

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A2**5.1.1 Titel:**

Ultraschnelle Vibrationsanregung und Femtochemie an molekularen Modellsystemen in der Gasphase

5.1.2 Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Experimentalphysik, Molekülphysik, Ultrakurzzeitphysik, Reaktionsdynamik

5.1.3 Leiter:**Dr. Claus-Peter Schulz**

geb. 07.12.1953
 Dienst- Max-Born-Institut
 anschrift Max-Born-Str. 2A
 12489 Berlin
 Telefon 030/ 6392 1252
 FAX 030/ 6392 1259
 E-Mail cps@mbi-berlin.de

PD Dr. Tim Laarmann

geb. 26.08.1970
 Dienst- DESY (seit 01.12.2007)
 anschrift Notkestr. 85
 22607 Hamburg
 Telefon 040/ 8998 4940
 FAX 040/ 8998 4475
 E-Mail tim.laarmann@desy.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts**5.2.1 Bericht**

Das Teilprojekt gliedert sich in zwei Unterprojekte.

UP 1: Multielektronen-Dynamik, Rearrangement und Fragmentation von komplexen Molekülen mit delokalisierten π -Elektronen in starken Laserfeldern

I. Shchatsinin, P. Singh, N. Zhavoronkov, I.V. Hertel, H.H. Ritze, T. Laarmann, C.P. Schulz
 Ziel dieses Unterprojekts war es, die nicht-adiabatische Multielektronendynamik (NMED) und deren charakteristische Ankopplung an das Kerngerüst im C₆₀ Fulleren abschließend zu untersuchen und die damit zusammenhängenden Prozesse möglichst detailliert zu verstehen. Die Anwendung des Gelernten auf andere Systeme war ein weiteres Ziel dieses

Unterprojekts. Zur Erreichung der Ziele wurden Experimente bei verschiedenen Laserintensitäten durchgeführt, wobei hauptsächlich die Grundfrequenz des Ti:Saphir Lasers (800 nm) genutzt wurde. Im Folgenden werden die Resultate vorgestellt. Das Ordnungsprinzip ist nicht der chronologische Ablauf sondern die zunehmende im Experiment genutzte Laserintensität.

Nachdem es gegen Ende der letzten Berichtsperiode gelungen war, die Abspaltung von C_2 Molekülen vom C_{60} Fulleren durch geformte Laserimpulse zu steuern [LSS07a], haben wir das Verfahren der optimalen Kontrolle auf biologisch relevante Modellpeptide angewandt. Auch hier lagen zu Beginn des Berichtszeitraums schon erste experimentelle Resultate vor [LSS07b]. Diese Untersuchungen wurden in zwei Richtungen weiter verfolgt. Zum einen wurden andere Modellpeptide eingesetzt, die anstelle des bis dahin benutzten Peptids Phenylalanine (Phe) z.B. Alanine (Ala) oder Tyrosine (Tyr) enthalten. Abb. 1 zeigt die den zeitlichen Verlauf des Laserimpulses (790 nm, ca. 200 μ J, ca. 10^{12} W/cm²) und die dazugehörigen Massenspektren für das Modellpeptid „Ac-Ala-NHMe“. Wie im Fall von „Ac-Phe-NHMe“ konnte der Bruch der Peptid-Bindung mit Hilfe einer evolutionären Suchstrategie optimiert werden, während der Bindungsbruch an anderer Stelle unterdrückt wurde. Interessant ist, dass bei dem Alanine haltigen Modellpeptid neben den in der Optimierung direkt adressierten Fragmenten (43 u bzw. 86 u) protonierte Fragment-Ionen als

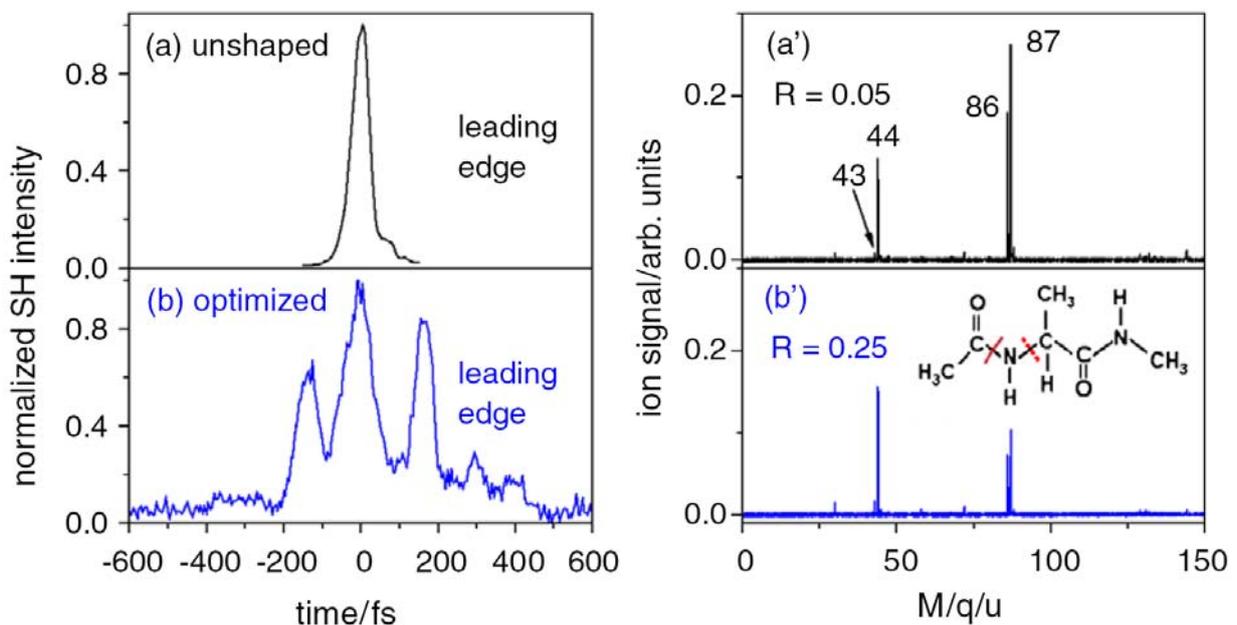


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf des ungeformten (a) und optimierten (b) Laserimpulses mit den dazugehörigen Massenspektren (a') bzw. (b'). Der Einschub skizziert die Struktur des untersuchten Ac-Ala-NHMe Modellpeptids. Die durchgezogene und gestrichelte Linie deutet den optimierten bzw. unterdrückten Bindungsbruch an.

dominante Peaks beobachtet werden. Der optimale Zeitverlauf ist – wie schon bei „Ac–Phe–NHMe“ – ein Impulszug mit drei Hauptimpulsen. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse ist in [LSS08] publiziert worden.

