutterion, aus dem π-System die Fragmentierung über ein ketten-geöffnetes, doppelt-geladenes Vorläuferionen abläuft. Aus der kinetischen Energie der Fragmentionen kann der Abstand der Ladungen im Vorläufermolekül gemäß $E_{kin} = e^2/r$ berechnet werden. [88, 148] Dabei wird angenommen, dass lediglich die Coulomb-Abstoßung der Ladungen mit Abstand r zur freiwerdenden Energie beiträgt. Bei einer ketten-geöffneten, linearen Form können die Ladungen weiter voneinander entfernt sein als in einem geschlossenen Ring. Anhand solcher Analysen wurde in Referenz [88] auf unterschiedliche Mechanismen zur Bildung einiger Fragmentionen für DFB geschlossen.

Für das CF^+-Ion wurde ein cyclischer Übergangszustand mit quinonartiger Struktur vorgeschlagen. Für CH_2F^+ entsprach die kinetische Energie und der zugehörige Abstand einem linearen Vorläuferion. Bei der Bildung von CHF_2^+ wurden 3.1 eV frei, was einem Abstand von 4.7 Å entspricht. Dieser Wert entspricht keiner der beiden anderen Vorläuferstrukturen und wurde von Medved *et al.* durch eine Form, bei der die Fluoratome in den Ring integriert werden, erklärt. Exemplarisch ist eine der hierbei möglichen Strukturen in Abbildung 4.52 dargestellt.

Abb. 4.52: Vorläuferstruktur zur Bildung von CHF_2^+ aus doppelt-geladenem *p*-DFB. [88]

Medved *et al.* untersuchten *o*- und *p*-DFB, wobei – wie bereits erwähnt – zwischen beiden Isomeren kein Unterschied beobachtet wurde. Die Chirpabhängigkeiten in Abbildung 4.51 zeigen, dass gechirpte Laserpulse zur Unterscheidung der Isomere anhand des CF^+-Fragmentions ($m/z = 31$) geeignet sind.

Für die Fragmentierung einfach-geladener Dihalogenbenzole führten Olesik *et al.* RRKM-Analysen der asymmetrischen Flugzeitverteilungen von Fragmentionen durch. Die daraus ermittelten Dissoziationskonstanten für die Abspaltung eines Halogenatoms zeigten eine starke Abhängigkeit von der internen Energie der Ionen, waren allerdings nicht isomerspezifisch. Die Autoren schlossen daraus, dass die Fragmentierung über ein gemeinsames Intermediat, dessen Struktur dem thermodynamisch stabilsten *p*-Isomer entspricht, verläuft. [149] Darüber hinaus haben Boulanger *et al.* aufgrund von TPEPICO-Experimenten (engl. für **T**hreshold **P**hoto**e**lectron **P**hoto**i**on **Co**incidence) und RRKM-Modellen postuliert, dass die DFB-Isomere über ein gemeinsames, ketten-geöffnetes Intermediat fragmentieren. [150] Als „gemeinsam" wird in dieser Arbeit jedoch insbesondere die energetische Ähnlichkeit der Übergangszustände bezeichnet. Die ketten-geöffnete Form ist die Schlussfolgerung der RRKM-Analysen, die eine große Entropiedifferenz zwischen der ursprünglichen Struktur und dem Übergangszustand ergab. Dass die Ionenausbeuteverhältnisse jedoch eine Unterscheidbarkeit der Isomere zulassen, spricht dafür, dass die linearen Intermediate eine unterschiedliche Konnektivität besitzen. In Abbildung 4.55 sind die dabei möglichen linearen Intermediate der Isomere zusammengestellt.

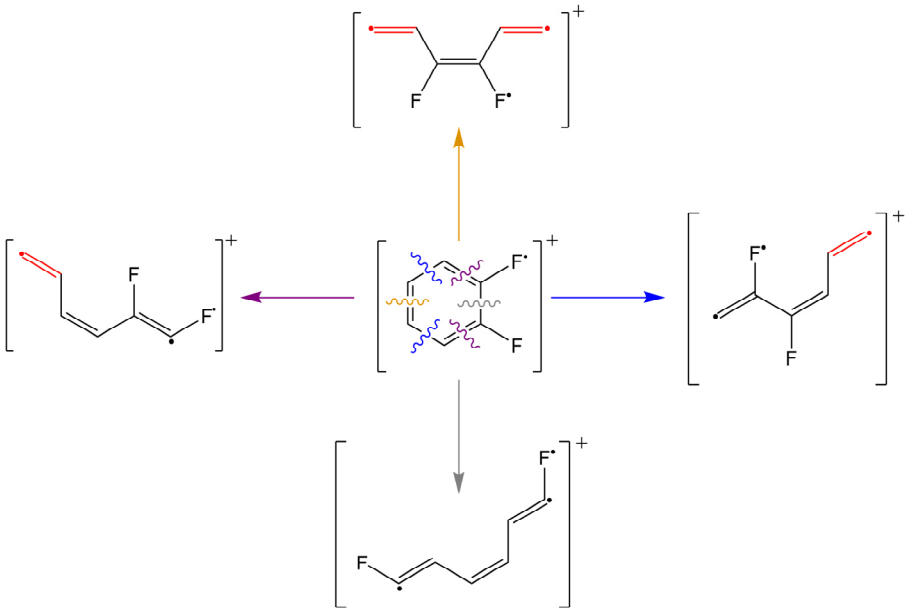

Abb. 4.53: Lineare Intermediate von *o*-DFB; in rot sind die, mit nur einem Bindungsbruch abspaltbaren, Ethin-Fragmente markiert.

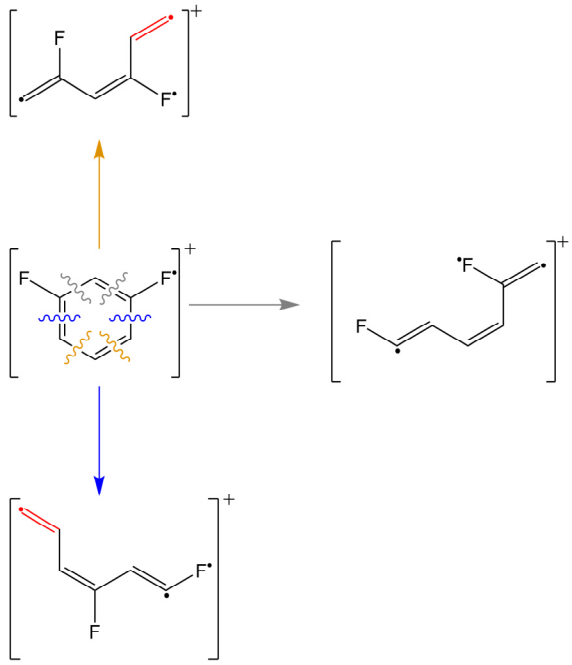

Abb. 4.54: Lineare Intermediate von *m*-DFB; in rot sind die, mit nur einem Bindungsbruch abspaltbaren, Ethin-Fragmente markiert.

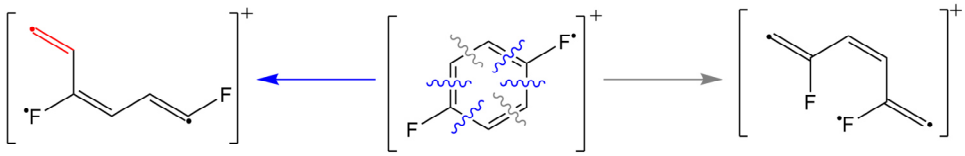

Abb. 4.55: Lineare Intermediate von *p*-DFB; in rot sind die, mit nur einem Bindungsbruch abspaltbaren, Ethin-Fragmente markiert.

Ausgehend von diesen linearen Spezies kann in einigen Fällen durch den Bruch nur einer weiteren Bindung Ethin abgespalten werden (in Abbildung 4.55 rot markiert), während andere Strukturen weniger günstige Ethin-Vorläufer darstellen. Diese Unterschiede spiegeln sich auch in den unterschiedlichen Chirpabhängigkeiten wider. In Abbildung 4.56 sind die beiden vom Mutterion ausgehenden Fragmentierungskanäle

$$m/z = 114 \longrightarrow m/z = 94\ (-\,HF) \tag{4.7}$$

$$m/z = 114 \longrightarrow m/z = 88\ (-\,C_2H_2) \tag{4.8}$$

als Funktion des linearen Chirpparameters dargestellt.

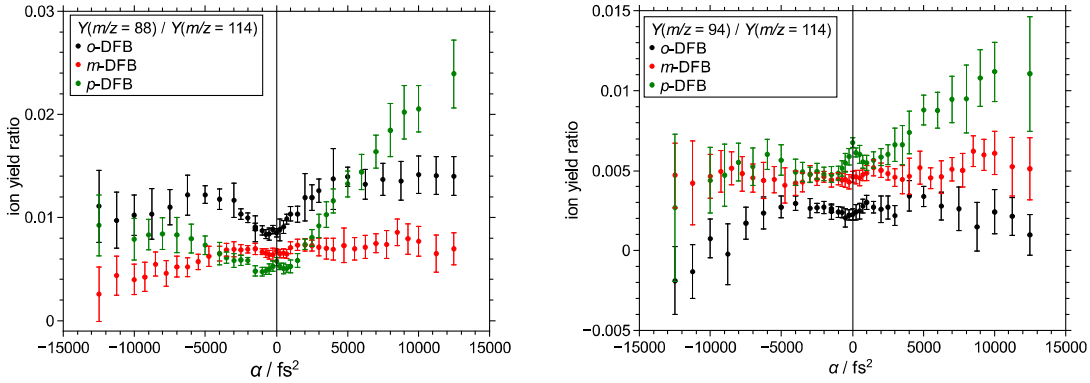

Abb. 4.56: Chirpabhängigkeit der Ionenausbeuteverhältnisse für die Ethin- (links) und HF- (rechts) Abspaltung der Difluorisomere; 40 µJ, $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Bei der Betrachtung der Verhältnisse $Y(m/z = 88)/Y(m/z = 114)$ und $Y(m/z = 94)/Y(m/z = 114)$ weisen die Isomere teilweise sehr unterschiedliche Chirpabhängigkeiten auf. Während für *m*-DFB für beide Ionenausbeuteverhältnisse nahezu keine Chirpabhängigkeit zu erkennen ist, liegt für das *o*-Isomer ein intensitätsgetriebener Effekt im Falle der Ethin-Abspaltung vor, bei der ein Anstieg des Verhältnisses zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu lässt sich für die HF-Abspaltung ($Y(m/z = 94)/Y(m/z = 114)$) eine leichte Abnahme bei sehr langen Pulsen, besonders für negative lineare Chirpparameter, erkennen. *p*-DFB zeigt hingegen einen ausgeprägten vorzeichenbehafteten Chirpeffekt für beide Fragmentierungskanäle. Auffällig ist weiterhin, dass bei der HF-Abspaltung, im Gegensatz zu $Y(m/z = 88)/Y(m/z = 114)$, keine Umkehrung der Verhältnisse zwischen den Isomeren zum Tragen kommt. Die Reihenfolge der Ionenausbeuteverhältnisse für $Y(m/z = 94)/Y(m/z = 114)$ lässt sich anhand statistischer Überlegungen erklären:

Ausgehend von der cyclischen Struktur liegen unterschiedlich viele Wasserstoffatome in direkter Nachbarschaft zu den Fluoratomen. Als Anzahl der beteiligten Wasserstoff-Atome ergeben sich zwei für *o*-DFB, drei für *m*-DFB, während bei *p*-DFB alle vier Wasserstoffatome ohne vorangegangene Umlagerung zur HF-Abspaltung beitragen können.

Diese statistische Betrachtungsweise kann jedoch nicht zur Erklärung der Ethin-Abspaltung im gesamten untersuchten Bereich herangezogen werden. Die meisten Ringöffnungsmöglichkeiten, die zu einer geeigneten Vorläuferstruktur zur

Ethin-Abspaltung führen, weist *o*-DFB auf. Bei diesem Isomer ist als einziges auch ein Intermediat mit zwei endständigen Ethin-Gruppen möglich. Tatsächlich weist *o*-DFB für lineare Chirpparameter $\alpha \leq +4000\,\mathrm{fs}^2$ das höchste Ausbeuteverhältnis auf. Allerdings führt der starke vorzeichenbehaftete Chirpeffekt des *p*-Isomers dazu, dass bei besonders großen, positiven linearen Chirpparametern das Ausbeuteverhältnis des *p*-Isomers schließlich sogar höhere Werte als das von *o*-DFB annimmt. Zusätzlich lassen sich zwei Kreuzungen mit dem Verlauf des *m*-Isomers erkennen. Hierbei wird also vermutlich ein Wechsel zwischen statistischer und kohärent kontrollierter Fragmentierung beobachtet.

Für das tiefergehende Verständnis der zugrundeliegenden Dynamik sind theoretische Untersuchungen sinnvoll. Durch quantenchemische Rechnungen sind die elektronisch angeregten Zustände des Radikalkations gut charakterisiert. [151, 152] Sardar *et al.* haben die Populationsdynamik nach der Anregung in angeregte Zustände untersucht. [151] Wird die Evolution der Population für die DFB-Isomere ausgehend vom elektronisch angeregten $\tilde{D}$-Zustand des Kations betrachtet, so unterscheiden sich die Besetzungsverhältnisse nach einigen hundert Femtosekunden deutlich. Abhängig von der Kopplungsstärke der Zustände werden außerdem Oszillationen zwischen den Zuständen beobachtet. Die Oszillationen und Unterschiede zwischen den Isomeren lassen sich mit den zugehörigen zeitabhängigen Wellenpaketen auf den Potentialhyperflächen in der Nähe konischer Durchschneidungen erklären. Allerdings werden isomerenspezifische Unterschiede im Anregungsprozess, die bei der Verwendung gechirpter Laserfelder möglich sind, von den Autoren nicht berücksichtigt.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass die systematische Variation der spektralen Phase sowohl für die DFB- als auch die BDA-Isomere zur Unterscheidung führt. Die Unterscheidbarkeit lässt sich dabei mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen rationalisieren. Für die Zweifachionisation der BDA-Isomere können die energetischen Unterschiede der Moleküle genutzt werden. Ist der Energieunterschied jedoch zu gering, so gelingt die Unterscheidung unter Berücksichtigung dynamischer und/oder statistischer Fragmentierungsprozesse, wie für DFB demonstriert werden konnte. Die Multidimensionalität der Femtosekunden-Laserionisation erlaubt hierbei die Kombination der jeweils am besten geeigneten Fragmentionen mit den für die Unterscheidbarkeit optimierten Laserpulsparametern. Anhand der Abhängigkeit von der spektralen Phase können zu-

sätzliche Informationen über die zugrundeliegende Dynamik der Ionisationsprozesses gewonnen werden.

4.4 Einfluss der Wellenlänge

Als Ergänzung zu der in Kapitel 4.6 gezeigten Unterscheidung von Enantiomeren anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten wird in diesem Unterkapitel für Glycidol, Carvon und Limonen die Abhängigkeit der Ionenausbeuten von der Wellenlänge im UV-Bereich erläutert. Bei dieser spektroskopischen Untersuchung kann mit dem verwendeten Lasersystem, aufgrund der spektralen Breite ultrakurzer Laserpulse, niemals eine hohe spektrale Auflösung das Ziel sein. Jedoch kann eine Variation der Wellenlänge Rückschlüsse über die zugrundeliegenden Prozesse ermöglichen.

Experimentell wurde dazu mithilfe des optisch parametrischen Verstärkers die Wellenlänge variiert und die Abhängigkeit der Ionenausbeuten im Bereich resonanter Anregung für Glycidol, Limonen und Carvon untersucht. Der Ionisation können dabei unterschiedliche Anregungsschemata, wie beispielhaft in Abbildung 2.15 dargestellt, zugrunde liegen.

4.4.1 Glycidol

Für Glycidol ist in der Literatur kein REMPI-Spektrum bekannt. Deshalb wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Ionisation in Rahmen von Referenz [98] untersucht. Für die Energien resonanter Zwischenzustände wurden 7.1 eV, 7.6 eV, 8.35 eV sowie 9.8 eV berichtet, während die Ionisierungsenergie 10.43 eV beträgt. [153] Anhand der doppellogarithmischen Auswertung der Ionenausbeuten bei Variation der Laserpulsintensität bei 314 nm und 320 nm wurde ein Multiphotonenexponent zwischen $n = 2$ und $n = 3$ für drei der Fragmentionen ($m/z = 31, 43, 44$) bestimmt. Das Mutterion weist eine zu geringe Signalintensität auf, um eine Intensitätsabhängigkeit diskutieren zu können (vgl. hierzu das Massenspektrum in Abbildung 4.66). Die Enenergie eines Photons

beträgt 3.95 eV (314 nm) beziehungsweise 3.87 eV (320 nm), die Zweiphotonenenergie entspricht dementsprechend 7.90 eV beziehungsweise 7.75 eV. Die spektrale Halbwertsbreite beträgt in diesem Wellenlängenbereich etwa 3 nm (vgl. hierzu auch die Spektren und die Ermittlung der Halbwertsbreiten in Referenz [98]), was einer Energiedifferenz von etwa 40 meV entspricht. Ein (2+1)-REMPI-Prozess über den Zwischenzustand bei 7.6 eV erscheint deshalb plausibel.

Das Ergebnis der experimentellen Variation der Wellenlänge ist schließlich in Abbildung 4.57 dargestellt.

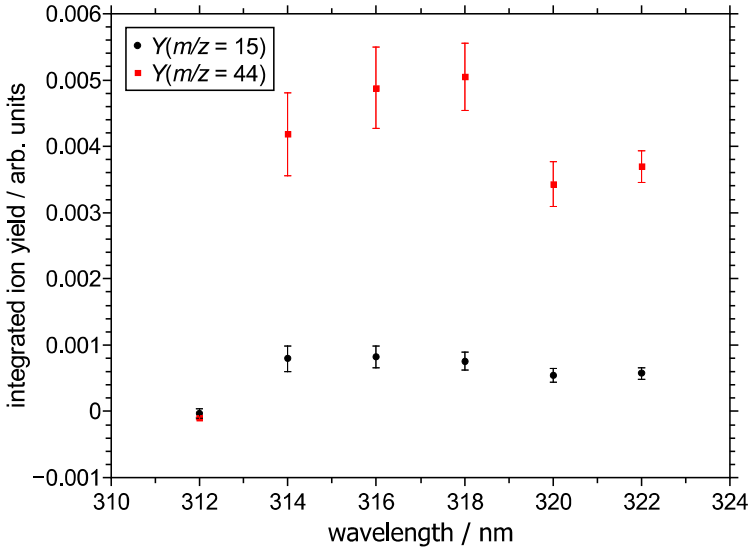

Abb. 4.57: Wellenlängenabhängigkeit der Ionenausbeuten von (*S*)-Glycidol; 1.7 µJ, $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar, adaptiert von Referenz [98].

Die höchsten Ionenausbeuten für das $H_2C{=}CHOH^+$-Fragmention ($m/z = 44$) werden bei einer Wellenlänge von 318 nm beobachtet. Für das CH_3^+-Fragmention ($m/z = 15$) ist keine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten, bei 312 nm ist jedoch die Ionenausbeute für die beiden hier gezeigten Fragmentionen deutlich vermindert.

4.4.2 Carvon

Sowohl Limonen (vgl. Kapitel 4.4.3), als auch Carvon besitzen eine Carbonylgruppe, die im UV-Bereich absorbiert. Dabei wird der $n \rightarrow \pi^*$-Übergang ange-

regt. In direkter spektraler Nachbarschaft ist für Carvon außerdem eine $\pi \rightarrow \pi^*$-Anregung möglich. In Abbildung 4.58 ist die Wellenlängenabhängigkeit für (*S*)-Carvon im Bereich von 295 nm bis 338 nm gezeigt. Dabei ist neben dem Mutterion das Fragmention mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 82 gezeigt, das sich deutlich von den anderen Fragmentionen abhebt. Für letztere ist stellvertretend das Fragmention $m/z = 108$ gezeigt.

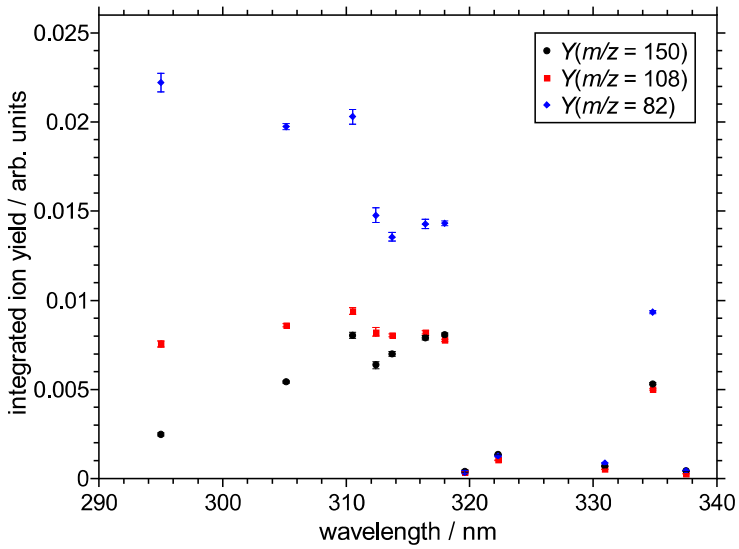

Abb. 4.58: Wellenlängenabhängigkeit der Ionenausbeuten von (*S*)-Carvon; 1.0 µJ, $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, adaptiert von Referenz [97].

Anzumerken ist, dass ein direkter Vergleich mit UV-Absorptionsspektren von Carvon, die in Lösung gemessen wurden, nur begrenzt sinnvoll ist, da starke Lösungsmitteleinflüsse zu erwarten sind, während die Untersuchung der hier gezeigten Wellenlängenabhängigkeit in der Gasphase stattfand. Der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel für die Absorptionsbanden von Carvon im UV-Bereich wurde beispielsweise in Referenz [154] analysiert.