Die zweite Fragestellung bei dem Thema „gezielter Bindungsbruch in Modellpeptiden“ war die Interpretation der beobachteten Impulsformen. Im Modellpeptid „Ac–Phe–NHMe“ hatten wir einen Dreifach-Impuls als optimales Laserfeld für den Peptid-Bindungsbruch (Fragmentmasse 43 u) gefunden. Zusätzlich wurde eine starke Abhängigkeit des 43 u-Ionensignals von der relativen Phase des elektrischen Feldes zwischen den drei Impulsen beobachtet. Spektroskopische Untersuchungen des ersten elektronisch angeregten (S_0)-Zustands von „Ac–Phe–NHMe“ haben gezeigt, dass die Absorption im Bereich der 3. Harmonischen der von uns benutzten Wellenlänge (790 nm) liegt [1]. Darüber hinaus konnten mit Hilfe der spektroskopischen Daten mehrere Struktur-Isomere identifiziert werden. Abb. 2 zeigt das resonante Zwei-Photonen-Ionisationssignal des „Ac-Phe-NHMe“. Die beiden vollen Linien geben das Spektrum wieder, das man erhält, wenn man den als optimal gefundenen dreifach Impuls in das Frequenzspektrum Fourier transformiert. Bei der Transformation wurde angenommen, dass es sich um einen Drei-Photonen-Prozess handelt. Die zwei Kurven ergeben sich für zwei unterschiedliche Phasen zwischen den Impulsen ($\varphi = 0$ bzw. $\varphi = \pi$). Zwei Dinge sind hierbei hervorzuheben: (i) Das Drei-Photonen-Signal passt perfekt auf das Absorptionssignal und (ii) durch die Phasenverschiebung kann die Anregung von verschiedenen Struktur-Isomeren (durch (I), (II), (III) und (IV) gekennzeichnet) unterdrückt werden. Hierdurch kann nun die starke Abhängigkeit des Fragmentationensignals von der Phase

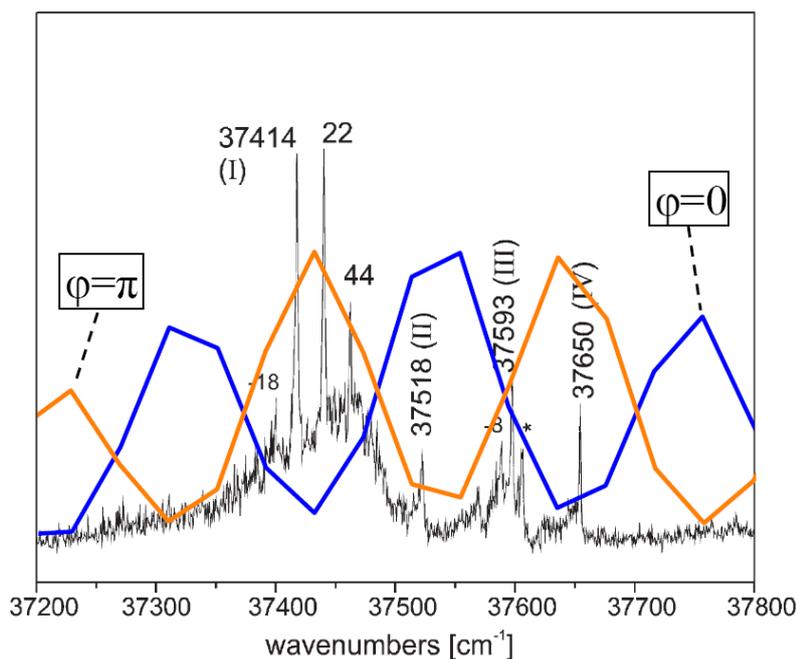


Abb. 2:

Absorptionsspektrum des S_0 -Zustand von „Ac-Phe-NHMe“ nach [1] (schwarze Linie). Die unterschiedlichen Struktur-Isomere sind mit (I), (II), (III) und (IV) gekennzeichnet. Die blaue und orange Linie geben das Frequenzspektrum des optimalen Dreifach-Impulses für zwei unterschiedliche relative Phasen wieder. Je nach Phasenlage wird die Anregung bestimmter Struktur-Isomere unterdrückt und damit auch der Peptid-Bindungsbruch beeinflusst.

des Lichtfelds verstanden werden: Der selektive Schritt in dem Peptid-Bindungsbruch ist die Anregung des S_0 -Übergangs, bei dem durch den dreifach Impuls nur bestimmter Struktur-Isomere angeregt werden. Nach der Absorption von weiteren Photonen haben die Isomere unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für den Peptid-Bindungsbruch, der möglicherweise erst nach der Ionisation erfolgt.

Um diese Interpretation zu überprüfen haben wir mit dem Tyrosine haltigen Modellpeptid „Ac-Tyr-NHMe“, das ein deutlich verschobenes Absorptionsspektrum ausweist, ebenfalls eine Peptid-Bindungsbruch Optimierung durchgeführt. Auch bei diesem Molekül wurde eine Optimierung des Peptid-Bindungsbruchs um einen Faktor 4 erreicht. Allerdings hatte der optimale Impuls eine andere Struktur: Er bestand aus einem Hauptimpuls und viele kleinen Nebenimpulsen. An einer Publikation mit ausführlicher Diskussion der Ergebnisse wird derzeit gearbeitet.

Ein zentrales Thema dieses Unterprojekts war die nicht-adiabatische Multielektronendynamik (NMED), die wir am Beispiel des C_{60} Fulleren in einem Intensitätsbereich von 10^{13} bis 10^{16} W/cm^2 intensiv untersucht haben. Am Ende der letzten Förderperiode war aus den vorliegenden experimentellen Befunden bereits ersichtlich, dass LUMO+1 (t_{1g}) Zustand eine zentrale Rolle bei der Anregung von C_{60} in starken Laserfelder spielt. Die bereits begonnenen Pump-Probe-Messungen mit einer direkten Ein-Photonen-Anregung des t_{1g} -Zustands (399 nm) und anschließender Abfrage mit einem intensiven 797 nm Impuls wurden zu Beginn des Berichtszeitraums fortgesetzt und ausgewertet. Die beobachteten Relaxationszeiten variierten dabei zwischen 60 und 400 fs je nach Ladungszustand und Fragmentgröße. Die unterschiedlichen Relaxationszeiten wurden verschiedenen mikrokanonischen Ensembles zugeordnet, die vor der Anregung unterschiedliche Gesamtenergien haben und damit auch eine unterschiedlichen Verteilung auf die elektronischen und vibratorischen Freiheitsgrade. Eine ausführliche Darstellung der Resultate ist in [SLZ08] veröffentlicht worden.

Für einen vertiefenden Einblick in die nicht-adiabatischen Multielektronendynamik wurden im Anschluss Untersuchungen mit elliptisch polarisierten Laserimpulsen durchgeführt. Hintergrund war die Frage nach dem Einfluss des „rückgestreuten Elektrons“, das nach der Tunnelionisation im starken Laserfeld beschleunigt und mit hoher kinetischer Energie mit dem Ion kollidiert. Andere Arbeitsgruppen hatten eine erhöhte Fragmentation von C_{60} bei dem Einsatz von 1500 nm Impulsen durch die rückgestreuten Elektronen beobachtet [2]. Wir haben nun die Ionisation und Fragmentation von C_{60} in einem weiten Intensitätsbereich von 0.5 bis $4.3 \cdot 10^{14}$ W/cm^2 bei 800 nm in Abhängigkeit von der Polarisation der Laserimpulse

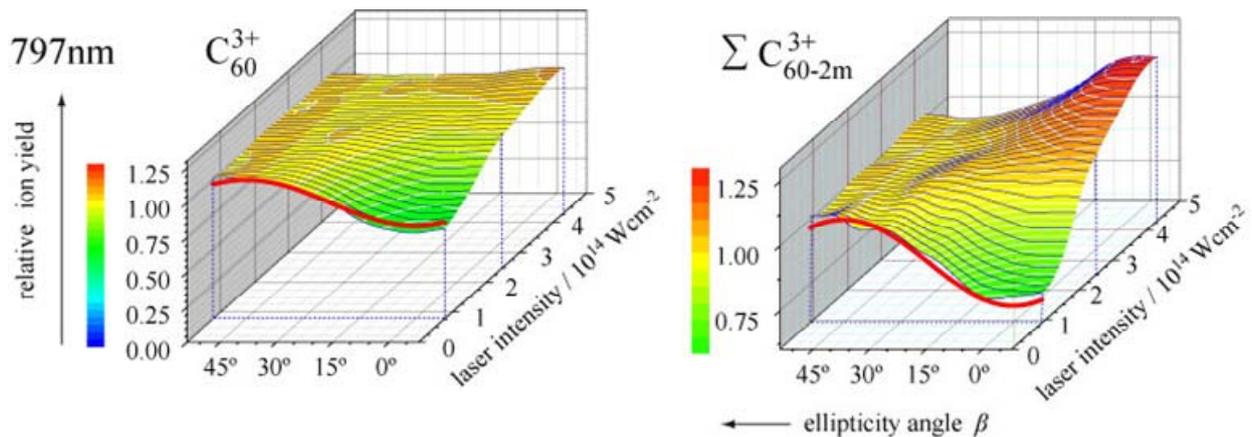


Abb. 3: Polarisationsabhängigkeit des C_{60}^{3+} Signals und der entsprechenden Fragmentionen. Die bei unterschiedlichen Intensitäten gemessenen Ionensignale sind auf das linear polarisierte Signal ($\beta=45^\circ$) normiert. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf von $\langle I(t,\beta)^2 \rangle$ wieder.

untersucht. Hierbei wurden ausgeprägte Änderungen im Ionensignal von C_{60}^{9+} und den entsprechenden Fragmenten in Abhängigkeit von der Elliptizität des Laserlichts beobachtet. Abb.3 gibt dies am Beispiel der dreifach geladenen Mutter- und Fragmentionen wieder. Man erkennt deutlich, dass bei niedrigen Intensitäten unterhalb der Sättigungsschwelle das Ionensignal für zirkular polarisiertes Licht niedriger ist im Vergleich zum linearen Fall. Bei höheren Intensitäten verringert sich der Unterschied.

Vergleichsmessungen mit Xe ergaben, dass die bei niedrigen Intensitäten beobachtet Abnahme des Ionensignals durch die Annahme eines Multi-Photon-Prozesses sogar quantitativ sehr gut beschrieben werden kann. Ausgangspunkt der Beschreibung ist die zeit- und polarisationsabhängige Laserintensität $I(t,\beta) = I_0 (1 - \sin 2\beta \cos 2\omega)$, wobei β die Polarisation und ω die Laserfrequenz beschreiben. Die Multi-Photon-Absorptionsrate ist damit $R^{(N)} \propto \langle I(t,\beta)^N \rangle$, wobei $\langle \rangle$ die zeitlich Mittelung bedeutet. Man kann also durch die Anpassung der Polarisationsabhängigkeit im Umkehrschritt die Ordnung des Prozesses bestimmen. Für das C_{60} bedeutet dies, dass die Abnahme des Ionisationssignals auf einen Zwei-Photonen-Prozess zurückzuführen ist (durchgezogene Linie in Abb. 3), der zu einer Anregung des bereit oben erwähnten LUMO+1 (t_{1g}) Zustand führt. Wie in unseren Publikationen [HSL09] und [SRS09] ausführlich dargestellt ist, kann mit Hilfe der Polarisationsabhängigkeit zwischen einem „Single active electron“ (SAE) Prozess und der NMED unterschieden werden.

Offen ist die Frage nach der Zunahme der Fragmentation von C_{60} , die höheren Intensitäten und zirkular polarisiertem Licht beobachtet wird. Wie in [SRS09] dargelegt, kann die

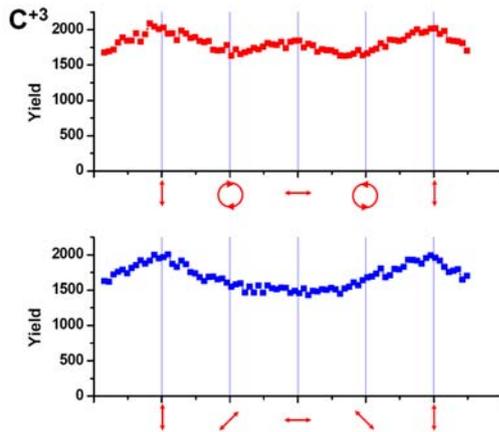


Abb. 4: Ionensignal von C^{3+} als Funktion der Polarisation des Laserimpulses. Die hoch geladenen Ions entstehen durch eine Coulomb-Explosion von C_{60} , wenn diese mit einem 800nm-Laserimpuls der Intensität $5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ wechselwirken. Im oberen Teil wird die Polarisation von linear nach zirkular und wieder zurück nach linear geändert. Im unteren Teil wird die lineare Polarisation gedreht. Die aufwärts gerichteten Pfeile deuten ein elektrisches Feld in Richtung des Detektors an.

endliche Ausdehnung des C_{60} im Gegensatz zum eher punktförmigen Atom dazuführen, dass auch bei zirkularem Licht Elektronen wieder in den Bereich des Ions zurückkehren können. Die Frage kann jedoch nur durch umfangreiche theoretische Rechnungen geklärt werden, die außerhalb unserer Möglichkeiten liegen.