Im Vergleich zu der Wellenlängenabhängigkeit von Glycidol ist hierbei eine deutliche Erhöhung der Fragmentionenausbeute bei niedrigeren Wellenlängen beziehungsweise höheren Photonenenergien zu erkennen. Gleichzeitig nimmt die Mutterionenausbeute ($m/z = 150$) jedoch ab. Die zusätzliche Energie wird also für die Fragmentierungsprozesse genutzt. Eine detaillierte Diskussion des Einflusses der Wellenlänge auf die Ionenausbeuteverhältnisse ist in Referenz [97] zu finden. Besonders auffällig ist allerdings der Unterschied zwischen

beispielsweise dem $C_7H_8O^+$-Fragmention ($m/z = 108$) und dem $C_5H_6O^+$-Fragmention ($m/z = 82$). Während bei den kleinsten untersuchten Wellenlängen (besonders bei 295 nm) die Ionenausbeute des $C_7H_8O^+$-Fragmentions ($m/z = 108$) wieder leicht abnimmt, lässt sich für das $C_5H_6O^+$-Fragmention ($m/z = 82$) ein weiterer Anstieg beobachten. Für diesen Fragmentierungsprozess scheint also eine besonders hohe Energie notwendig zu sein. Im Fall von Carvon entspricht dieser Prozess der in Abbildung 4.59 dargestellten Reaktion.

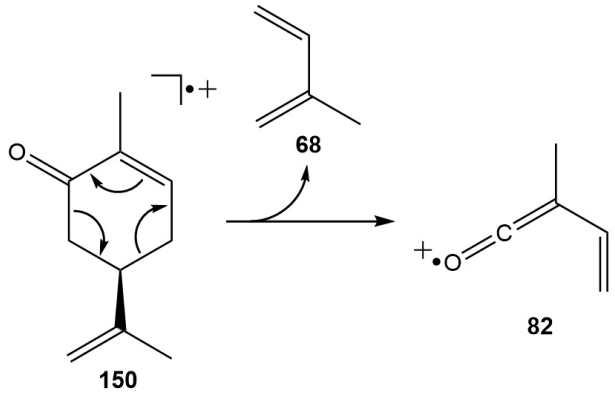

Abb. 4.59: Fragmentierung entsprechend der Retro-Diels-Alder-Reaktion des Mutterions von Carvon, adaptiert von Referenz [97].

Es handelt sich also bei dem Fragmentierungsprozess, der bei niedrigen Wellenlängen besonders effizient abläuft, um eine Cycloreversion. Interessant wäre hierbei auch die Untersuchung des Einflusses der spektralen Phase auf das Verhältnis $Y(m/z = 82)/Y(m/z = 150)$, wie es für photochemisch induzierte Retro-Diels-Alder-Reaktionen bekannt ist. [155, 156] Das *et al.* berichteten dabei für die Fragmentierung von Dicyclopentadien zu zwei Cyclopentadien-Fragmenten mit Femtosekunden-Laserpulsen bei 800 nm eine Erhöhung der Ionenausbeute um etwa eine Größenordnung für negativ linear gechirpte Pulse im Vergleich zu positiv gechirpten Laserpulsen gleicher Pulsdauer (445 fs). [155] In einer systematischen Studie wurde dieser vorzeichenbehaftete Chirpeffekt für das Ionenausbeuteverhältnis systematisch untersucht. [156]

4.4.3 Limonen

Für Limonen wurde ebenfalls der Einfluss der Variation der Wellenlänge untersucht. Auch bei Limonen kann eine Cycloreversion als Fragmentierungsprozess stattfinden. Dabei werden, wie in Abbildung 4.60 gezeigt, zwei Isoprenfragmente ($m/z = 68$ für das entstehende Ion) gebildet.

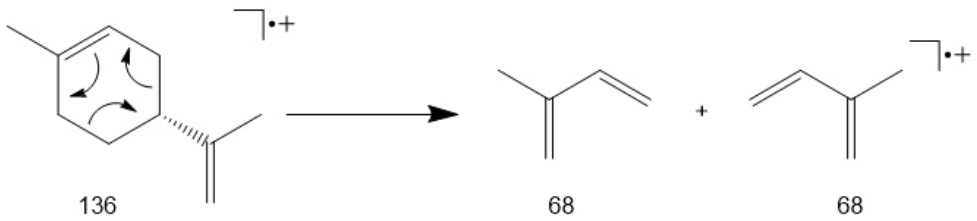

Abb. 4.60: Fragmentierung entsprechend der Retro-Diels-Alder-Reaktion des Mutterions von (*R*)-Limonen.

Dass es sich bei dem Fragmention mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis 68 ($C_5H_8^+$) um das Resultat einer Retro-Diels-Alder-Reaktion handelt, wurde von Harris *et al.* untersucht. [157] Vor der Fragmentierung des intakten Molekülions findet dabei eine ausgeprägte Wanderung der Wasserstoffatome statt, was die Autoren anhand von Experimenten mit d_2-Limonen überprüften. Die Reaktion hängt außerdem stark von der internen Energie des Mutterions ab, wie Vincenti *et al.* zeigten. [158] Die höchste Effizienz fanden die Autoren bei einer internen Energie von 4 bis 5 eV. Dies lässt sich auch bei Betrachtung der Ionenausbeuteverhältnisse $Y(m/z = 68)/Y(m/z = 136)$ und $Y(m/z = 93)/Y(m/z = 136)$ zum Vergleich in Abbildung 4.61 erkennen. Bei höheren Photonenenergien kann eine starke Bevorzugung der Retro-Diels-Alder-Reaktion gegenüber anderen Fragmentierungsprozessen beobachtet werden.

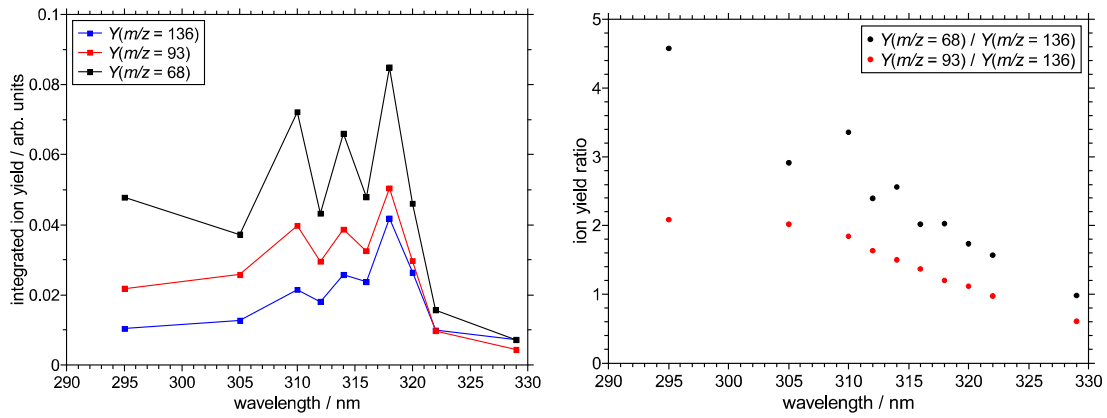

Abb. 4.61: Wellenlängenabhängigkeit der Ionenausbeuten (links) und der Ionenausbeuteverhältnisse (rechts) von (*R*)-Limonen; die Datenpunkte sind mit Linien verbunden; 1.0 µJ, $1.7 \cdot 10^{-5}$ mbar.

4.5 Einfluss der Polarisation in (RE)MPI-Prozessen

Als weitere Ergänzung zu den Circulardichroismus-Untersuchungen wird in diesem Teilkapitel der Einfluss von circularer im Vergleich zu linearer Polarisation auf die Ionenausbeuten am Beispiel von Carvon gezeigt. Dementsprechend werden in diesem Kapitel, im Unterschied zu den vorangegangenen Diskussionen, die Ionenausbeuteverhältnisse Y_{circ}/Y_{lin} erläutert, wobei sich die Ionenausbeuten in diesem Fall immer auf ein Fragmention beziehen. Für die Ionenausbeuten bei circularer Polarisation wird der gemittelte Wert Y_{circ} nach Gleichung 4.9 verwendet.

$$Y_{circ} = \frac{Y_{LCP} + Y_{RCP}}{2} \tag{4.9}$$

Dieser Mittelwert wird meist auch für die Berechnung des Circulardichroismus – in Absorption oder Ionenausbeuten – herangezogen und dabei gleich der linearen Polarisation gesetzt $Y_{lin} \approx \frac{Y_{LCP}+Y_{RCP}}{2}$ (vgl. auch Gleichung 2.63).

In Abbildung 4.62 ist das Verhältnis der Ionenausbeuten Y_{circ}/Y_{lin} für einige Fragmentionen bei 312 nm, 316 nm und 318 nm aufgetragen.

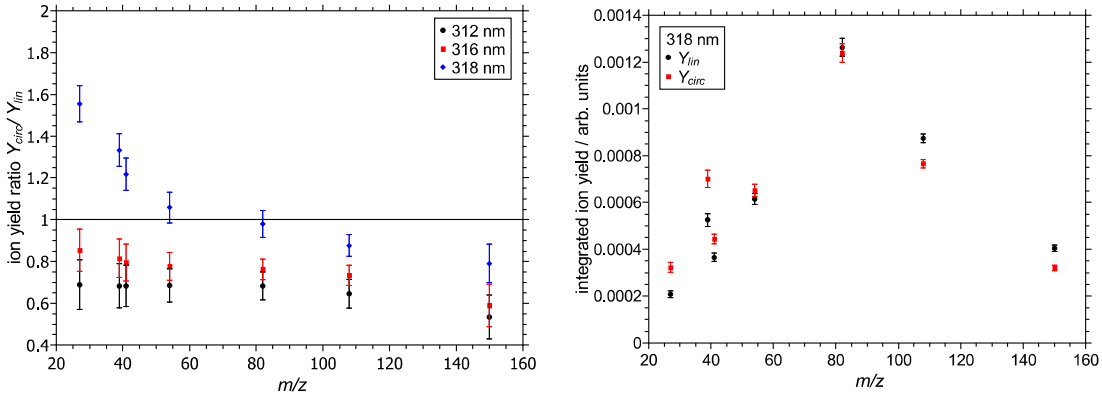

Abb. 4.62: Ionenausbeuteverhältnisse Y_{circ}/Y_{lin} (links) und Vergleich der Ionenausbeuten Y_{lin} und Y_{circ} bei 318 nm (rechts) von Carvon mit Standardfehlern, links: adaptiert von Referenz [97], rechts: Daten aufgenommen im Rahmen von Referenz [97].

Während bei 312 nm und 316 nm die Ionenausbeuteverhältnisse für alle (Fragment-) Ionen einen Wert $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ annehmen, ist dies bei 318 nm nicht der Fall. Das Mutterion zeigt bereits einen etwas größeren Wert als die Verhältnisse der anderen beiden Wellenlängen. Eine deutliche Abweichung ist hingegen bei kleineren Fragmentionen zu beobachten. Für diese werden höhere Ionenausbeuten mit circular polarisierten Laserpulsen erhalten ($Y_{circ}/Y_{lin} > 1$).

Die Verhältnisse von Ionenausbeuten für unterschiedliche Lichtpolarisationen wurden in der Literatur bereits intensiv diskutiert. In der REMPI-Spektroskopie mit Nanosekunden-Laserpulsen erfolgt eine Zuordnung zu unterschiedlichen Anregungszweigen gelegentlich anhand von Ionenausbeuteverhältnissen, die mit linearer und circularer Polarisation erhalten werden. Dabei werden Symmetrieargumente der resonanten Zwischenzustände[10] herangezogen, um Signale unterschiedlichen Zweigen zuordnen zu können. Beispielsweise gilt für einen Q-Zweig das, häufig als „umgekehrt“ bezeichnete, Polarisationsverhältnis $I_{lin} > I_{circ}$ während für andere Übergänge das Verhältnis $\frac{I_{circ}}{I_{lin}} = \frac{3}{2}$ beträgt. [160] Diese Untersuchungen bezogen sich auf (2+1)-REMPI-Prozesse.

Im historischen Kontext waren zunächst lediglich Übergänge mit einer vergleichsweise geringen Photonenzahl möglich. Frühe experimentelle Studien

[10] Letztlich sind hierbei auch die Symmetrien der virtuellen Niveaus zwischen Grund- und resonantem Zwischenzustand relevant. [159]

zeigten beispielsweise Verhältnisse für die Wechselwirkungsquerschnitte mit linearer und circularer Polarisation $\sigma^n_{circ}/\sigma^n_{lin} > 1$ im Bereich der Mutliphotonenionisation mit zwei ($n = 2$) und drei ($n = 3$) Photonen. [161] Die theoretische Beschreibung dieser Verhältnisse sagte eine Abhängigkeit des Polarisationsverhältnisses von der Zahl der, für den Übergang relevanten, Photonen vorher. [162–164] Als maximal mögliche Werte, die $\sigma^n_{circ}/\sigma^n_{lin}$ annehmen kann, wurde

$$\max\left(\frac{\sigma^n_{circ}}{\sigma^n_{lin}}\right) = \frac{(2n-1)!!}{n!} \tag{4.10}$$

gefunden. [165, 166] Dies führt beispielsweise zu $\max\left(\sigma^2_{circ}/\sigma^2_{lin}\right) = 3/2$, was dem Zwei-Photonenprozess der (2+1)-REMPI-Prozesse entspricht, und $\max\left(\sigma^3_{circ}/\sigma^3_{lin}\right) = 5/2$.

Mit der Realisierung höherer Photonendichten wurden schließlich weitere Beispiele für $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ bekannt. Sowohl für Experimente im Tunnelionisationsregime, als auch im Multiphotonenbereich wurde ein Verhältnis $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ gezeigt. [167, 168] In beiden Referenzen wurde außerdem eine abnehmende Ionisierungseffizienz mit zunehmender Elliptizität (größer werdernder circularer Anteil) der Strahlung beobachtet.

Zum Verständnis dieser Verhältnisse müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden: $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ kann das Resultat von einer geringeren Feldstärke der circularen Polarisation im Vergleich zur linearen Polarisation gleicher Intensität sein. Die Feldstärke für circulare Polarisation ist dabei um einen Faktor $\sqrt{2}$ verringert, was leicht über eine Vektorzerlegung nachzuvollziehen ist. [169] Für feldinduzierte Prozesse ist deshalb bei der Verwendung circular polarisierter Strahlung eine höhere Intensität notwendig. Des Weiteren können unter Umständen Rückstreuprozesse unterdrückt werden, da das dem E-Feld folgende Elektron mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf das ursprüngliche Mutterion trifft. Dies wird beispielsweise bei der Erzeugung höherer Harmonischer (HHG für engl. **H**igh **H**armonic **G**eneration) diskutiert. [168, 170]

Für die Erklärung des Verhältnisses $Y_{circ}/Y_{lin} > 1$ können für die Ionisation von Atomen entsprechende Auswahlregeln herangezogen werden, da sich die Drehimpulse linearer und circularer Photonen unterscheiden. Während für die Absorption von Licht mit linearer Polarisation eine Änderung der magnetischen Quantenzahl $\Delta m = 0$ als Auswahlregel gilt, ergibt sich für LCP $\Delta m = +1$

beziehungsweise $\Delta m = -1$ für RCP. [166] Dies führt zu den in Abbildung 4.63 veranschaulichten, zugänglichen Drehimpulsänderungen bei unterschiedlichen Photonenzahlen.

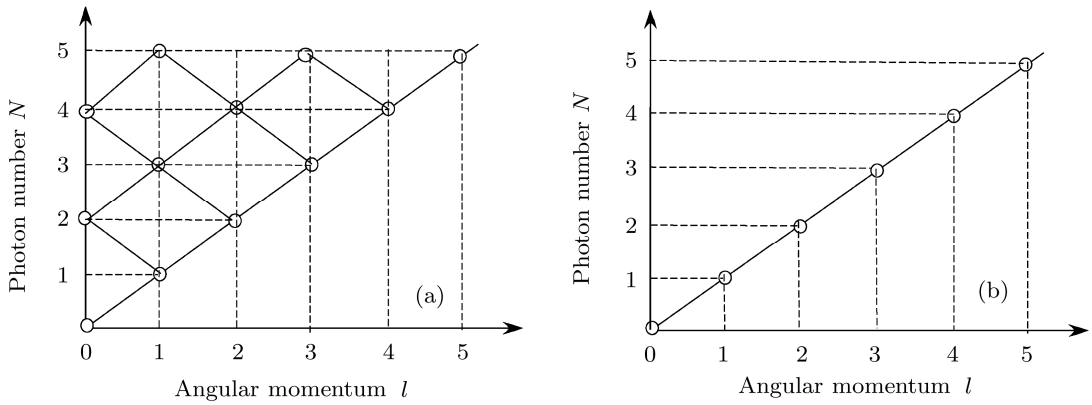

Abb. 4.63: Zugängliche Drehimpulse, die mit linearer (links, a) und circularer (rechts, b) Polarisation bei der Absorption von unterschiedlichen Photonenzahlen zugänglich sind. [171]

Bei höheren Photonenzahlen sind demnach durch die Absorption linear polarisierter Strahlung eine größere Zahl an Zuständen mit unterschiedlichen Drehimpulsen erlaubt, weshalb die Ionisation mit Y_{lin} zunehmend effizienter wird.

Der Übergang zwischen den Prozessen, die zu $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ beziehungsweise $Y_{circ}/Y_{lin} > 1$ führen, ist bisher nicht endgültig geklärt und wird auch in neueren Untersuchungen noch als widersprüchlich bezeichnet. [172] Numerische Simulationen für die Ionisation von Wasserstoff zeigten einen Übergang von $Y_{circ}/Y_{lin} > 1$ zu $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ zwischen drei und vier Photonen. Besonders für Moleküle sind die Unterschiede im Ionisationsverhalten und der Dynamik noch unzureichend verstanden.

Die in Abbildung 4.62 gezeigten Verhältnisse $Y_{circ}/Y_{lin} < 1$ sprechen also für einen Multiphotonenprozess, bei dem eine große Anzahl an Photonen benötigt wird, oder in dem die elektrische Feldstärke ebenfalls eine Rolle spielt. Der experimentell gefundene Multiphotonenexponent für die Intensitätsabhängigkeit des Mutterions und der größeren Fragmentionen ($m/z = 108, 82, 54$) nimmt bei 314 nm einen Wert von $n \approx 3$ an. [97] Dies ermöglicht bei einer Einphotonenenergie von 3.95 eV und einer Ionisierungsenergie von 8.7 eV für Carvon einen nicht-resonanten Prozess. Die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit

mit circularer Strahlung ergibt für die gleichen Ionen hingegen $n \approx 2$, was einem (1+2)-REMPI-Prozess entspricht, in dem der zweite Absorptionsprozess geschwindigkeitsbestimmend ist.

Bei 318 nm scheinen für die Fragmentierung zu kleineren Masse-zu-Ladungsverhältnissen (insbesondere $m/z = 27, 39, 41$) offensichtlich zusätzliche oder andere Prozesse relevant zu sein. Auch Banerjee *et al.* haben gezeigt, dass mithilfe circular polarisierter Laserpulse andere Dissoziationskanäle als bei linearer Polarisation zugänglich sind. [167] Im Fall von N_2 beobachteten die Autoren eine Bevorzugung der niederenergetischen Kanäle durch circulare Strahlung anhand von KER-Verteilungen. Dies erklärten sie durch die Beteiligung von Zwischenzuständen mit hohen Drehimpulsen. Es wäre also möglich, dass bei 318 nm die Fragmentionen mit $m/z = 27, 39, 41$ aus einem Anregungsprozess stammen, bei dem intermediär Zustände mit höheren Drehimpulsen besetzt werden. Das Polarisationsverhältnis für das $C_2H_3^+$-Fragmention ($m/z = 27$) entspricht dabei dem maximalen Wert für einen Zwei-Photonen-Prozess: $\max\left(\sigma_{circ}^2/\sigma_{lin}^2\right) = 3/2$.

4.6 Unterscheidung von Enantiomeren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Unterscheidung von Enantiomeren anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten diskutiert. Zur Ionisation wurden sowohl resonante (UV-Bereich) als auch nicht-resonante Anregungsprozesse (807 nm) genutzt. Bei allen in diesem Kapitel dargestellten Fehlerbalken handelt es sich um Standardfehler ΔCD_{IY}, die anhand der entsprechenden Fehlerfortpflanzung (vgl. Gleichung 6.1 im Anhang) erhalten wurden. In einigen Fällen wurde außerdem eine Referenzierung mit einer achiralen Referenzsubstanz durchgeführt. Hierzu und zur gezielten Variation des systematischen Fehlers durch eine Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens finden sich die entsprechenden Erläuterungen ebenfalls im Anhang (Abschnitt 6.2).

In Tabelle 4.12 sind die Moleküle sowie die unterschiedlichen Fragestellungen zusammengestellt, die neben der Unterscheidbarkeit der Enantiomere untersucht wurden.

Tab. 4.12: Zusammenstellung der Moleküle, für die der Circulardichroismus untersucht wurde und der – neben der Unterscheidbarkeit – analysierten Fragestellung.

Molekül	Fragestellung
2-Butanol	nicht-resonante Ionisation (NIR)
Glycidol	Vergleich resonante (UV) vs. nicht-resonante (NIR) Ionisation
Carvon	Temperaturabhängigkeit
Fenchon	systematische und zufällige Fehler, UV vs. VIS
Limonen	Retro-Photo-Diels-Alder-Reaktion

4.6.1 2-Butanol

Die Chiralitätsanalyse der Enantiomere von 2-Butanol erfolgte bei 807 nm. Die Ergebnisse wurden bereits in Referenz [58] beschrieben und sollen an dieser Stelle lediglich kurz zusammengefasst werden. Dazu ist in Abbildung 4.64 ein Massenspektrum dargestellt, in dem ein ausgeprägtes Fragmentierungverhalten zu beobachten ist.

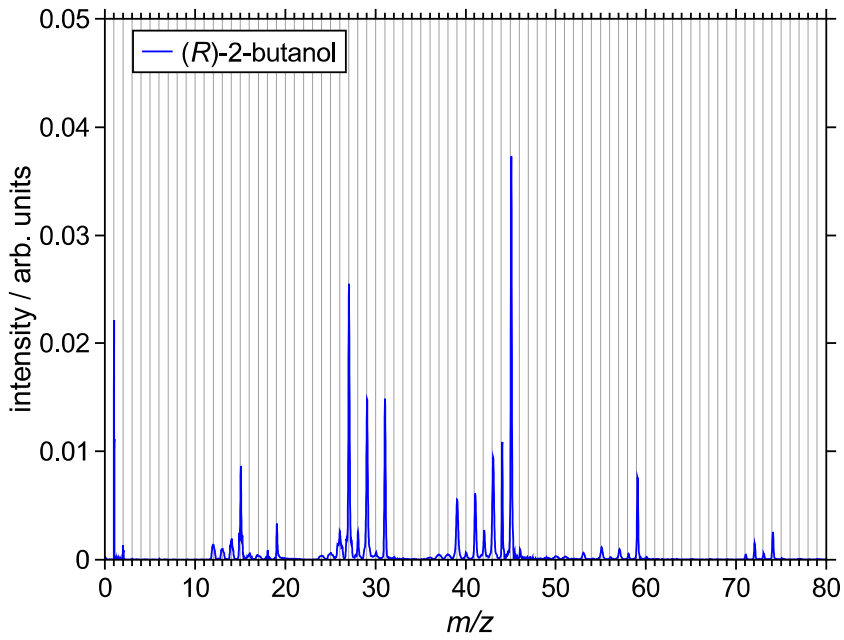

Abb. 4.64: Massenspektrum von (*R*)-Butanol; 807 nm, 35 µJ, $1.8 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Das Mutterion ist bei $m/z = 74$ ($C_4H_{10}O^+$) zu erkennen, während das intensivste Signal unter diesen Bedingungen bei $m/z = 45$ ($C_2H_5O^+$) beobachtet werden kann.

Die Unterscheidbarkeit der Enantiomere gelang für das Mutterion $m/z = 74$ sowie das Propanolation ($m/z = 59$, $C_3H_7O^+$) und das Ethanolation ($m/z = 45$, $C_2H_5O^+$). Als Referenzsubstanz für die Korrektur der CD_{IY}-Werte wurde das Mutterionensignal von Methanol ($m/z = 32$) verwendet. Dabei konnte eine Abhängigkeit der CD_{IY}-Werte sowohl von der Laserleistung, als auch vom linearen Chirpparameter beobachtet werden. Bei geringerer Spitzenintensität der Laserpulse war generell ein größerer CD-Effekt zu beobachten. Beispielhaft sind in Abbildung 4.65 die CD_{IY}-Werte beider Enantiomere für die drei bereits genannten Masse-zu-Ladungsverhältnisse bei einem positiv linear gechirpten Puls dargestellt. Um wiederholbare CD_{IY}-Werte zu erhalten, wurde hierbei anhand der Ionenausbeuten mehrerer Wiederholungsmessungen kontrolliert, dass konstante Bedingungen vorlagen. Zeigten die Ionenausbeuten für LCP oder RCP deutliche Abweichungen, so wurden diese Werte nicht bei der Berechnung der CD_{IY}-Werte berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens ist Referenz [58] zu entnehmen.

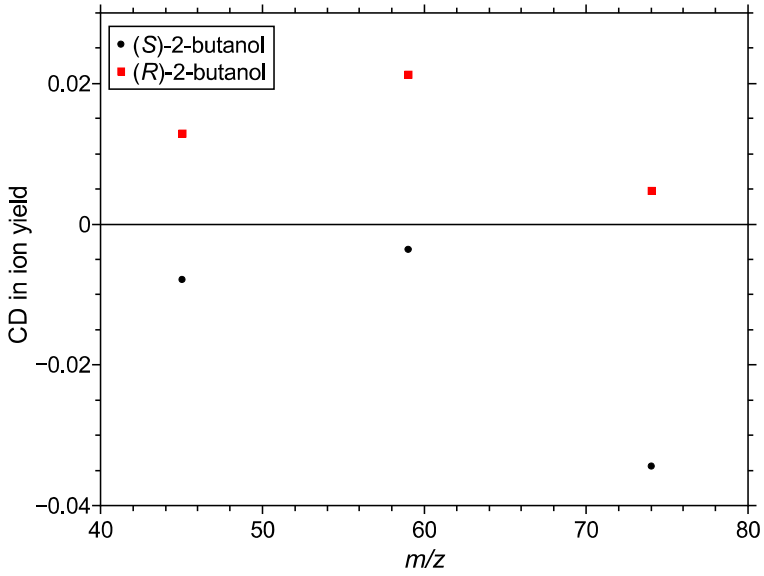

Abb. 4.65: Korrigierte CD_{IY}-Werte für (*R*)- und (*S*)-Butanol; 807 nm, 12-14 µJ, $2.2 \cdot 10^{-6}$ mbar, $\alpha = +500\,fs^2$.

Trotz Korrektur mit einer achiralen Referenzsubstanz kann jedoch kein symmetrisches Verhalten zu $CD_{IY} = 0$ beobachtet werden. Die Referenzierung vermag es also offensichtlich nicht, alle systematischen Fehler auszugleichen.

4.6.2 Glycidol

Für Glycidol fand eine Untersuchung des Circulardichroismus in Ionenausbeuten sowohl bei 807 nm ([108]) als auch im UV-Bereich ([98]) statt. Während die nicht-resonante Anregung nicht zu einer Unterscheidung der Enantiomere geeignet ist, zeichnet sich diese bei der Verwendung einer Wellenlänge von 314 nm ab.

Zunächst sind in den Abbildungen 4.66 und 4.67 typische Massenspektren bei beiden Wellenlängen dargestellt.

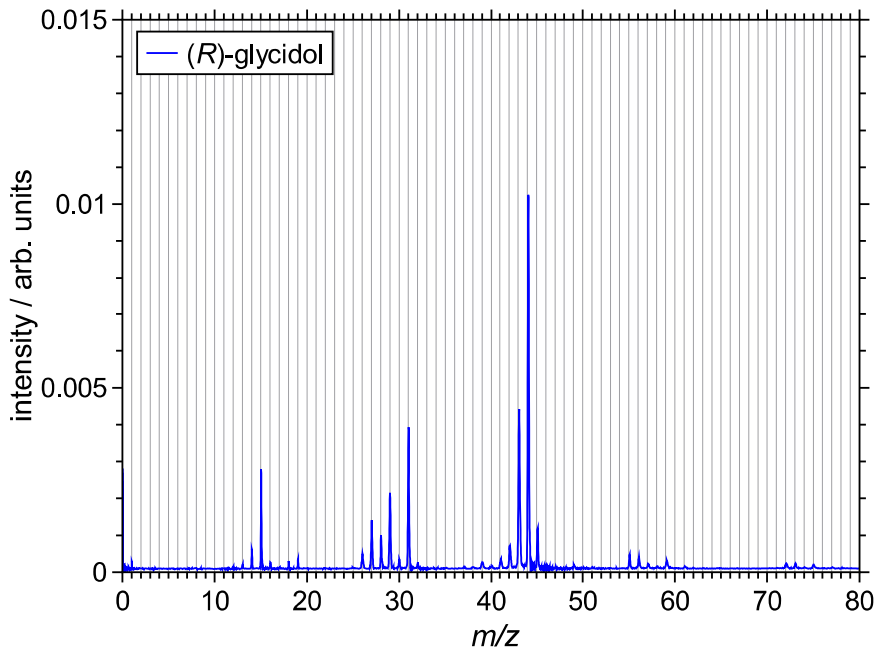

Abb. 4.66: Massenspektrum von (*R*)-Glycidol; 314 nm, 2.0 µJ, $1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

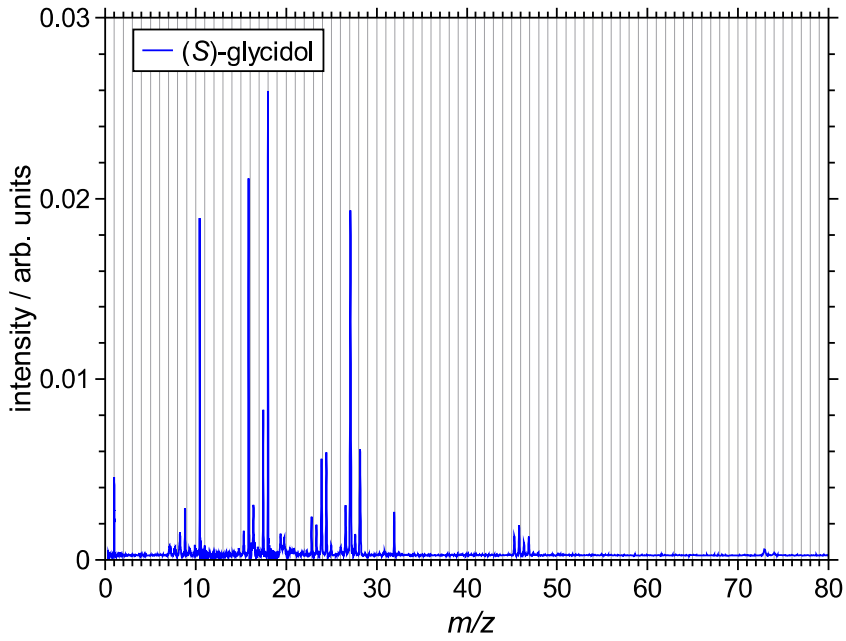

Abb. 4.67: Massenspektrum von (*S*)-Glycidol; 807 nm, 33 µJ, $1.5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Das Mutterion bei $m/z = 74$ ist in beiden Massenspektren nur von geringer

Intensität beziehungsweise kaum zu erkennen. Zusätzlich ist in beiden Massenspektren eine Verunreinigung enthalten (hier nicht gezeigt, vgl. das entsprechende Massenspektrum in Abbildung 6.9 im Anhang). Dabei könnte es sich um Cumolhydroxid (Mutterion bei $m/z = 136$) handeln, wie bereits eingehend in den Referenzen [108] und [98] diskutiert wurde. Es stammt dabei aus der enantioselektiven Synthese der Glycidol-Enantiomere in einer Sharpless-Epoxidierung mit Cumolhydroperoxid und (*R*)- beziehungsweise (*S*)-Di-*iso*-propyltartrat.

Für die Chiralitätsanalyse wurden Signale verwendet, deren Intensitäten ausreichend hoch waren. Bei 314 nm erwies sich insbesondere das H_2CCHOH^+-Fragmention ($m/z = 44$) als geeignet. Bei 807 nm gelang die Unterscheidung der Enantiomere nicht. [108] Vermutlich können in diesem Fall zu viele unterschiedliche Zustände mit unterschiedlichen Beträgen und Vorzeichen zur Ionisation beitragen. Eine detailliertere Diskussion erfolgt nach der Präsentation der Ergebnisse der Untersuchung bei 314 nm (vgl. Abbildung 4.69).

Die unkorrigierten CD_{IY}-Werte für die Glycidol-Enantiomere bei 314 nm sind in Abbildung 4.68 gezeigt.

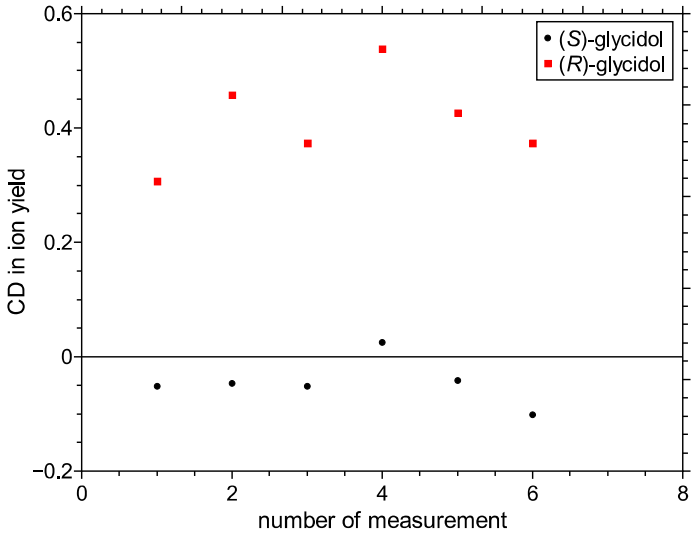

Abb. 4.68: Wiederholungsmessungen von CD_{IY}-Experimenten unter konstanten Bedingungen für die beiden Enantiomere von Glycidol; 314 nm, 1.3 µJ, $1.4 \cdot 10^{-5}$ mbar (*S*) beziehungsweise $2.4 \cdot 10^{-5}$ mbar (*R*); adaptiert nach Referenz [98].

Anhand der in Abbildung 4.68 dargestellten Daten lässt sich für (*S*)-Glycidol ein CD_{IY}-Wert von -4.5 % ± 1.7 % und für (*R*)-Glycidol +41.3 % ± 3.3 % angeben, systematische Fehler sind dabei nicht korrigiert. Dies zeigt sich besonders in der Abweichung vom spiegelbildlichen Verhalten zu $CD_{IY} = 0$.

Wie bereits bei 2-Butanol, werden wiederholbare CD_{IY}-Werte nur erhalten, wenn anhand der Ionenausbeuten die Konstanz der Messbedingungen kontrolliert wird. Auch die Unterscheidbarkeit gelingt nur bei besonders konstanten Bedingungen, wie bereits in Referenz [98] diskutiert wurde. Die Referenzierung mit d^4-Methanol führt hierbei nicht zur gewünschten Verbesserung. Vielmehr wird die Wiederholbarkeit der Messungen durch die Referenzierung herabgesetzt. Dies lässt darauf schließen, dass sich das Ionisationsverhalten von d^4-Methanol und Glycidol zu stark unterscheidet oder die Einstellung konstanter Partialdruckverhältnisse nicht gelang. Es ist zu vermuten, dass eine günstigere Referenzsubstanz ebenfalls einen Oxiranring aufweisen müsste. Die dabei möglichen Referenzsubstanzen führen jedoch bei allen Alternativen, die in Betracht gezogen wurden, zu Überlagerungen der, für die Auswertung interessanten, Signale in den Massenspektren, sodass sie für eine Referenzierung wenig geeignet sind.[11]

Für die Chiralitätsanalyse der Glycidol-Enantiomere sind in der Literatur bereits einige Untersuchungen bekannt. Beim Vergleich der CD_{IY}-Werte der Enantiomere von Glycidol mit den Asymmetrien in der Photoelektronenwinkelverteilung lässt sich feststellen, dass eine niedrigere (oder höhere) Wellenlänge und damit höhere (niedrigere) Photonenenergie zu größeren chiralen Effekten führen könnte. Dies wird allerdings durch die Abnahme der circularen Anteile des $\lambda/4$-Plättchens bei anderen Wellenlängen, beispielsweise 300 nm, überkompensiert (vgl. hierzu die Wellenlängenabhängigkeit der Verzögerung in Abbildung 3.25). In Kombination mit einer ungünstigeren TOPAS-Einstellung hinsichtlich Leistung und Leistungsstabilität gelang deshalb bei niedrigeren Wellenlängen eine Unterscheidung der Enantiomere nicht. In Abbildung 4.69 sind Vielfache der Photonenenergien für 314 nm und 800 nm in die von Garcia *et al.* bestimmten

[11] Genauer ist beispielsweise bei Tetramethyloxiran mit Überlagerungen von $m/z = 43$ und $m/z = 44$ zu rechnen – bereits Oxiran führt zu Fragmentionen dieses Masse-zu-Ladungsverhältnisses. Deshalb ist auch für deuterierte Varianten wie C_2D_4O mit Überlagerungen in diesem Bereich zu rechnen. Auch bei der Verwendung von ^{13}C-Isotopen können diese nicht ausgeschlossen werden.

Asymmetrieparameter für (*R*)- und (*S*)-Glycidol markiert.

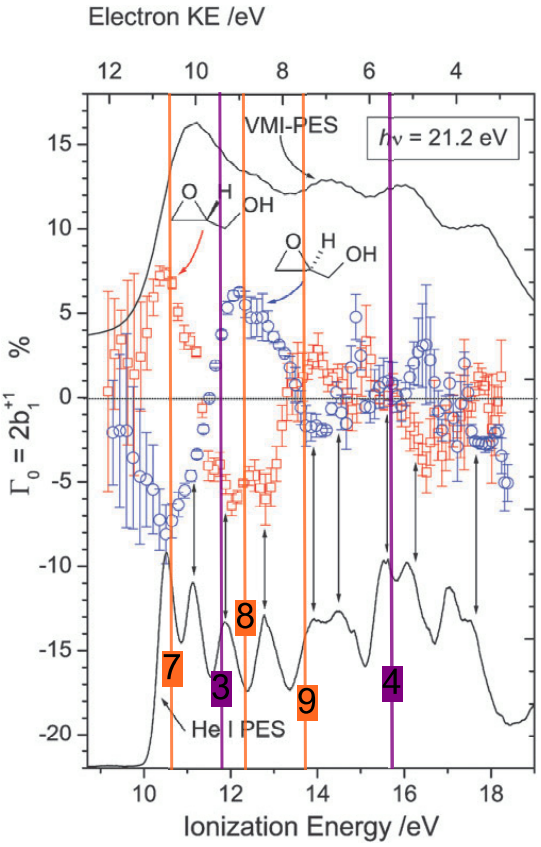

Abb. 4.69: Asymmetrieparameter Γ_0 und Photoelektronenspektren (VMI-PES für engl. **V**elocity **M**ap **I**maging **P**hoto **E**lectron **S**pectroscopy) für (*R*)- (rot) und (*S*)-Glycidol (blau); zusätzlich sind Markierungen eingefügt, die der Absorption von 7, 8 oder 9 Photonen bei einer Zentralwellenlänge von 807 nm (orange) beziehungsweise 3 oder 4 Photonen bei 314 nm (lila) entsprechen; adaptiert von Referenz [173].

Besonders für die nicht-resonante Anregung ergeben sich einige zusätzliche Faktoren, die eine Unterscheidbarkeit der Enantiomere erschweren können. So berichteten Garcia *et al.* von einer Vorzeichenumkehr des Asymmetrieparameters von (*S*)-Propylenoxid für unterschiedliche Vibrationsniveaus des HOMO-Orbitals [33]: Der negativste Wert im untersuchten Energiebereich (∼10.21 eV bis 10.40 eV) lag bei einer Energie von etwa 10.30 eV, die der *O*-C_2-Streckschwingung bei gleichzeitiger Wippbewegung der Methylgruppe und der asymmetrischen *C*-*C*-*O*-Deformationsschwingung des Rings entspricht. Das Maximum wurde bei ∼10.32 eV beobachtet. Dies entspricht etwa der Energie einer symmetrischen

C-O-C-Deformationsschwingung mit gleichzeitiger Wippschwingung der Methylgruppe. Der Unterschied zwischen den beiden Extrempunkten beträgt also lediglich 20 meV. Die spektrale Halbwertsbreite der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Laserpulse liegt mit etwa 60 meV bei einer Zentralwellenlänge von 807 nm bereits höher. Abhängig davon, welche Beiträge bei der Ionisation des Moleküls dominieren, kann also eine Unterscheidung der Enantiomere deutlich erschwert werden.

Eine theoretische Arbeit von Kröner hat außerdem gezeigt, dass das komplexe Wechselspiel unterschiedlicher beteiligter Zustände und elektrischer Quadrupoleinflüsse, die bei Ein-Photonen-Resonanzen nicht berücksichtigt werden müssen, eine Vorhersage des nicht-resonanten CD_{IY} verkompliziert. In einem Wellenlängenbereich von 700 nm bis 930 nm erhielt der Autor mehrere Vorzeichenwechsel für den CD-Effekt von Propylenoxid. Minima und Maxima lagen dabei teilweise lediglich 10 nm voneinander entfernt. [39]

4.6.3 Carvon

Die Chiralitätsanalyse von Carvon wurde bei unterschiedlichen Wellenlängen und Temperaturen durchgeführt. Durch die Erhöhung der Temperatur kann der Einfluss unterschiedlicher Konformere untersucht werden. Da diese unterschiedliche Energien aufweisen, sind sie abhängig von der Temperatur unterschiedlich stark populiert. Eine Variation der Temperatur kann also die Populationsverhältnisse verschieben. Der Einfluss der Temperatur auf den Circulardichroismus ist aus der Literatur ebenfalls bereits bekannt. [174, 175] Bei höherer Temperatur werden die axialen Konformere zunehmend stärker populiert. Diese weisen das jeweils inverse Vorzeichen für den Circulardichroismus der Enantiomere auf. Bei höheren Temperaturen sollte der CD-Effekt demgemäß zunächst abnehmen und schließlich sogar ein anderes Vorzeichen annehmen. Dies wurde im Rahmen von Referenz [97] mithilfe eines Ein-Photonen-Absorptions-CD-Spektrometers (J-810-Spektrometer, Jasco) in der Arbeitsgruppe Meggers verifiziert.

Für die Analyse des CD_{IY} wurde ein möglichst großer Teil der Hochvakuumapparatur des Flugzeitmassenspektrometers unter besonderer Berücksichtigung

der Gaszuleitung auf 70 °C geheizt. Bei einer erhöhten Temperatur konnte tatsächlich eine leichte Abnahme der CD_{IY}-Werte beobachtet werden. Eine Vorzeichenumkehr gegenüber den in Abbildung 4.71 gezeigten Werten fand dabei nicht statt. Die Übertragung der thermischen Energie auf die Moleküle und somit die Temperatur der Moleküle im Ionisationsvolumen wurde allerdings nicht genauer analysiert.