In Berichtszeitraum ist es uns gelungen C_{60} auch bei Laserintensität von $>10^{15} \text{ W/cm}^2$ zu untersuchen. In diesen Intensitätsbereich werden die Prozesse durch die Coulomb-Explosion dominiert. In den Massenspektren verschwindet das C_{60}^+ Signal vollständig und es werden im Wesentlichen hochgeladenen Kohlenstoffatome beobachtet. Um einen Einblick in Prozesse zu erhalten, haben wir auch hier die Abhängigkeit von der Polarisation des Laserimpulses vermessen. Abb. 4 zeigt das C^{3+} Ionensignal als Funktion der Polarisation. Im oberen Teil der Abbildung wurde die Polarisation von linear, mit dem E-Feldvektor in Richtung zum Detektor, nach zirkular und wieder zurück zu linear, wobei der Feldvektor nun senkrecht zum Detektor zeigte, geändert. Im unteren Teil wurde die lineare Polarisation rotiert, wobei wiederum anfangs das E-Feld in Richtung des Detektors ausgerichtet war. Man erkennt deutlich, dass das Ionensignal im Falle der Ausrichtung des E-Felds in Richtung des Detektors am höchsten ist, während es für zirkuläre Polarisation am niedrigsten ist. Die beobachteten Effekte hängen stark vom Ladungszustand der Kohlenstoffatome ab. Eine tiefer gehende Interpretation dieser experimentellen Befunde ist uns im Rahmen der jetzt abgelaufenen Förderung durch den SFB450 nicht gelungen. Wir planen jedoch diese Arbeiten auch in Zukunft fortzusetzen.

UP 2: Nichtlineare optische Anregung von Wassermolekülen und Clustern in der Gasphase

J.P. Müller, C. Neidel, H.T.Liu, N. Zhavoronkov, I.V. Hertel, C.P. Schulz

Im Mittelpunkt dieses Unterprojekts stand eine der wichtigsten Substanzen in der belebten und unbelebten Natur – das Wasser, dessen photophysikalisches und photochemisches Verhalten noch weitgehend unverstanden ist. Durch die Untersuchung von Wasserclustern mit und ohne Dotierung können wir bei der Aufklärung der photoinduzierten Vorgänge im Wasser einen wichtigen Beitrag leisten. Grundlage der durchgeführten Experimente bildet unsere langjährige experimentelle Erfahrung bei der spektroskopischen Untersuchung mit Natrium dotierten Wassercluster und Ammoniakclustern [3,4].

Zu Beginn des Berichtszeitraums musste die kontinuierliche Quelle zur Erzeugung eines Wassercluster-Strahls wieder in Betrieb genommen werden. Diese Quelle war einige Zeit nicht in Benutzung und das entsprechende Knowhow musste zum Teil wieder neu erarbeitet werden. Durch den intensiven Einsatz des Doktoranden Jan Müller gemeinsam mit den Humboldt-Stipendiaten Hongtao Liu gelang die Reaktivierung in der geplanten Zeit.

Als erstes Projekt wurde die Messung der Lebensdauern des ersten angeregten Zustands von $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Clustern in Angriff genommen. Dieser Zustand entspricht dem Na(3p) Zustand. Durch die sukzessive Anlagerung von Wassermolekülen verschiebt sich der ursprünglich im gelben Spektralbereich liegenden Übergang (Na D-Linie) in den roten Spektralbereich, wie

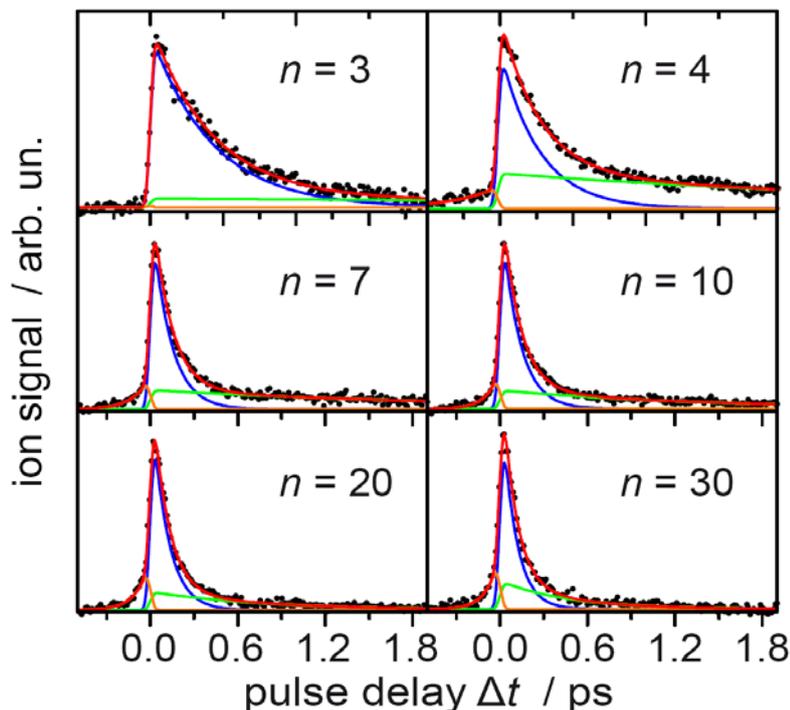


Abb. 5: Ionensignal als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung für verschiedene $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Cluster. Die durchgezogenen Linien stellen drei gefitteten Exponentialfunktionen und deren Summe dar. Die Hauptkomponente (blaue Linie) gibt die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustand der $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Cluster wieder. Die Abnahme der Lebensdauer mit Zunahme der Clustergröße ist deutlich zu erkennen.

wir in früheren Messungen herausgefunden haben [3]. Gleichzeitig zeigte sich, dass der angeregte Zustand für $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Clustern kurzlebig war. Mit Hilfe der wiederbelebten Wassercluster-Apparatur wurde diese Lebensdauer nun erstmals genau vermessen. Dies wurde durch klassische Pump-Probe-Messungen mit Femtosekunden-Laserimpulsen von ca. 30 fs Dauer bewerkstelligt. Die Anregung erfolgte bei 800nm, während zur Ionisation 400nm ausreichten, da das Ionisationspotenzial von $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ ($n \geq 4$) mit 3.2eV sehr niedrig ist. Abb. 5 zeigt die gemessenen Ionensignale als Funktion der Verzögerung zwischen Pump- und Probeimpuls für ausgewählte Clustergrößen. Die Messdaten können durch drei Exponentialfunktionen (gefaltet mit der Kreuzkorrelation der Pump- und Probeimpulse) wiedergegeben werden. Die Hauptkomponente der drei Exponentialfunktionen stellt hierbei die gesuchte Lebensdauer des angeregten Zustands dar.