Anhand der Chiralitätsanalyse von Carvon wurde außerdem die Referenzierung mithilfe linear polarisierter Laserpulse untersucht. Dazu wurde die Datenaufnahme dahingehend verändert, dass zwischen der Datenerfassung für die beiden circularen Polarisationen zusätzlich Massenspektren mit linearer Polarisation aufgenommen wurde (0° beziehungsweise 90° zwischen den ausgezeichneten Achsen und der Laserpolarisationsebene). Dies führte weder zu einer Verkleinerung der Standardabweichungen und -fehler (zufälliger Fehler), noch zu einer besseren Symmetrie bezüglich $CD_{IY} = 0$ (systematischer Fehler) und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

In Abbildung 4.70 ist zunächst ein typisches Massenspektrum bei 314 nm dargestellt.

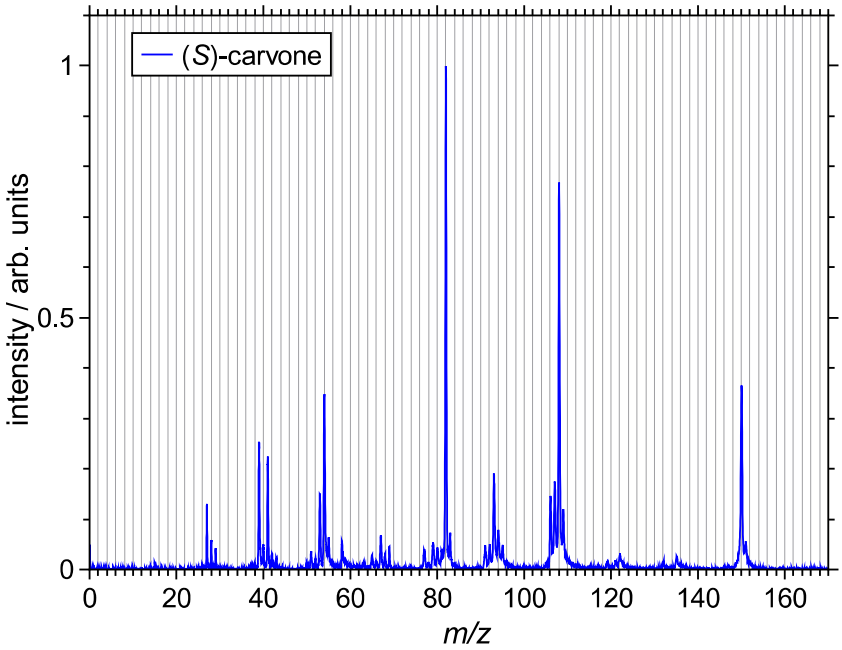

Abb. 4.70: Massenspektrum von (*S*)-Carvon; 314 nm, 1 µJ, $1 \cdot 10^{-5}$ mbar; die Daten entstanden im Rahmen von Referenz [97].

Insgesamt gelang die Unterscheidung der Enantiomere anhand der Fragmentionen $m/z = 27\,(C_2H_3^+)$, $39\,(C_3H_3^+)$, $41\,(C_3H_5^+)$, $54\,(C_4H_6^+)$ sowie $82\,(C_6H_5O^+)$, $108\,(C_7H_8O^+)$ und anhand des Mutterions $m/z = 150$ $(C_{10}H_{14}O^+)$. Als besonders geeignet erwies sich das $C_7H_8O^+$-Fragmention ($m/z = 108$). Für dieses Fragmention ist in Abbildung 4.71 die Abhängigkeit der CD_{IY}-Werte von der Wellenlänge gezeigt.

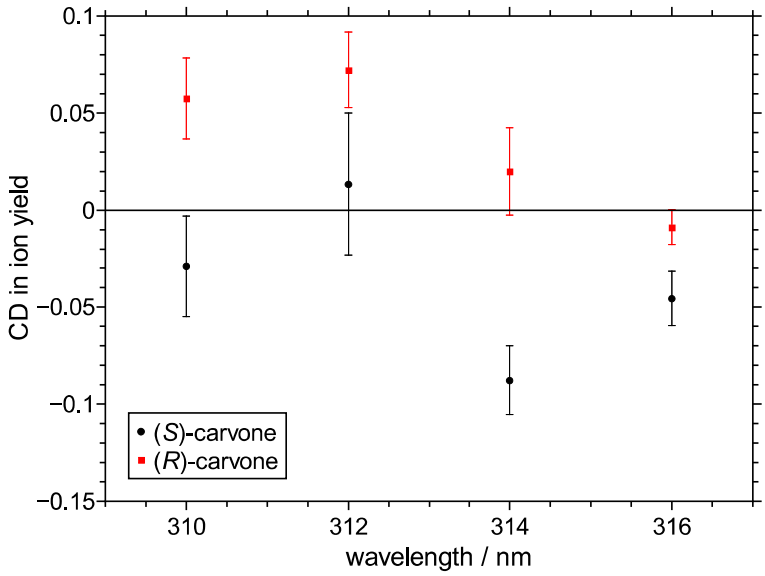

Abb. 4.71: CD_{IY} in Abhängigkeit der Wellenlänge für $m/z = 108$; 1.4 µJ, $4 \cdot 10^{-6}$ mbar; adaptiert nach Referenz [97].

Bei keiner der gezeigten Wellenlängen ist ein symmetrisches Verhalten zu $CD_{IY} = 0$ zu beobachten, jedoch lassen sich die Enantiomere bei allen Wellenlängen eindeutig unterscheiden. Der systematische Fehler wurde in diesem Fall nicht durch die Verwendung einer achiralen Referenzsubstanz korrigiert. Für die Temperaturvariation wurde eine Wellenlänge von 314 nm ausgewählt. Hierbei nahm der Unterschied der CD_{IY}-Werten zwischen den beiden Enantiomeren für $m/z = 108$ von 11 % bei 24 °C auf 3 % bei 70 °C ab. [97]

4.6.4 Fenchon

Fenchon nimmt unter den Molekülen eine besondere Stellung ein, da es als einziges der hier gezeigten Moleküle zwei Stereozentren aufweist. Trotzdem wird

für die Nomenklatur meist lediglich eins der beiden Stereozentren herangezogen: Bei dem hier als (*R*)-Fenchon bezeichneten Enantiomer handelt es sich um (1*R*)-(4*S*)-(–)-Fenchon. Die korrekte Nomenklatur für (*S*)-Fenchon ist (1*S*)-(4*R*)-(+)-Fenchon.

Anhand der Untersuchung der Unterscheidbarkeit der beiden Enantiomere von Fenchon wurden im Rahmen von Referenz [110] die folgenden systematischen und zufälligen Fehlerquellen der Chiralitätsanalyse genauer untersucht:

1. Einfluss unterschiedlicher Referenzsubstanzen. Dies wurde außerdem bereits in den Referenzen [176] und [52] diskutiert.

2. Erhöhung der Präzision durch Normierung auf die Laserintensität.

3. Einfluss der Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens. Dabei wurde ausgehend von den Untersuchungen zur Abnahme der circularen Anteile jeweils eine Startposition gewählt, die zunehmend einen höheren linearen und geringeren circularen Anteil aufweist. Gleichzeitig wurde der Rotationswinkel von LCP zu RCP variiert, woraus Rotationen kleiner als 90° resultierten, was in Abbildung 4.72 veranschaulicht ist.

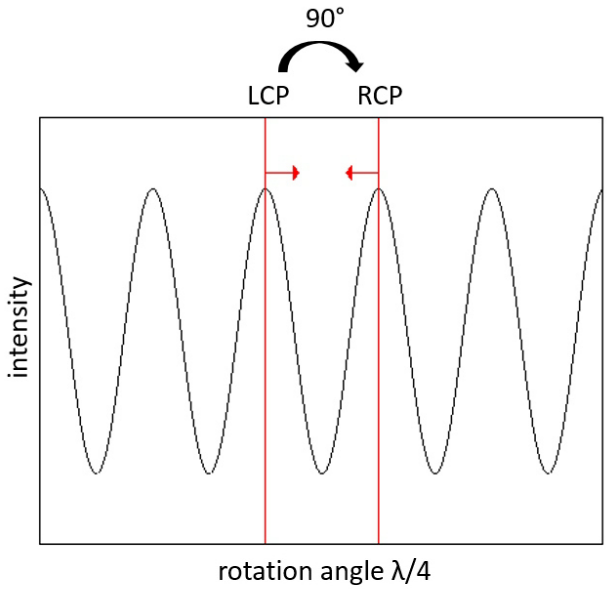

Abb. 4.72: Veranschaulichung zur Variation der circularen Anteile durch Rotationen kleiner als 90°: Intensitätsabhängigkeit als Funktion des Rotationswinkels des Analysators; adaptiert nach Referenz [110].

Auf diese Weise sollten die circularen Anteile für LCP und RCP gleichermaßen verringert werden. Die gleichmäßige Abnahme der circularen Anteile ausgehend von den maximalen Anteilen für LCP und RCP ist dabei nach Abbildung 6.12 zu erwarten.

Die wesentlichen Erkenntnisse der Arbeit aus Referenz [110] werden im Folgenden kurz zusammengefasst und durch zusätzliche Untersuchungen erweitert. Insbesondere wurde die Intensitätsnormierung mit einer Photodiode, die Übertragung der Analyse in den VIS-Bereich (400 nm) sowie der Einfluss einer anderen Fokussierungsvariante untersucht. Die Änderung der Fokussierungsbedingungen hat einen großen Einfluss auf die Spitzenintensitäten. Somit hängt auch der Grad der Fragmentierung von der Fokussierung ab. Zusätzlich können auf diese Weise unterschiedliche Effekte die Licht-Materie-Wechselwirkung dominieren.

In Abbildung 4.73 ist ein Massenspektrum von Fenchon bei 314 nm gezeigt. Neben dem Mutterion ($m/z = 152$) sind die Fragmentionen $C_5H_5O^+$ ($m/z = 81$), $C_4H_5O^+$ ($m/z = 69$) sowie $C_3H_5^+$ ($m/z = 41$) zu erkennen. Insgesamt ist eine nur wenig ausgeprägte Fragmentierung zu erkennen, weshalb verschiedene Moleküle zur Referenzierungen herangezogen werden können. Untersucht wurde die Verwendung von Cyclopentadien sowie Phenol. Die entsprechenden Massenspektren sind im Anhang aufgeführt.

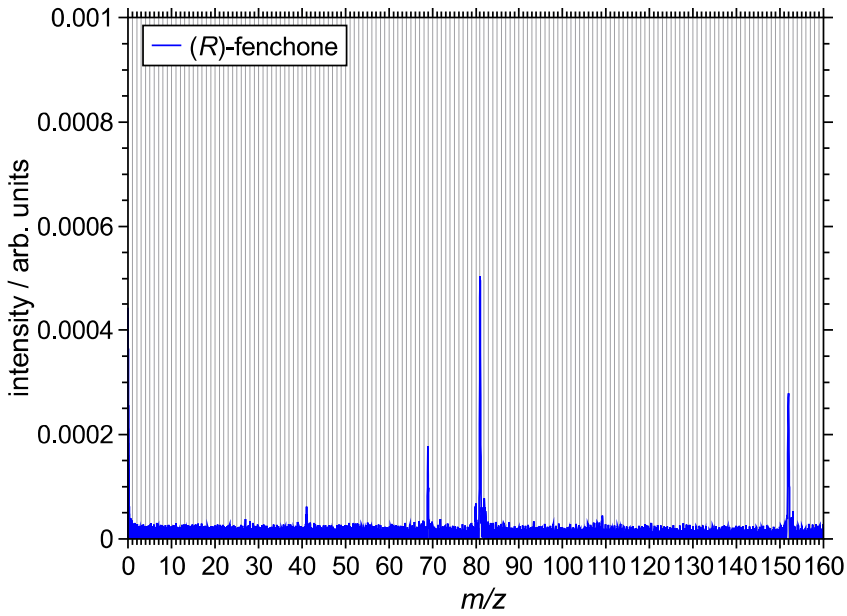

Abb. 4.73: Massenspektrum von (*R*)-Fenchon; 314 nm, 1.4 µJ, $3.1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Bei 314 nm beträgt der Multiphotonenexponent, erhalten über die doppellogarithmische Auswertung der Intensitätsabhängigkeit des Mutterions, einen Wert von 2. Dies weist auf einen (2+1)- oder einen (1+2)-REMPI-Prozess hin. Die Energie eines Photons entspricht bei 314 nm 3.95 eV. Tatsächlich weist Fenchon sowohl bei etwa 4 eV, was dem für Ketone typischen n $\rightarrow$ π^*-Übergang der Carbonylgruppe entspricht, als auch bei 8 eV Absorptionsbanden auf. Eine eindeutige Zuordnung ist hierbei nicht möglich. Zusätzlich können beide Prozesse parallel ablaufen. Auch der Beitrag eines reinen Drei-Photonen MPI-Prozesses ist möglich.

Die Referenzierung sowohl mit Cyclopentadien, als auch mit Phenol führte zu einer Verringerung der Fehlerbalken. Dadurch kann also ein zufälliger Fehler, beispielsweise durch Schwankungen in der Laserintensität, verringert werden. Zusätzlich kann der systematische Fehler, der durch die Variation der Fehlstellung beziehungsweise des Rotationswinkels des $\lambda/4$-Plättchens eingestellt wurde, weitgehend kompensiert werden. Anzumerken ist hierbei, dass letztere Untersuchung natürlich zunächst eine sehr starke Auswirkung auf die Werte des CD_{IY} aufweist. Dabei können die unkorrigierten CD_{IY}-Werte bis zu 40 % betragen. Dies und die entsprechende Korrektur mit Phenol als Referenzsubstanz ist

in Abbildung 4.74 für das $C_5H_5O^+$-Fragmention ($m/z = 81$) gezeigt.

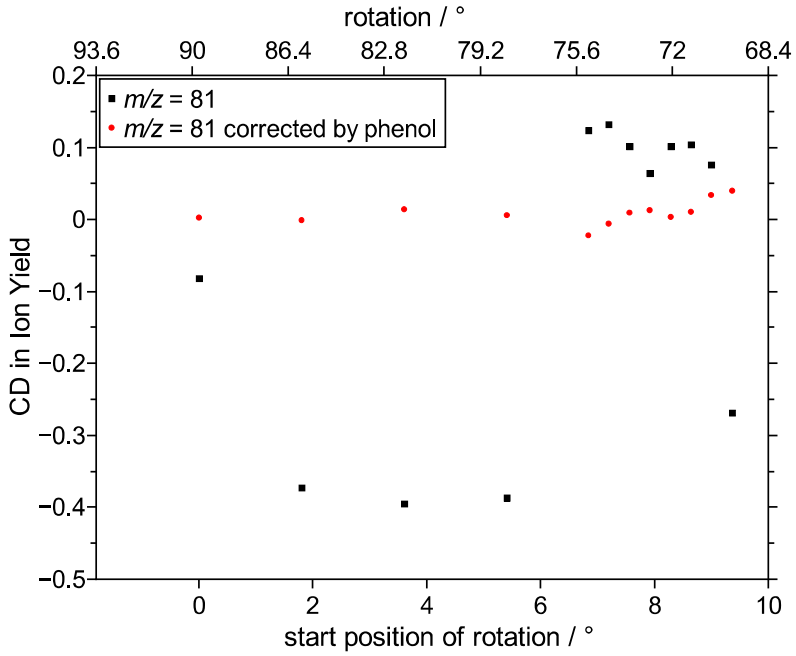

Abb. 4.74: CD_{IY} von $m/z = 81$ von (R)-Fenchon mit Phenol als Referenzsubstanz; 314 nm, 1.4 µJ, $2.2 \cdot 10^{-5}$ mbar; adaptiert nach Referenz [110].

Bei der Normierung der Ionenausbeuten auf die Laserintensität gemäß

$$CD_{IY,corr,I} = 2 \cdot \frac{\frac{Y_{LCP}}{I^x_{LCP}} - \frac{Y_{RCP}}{I^x_{RCP}}}{\frac{Y_{LCP}}{I^x_{LCP}} + \frac{Y_{RCP}}{I^x_{RCP}}} \tag{4.11}$$

wurden als Exponent der Intensitätsabhängigkeit $x = 1,2$ sowie n untersucht. In allen Fällen war keine Verbesserung oder sogar eine Erhöhung der Fehler zu beobachten. [110]

Der Grund dafür, dass die Intensitätsnormierung mit der Photodiode nicht gelang, ist ein Sensitivitätsunterschied zwischen der Messung der Photodiode und dem Powermeter, wie anhand einer Intensitätsvariation mit simultaner Erfassung mit beiden Messgeräten überprüft wurde. Dabei weisen beide Messgeräte nicht die gleiche Steigung auf. Um eine Normierung mithilfe eines Powermeters vornehmen zu können, müsste entweder ein deutlich größerer Intensitätsanteil mithilfe eines geeigneten Strahlteilers abgetrennt werden, oder ein deutlich empfindlicheres Powermeter verwendet werden. Alternativ könnte bei

der Verwendung einer Linse auch die Strahlung nach dem Durchgang durch die Hochvakuumkammer erfasst werden. Hierzu wäre jedoch ein zusätzliches Austrittsfenster in die Vakuumkammer zu integrieren. Beide Ansätze wurden jedoch nicht weiter verfolgt.

Nach Korrektur mit Phenol und bei dem kleinsten systematischen Fehler (Startposition mit den höchsten circularen Anteilen und bei einer Rotation um 90°) konnten die in Abbildung gezeigten CD_{IY}-Werte erhalten werden.

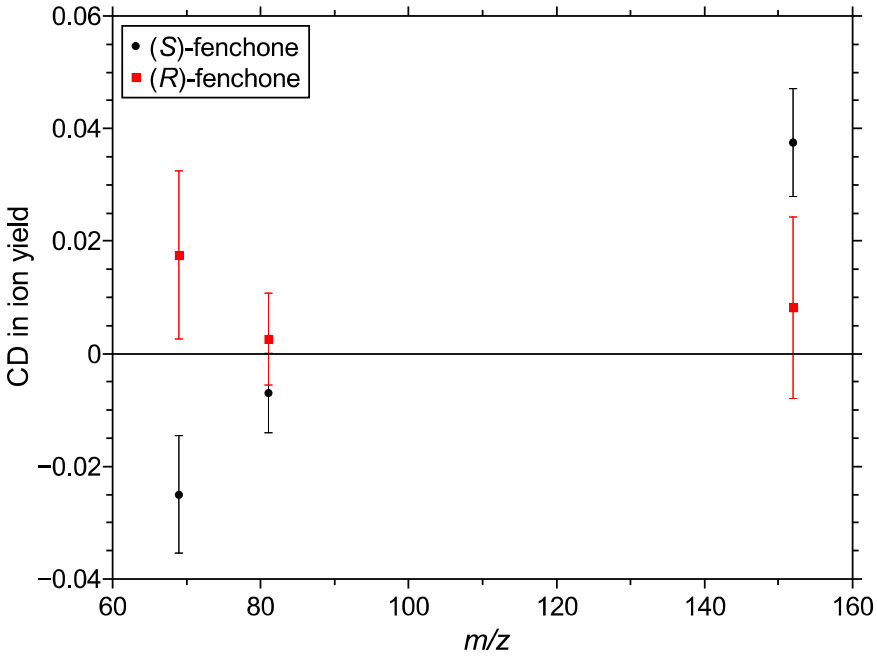

Abb. 4.75: CD_{IY} von (*R*)- und (*S*)-Fenchon bei 314 nm für $m/z = 152, 81$ und 69, alle Werte sind mit Phenol als Referenzsubstanz korrigiert worden; 1.3-1.5 µJ, $2.2 - 3.7 \cdot 10^{-5}$ mbar; adaptiert nach Referenz [110].

Interessanterweise tritt hierbei eine Umkehrung der Reihenfolge der CD_{IY}-Werte von Mutter- und dem $C_4H_5O^+$-Fragmention ($m/z = 69$) auf. Ein solches Verhalten wurde bei der nicht-resonanten Chiralitätsanalyse von Propylenoxid beobachtet. [10] Als mögliche Erklärung im Falle der Chiralitätsanalyse von Fenchon kann die mögliche Anregung aus unterschiedlichen Orbitalen des Neutralmoleküls herangezogen werden. Dazu ist in Abbildung 4.76 der Vorzeichenwechsel in der Photoelektronenasymmetrie als Funktion der Ionisationsenergie von Powis *et al.* dargestellt.

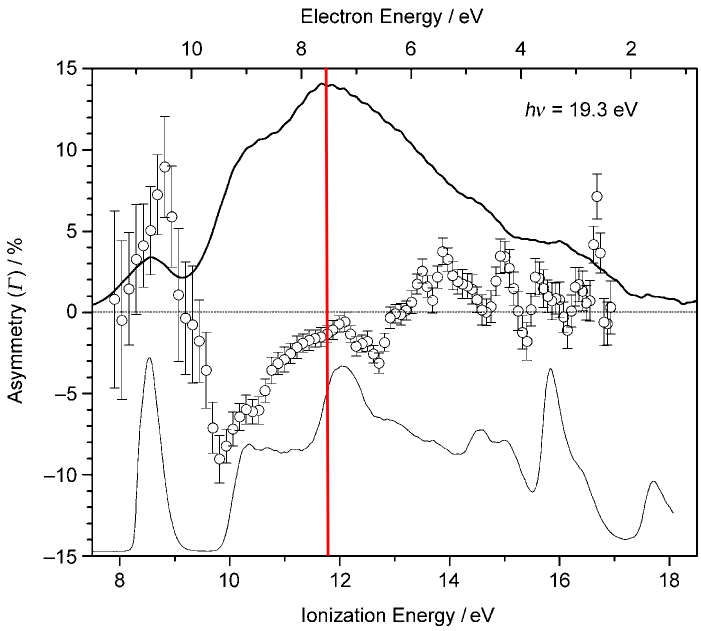

Abb. 4.76: PECD-Asymmetrie (Symbole) von (*S*)-Fenchon mit Markierung der Energie, die drei Photonen bei 314 nm entspricht und Photoelektronenspektren (durchgezogene Kurven in willkürlichen Intensitätseinheiten) aufgenommen bei Photonenenergien von 19.3 eV (oben) und 99 eV (unten), adaptiert von Referenz [177].