Abb. 6 gibt die so bestimmten Lebensdauern der $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ und $(\text{D}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Cluster wieder, wobei als Abszisse $1/(n+1)$ gewählt wurde. Zum Vergleich sind die in der Gruppe von Dan Neumark gemessenen Anregungslebensdauern von negativ geladenen Wasserclustern eintragen (offene Symbole) [5]. Die beobachteten Lebensdauern nehmen für Natrium dotierte

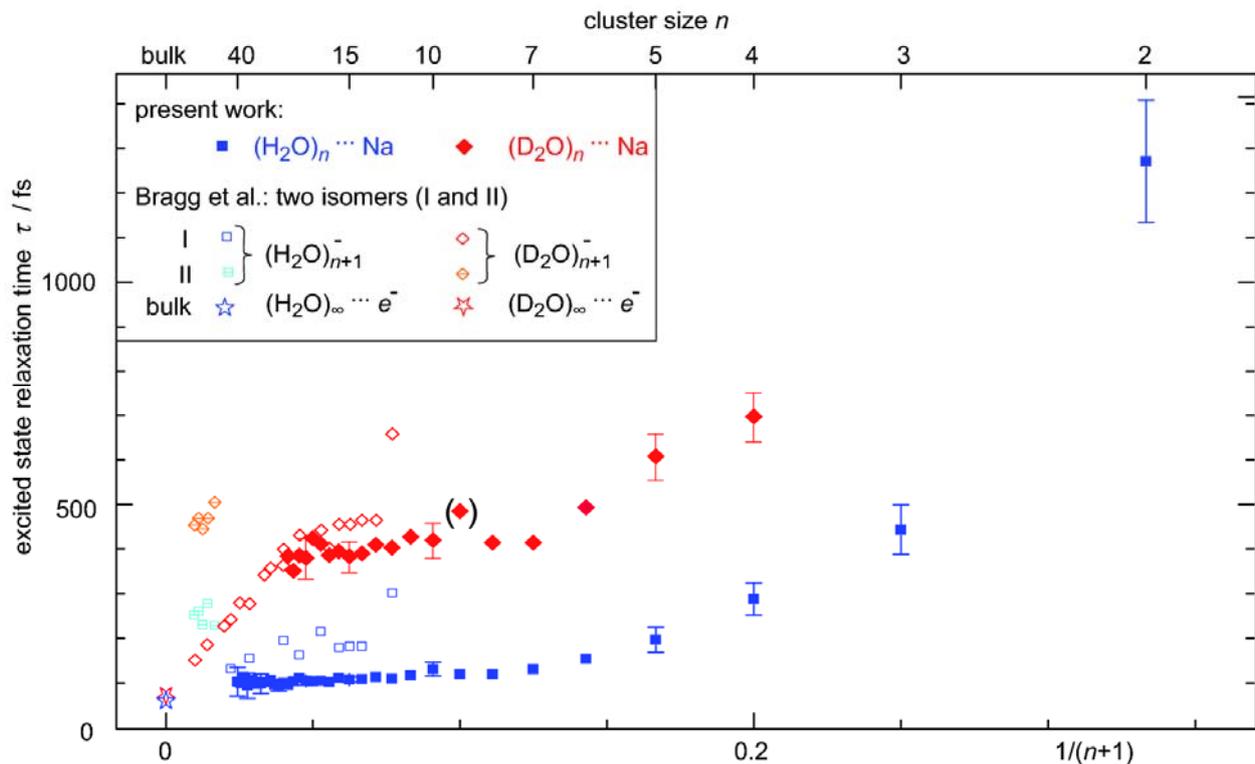


Abb. 6: Lebensdauer des angeregten Zustand Na dotierten und negativ geladenen Wasserclustern als Funktion der inversen Clustergröße. Für kleine Cluster ist die Lebensdauer der Na dotierten Cluster deutlich kürzer in Vergleich zu den negative geladen. Die Lebensdauern bei Clustern aus schwerem Wasser sind in beiden Fällen ca. dreimal länger. Man kann hier schließen, dass die Streckschwingungen des Wassermoleküls bei der Energieumverteilung eine zentrale Rolle spielen.

Wassercluster mit zunehmender Größe schnell ab und bleiben ab einer Clustergröße von ca. $n=8$ mehr oder weniger konstant. Bis zu einer Größe von ca. $n=40$ ($(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$) bzw. $n=23$ ($(\text{D}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$) sind die Lebensdauern der negativ geladenen Cluster deutlich länger als die der Natrium dotierten. Leider konnte apparativ bedingt die Lebensdauer größerer Na dotierter Wassercluster nicht untersucht werden. Daher muss die Frage offen bleiben, ob bei größeren Clustern ebenfalls eine $1/n$ Abhängigkeit der Anregungslebensdauer auftritt, wie sie bei negativ geladenen Clustern beobachtet wird.

Interessant ist der große Unterschied in der Lebensdauer zwischen Clustern aus normalem und schwerem Wasser, der sowohl bei den Na dotierten wie auch bei den negativ geladenen Clustern beobachtet wird. Er lässt sich erklären, indem man annimmt, dass bei dem internen Energietransferprozess die symmetrische und/oder asymmetrische Streckschwingung des Wassers eine wichtige Rolle spielt. Mit Hilfe der „Energy Gap“ Regel wird der Unterschied der Lebensdauern mit dieser Annahme sogar quantitativ richtig wiedergegeben. Eine detaillierte Diskussion ist in [LMZ10] publiziert worden.

Um die schnelle Energieumverteilung direkt verfolgen zu können, haben wir im Laufe der letzten Förderperiode die Wasserstrahl-Apparatur um ein Elektronenspektrometer, das auf dem Prinzip der magnetischen Flasche basiert, ergänzt. Der eigentlich hierfür vorgesehene Aufbau erwies sich als nicht geeignet, daher musste das Spektrometer von Grund auf neu konzipiert und anschließend aufgebaut werden. Dies hat den Zeitplan gegenüber unserer ursprünglichen Planung etwas retardiert. Dennoch ist es dem Doktoranden, Jan Müller, gelungen, im letzten Halbjahr der Förderung erste zeitaufgelöste Elektronen-Ionen-

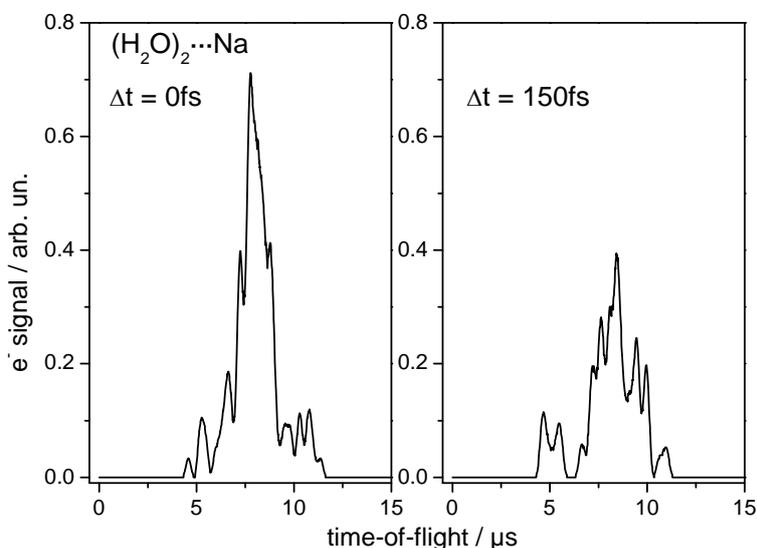


Abb. 7:
Elektronen-Ionen-Koinzidenz-Spektrum (unkalibrierte Rohdaten) Elektronen-Flugzeitspektrum für zwei Verzögerungszeiten des Pump- und Probe-Impulses (800 und 400 nm) für $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots \text{Na}$

Koinzidenz-Spektren von $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{Na}$ Clustern aufzunehmen. Abb. 7 zeigt ein erstes Beispiel für $(\text{H}_2\text{O})_x \cdots \text{Na}$. An einer Verfeinerung und Interpretation der Daten wird über die Förderperiode hinaus zurzeit gearbeitet.

Das zweite Thema in diesem Unterprojekt waren die reinen Wassercluster. Auch hier sollte die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustands (A-Zustand beim Wassermolekül) mit Hilfe der Pump-Probe-Technik untersucht werden. Die Herausforderung bestand darin Femtosekunden Laserimpulse im 7 eV Bereich (160 nm) zu erzeugen. In enger Zusammenarbeit mit der Laserentwicklung am MBI ist gelungen mit Hilfe eines Vier-Wellen-Mischprozesses einige Hundert nJ Impulse mit einer Dauer von ca. 30 fs bei 158 nm zu erzeugen [6]. Diese Impulsenergie reichte nun aus, um erstmals ein Pump-Probe-Experiment am Wassermolekül und seinen Clustern erfolgreich durchzuführen. Abb. 8 zeigt ein Massenspektrum. Die Ionisation der angeregten Moleküle und Cluster erfolgte über einen Multiphotonen-Ionisations-Prozess mit intensiven 800 nm Impulsen. Man sieht $(\text{H}_2\text{O})_n$ Cluster bis $n=10$, wobei außer einem starken H_2O^+ und eine sehr schwachen $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ Signal alle Cluster in ihrer protonierten Form registriert werden. Die ist auf eine schnelle Protonentransferreaktion über den ionischen $(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{OH}$ Kanal zurückzuführen. Die in diesen Massenkanälen beobachtet Dynamik spiegelt dennoch direkt die Prozesse im angeregten $(\text{H}_2\text{O})_n^*$ wider.

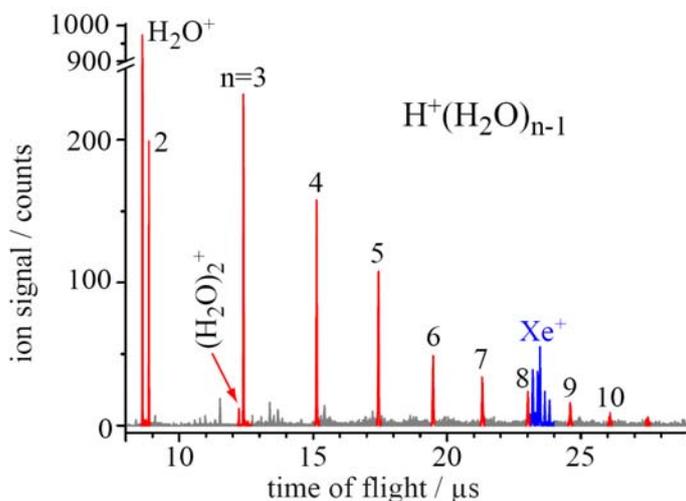
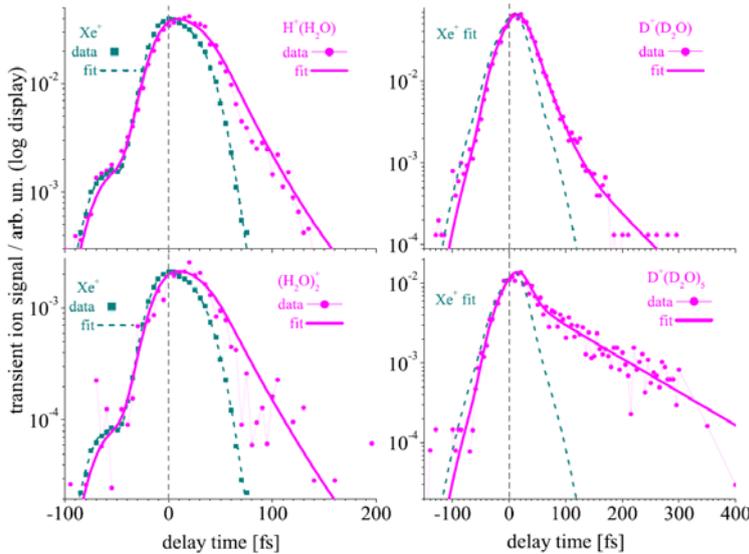


Abb. 8:

Typisches Massenspektrum bei der Ionisation von Wasserclustern mit 158nm und 790nm Laserimpulsen. Es zeigt hauptsächlich $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ Ionen. Das Xe^+ Signal dient als Referenz zur Bestimmung der Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probe-Laser.

Die Pump-Probe-Signale für einige ausgewählte $(\text{H}_2\text{O})_n$ und $(\text{D}_2\text{O})_n$ Cluster sind in Abb. 9 dargestellt. Das ebenfalls eingezeichnete Xe^+ -Signal entspricht der Kreuzkorrelation von Anrege- und Ionisationsimpuls. Man erkennt deutlich, dass die Lebensdauer der angeregten Wassercluster sehr kurz ist. Die Messsignale können durch drei exponentielle Zerfälle angepasst werden. Der Hauptanteil wird hierbei der schnellen Abspaltung eines

**Abb. 9:**

Pump-Probe-Signale von Wasserclustern.

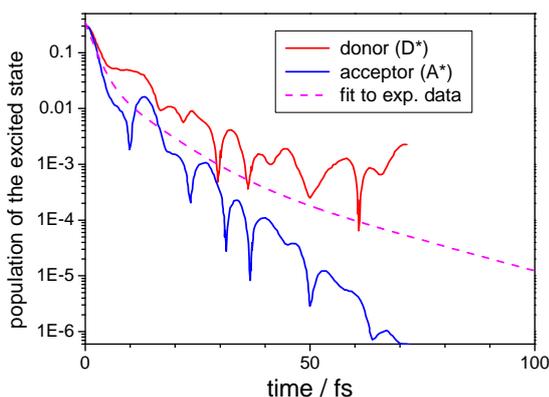
Auf der linken Seite sind die Ionen-signale von $(\text{H}_2\text{O})_2$ dargestellt.