Die Energie, die mit drei Photonen bei 314 nm zugänglich ist, liegt bei 11.85 eV. Hierbei ist also auch eine Ionisation aus dem nächst niedriger liegenden Orbital (HOMO-1) denkbar. Tatsächlich wird dabei für das HOMO-1 im Vergleich zum PECD-Wert, der mit dem HOMO korreliert, ein umgekehrtes Vorzeichen gefunden.

Für einen resonanten Ionisationsprozess ist außerdem der Einfluss des resonanten Zustands relevant. Hierzu ist das elektronische CD-Spektrum von Pulm *et al.* für (*R*)-Fenchon dargestellt. [178]

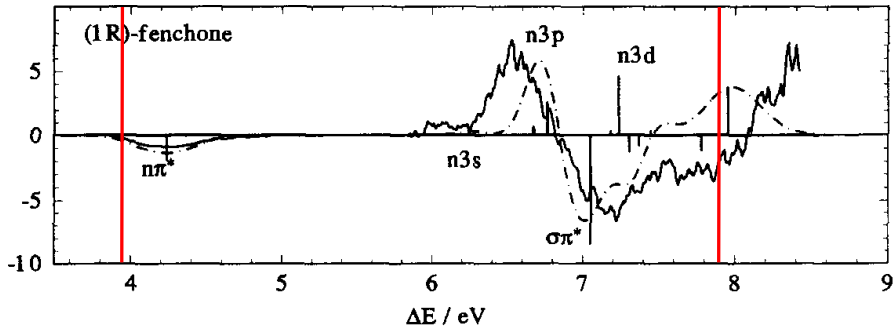

Abb. 4.77: Experimentelles (durchgezogene Kurve) und berechnetes (unterbrochene Kurve) CD-Spektrum von (*R*)-Fenchon mit Markierung der Energien, die mit einem (3.95 eV) beziehungsweise zwei (7.90 eV) Photonen bei 314 nm zugänglich sind, Skalierung der Ordinate: $\Delta\epsilon$ in $cm^2/mmol$, adaptiert von Referenz [178].

Hierbei ist zu erkennen, dass eine etwas höhere Photonenenergie einen betragsmäßig größeren CD-Werte für den resonanten Zustand, der dem $n \rightarrow \pi^*$-Übergang entspricht, erwarten lässt. Entsprechend sind Untersuchungen bei einer etwas kleineren Wellenlänge von Interesse. Auch von Logé *et al.* wurden die beiden Enantiomere von Fenchon bei einer Wellenlänge von 295 nm untersucht. Sie ermittelten mithilfe der Nanosekunden-Laserionisation Anisotropiewerte von $g = 4.7 \pm 0.4$ für (*R*)-Fenchon und $g = 4.7 \pm 0.2$ für (*S*)-Fenchon. [179] Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die Chiralitätsanalyse auch bei 295 nm durchgeführt. Das Ergebnis für drei Fragmentionen ist in Abbildung gezeigt. Bei diesen Untersuchungen wurde eine Linse der Brennweite $f = 30$ cm verwendet.

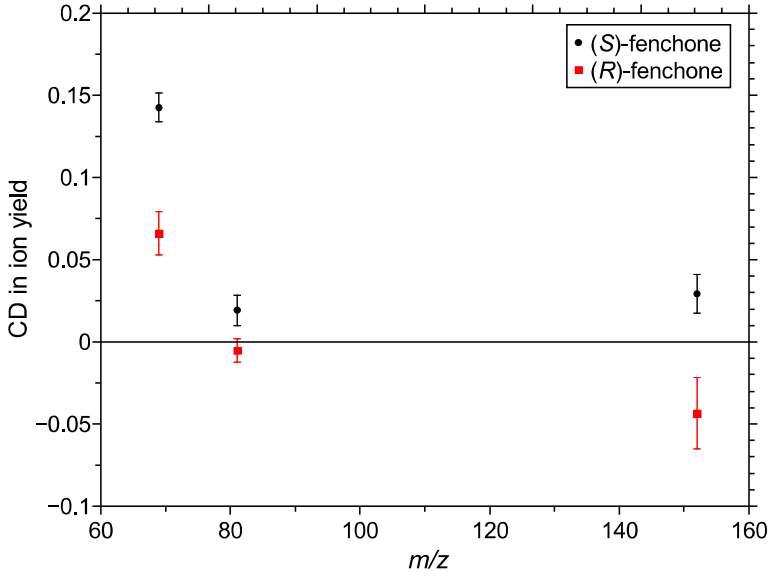

Abb. 4.78: CD_{IY} von (*R*)- und (*S*)-Fenchon bei 295 nm für $m/z = 152, 81$ und 69, alle Werte sind mit Cyclopentadien als Referenzsubstanz korrigiert worden; 1.0 µJ, $7 \cdot 10^{-5}$ mbar, Fokussierung mit einer 30 cm-Linse.

Auch bei 295 nm sind die Enantiomere also unterscheidbar. In diesem Fall kann jedoch für die CD_{IY}-Werte des Fragmentions bei $m/z = 69$ der systematische Fehler nicht ausreichend korrigiert werden. Eine Vorzeichenumkehr zwischen Mutter- und Fragmentionen ist nicht zu beobachten. Für das Mutterion wird ein Wert von +2.9 % ± 1.2 % für (*S*)-Fenchon und -4.3 % ± 2.1 % für (*R*)-Fenchon erhalten.

Neben diesen Experimenten im UV-Bereich wurde der CD_{IY} bei 400 nm untersucht.[12] Dies ermöglicht einen direkten Vergleich mit den PECD-Experimenten von Lux *et al.* bei 398 nm. [180] In dieser Studie wurden asymmetrische PECD-Werte erhalten, wohingegen explizit darauf hingewiesen wurde, dass die Unterscheidung der Enantiomere anhand der Ionenausbeuten nicht möglich war.

In Abbildung 4.79 ist ein Massenspektrum von Fenchon bei 400 nm gezeigt, bei dem lediglich das Mutterion als intensives Signal beobachtet werden kann.

[12] Da in diesem Bereich die Effizienz und Stabilität des TOPAS keine zufriedenstellenden Bedingungen liefert, wurde mit einem BBO-Kristall die zweite Harmonische der 800 nm des Verstärkersystems erzeugt.

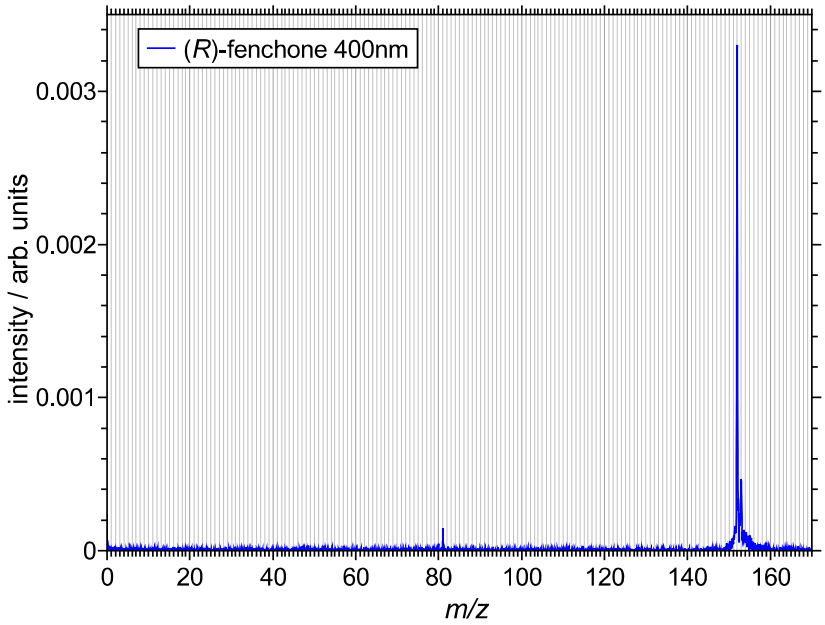

Abb. 4.79: Massenspektrum von (*R*)-Fenchon; 400 nm, 1.4 µJ, $5.5 \cdot 10^{-5}$ mbar, Fokussierung mit einer 30 cm-Linse.

Die doppellogarithmische Auswertung der Intensitätsabhängigkeit des Mutterions führt, in Übereinstimmung mit Referenz [180], zu einem Wert von $n = 3$. Lux *et al.* geben dabei einen (2+1)-REMPI-Prozess an. Als resonanten Zwischenzustand diskutieren die Autoren die B-Bande des Absorptionsspektrums. Zu erwarten wäre in diesem Fall jedoch (entgegen der Meinung von Lux *et al.*) ein Multiphotonenexponent von $n = 2$. Die Ionisationsenergie von 8.6 eV kann allerdings durch die Absorption von 3 Photonen mit jeweils 3.1 eV auch nichtresonant überschritten werden. Dass offensichtlich drei Photonen zur Ionisation benötigt werden, weist darauf hin, dass die Population des resonanten Zustands kein essentieller beziehungsweise geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Ionisation von Fenchon ist.

Die Untersuchung des CD_{IY} führte allerdings bei einer Wellenlänge von 400 nm nicht zu einer Unterscheidbarkeit der Enantiomere. Dabei wurden sowohl unterschiedliche Referenzierungen, unterschiedliche Drücke, Intensitäten, Normierungsvarianten sowie verschiedene circulare Anteile für die Rotation des $\lambda/4$-Plättchens berücksichtigt. Wie bereits in älteren Arbeiten [52, 58, 108] und in den vorangegangen Teilkapiteln dieser Arbeit diskutiert, scheint die Chiralitäts-

analyse im Falle nicht-resonanter Anregung, oder bei geringer Resonanzverstärkung, für einige Moleküle schwer realisierbar zu sein.

4.6.5 Limonen

Die Untersuchung des CD_{IY} von Limonen fand im UV-Bereich statt. Die Anregung entspricht dabei einem (2+1)-REMPI-Prozess. Darauf weisen sowohl die in Abbildung 4.10 gezeigten Intensitätsabhängigkeiten der Ionenausbeuten, als auch literaturbekannte VUV-Absorptionsspektren hin. Bei 314 nm entspricht die Energie von zwei Photonen 7.9 eV, was reinen Valenzübergängen (im Gegensatz zu Rydberg-Anregungen) zugeordnet wurde. [181, 182]

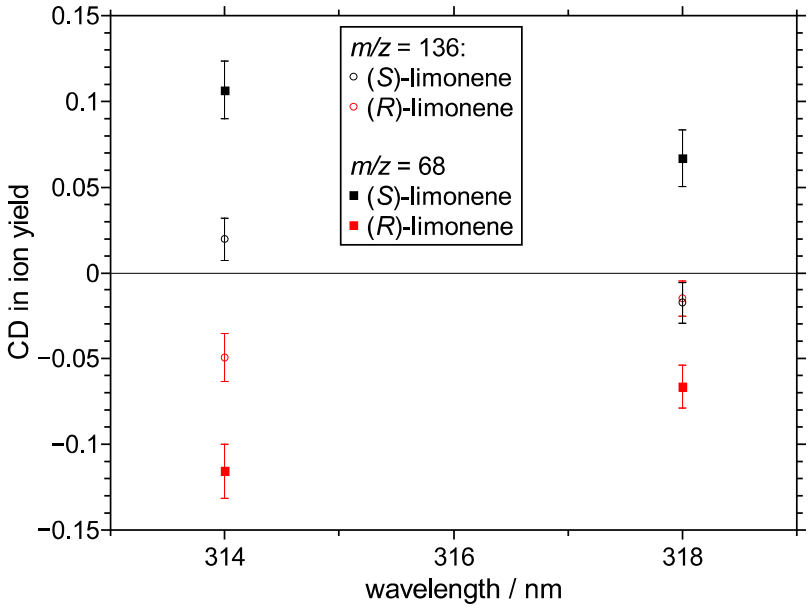

Abb. 4.80: CD-Werte für das Mutterion ($m/z = 136$) und das Fragmention ($m/z = 68$) von Limonen bei 314 nm und 318 nm.

Als Beispiel für einen Rohdatensatz der Chiralitätsanalyse, und da die zugehörigen Daten noch in keiner anderen Referenz dargestellt worden sind, finden sich die Ionenausbeuten von Limonen mit LCP und RCP im Anhang (Abbildung 6.13). In Abbildung 4.80 ist die Unterscheidbarkeit der Enantiomere deutlich zu erkennen. Die hier gezeigten Daten wurden nicht mithilfe einer Referenzsubstanz korrigiert. Die Fragmentierung führt zu einer deutlichen Erhöhung

des CD_{IY}-Wertes im Vergleich zum Mutterion. Dies wurde bereits bei einigen Untersuchungen des CD_{IY} beobachtet. Für die Fragmentierung muss das Molekül zusätzliche Energie in Form von Photonen absorbieren, wobei dieser Schritt ebenfalls enantiosensitiv sein kann. Besonders bei 314 nm liegt ein besonders großer Unterschied der CD_{IY}-Werte für das Isopren-Fragmention ($m/z = 68$), das aus einer Retro-Photo-Diels-Alder-Reaktion stammt (vgl. die Diskussion in Kapitel 4.4.3), von über 20 % vor. Genauer wird für das Isopren-Fragmention bei 314 nm ein CD-Wert für das (*S*)-Enantiomer von +10.7 %±1.7 % und für das (*R*)-Enantiomer von -11.6 %±1.6 % beobachtet.

Für Limonen sind Untersuchungen des Elektronischen Circulardichroismus (ECD), des Asymmetrieparameters in der Nanosekunden-Laserionisation und auch des Photoelektronen-Circulardichorismus (PECD) bekannt. Logé *et al.* fanden einen Asymmetrieparameter, ermittelt anhand der Ionenausbeuten bei 213 nm, von -0.16 % für (*S*)-Limonen. [179] Fanood *et al.* untersuchten den PECD bei einer Wellenlänge von 420 nm in einem (2+1)-REMPI-Prozess. Für (*S*)-Limonen fanden sie ein positives Vorzeichen, wie Abbildung 4.81 zu entnehmen ist. [183]

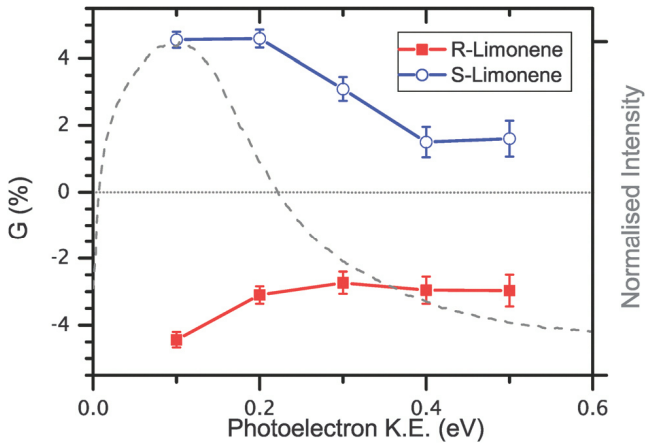

Abb. 4.81: PECD von Limonen als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. [183]

Die Vorzeichen für den PECD-Effekt und den CD_{IY}-Wert stimmen dabei bezüglich der Enantiomere überein, unterscheiden sich jedoch vom Asymmetrieparameter der Nanosekunden-Experimente. Letztere stehen wiederum in Einklang mit Ein-Photonen-Absorptions-Experimenten. Ein zugehöriges Absorptions-

und ECD-Spektrum ist in Abbildung 4.82 gezeigt. Dabei ist auch die Lage von einem Photon bei 210 nm beziehungsweise zwei Photonen bei 420 nm sowie von zwei Photonen bei 315 nm eingezeichnet.

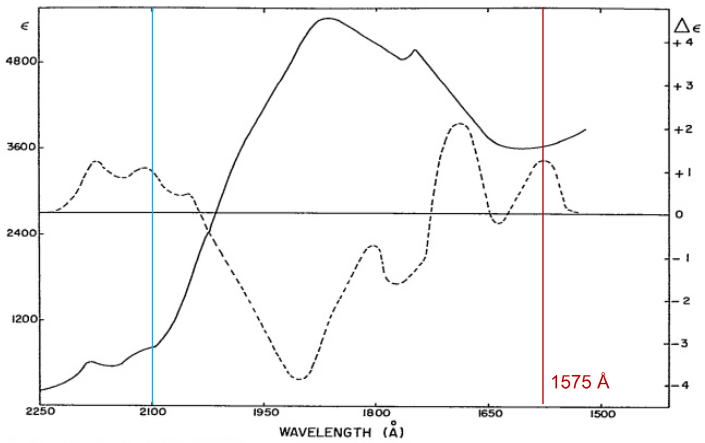

Abb. 4.82: Absorptions- (durchgezogene Linie) und ECD-Spektrum (gestrichelte Linie) von (*R*)-Limonen; eingezeichnet sind auch die Wellenlängen, die der PECD-Untersuchung von Logé *et al.* und Fanood *et al.* (ein Photon bei 210 nm, zwei Photonen bei 420 nm, blau) und der in dieser Arbeit verwendeten CD-Bande (zwei Photonen bei 315 nm, rot) entsprechen, adaptiert nach Referenz [182].

Während also im ECD-Spektrum und bei den Nanosekunden-Laserionisations-Experimenten ein negatives Vorzeichen für das (*S*)-Enantiomer beobachtet wurde, zeigt das ECD-Spektrum für das (*R*)-Enantiomer einen positiven Wert. Mithilfe der PECD- und CD_{IY}-Experimente, bei denen ein (2+1)-Ionisationsprozess zugrunde lag, wurden jeweils die inversen Vorzeichen erhalten. Dabei liegt der Betrag des PECD im Bereich des CD_{IY} des Mutterions. Beide Beträge liegen deutlich oberhalb des Werts des Nanosekunden-Laserionisations-Experiments. Bei der Verwendung des Fragmentions mit $m/z = 68$ ist der CD-Effekt bei der Untersuchung der Chiralität mithilfe der Ionenausbeuten noch einmal deutlich erhöht. Diese Aussagen sollen dabei lediglich der Einordnung dienen und die Datenlage wiedergeben. Schließlich liegen den Experimenten unterschiedliche Anregungsschemata zugrunde.

Interessant wäre weiterhin die Untersuchung der Chirpabhängigkeit des CD_{IY}-Wertes von Limonen. Bei der Untersuchung wurden jedoch Spitzenintensitäten

erreicht, die oberhalb der Zerstörschwelle des $\lambda/4$-Plättchens lagen. Bei allen in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnissen wurde ein Glan-Laser-Polarisator zur Abtrennung unerwünschter Wellenlängen verwendet. Durch diesen wurde der Laserpuls des TOPAS gechirpt, wodurch die Spitzenintensität der Pulse herabgesetzt wurde. Durch die Verwendung des 2f-Shapers kann der, durch den Polarisator aufgeprägte, Chirp kompensiert werden, wodurch auf das $\lambda/4$-Plättchen höhere Spitzenintensitäten treffen können. Das bei früheren Arbeiten ([176]) vorhandene $\lambda/4$-Plättchen der Arbeitsgruppe Motzkus stand in dieser Arbeit nicht mehr zur Verfügung.

4.6.6 Vergleich der Untersuchungen zum Circulardichroismus

Insgesamt lassen sich also die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Enantiomere anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten unterscheiden. Besonders Fragmentionen scheinen hierfür geeignet zu sein. So werden bei Limonen beispielsweise Unterschiede der CD_{IY}-Werte zwischen den Enantiomeren von 20 % erhalten. Die Referenzierung mit einer achiralen Referenzsubstanz führt nur zu einer Verbesserung der zufälligen und systematischen Fehler, wenn ein geeignetes Referenzmolekül gefunden wird. Dann kann allerdings auch ein gezielt zusätzlich eingeführter systematischer Fehler effizient korrigiert werden. Durch die Variation der Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens kann der dadurch verursachte systematische Fehler besser abgeschätzt werden. Wünschenswert wäre hier die Verwendung eines $\lambda/4$-Plättchens mit geringerer Wellenlängenabhängigkeit der Verzögerung.

Je höher die nicht-linearen Ionisationsanteile sind, desto stärker fallen auch zufällige Fehler ins Gewicht. Bereits sehr kleine Abweichungen können in diesen Fällen zu einer Anregung beispielsweise zusätzlicher Schwingungsniveaus oder aus dem HOMO-1 mit anderen Beiträgen bezüglich des Absolutwerts oder sogar des Vorzeichens für den Circulardichroismus führen. Besonders eindrucksvoll zeigte sich dies beim Vergleich der Unterscheidbarkeit der Enantiomere von Fenchon, die bei 314 nm und 295 nm (resonant) gelang, bei 400 nm (nicht-resonant oder zumindest unter geringerer Resonanzverstärkung) hingegen nicht realisiert werden konnte.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Circulardichroismus zeigte im Falle von Carvon, dass die stärkere Population axialer Konformere zu einer Veränderung des Circulardichroismus führt, die auch im CD_{IY} nachweisbar ist.

Die deutlichste Unterscheidbarkeit – mit einem im Rahmen der Fehlergrenzen zu $CD_{IY} = 0$ symmetrischen Verhalten – wurde hingegen bei der resonanten Anregung der Limonen-Enantiomere für das Fragmention, das in einer photochemisch induzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildet wird, erhalten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Femtosekunden-Laserionisation diskutiert, die sich im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilen lassen: der Einfluss der spektralen Phase auf das Ionisations- und Dissoziationsverhalten, die Unterscheidung von Strukturisomeren durch Variation der spektralen Phase und die Unterscheidung von Enantiomeren anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten.

In Ergänzung zu früheren Arbeiten ([18–20]), die den Einfluss der spektralen Phase auf das Ionisations- und Dissoziationsverhalten von Ethan untersuchten, wurde die Signalform bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis, das dem des H_3^+-Fragmentions entspricht, diskutiert. In der Literatur ist für das H_3^+-Fragmention eine monoenergetische Energieverteilung von etwa 3 eV bekannt, die das Resultat einer Coulomb-Explosion des doppelt-geladenen Mutterions ist. [84] Durch die gezielte Variation des Zugfelds am Ionisationsort des Massenspektrometers wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass bei Zugfeldern oberhalb von etwa 300 V/cm eine weitere Ionenspezies bei gleicher mittlerer Flugzeit mit geringerer kinetischer Energie beobachtet werden kann. Zusätzlich ist bei diesen höheren Zugfeldern eine Abhängigkeit des Signals bei $m/z = 3$ vom Winkel zwischen der Achse des Massenspektrometer und der Laserpolarisation zu erkennen, die – wie auch das Signal mit geringerer kinetischer Energie – bei niedrigeren Zugfeldern nicht auftritt.

Der Vergleich des Ionisationsverhaltens bei Variation der spektralen Phase – insbesondere des linearen Chirpparameters – für Methan, Propan, Methanol, d^4-Methanol, Phenylpropylenoxid, Difluorbenzol und Limonen als molekulare Spezies und Argon, Krypton und Xenon als atomare Spezies zeigt, dass der für Ethan bekannte vorzeichenbehaftete Chirpeffekt besonders bei der Ionisation von Molekülen häufig zu beobachten ist. Das Maximum der Ionenaus-

beuten liegt in allen Fällen, in denen ein vorzeichenbehafteter Effekt vorliegt, im Bereich eines negativen linearen Chirpparameters von bis zu $-875\,\mathrm{fs}^2$ (Propan bei 30 µJ). Der vorzeichenbehaftete Effekt geht für hohe Intensitäten dabei meist in ein intensitätsgetriebenes Verhalten über. Bei Methan war diese Intensitäts- beziehungsweise Laserpulsenergieabhängigkeit deutlich schwächer ausgeprägt und führte lediglich zu einer geringen Verschiebung des linearen Chirpparameters zu niedrigeren Beträgen und einer Veränderung der Steigung auf beiden Seiten des Maximums der Ionenausbeuten. Ein vorzeichenbehafteter Chirpeffekt ist sowohl in resonanter Anregung (Phenylpropylenoxid, wobei jedoch die Klassifizierung als resonanter Anregungsprozess nicht eindeutig zu treffen ist, und Difluorbenzol) als auch bei nicht-resonanter Anregung zu erkennen. Hingegen scheint ein HOMO, das einen geringeren oder keinen molekularen Charakter aufweist, zu einer intensitätsdominierten Chirpabhängigkeit zu führen. Dies wurde bei den Edelgasatomen, aber auch bei Methanol und Limonen beobachtet. In allen Fällen gelang es, die Abhängigkeiten der Ionenausbeuten vom linearen Chirpparameter mit einem Anpassungsmodell zu beschreiben. Das Modell stellte dabei eine Verknüpfung eines vorzeichenbehafteten Effekts als Sigmoidalterm und einem intensitätsgetriebenen Term dar. Plausibel erscheint, dass Raman-artige Prozesse den beobachteten vorzeichenbehafteten Chirpabhängigkeiten zugrunde liegen. Bei der Betrachtung und dem Vergleich von Chirpabhängigkeiten unterschiedlicher Fragmentionen können Ähnlichkeiten der Chirpabhängigkeiten auf gemeinsame Vorläuferionen beziehungsweise Fragmentierungskanäle hinweisen. Dies wurde sowohl am Beispiel von Methan gezeigt als auch für die Fragmentierung von Benzoldiamin beobachtet.

Die Variation der spektralen Phase wurde außerdem zur Unterscheidung der *o*-, *m*- und *p*-Strukturisomere von Benzoldiamin und Difluorbenzol eingesetzt. Die Unterscheidung aller drei Isomere gelang in beiden Fällen, wobei sich unterschiedliche Verhältnisse von Fragment- zum jeweiligen Mutterion als geeignete Observablen erwiesen. Die Unterscheidung der Benzoldiamin-Isomere konnte anhand des Ionenausbeuteverhältnisses vom doppelt- zum einfach-geladenen Mutterion realisiert werden. Hierbei werden die Unterschiede der Ionisierungsenergie ausgenutzt. Während sich die Beträge der Verhältnisse unterscheiden, ähneln sich ihre Verläufe bei der Variation des linearen Chirpparameters. Dies lässt darauf schließen, dass die Ionisationsdynamiken ebenfalls Ähnlichkeiten aufweisen. Eine sequentielle Doppelionisation, die zu dem beobachteten vorzei-

chenbehafteten Chirpeffekt führt, erscheint dabei plausibel. Die Unterschiede in den Ionisierungsenergien ist für die Difluorbenzol-Isomere zu gering, sodass andere Fragmentionen herangezogen werden müssen. Als geeignete Fragmentierungskanäle erwiesen sich hierbei die Ethin-Abspaltung sowie die Eliminierung von Fluorwasserstoff. Während sich die Unterscheidung der Isomere anhand der HF-Abspaltung mit statistischen Überlegungen rationalisieren lässt, ist für die C_2H_2-Abspaltung insbesondere für den Bereich positiver linearer Chirpparameter ein Erklärungsansatz mit kohärenter Kontrolle heranzuziehen.

Anhand des Circulardichroismus in Ionenausbeuten der Enantiomere von 2-Butanol, Glycidol, Carvon, Fenchon und Limonen konnten diese jeweils voneinander unterschieden werden. Bei nicht-resonanter Anregung ist die Unterscheidbarkeit durch die mögliche Beteiligung unterschiedlicher Vibrations- oder elektronischer Zustände, die potentiell mit unterschiedlichen Beträgen oder Vorzeichen zum Circulardichroismus beitragen können, erschwert oder im Falle von Glycidol bei 807 nm nicht möglich. Für Glycidol konnte außerdem keine geeignete achirale Referenzsubstanz gefunden werden. Gelingt dies, so ist es durch die Korrektur mit einer Referenzsubstanz möglich auch gezielt eingeführte systematische Fehler zu korrigieren, was am Beispiel der Enantiomere von Fenchon bei der Variation der Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens gezeigt wurde. Werden – wie im Falle von Carvon – bei erhöhter Temperatur zunehmend Konformere, die mit inversem Vorzeichen zum Circulardichroismus beitragen, populiert, so lässt sich dies ebenfalls im Circulardichroismus in Ionenausbeuten nachweisen. Bei der Unterscheidung der Enantiomere von Limonen zeigte sich, dass die Isopren-Fragmentionen, die in einer Photo-Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildet werden, einen deutlich höheren Circulardichroismus in Ionenausbeuten im Vergleich zum Mutterion aufweisen.

Besonders interessant wären weitere Untersuchungen zur Verknüpfung des Circulardichroismus mit der Variation der spektralen Phase. Da dieser Laserpulsparameter sich als besonders geeignet zur Unterscheidung von Strukturisomeren erwiesen hat, ist zu erwarten, dass auf diese Weise auch die Unterscheidung von Molekülen mit zwei Stereozentren gelingen müsste. Auch die Kopplung mit einem genetischen Algorithmus erscheint dabei vielversprechend. Für das Verständnis des Einflusses der spektralen Phase wären quantenchemische

Rechnungen sowie die Untersuchung mithilfe eines kürzeren ungechirpten Laserpulses wünschenswert. Die Veränderung des Gaseinlasses könnte dabei die Limitierung auf Moleküle, die einen geeigneten Dampfdruck aufweisen, aufheben und auch quantitative Analysen von Mischungen mehrerer Strukturisomere ermöglichen. Zusätzlich könnte die gleichzeitige Erfassung der bei der Ionisation emittierten Elektronen zu einem tieferen Verständnis führen, weshalb der Aufbau eines Koinzidenzexperiments lohnenswert erscheint.

6 Anhang

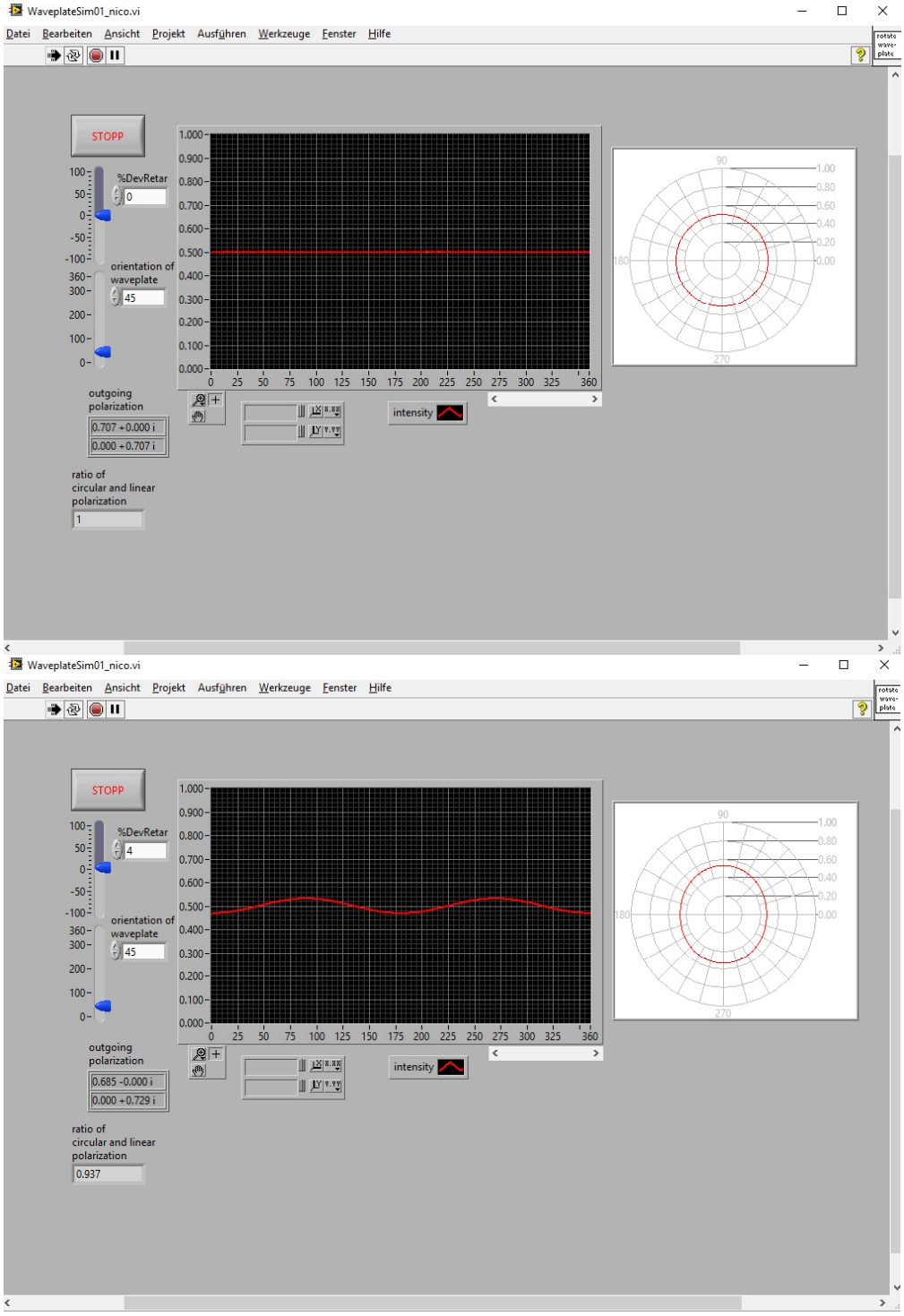

Abb. 6.1: Screenshot der Labview-Simulation für die Rotation eines $\lambda/4$-Plättchens; oben: ohne Fehler in der Verzögerung, unten: bei einer Verzögerungsabweichung von 4 %.

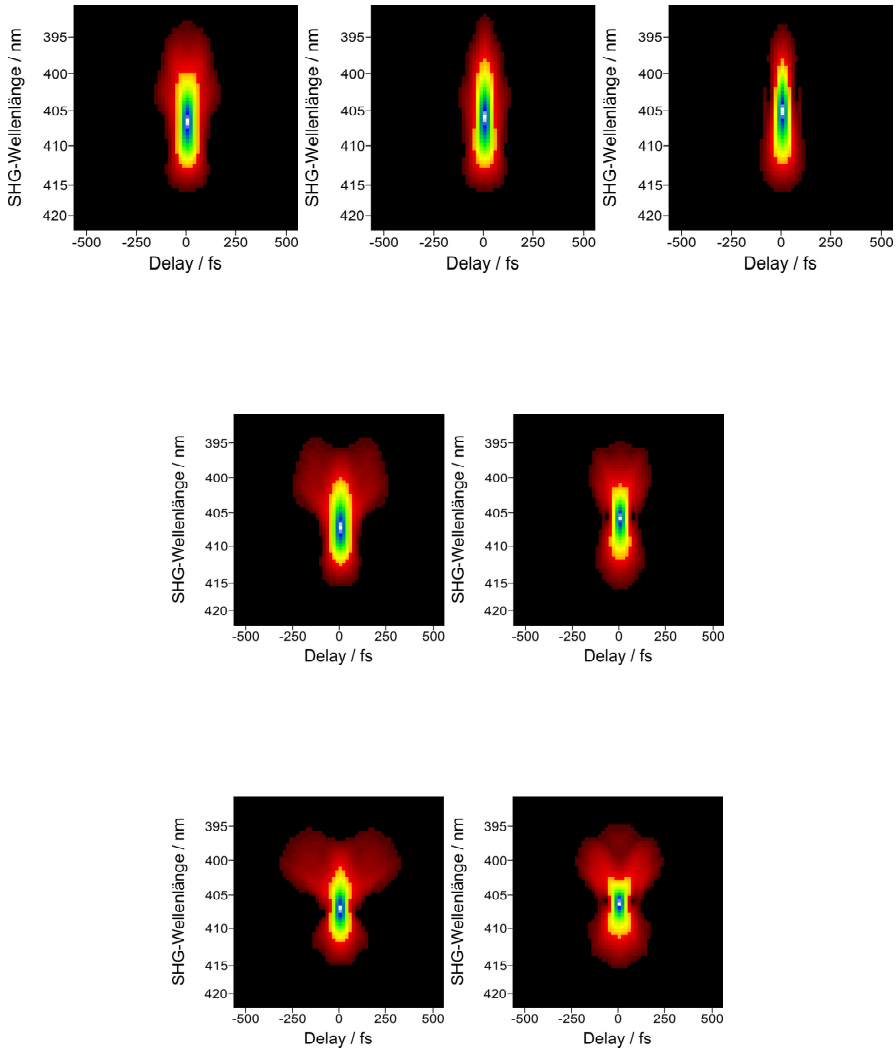

Abb. 6.2: GRENOUILLE-Spektrogramme bei der Variation des quadratischen Chirpparameters; oben: -1667 fs^3 (links), 0 fs^3 (mitte), +1667 fs^3 (rechts); mitte: -5000 fs^3 (links) und +5000 fs^3 (rechts); unten: -8333 fs^3 (links) und +8333 fs^3 (rechts). [105]

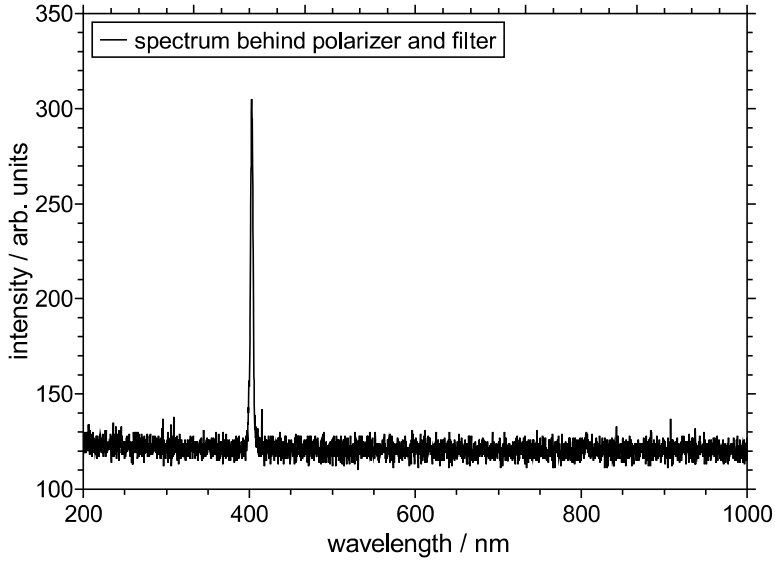

Abb. 6.3: Spektrum bei 400 nm nach Abtrennung der Fundamentalen mithilfe eines Polarisators und Filters zur Messung des CD_{IY} von Fenchon.

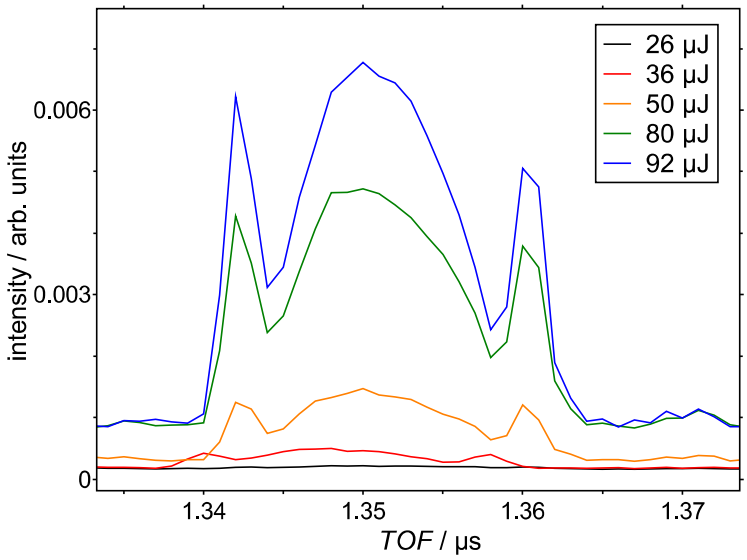

Abb. 6.4: Intensitätsabhängigkeit für das H_3^+-Fragmention bei $0\,\mathrm{fs}^2$ (45 fs), $G_1 = 500\,\mathrm{V/cm}$, $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

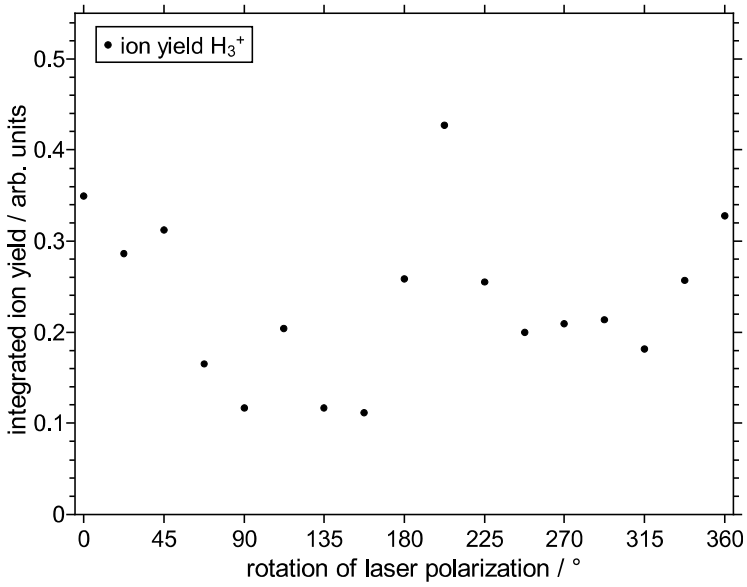

Abb. 6.5: Ionenausbeuten der H^+-Fragmentionen bei der Rotation der linearen Laserpolarisation, $0\,\mathrm{fs}^2$ (45 fs), $G_1 = 500\,\mathrm{V/cm}$, 26 µJ, $5.3 \cdot 10^{-5}$ mbar.

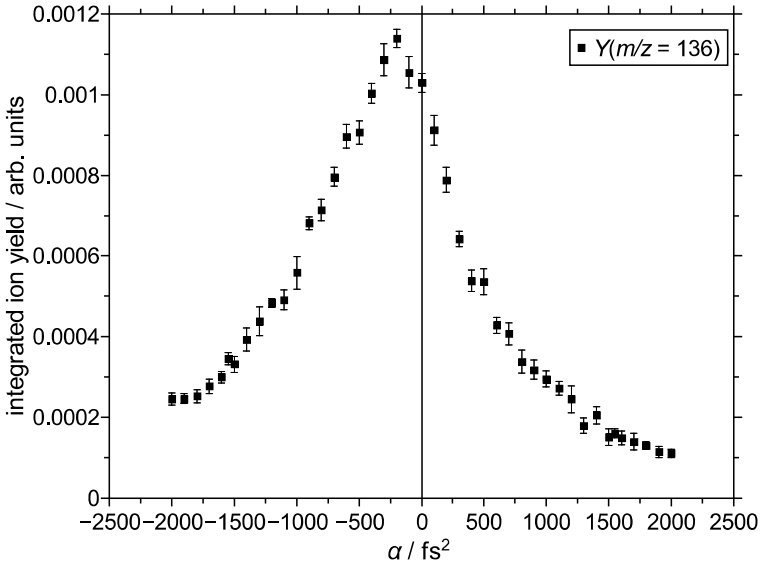

Abb. 6.6: Chirpabhängigkeit von Cumolhydroxid ($m/z = 136$); 807 nm, 15 µJ, $6 \cdot 10^{-6}$ mbar.