Die rechte Seite gibt die Ionen-signale von $(\text{D}_2\text{O})_2$ (oben) und $(\text{D}_2\text{O})_6$ (unten) wieder.

Wasserstoffatoms zugeordnet, die sich in ca. 2 fs vollzieht und für alle Clustergrößen identisch ist. Der zweite Prozess, der in einem Zeitbereich von 10 bis 30 fs auftritt, ist ein interner Wasserstofftransfer. Er führt zur Bildung eines $(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{H}_3\text{O}\cdots\text{OH}$ Komplexes und letztlich zu einer OH Dissoziation. Der dritte Zerfallsprozess ist eine interne Konversion in den Grundzustand des Clusters. Er tritt nur bei größeren Clustern auf und hat einen Anteil von weniger als 5%.

Die hier vorgestellte Interpretation der beobachteten Pump-Probe-Signale wird durch eine Reihe von theoretischen Arbeiten unterstützt [7-9]. So zeigt Abb. 10 ein Vergleich zwischen der von uns bestimmten Fitfunktion und der von Valenzano et al. [8] berechneten Autokorrelationsfunktion des Wasserdimers eine qualitativ recht gute Übereinstimmung. Eine Publikation mit einer detaillierten Diskussion der Ergebnisse ist derzeit in Arbeit und wird nach Fertigstellung dieses Berichts eingereicht.

Das dritte Thema in diesem Unterprojekt waren nichtlineare optische Prozesse in reinem Wasserdampf. Hierzu wird die Eigenschaft von Hohlfasern ausgenutzt, Femtosekunden Laserimpulse praktisch verlustfrei zu übertragen. Die gleichbleibend hohe Laserintensität in der

**Abb. 10:**

Vergleich zwischen der von Valenzano et al. [7] berechneten Population des angeregten Zustands (Autokorrelationsfunktion) und der durch Anpassung an die experimentellen Daten gefundenen Fitfunktion für das Wasserdimer.

Hohlfaser kann somit für nichtlineare Untersuchungen an Molekülen innerhalb der Hohlfaser genutzt werden. Bereits gegen Ende der letzten Förderperiode hatten wir hierzu erste Experimente an Wasserdampf durchgeführt. Der damals genutzte Aufbau hatte allerdings ein paar grundlegende Schwächen, so sind z.B. die Lasereintrittsfenster sehr leicht von innen mit

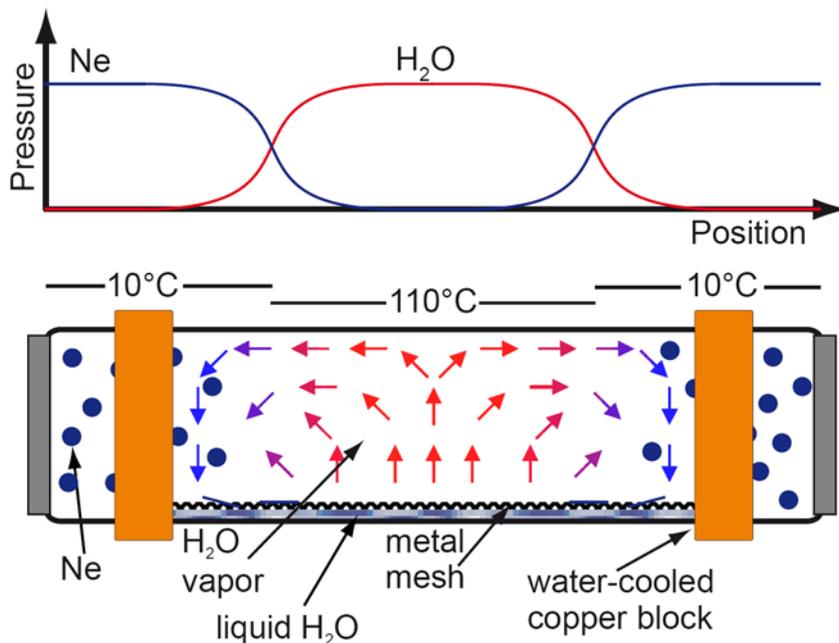


Abb. 11:
Funktionsprinzip der
Wasser gefüllten Heatpipe.

Unten: Schematischer
Aufbau

Oben: Druckverlauf.
Im realen Experiment ist
der Übergang zwischen
Wasserdampf und
Puffergas wesentlich
abrunder als in der
Abbildung angedeutet.

Wasserdampf beschlagen.

Aus diesem Grunde wurde zu Beginn des Berichtszeitraums eine völlig neue Anordnung aufgebaut, die auf dem Prinzip einer Heatpipe basiert. Heatpipes wurden entwickelt, um Alkalidämpfe mit einem einstellbaren Druck in einem wohl definierten Volumen zu erzeugen. Wir wollten dieses Prinzip nun erstmals für Wasserdampf einsetzen. Abb. 11 gibt den Aufbau schematisch wieder. Ein Rohr wird in der Mitte geheizt und an den Ende gekühlt. Die Wände im Innern werden mit einem Metallgeflecht ausgekleidet. Das in der Mitte verdampfte Wasser kondensiert in Bereich der Kühlung und wird durch das Metallgeflecht wieder in den Bereich der Heizung transportiert. Der Druck wird dabei durch ein Puffergas (Neon in unserem Fall) kontrolliert.

Mit Hilfe dieses Aufbaus ist es uns gelungen, kontrolliert Wasserdampf in Hohlkapillaren einzubringen und erste Experimente zu nichtlinearen optischen Prozessen im Wasser durchzuführen. Abb. 12 gibt ein Beispiel für die beobachtet Veränderung des Laserspektrums bei verschiedenen Wasserdampfdrücken. Die Hohlkapillare hatte dabei einen Durchmesser von 280 μm , der Laserimpuls eine Dauer von 27 fs bei 795 nm und die Laserintensität an Eingang der Kapillare betrug ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Leider konnten diese hoch spannenden

Experimente nach der Fertigstellung der Diplomarbeit von Herrn Neidel nicht weiter fortgeführt werden.