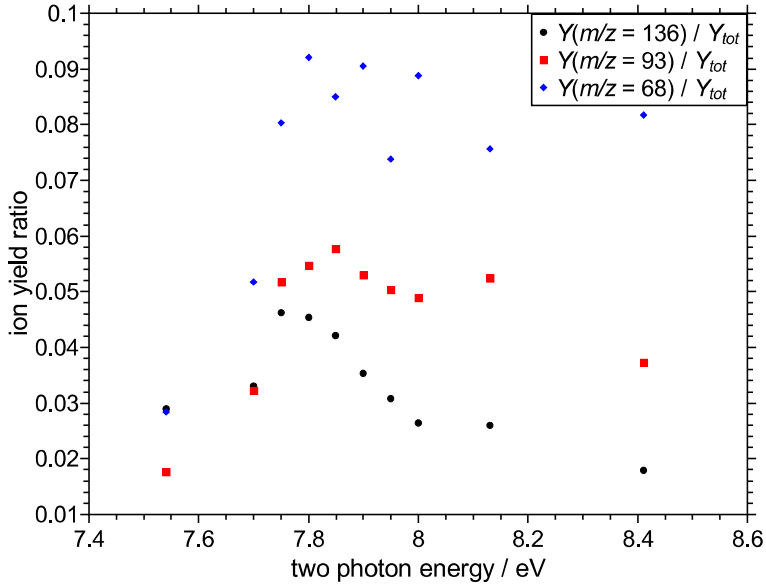

Abb. 6.7: Ionenausbeutenverhältnisse von Limonen bei unterschiedlichen Wellenlängen beziehungsweise 2-Photonenenergien.

6.1 Zusätzliche Massenspektren

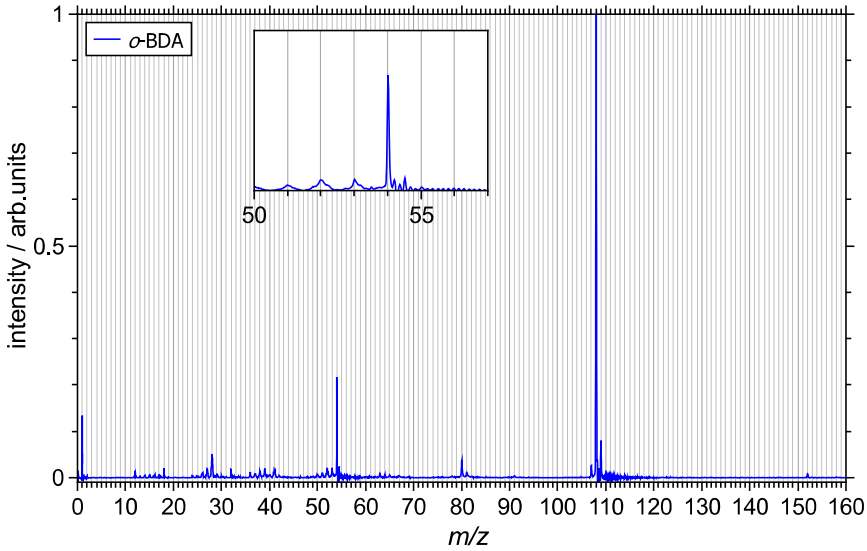

Abb. 6.8: Massenspektrum von *o*-Benzoldiamin; 17 µJ, $5.9 \cdot 10^{-6}$ mbar, 0 fs^2.

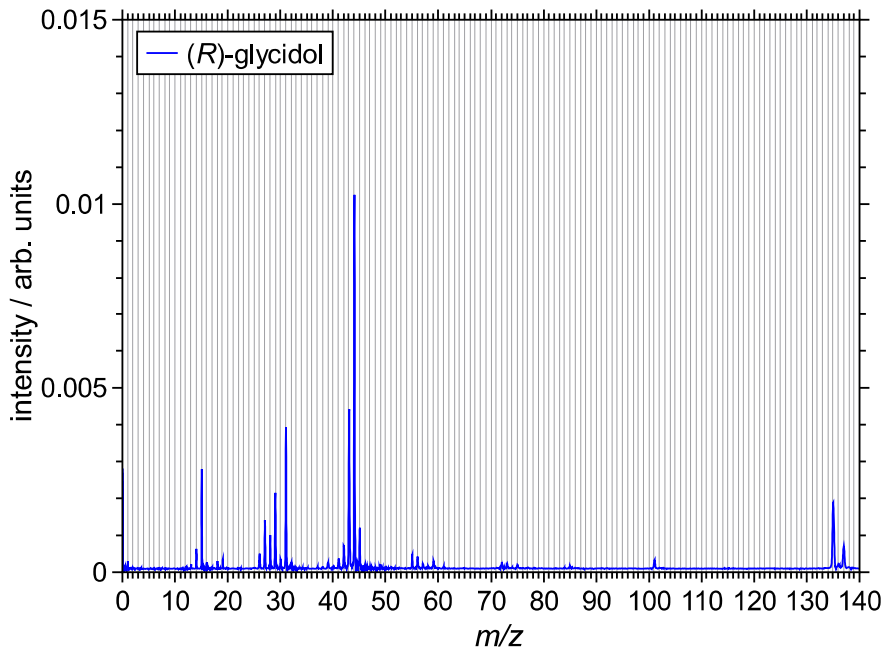

Abb. 6.9: Massenspektrum von (*R*)-Glycidol; 314 nm, 2.0 µJ, $1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar.

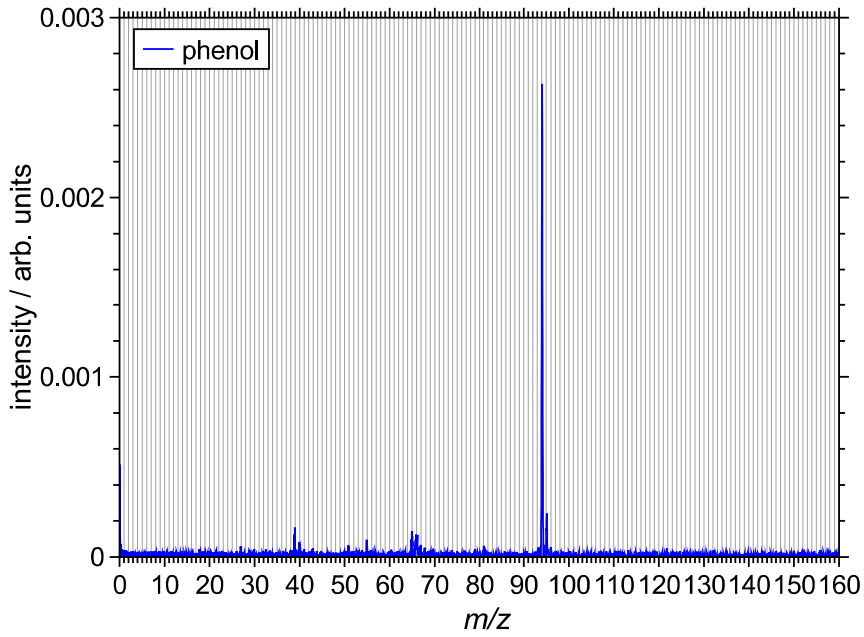

Abb. 6.10: Massenspektrum von Phenol; 1.4 µJ, 314 nm, $4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

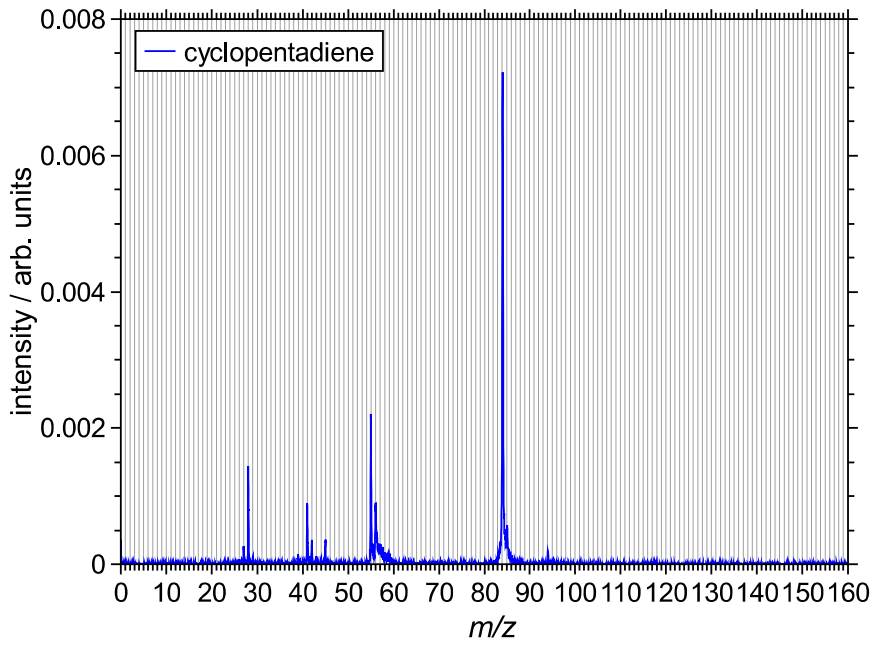

Abb. 6.11: Massenspektrum von Cyclopentadien; 1.4 µJ, 314 nm, $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar, circulare Polarisation.

6.2 Erläuterungen zur Untersuchung des Circulardichroismus

6.2.1 Berechnung des Standardfehlers

Zur Ermittlung des Standardfehlers müssen die Ionenausbeuten für LCP und RCP sowie deren Fehler ΔIY_{RCP} und ΔIY_{LCP} bekannt sein. Die Angabe der Standardfehler ΔCD_{IY} des Circulardichroismus in Ionenausbeuten wurde im Rahmen dieser Arbeit neu eingeführt. Die entsprechende Herleitung ist Referenz [97] zu entnehmen.

$$\Delta CD_{IY} = \frac{4}{(IY_{LCP} + IY_{RCP})^2} \cdot (|IY_{RCP} \cdot \Delta IY_{LCP}| + |-IY_{LCP} \cdot \Delta IY_{RCP}|) \tag{6.1}$$

6.2.2 Referenzierung

Bei der Verwendung einer Referenzsubstanz kann eine Korrektur durch Subtraktion des CD_{IY} der Referenz vom CD_{IY} des Analyten erfolgen. Der Unterschied zur eigentlich korrekten Normierung auf die jeweilige Referenz ist bei der Einführung lediglich kleinerer systematischer Fehler für alle relevanten und hier diskutierten CD_{IY}-Untersuchungen vernachlässigbar. Die Unterschiede und die Größe des dabei entstehenden Fehlers wurde bereits in den Referenzen [184] und [52] erläutert.

6.2.3 Fehlerquellen

Die Datenaufnahme zur Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens – mit der auch der systematische Fehler variiert werden kann – fand im Rahmen von Referenz [98] statt. In dieser Arbeit wurde auch der Einfluss der Wahl des Nullpunkts bei der Bestimmung der circularen Anteile diskutiert. Dieser Offset stellt einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der circularen Anteile dar. Dieser war besonders bei den Messungen im UV-Bereich nicht zu vernachlässigen.

In älteren Arbeiten (Referenzen [52, 95, 176]) wurde zur Bestimmung der circularen Anteile meist der Strahlengang geblockt, um den exakten Nullwert des Powermeters nach der Analog-Digital-Umwandlung ermitteln zu können. Für die Experimente im UV-Bereich lag (zum Zeitpunkt der Datenermittlung) als Polarisator für diesen Wellenlängenbereich nur ein Polarisationsfilter vor. Dieser ist allerdings nicht besonders gut für ultrakurze Laserpulse geeignet. Zusätzlich weist er deutlich niedrigere Kontrastverhältnisse auf als die, bevorzugt zu verwendenden, Glan-Laser-Polarisatoren (eine für Laserstrahlen optimierte Variante der Glan-Thompson-Prismen-Polarisatoren). [41] Deshalb kann als weiterer Nullwert der Intensitätswert bei ungeblocktem Laserstrahl, aber gekreuzter Polarisatorstellung, gewählt werden. Dabei wird das verminderte Kontrastverhältnis berücksichtigt. Eine dritte Alternative stellt die Variante dar, bei der sich zusätzlich das $\lambda/4$-Plättchen mit einem Winkel von 0° zwischen Laserpolarisation und den ausgezeichneten Achsen des Verzögerungsplättchens im Strahlengang befindet. Als Folge sollte sich die Laserpolarisation nicht ändern und es

sollten somit auch nach dem Durchgang durch das $\lambda/4$-Plättchen linear polarisierte Laserpulse vorliegen. Wird bei dieser Einstellung der Polarisiator rotiert, so entspricht dies der Charakterisierung des circularen Anteils linear polarisierter Strahlung. Dabei muss im Idealfall ein Wert von Null erhalten werden. Diese dritte Variante wurde in Referenz [98] nicht diskutiert.[1]

Eine Zusammenstellung der drei Varianten in Abhängigkeit der Fehlstellung des $\lambda/4$-Plättchens ist in Tabelle 6.1 gezeigt. Die Untersuchung wurde bei 314 nm durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge ist die Verzögerungsabweichung, wie in Abbildung 3.25 dargestellt, am geringsten. Als Nullwert A wird im Folgenden der Wert bei geblocktem Strahlengang bezeichnet (hier 0.02231). Nullwert B entspricht dem Nullwert bei der Rotation des $\lambda/4$-Plättchens (0.2838) und Nullwert C (0.2440) der Rotation des Analysators für 0° zwischen Laserpolarisation und den ausgezeichneten Achsen. Um eine Einheitlichkeit mit der üblichen Konvention zu erreichen, wird diese Einstellung in Tabelle 6.1 als 45°-Stellung bezeichnet, da 0° LCP und 90° RCP entsprechen. Auf diese Weise entsprechen die Fehlstellungswinkel auch der Rotation, wie sie in Abbildung 3.27 dargestellt wurde. Bei der Auswertung der Nullwertvariante B lies sich feststellen, dass diese – in Übereinstimmung zu Referenz [98] – zu etwas geringeren Werten für die circularen Anteile für LCP und RCP führt, allerdings überschätzt diese Korrektur den Nullwert, wodurch in einigen Fällen negative Werte für I_0 und damit auch für $R_{circ,B}$ erhalten werden. Dies ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll, weswegen die Werte nicht in Tabelle 6.1 angegeben sind.

[1] Dort wurden außerdem lediglich unterschiedliche Nullwerte nachträglich in die Berechnung mit einbezogen. Die Werte in Tabelle 6.1 beruhen auf einer Vorgehensweise, bei der die Daten zuerst mit dem entsprechenden Nullwert korrigiert wurden und anschließend die Anpassung der $\sin^2$-Funktion vorgenommen wurde.

Tab. 6.1: Zusammenstellung der circularen Anteile R_{circ} für die unterschiedlichen Nullwertvarianten A und C bei 314 nm; die Daten wurden im Rahmen von Referenz [98] erfasst.

Fehlstellung / °	**Zuordnung**	$R_{circ,A}$ **/ %**	$R_{circ,C}$ **/ %**
0	LCP	99	97
2		96	65
4		95	58
15		88	46
25		81	20
45	LIN	76	0
65		84	32
75		90	35
86		97	79
88		98	86
90	RCP	98	94

Es bleibt festzuhalten, dass (wie bereits der Diskussion in Referenz [98] zu entnehmen) $R_{circ,A}$ die Obergrenze der circularen Anteile darstellt. Realistischere Werte scheint jedoch die Bestimmung unter Berücksichtigung von Nullwert C ($R_{circ,C}$) zu ergeben. In Abbildung 6.12 sind die erhaltenen Intensitätsverläufe für LCP, RCP und die 45°-Position (LIN) (ausgehend von der 0°-Position für LCP) dargestellt.

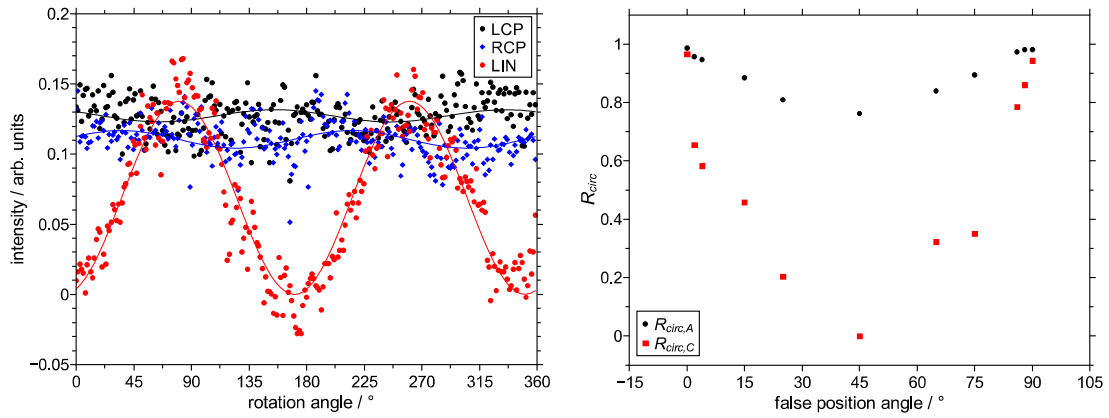

Abb. 6.12: Rotation des Analysators für LCP, RCP und lineare Polarisation im UV-Bereich für die Nullwertvariante C (links) und R_{circ} als Funktion des Fehlstellungswinkels für die Nullwerte A und C (rechts).

Bei der Auftragung der circularen Anteile als Funktion des Fehlstellungswinkels lässt sich ein symmetrischer Abfall ausgehend von 0° und 90° für LCP und RCP beobachten. Dies entspricht der Erwartung für eine korrekte Justage und Ausrichtung des $\lambda/4$-Plättchens.

Besonders für die Chiralitätsanalyse von 2-Butanol und Glycidol traten Probleme in der Wiederholbarkeit der Messungen auf. Bei 2-Butanol und Glycidol gelingt (wie in den folgenden Kapiteln erläutert) eine Unterscheidung der Enantiomere nur, wenn zunächst anhand der absoluten Ionenausbeuten kontrolliert wird, dass Wiederholungsmessungen zu konstanten Ionenausbeuten für LCP und RCP führen. Offensichtlich kommt es also während der Datenaufnahme zu Schwankungen im Messsystem, die zwar nicht direkt zu erkennen sind, die aber zu Abweichungen der absoluten Ionenausbeuten führen.

Als Kontrollmessgrößen dienten dabei stets die mittlere Laserleistung sowie der Druck in der Vakuumkammer. Bei Messungen im Nahinfrarotbereich kann außerdem die spektrale Phase mithilfe des GRENOUILLE permanent überwacht werden. Die Konstanz der Laserleistung, und besonders Puls-zu-Puls-Fluktuationen, sind eine bekannte Schwachstelle von Lasersystemen, die ultrakurze Pulse generieren. Diese Schwankungen erfolgen jedoch bei einer Repetitionsrate von 1 kHz auf einer Zeitskala, bei der die Mittelungen einer ausreichend großen Anzahl von Massenspektren in einem verträglichen Rahmen gehalten werden können, ohne die Messdauern übermäßig zu verlängern. Die Variation

der Anzahl der Mittelungen führte im Fall von 2-Butanol nicht zu einer Verbesserung der Wiederholbarkeit. [58]

Eine unbeabsichtigte Variation des Drucks am Ionisationsort im Bereich einiger Sekunden erscheint als Ursache plausibler. Dies kann beispielsweise durch unterschiedliche Druckverhältnisse in den verschiedenen Stufen des Zuleitungssystems hervorgerufen werden. Besonders bei der Verwendung einer Referenzsubstanz kann auch eine Schwankung der Partialdrücke in der Ionisationszone als problematisch angesehen werden. Die zur Messung des Drucks verwendete Kaltkathode ist außerdem nicht in unmittelbarer Nähe der Ionisationszone angebracht, weshalb eine zeitliche Verzögerung zwischen Druckschwankung am Ionisationsort und Registrierung am Messgerät möglich ist. Insgesamt erscheint es sehr attraktiv, die Gaszuführung für eine bessere Wiederholbarkeit besonders bei sehr kleinen Effekten und für die Verwendung von Referenzsubstanzen zu optimieren.

6.2.4 Rohdaten von Limonen

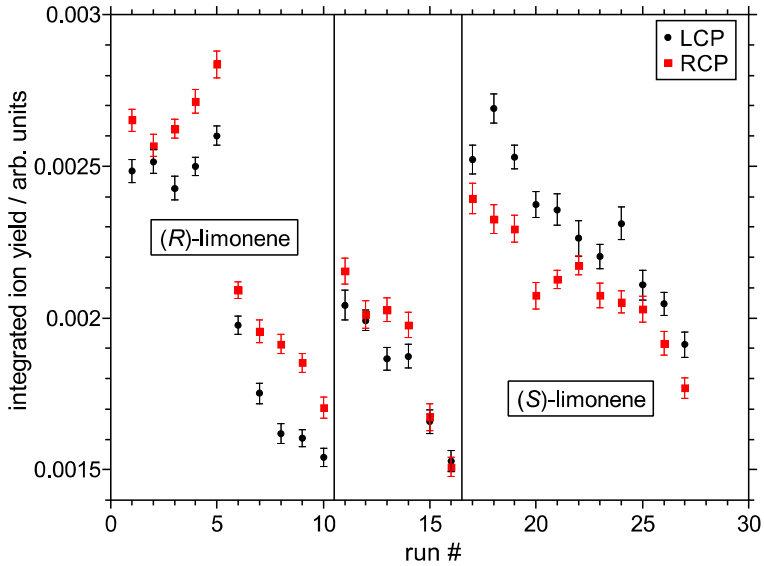

Abb. 6.13: Ionenausbeuten für das Fragmention $m/z = 68$ von Limonen bei unterschiedlichen Wellenlängen und Intensitäten (Rohdaten zur Berechnung der CD-Werte in Abbildung 4.80); im mittleren Bereich ist deutlich das Evakuieren und der Wechsel der Enantiomere zu beobachten, in dem der Unterschied der Ionenausbeuten zwischen RCP und LCP gering wird.

Literaturverzeichnis

[1] Levis, R. J.; DeWitt, M. J. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 6493–6507.

[2] Odhner, J. H. *Physical Review Letters* **2009**, *103*, 075005.

[3] Calegari, F.; Vozzi, C.; de Silvestri, S.; Stagira, S. *Optics Letters* **2008**, *33*, 2922.