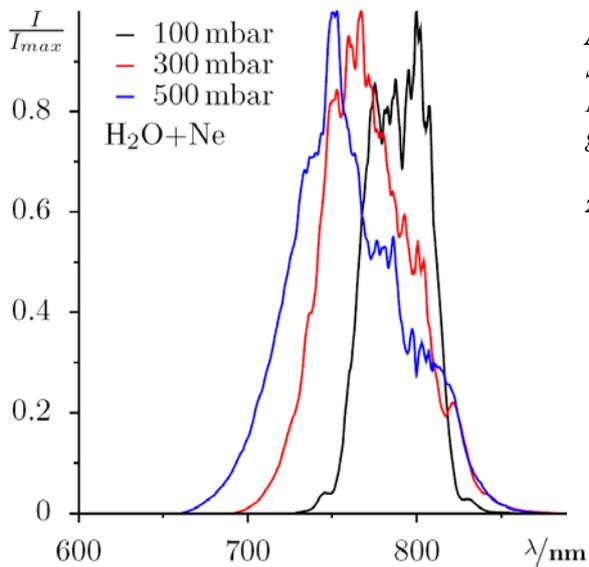


Abb. 12:

Spektrum der Laserstahls (27 fs, 795nm) nach Durchgang durch eine mit Wasserdampf gefüllte Hohlkapillare. Man erkennt eine Verbreiterung und Blauverschiebung mit zunehmendem Dampfdruck.

Literatur

- [1] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Gerlach, A. Jansen; Phys. Chem. Chem. Phys. **6** (2004) 2682.
- [2] V. R. Bhardwaj, P. B. Corkum, and D. M. Rayner, Phys. Rev. Lett. **93**, (2004) 043001.
- [3] C. P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura, and K. Hashimoto, J. Chem. Phys. **119**, (2003) 11620.
- [4] C. P. Schulz, A. Scholz, and I. V. Hertel, Isr. J. Chem. **44**, (2004) 19.
- [5] A.E. Bragg, J.R.R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D.M. Neumark, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 15283.
- [6] M. Beutler, M. Ghotbi, F. Noack, and I. V. Hertel, Opt. Lett. **35**, (2010) 1491.
- [7] L. Valenzano, M. C. van Hemert, and G. J. Kroes, J. Chem. Phys. **123**, (2005) 11.
- [8] G. Avila, G. J. Kroes, and M. C. van Hemert, J. Chem. Phys. **128**, (2008) 21.
- [9] B. Chmura, Z. G. Lan, M. F. Rode, and A. L. Sobolewski, J. Chem. Phys. **131**, (2009) 13.

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

In referierten Zeitschriften:

- [LMZ10] *Ultrafast dynamics in Na-doped water clusters and the solvated electron*; H. T. Liu, J. P. Müller, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 1508-1513
- [HSL09] *Fragmentation and ionization dynamics of C₆₀ in elliptically polarized femtosecond laser fields*; I. V. Hertel, I. Shchatsinin, T. Laarmann, N. Zhavoronkov, H.-H. Ritze and C. P. Schulz; *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 023003/1-4
- [SRS09] *Multiphoton excitation and ionization by elliptically polarized, intense short laser pulses: Recognizing multielectron dynamics and doorway states in C₆₀ vs Xe*; I. Shchatsinin, H.-H. Ritze, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *Phys. Rev. A* **79** (2009) 053414/1-17
- [LSS08] *Femtosecond pulse shaping as analytic tool in mass spectrometry of complex polyatomic systems*; T. Laarmann, I. Shchatsinin, P. Singh, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **41** (2008) 074005/1-9
- [SLZ08] *Ultrafast energy redistribution in C₆₀ fullerenes: A real time study by two-color femtosecond spectroscopy*; I. Shchatsinin, T. Laarmann, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 204308/1-12
- [LSS07a] *Control of giant breathing motion in C₆₀ with temporally shaped laser pulses*; T. Laarmann, I. Shchatsinin, A. Stalmashonak, M. Boyle, N. Zhavoronkov, J. Handt, R. Schmidt, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 058302/1-4
- [LSS07b] *Coherent control of bond breaking in amino acid complexes with tailored femtosecond pulses*; T. Laarmann, I. Shchatsinin, P. Singh, N. Zhavoronkov, M. Gerhards, C. P. Schulz and I. V. Hertel; *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 201101/1-4

Artikel in Büchern:

- [LMS09] *Ultrafast dynamics in Na-doped water clusters*; H. T. Liu, J. P. Müller, C.-P. Schulz, C. Schröter, N. Zhavoronkov and I. V. Hertel; in *Ultrafast Phenomena XVI*, P. Corkum, S. de Silvestri, K. A. Nelson, E. Riedle, and R. W. Schoenlein eds. (Springer, Berlin, 2009) 373-375
- [LSH08] *Excitation, fragmentation and control of large finite systems: C₆₀ in moderately strong laser fields*; T. Laarmann, C. P. Schulz and I. V. Hertel; in *Springer Series: "Progress in Ultrafast Intense Laser Science III"*, K. Yamanouchi, S. L. Chin, P. Agostini, and G. Ferrante eds. (Heidelberg, 2008) Vol. 89, 129-148
- [SBC07] *Molecules and clusters in strong laser fields*; C. P. Schulz, T. Burnus, A. Castro, E. K. U. Gross, A. Heidenreich, I. V. Hertel, J. Jortner, T. Laarmann, I. Last, R. J. Levis, M. A. L. Marques, D. A. Romanov and A. Saenz; in *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*, O. Kühn, and L. Wöste eds. (Springer, Heidelberg, 2007) Vol. 87, 485-617

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	36.8	2.8	0	39.6
2008	73.6	5.5	0	79.1
2009	73.6	5.5	0	79.1
2010/1	39.2	2.6	0	41.8
Summe	223.2	16.4	0	239.6

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Schulz, Claus Peter, Dr. 2. Laarmann, Tim, Dr. 3. Hertel, Ingolf, Prof. Dr. 4. Zhavoronkov, Nickolai, Dr. 5. Liu, Hongtao, Dr. 6. Shchatsinin, Ihar, Dr. 7. Neidel, Christian	Physik Physik Physik Physik Physik Physik Physik	MBI MBI MBI MBI MBI MBI MBI	07/1998 – 06/2010 01/2004 – 06/2010 07/1998 – 06/2010 07/2004 – 06/2010 01/2007 – 06/2010 01/2009 – 05/2010 11/2006 – 01/2008	
nichtwissen- schaftl. Personal	8. Mütge, Gabriele 9. Krüger, Wolfgang 10. Loudovici, Detlef		MBI MBI MBI	07/1998 – 06/2010 07/1998 – 06/2010 01/2008 – 06/2010	
Ergänzungsausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	11. Shchatsinin, Ihar, Doktorand 12. Müller, Jan P., Doktorand 13. Singh, Pushkar, Doktorand	Physik Physik Physik	MBI MBI MBI	10/2005 – 12/2008 09/2006 – 06/2010 01/2009 – 06/2010	BAT IIa2/3 BAT IIa2/3 BAT IIa2/3