[4] Koseki, S.; Shimakura, N.; Teranishi, Y.; Lin, S. H.; Fujimura, Y. *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 333–341.

[5] Mokhtari, A.; Cong, P.; Herek, J. L.; Zewail, A. H. *Nature* **1990**, *348*, 225–227.

[6] Rosker, M. J.; Dantus, M.; Zewail, A. H. *Science* **1988**, 1200–1202.

[7] Lozovoy, V. V.; Zhu, X.; Gunaratne, T. C.; Harris, D. A.; Shane, J. C.; Dantus, M. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 3789–3812.

[8] Urbasch, G.; Breunig, H. G.; Weitzel, K.-M. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2185–2188.

[9] Breunig, H. G.; Urbasch, G.; Horsch, P.; Cordes, J.; Koert, U.; Weitzel, K.-M. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1199–1202.

[10] Horsch, P.; Urbasch, G.; Weitzel, K.-M. *Chirality* **2012**, *24*, 684–690.

[11] Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R. W. *Circular Dichroism: principles and applications*; Wiley-VCH: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2000; Vol. 2nd Edition.

[12] Leitereg, T. J.; Guadagni, D. G.; Harris, J.; Mon, T. R.; Teranishi, R. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1971**, *19*, 785–787.

[13] Myrgorodska, I.; Meinert, C.; Martins, Z.; Le Sergeant d'Hendecourt, L.; Meierhenrich, U. J. *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 1420–1430.

[14] Quack, M. *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 4812–4825.

[15] Ren, H.; Wu, C.; Ma, R.; Yang, H.; Jiang, H.; Gong, Q. *Chin. Opt. Lett.* **2003**, *1*, 60–62.

[16] Mathur, D.; Rajgara, F. A. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 5616–5623.

[17] Nuernberger, P.; Ruetzel, S.; Brixner, T. *Angewandte Chemie* **2015**, n/a.

[18] Schirmel, N.; Reusch, N.; Horsch, P.; Weitzel, K.-M. *Faraday Discuss.* **2013**, *163*, 461–474.

[19] Schirmel, N.; Dissertation; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2013.

[20] Reusch, N.; Schirmel, N.; Weitzel, K.-M. In *Springer Series in Physics 109*; Yamanouchi, K.; Nam, C. H.; Martin, P., Eds.; Springer-Verlag, 2014; pp 1–21.

[21] Nomura, M.; Veshapidze, G.; Shiromaru, H.; Achiba, Y.; Kobayashi, N. *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *235*, 43–48.

[22] Konar, A.; Shu, Y.; Lozovoy, V. V.; Jackson, J. E.; Levine, B. G.; Dantus, M. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 11433–11450.

[23] Schildcrout, S. M. *Journal of Chemical Education* **2000**, *77*, 501.

[24] Yatsyna, V.; Bakker, D. J.; Feifel, R.; Rijs, A.; Zhaunerchyk, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**.

[25] Dela Cruz, J. M.; Kangas, M.; Pastirk, I.; Lozovoy, V. V.; Dantus, M. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2005**, *230*, U418.

[26] Dela Cruz, J. M.; Lozovoy, V. V.; Dantus, M. *Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *42*, 178–186.

[27] Dale, J. A.; Dull, D. L.; Mosher, H. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 2543–2549.

[28] Berova, N.; Di Bari, L.; Pescitelli, G. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 914–931.

[29] Snatzke, G. *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 78–87.

[30] Boesl, U.; Bornschlegl, A. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2085–2087.

[31] Li, R.; Sullivan, R.; Al-Basheer, W.; Pagni, R. M.; Compton, R. N. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 144304–144312.

[32] Titze, K.; Zollitsch, T.; Heiz, U.; Boesl, U. *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2762–2767.

[33] Garcia, G. A.; Nahon, L.; Daly, S.; Powis, I. *Nature communications* **2013**, *4*, 2132.

[34] Kastner, A.; Lux, C.; Ring, T.; Zullighoven, S.; Sarpe, C.; Senftleben, A.; Baumert, T. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2016**, *17*, 1119–1122.

[35] Krishnamurthy, M.; Rajgara, F. A.; Mathur, D. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 9765–9768.

[36] Horsch, P.; Urbasch, G.; Weitzel, K.-M.; Kröner, D. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 2378–2386.

[37] Horsch, P.; Urbasch, G.; Weitzel, K.-M. *Z. Phys. Chem.* **2011**, *225*, 587–594.

[38] Horsch, P.; Reusch, N.; Urbasch, G.; Weitzel, K.-M.; *Chirality analysis of propylene oxide by means of laser ionization employing circularly polarized fs laser pulses*; 2012.

[39] Kroner, D. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 19643–19655.

[40] Weiner, A. M. *Ultrafast optics*; Wiley series in pure and applied optics; Wiley: Hoboken, N.J., 2009.

[41] Paschotta, R. *Encyclopedia of laser physics and technology*; Wiley-VCH: Weinheim and Chichester, 2008.

[42] Trebino, R. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*; Kluwer Academic Publishers: Norwell, 2000.

[43] Träger F. *Springer Handbook of Lasers and Optics*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012.

[44] Jin, J. *Measurement Science and Technology* **2015**, *27*, 022001.

[45] Demtröder, W. *Laserspektroskopie*; 4. Aufl., Springer-Verlag, 2000.

[46] Keller, U. *Nature* **2003**, *424*, 831–838.

[47] Diels, J.-C.; Rudolph, W. *Ultrashort laser pulse phenomena: Fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale*; Optics and photonics; Academic Press: San Diego, 1996.

[48] Träger, F. *Springer Handbook of Lasers and Optics*; Springer-Verlag, 2007.

[49] Balling, P.; Maas, D. J.; Noordam, L. D. *Physical Review A* **1994**, *50*, 4276–4285.

[50] Vaugahn, J. In *Ultrafast Optics Textbook*; Tebino, R., Ed., 2012.

[51] Monmayrant, A.; Weber, S.; Chatel, B. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2010**, *43*, 103001.

[52] Reusch, N.; Masterarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2012.

[53] Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics, vol. 1 for tablets*; Basic Books, 2013.

[54] Hecht, E. *Optics*; 3. Aufl., Addison Wesley Longman, 1998.

[55] Meschede, D. *Optik, Licht und Laser*; Vieweg und Teubner, 2008.

[56] Light Conversion; *Guide - For Standard TOPAS Model*.

[57] Agrawal, G. P.; Olsson, N. A. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1989**, *25*, 2297–2306.

[58] Griebe, S.; Staatsexamensarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2014.

[59] McRae, G. A. *Laser Chemistry* **1994**, *14*, 245–249.

[60] Trebino, R. *Nature Photonics* **2011**, *5*, 189–192.

[61] Hertel, I. V.; Schulz, C.-P. *Atome, Moleküle und optische Physik 1: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*; Springer-Lehrbuch; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2008.

[62] Kaiser, W.; Garrett, C. G. B. *Physical Review Letters* **1961**, *7*, 229–231.

[63] Lin, S. H.; Fujimura, Y.; Neusser, H. J.; Schlag, E. W. *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*; Academic Press: Orlando, Florida, 1984.

[64] Long, D. A. *The Raman Effect*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2002.

[65] Scarborough, T. D.; Dissertation; University of Nebraska; Nebraska; 2012. `http://digitalcommons.unl.edu/physicsdiss/21`.

[66] Zakheim, D. S.; Johnson, P. M. *Chemical Physics* **1980**, *46*, 263–272.

[67] Larochelle, S.; Talebpour, A.; Chin, S. L. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1998**, *31*, 1201.

[68] Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*; 84. Aufl., CRC Press: Boca Raton, Fla., 2003.

[69] Wiehle, R.; Witzel, B. *Physical Review Letters* **2002**, *89*, 223002.

[70] Stolow, A. *Nature chemistry* **2014**, *6*, 759–760.

[71] Chin, S. L. In *Advanced in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*; Lin, S. H.; Villaeys, A. A.; Fujimura, Y., Eds.; World Scientific, 2008; Vol. 16, pp 249–271.

[72] Brabec, T. *Strong field laser physics*; Springer series in optical sciences, Vol. 134; Springer: New York, 2008.

[73] Ammosov, M. V.; Delone, N. B.; Krainov, V. P. *Sov. Phys. JETP 64* **1986**, 1191–1194.

[74] Peremolov, A. M.; Popov, V. S.; Terentev, M. V. *Sov. Phys. JETP* **1966**, *23*, 924–934.

[75] Lin, N.; Santoro, F.; Zhao, X.; Rizzo, A.; Barone, V. *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 12401–12411.

[76] Dura, J.; Grün, A.; Bates, P. K.; Teichmann, S. M.; Ergler, T.; Senftleben, A.; Pflüger, T.; Schröter, C. D.; Moshammer, R.; Ullrich, J.; Jaroń-Becker, A.; Becker, A.; Biegert, J. *The journal of physical chemistry. A* **2012**, *116*, 2662–2668.

[77] Guo, C.; Li, M.; Nibarger, J. P.; Gibson, G. N. *Physical Review A* **1998**, *58*, R4271–R4274.

[78] Wells, E.; DeWitt, M. J.; Jones, R. R. *Physical Review A* **2002**, *66*.

[79] Lezius, M.; Blanchet, V.; Rayner, D. M.; Villeneuve, D. M.; Stolow, A.; Ivanov, M. Y. *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 51–54.

[80] Wiley W. C.; McLaren I. H. *The Review of Scientific Instruments* **1955**, *26*, 1150–1157.

[81] Gross, J. H. *Mass Spectrometry - A Textbook*; 2. Aufl., Springer-Verlag, 2011.

[82] Guilhaus, M. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, *30*, 1519–1532.

[83] Franklin J. L.; Hierl P. M.; Whan D. A. *Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*.

[84] Kraus, P. M.; Schwarzer, M. C.; Schirmel, N.; Urbasch, G.; Frenking, G.; Weitzel, K.-M. *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134*.

[85] Güthe, F.; Locht, R.; Leyh B.; Baumgärtel, H.; Weitzel, K.-M. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 8404–8412.

[86] Kanya, R.; Kudou, T.; Schirmel, N.; Miura, S.; Weitzel, K.-M.; Hoshina, K.; Yamanouchi, K. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*.

[87] Chen, J. X.; Ren, H. Z.; Ma, R.; Li, X.; Yang, H.; Gong, Q. H. *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *228*, 81–89.

[88] Medved, M.; Kralj, B.; Marsel, J.; Kramer, V.; Ast, T.; Beynon, J. H. *Organic Mass Spectrometry* **1979**, *14*, 307–312.

[89] Prelog, V. *Science* **1976**, *193*, 17–24.

[90] Berova, N.; Di Bari, L.; Pescitelli, G. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 914–931.

[91] Schmidt, B.; Hacker, M.; Stobrawa, G.; Feurer, T.; *LAB2-A virtual femtosecond laser lab*. `http://www.lab2.de`.

[92] Coherent Inc.; *Operator's Manual Verdi V2/V5/V6 Diode-Pumped Lasers*.

[93] Femtolasers Produktions GmbH; *Synergy Users's Manual*.

[94] Niefind, F.; Vertiefungsbericht; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2014.

[95] Horsch, P.; Dissertation; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2013.

[96] Quantronix Corporation; *Customer Care Catalog*.

[97] Krüger, P.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2015.

[98] Greulich, K.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2015.

[99] Bartelt, A.; Dissertation; Freie Universität Berlin; Berlin; 2002.

[100] *SLM640 SLM320: Technische Dokumentation*.

[101] Krein, V.; Vertiefungsbericht; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2016.

[102] Stobrawa, G.; Hacker, M.; Feurer, T.; Zeidler, D.; Motzkus, M.; Reichel, F. *Applied Physics B* **2001**, *72*, 627–630.

[103] B. Halle; *Katalog, Achromatische Verzögerungsplatten aus Quarz und MgF2 - Verzögerer*.

[104] Trebino, R.; *GRENOUILLE Model 8-50 (and 10-100) Users Guide*.

[105] Karges, J.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2014.

[106] Wollscheidt, N.; Vertiefungsbericht; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2015.

[107] Bücker, K.; Vertiefungsbericht; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2013.

[108] Schön, E. J.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2014.

[109] Sälzer, F.; Vertiefungsbericht; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2015.

[110] Dasbach, M.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2015.

[111] Cervenan, M. R.; Isenor, N. R. *Optics Communications* **1975**, *13*, 175–178.

[112] Robson, L.; Ledingham, K. W. D.; McKenna, P.; McCanny, T.; Shimizu, S.; Yang, J. M.; Wahlström, C.-G.; Lopez-Martens, R.; Varju, K.; Johnsson, P.; Mauritsson, J. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 82–89.

[113] Hankin, S. M.; Villeneuve, D. M.; Corkum, P. B.; Rayner, D. M. *Physical Review A* **2001**, *64*, 013405.

[114] Talebpour, A.; Chien, C.-Y.; Chin, S. L. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1996**, *29*, 5725.

[115] de Boer MP; Muller *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 2747–2750.

[116] Mainfray, G. *Le Journal de Physique Colloques* **1985**, *46*, C1–113–C1–125.

[117] Walker, B.; Sheehy, B.; DiMauro, L. F.; Agostini, P.; Schafer, K. J.; Kulander, K. C. *Physical Review Letters* **1994**, *73*, 1227–1230.

[118] Lein, M.; Gross, E. K. U.; Engel, V. *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 4707.

[119] Levis, R. J. *Science* **2001**, *292*, 709–713.

[120] Dantus, M.; Lozovoy, V. V. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 1813–1859.

[121] Itakura, R.; Yamanouchi, K.; Tanabe, T.; Okamoto, T.; Kannari, F. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 4179–4186.

[122] Maas, D. J.; Di Duncan; Vrijen, R. B.; van der Zande, WJ; Noordam, L. D. *Chemical Physics Letters* **1998**, *290*, 75–80.

[123] Reusch, N.; Griebe, S.; Karges, J.; Weitzel, K.-M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2015**, *229*.

[124] Zare, S.; Irani, E.; Navid, H. A.; Dehghani, Z.; Anvari, A.; Sadighi-Bonabi, R. *Chemical Physics Letters* **2013**, *560*, 60–65.

[125] Engin, S.; Sisourat, N.; Selles, P.; Taieb, R.; Carniato, S. *The journal of physical chemistry. A* **2013**, *117*, 8132–8138.

[126] Tchitchekova, D. S.; Chelkowski, S.; Bandrauk, A. D. *Journal of Raman Spectroscopy* **2007**, *38*, 927–935.

[127] Xia, J. F.; Sanderson, J. H.; Liu, W.-K.; Strickland, D. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2003**, *36*, L409.

[128] Kraus, P. M.; Bachelorarbeit; Philipps-Universität Marburg; Marburg; 2010.

[129] Weitzel, K.-M.; Güthe, F.; Mähnert, J.; Locht, R.; Baumgärtel, H. *Chemical Physics* **1995**, *201*, 287–298.

[130] Montgomery, J. A.; Michels, H. H. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 771.

[131] Hao, Q.; Simmonett, A. C.; Yamaguchi, Y.; Fang, D.-C.; Schaefer, H. F. r. *The journal of physical chemistry. A* **2009**, *113*, 13608–13620.

[132] Booze, J. A.; Weitzel, K.-M.; Baer, T. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 3649.

[133] Furukawa, Y.; Hoshina, K.; Yamanouchi, K.; Nakano, H. *Chemical Physics Letters* **2005**, *414*, 117–121.

[134] Consani, C.; Ruetzel, S.; Nuernberger, P.; Brixner, T. *The journal of physical chemistry. A* **2014**, *118*, 11364–11372.

[135] Boguslavskiy, A. E.; Mikosch, J.; Gijsbertsen, A.; Spanner, M.; Patchkovskii, S.; Gador, N.; Vrakking, M. J. J.; Stolow, A. *Science* **2012**, *335*, 1336–1340.

[136] Mignolet, B.; Kùs, T.; Remacle, F.; *Imaging Orbitals by Ionization or Electron Attachment: The Role of Dyson Orbitals*; 2013.

[137] Oana, C. M.; Krylov, A. I. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 234106.

[138] Muth-Bohm; Becker; Faisal *Physical Review Letters* **2000**, *85*, 2280–2283.

[139] Sharifi, A.; Kong, F.; Chin, S. L.; Mineo, H.; Dyakov, Y.; Mebel, A. M.; Chao, S. D.; Hayashi, M.; Lin, S. H. *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 9405–9416.

[140] Staniforth, M.; Daly, S.; Reid, K. L.; Powis, I. *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 064304.

[141] Scarborough, T. D.; Strohaber, J.; Foote, D. B.; McAcy, C. J.; Uiterwaal, Cornelis J. G. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13783.

[142] Wiehle, R.; Dissertation; Albert Ludwigs Universität, Freiburg; Albert Ludwigs Universität, Freiburg; 2005.

[143] Gaber, A.; Riese, M.; Grotemeyer, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 425–434.

[144] Santos, Ana Filipa L. O. M.; Ribeiro da Silva, Manuel A. V. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115*, 4939–4948.

[145] Streets, D. G.; Elane Hall, W.; Ceasar, G. P. *Chemical Physics Letters* **1972**, *17*, 90–94.

[146] Palmer, M. H.; Moyes, W.; Spiers, M.; Ridyard, J. A. *Journal of Molecular Structure* **1979**, *53*, 235–249.

[147] Stockbauer R. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1977**, *25*, 89–101.

[148] Beynon, J. H.; Fontaine, A. E. *Chemical Communications (London)* **1966**, 717–719.

[149] Olesik, S.; Baer, T.; Morrow, J. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 3563–3568.

[150] Boulanger, A.-M.; Holland, David M P; Shaw, D. A.; Mayer, P. M. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**, *20*, 20–24.

[151] Sardar, S.; Puzari, P.; Adhikari, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 15960.

[152] Meng, Q.; Faraji, S.; Vendrell, O.; Meyer, H.-D. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 134302.

[153] Vorob'Ev, A. S.; Furlei, I. I.; Sultanov, A. S.; Khvostenko, V. I.; Leplyanin, G. V.; Derzhinskii, A. R.; Tolstikov, G. A. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1989**, *38*, 1388–1394.

[154] Lambert, J.; Compton, R. N.; Crawford, T. D. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 114512.

[155] Das, D. K.; Goswami, T.; Goswami, D. *Proceedings of SPIE–the International Society for Optical Engineering* **2011**, *8173*.

[156] Goswami, T.; Das, D. K.; Goswami, D. *Chemical Physics Letters* **2013**, *558*, 1–7.

[157] Harris, D.; McKinnon, S.; Boyd, R. K. *Organic Mass Spectrometry* **1979**, *14*, 265–272.

[158] Vincenti, M.; Horning, S. R.; Cooks, R. G. *Organic Mass Spectrometry* **1988**, *23*, 585–593.

[159] Hanisco, T. F.; Kummel, A. C. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 8565–8574.

[160] Taatjes, C. A.; Mastenbroek, Johanna W. G.; van den Hoek, Ger; Snijders, J. G.; Stolte, S. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 4355.

[161] Fox, R. A.; Kogan, R. M.; Robinson, E. J. *Physical Review Letters* **1971**, *26*, 1416–1417.

[162] Reiss, H. R. *Physical Review Letters* **1972**, *29*, 1129–1131.

[163] Dewitt, R. N. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **1973**, *6*, L93.

[164] Lambropoulos, P. *Physical Review Letters* **1972**, *28*, 585–587.

[165] Faisal, F. H. M. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **1972**, *5*, L233.

[166] Klarsfeld, S.; Maquet, A. *Physical Review Letters* **1972**, *29*, 79–81.

[167] Banerjee, S.; Ravindra Kumar, G.; Mathur, D. *Physical Review A* **1999**, *60*, R25–R28.

[168] Liang, Y.; Augst, S.; Ammosov, M. V.; Lazarescu, S.; Chin, S. L. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **1995**, *28*, 2757.

[169] Keck, R. L. *LLE Review: Quarterly Report: Ionization of Atoms with Intense, Linearly and Circularly Polarized, Picosecond Laser Pulses*, 1992.

[170] Becker, W.; Lohr, A.; Kleber, M. *Quantum and Semiclassical Optics: Journal of the European Optical Society Part B* **1995**, *7*, 423.

[171] Pei-Jie, W.; Feng, H. *Chinese Physics B* **2009**, *18*, 5291.

[172] Varghese, B.; Turco, S.; Bonito, V.; Verhagen, R. *Optics express* **2013**, *21*, 18304–18310.

[173] Garcia, G. A.; Nahon, L.; Harding, C. J.; Powis, I. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 1628–1639.

[174] Ballard, R. E.; Mason, S. F.; Vane, G. W. *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 43–47.

[175] Suga, T.; Imamura, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1972**, *45*, 2060–2064.

[176] Horsch, P.; Diplomarbeit; Philipps-Universität Marburg; 2009.

[177] Powis, I.; Harding, C. J.; Garcia, G. A.; Nahon, L. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2008**, *9*, 475–483.

[178] Pulm, F.; Schramm, J.; Hormes, J.; Grimme, S.; Peyerimhoff, S. D. *Chemical Physics* **1997**, *224*, 143–155.

[179] Loge, C.; Boesl, U. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1940–1947.

[180] Lux, C.; Wollenhaupt, M.; Bolze, T.; Liang, Q.; Kohler, J.; Sarpe, C.; Baumert, T. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*, 5001–5005.

[181] Śmiałek, M. A.; Hubin-Franskin, M.-J.; Delwiche, J.; Duflot, D.; Mason, N. J.; Vrønning-Hoffmann, S.; de Souza, G. G. B.; Ferreira Rodrigues, A. M.; Rodrigues, F. N.; Limão-Vieira, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 2056.

[182] Brint, P.; Meshulam, E.; Gedanken, A. *Chemical Physics Letters* **1984**, *109*, 383–387.

[183] Rafiee Fanood, M. M.; Janssen, M. H. M.; Powis, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8614–8617.

[184] Logé, C.; Dissertation; Technische Universität München; 2011.