

**Femtosekunden-  
Photoelektronenspektroskopie  
mit extrem ultravioletter Strahlung  
an Flüssigkeitsgrenzflächen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Oliver Link**

aus Flensburg

Göttingen 2007

D 7

Referent: Prof. Dr. Jürgen Troe

Korreferent: Prof. Dr. Peter Botschwina

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.2007

# Zusammenfassung

Schnelle Prozesse an Flüssigkeitsgrenzflächen spielen in vielen Bereichen der Reaktionsdynamik eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit wurde erstmals zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Femtosekundenpulsen im extrem ultravioletten Spektralbereich auf flüssige Grenzflächen angewendet. Es wurden laserinduzierte Phasenübergänge an Mikroflüssigkeitsstrahlen von Wasser, Methanol und Ethanol untersucht. Die Lösungsmittel wurden dazu mit einem Infrarotpuls der Wellenlänge 2.6–3.0  $\mu\text{m}$  durch OH-Schwingungsanregung lokal aufgeheizt. Anschließend wurden mit der 25. Harmonischen eines 800 nm-Ti:Sa-Laserpulses zeitaufgelöste Photoelektronenspektren gemessen.

Mit Hilfe dieser neuen Methode konnten die spektrale Signatur und die Zeitskalen eines solchen lasergetriebenen Phasenübergangs aufgedeckt werden. Dabei ergaben sich am Wasser energieabhängige Verdampfungsprofile, die Einblicke in die molekularen Abläufe bei diesem ultraschnellen Phasenübergang gewähren. Es stellte sich heraus, dass nur eine moderate Aufheizung zu einer homogenen Umwandlung von der flüssigen Phase in die gasförmige Phase führt. Bei starker Aufheizung ergaben sich Inhomogenitäten unter der Ausbildung von gemischten Gas-Cluster-Phasen. An den Alkoholen konnte aufgrund der geringeren Energieeinkopplung nur ein homogener Phasenübergang beobachtet werden. Die biexponentielle Intensitätsabnahme im Photoelektronenspektrum der Flüssigkeit korreliert mit molekulardynamischen Simulationen, die eine biexponentielle Dichteabnahme an der geheizten Grenzfläche zeigen. Die schnelle Zeitkonstante des Phasenübergangs ist tendenziell energieunabhängig und liegt bei wenigen Pikosekunden. Die zweite Zeitkonstante zeigt dagegen eine Energieabhängigkeit und bewegt sich in der Größenordnung von 10 bis 100 ps.

Die spektralen Änderungen im Photoelektronenspektrum deuten darauf hin, dass die Gas-Flüssigkeits-Verschiebung eine Summe aus einem Polarisierungsbeitrag und einer direkten Orbitalbeeinflussung über das Wasserstoffbrückennetzwerk ist. Eine schnelle

Verschiebung nach der IR-Anregung könnte separat den Wasserstoffbrücken-Anteil der Verschiebung entschlüsseln.

Neben den zeitaufgelösten Messungen wurden auch polarisationsabhängige Messungen am Wasser durchgeführt. Es konnte dabei erstmals der Anisotropieparameter  $\beta$  für das  $1b_1$ -Orbital des flüssigen Wassers direkt gemessen werden. Dieser beträgt bei einer Photonenenergie von 38.6 eV in der Flüssigkeit  $0.95 \pm 0.1$  (Gasphase: 1.38, [1]).

Mit diesem Experiment wurde ein wichtiger Grundstein gelegt für die zeitaufgelöste ESCA (*Electron spectroscopy for chemical analysis*) an der flüssigen Phase. Die zeitabhängige Bestimmung chemischer Verschiebungen kann dabei detaillierte Informationen über transiente Elektronendichten bei chemischen Reaktionen liefern.

Die Hohe-Harmonische-Erzeugung in Kombination mit dem Mikroflüssigkeitsstrahl bietet ausgezeichnete Möglichkeiten zur Untersuchungen von chemischen Reaktionen an der Flüssigkeits-Vakuum-Grenzfläche. Derartige Experimente besitzen ein hohes Potential zur Aufklärung atmosphärenchemisch relevanter Prozesse.

# Abstract

Fast processes at liquid interfaces play a crucial role in various fields of reaction dynamics. In this work time-resolved photoelectron spectroscopy with femtosecond laser pulses in the extreme ultraviolet has been applied to liquid interfaces for the first time. Thereby laser induced phase transitions in water, methanol, and ethanol could be investigated. The solvents were heated by a short laser pulse in the infrared spectral region (2.6–3.0  $\mu\text{m}$ ) by excitation of the OH-stretch vibrations. Subsequently the 25th harmonic of a 800 nm-Ti:Sa-laser pulse was used to monitor time-resolved photoelectron spectra of the evolving system.

By means of this new method the spectral signature and the time scales of such a laser driven phase transition could be revealed. In water energy dependent profiles were obtained which provide insight into the molecular processes involved in an ultrafast phase transition. It was shown that only moderate heating led to a homogenous transformation from the liquid to the gaseous phase. At high energies inhomogeneities arose which supported the development of a mixed gas-cluster-phase. Due to the comparably low energy deposition in alcohols only homogenous phase transitions were shown under the experimental conditions.

The bi-exponential decrease of intensity in the photoelectron spectra of the liquid correlate with molecular dynamical calculations which show a bi-exponential decrease of the density at the heated surface. The fast time constant of the phase transition tends to show no energy dependence at values of several picoseconds. In contrast the slower second time constant shows a distinct energy dependence and lies in the range of 10 to 100 ps.

The spectral changes in the photoelectron spectra suggest a superposition of two major contributions: the polarization of the surrounding molecules and the orbital interference promoted by the hydrogen-bonded network. A fast shift occurring at all excitation energies could reveal the contribution of the hydrogen bonds separately.

## ABSTRACT

---

Besides the time-resolved experiments also polarization-dependent measurements were carried out. For the first time the anisotropy parameter  $\beta$  of the  $1b_1$ -Orbital of liquid water could be measured directly. A value of  $0.95 \pm 0.1$  at a photon energy of 38.6 eV was received (gas phase: 1.38, [1]).

This experiment is a fundamental step towards time-resolved ESCA (*Electron spectroscopy for chemical analysis*) at the liquid phase. The determination of chemical shifts in time can deliver detailed information on transient electron densities at chemical reactions.

High-harmonic generation in combination with the micro liquid beam offers excellent opportunities for investigating chemical reactions at the liquid-vacuum-interface. Such experiments exhibit a high potential for elucidating processes relevant in atmospheric chemistry.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse im extrem ultravioletten Spektralbereich</b>	<b>7</b>
2.1	Regime der Ionisation (Keldysh-Parameter)	8
2.2	Hohe-Harmonische-Erzeugung	10
2.2.1	Das Spektrum der hohen Harmonischen	12
2.2.2	Polarisation der hohen Harmonischen	14
2.2.3	Phasenanpassung	15
<b>3</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie (PES)</b>	<b>19</b>
3.1	Grundlagen der PES	19
3.2	PES an der flüssigen Phase	24
3.2.1	Verschiebungen von Signalen	25
3.2.2	Verbreiterung von Signalen	29
3.2.3	Apparative Herausforderungen der PES an der flüssigen Phase	30
3.3	Die Ausdringtiefe von Photoelektronen	31
3.4	Geometrie der PE-Emission	33
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>37</b>
4.1	Das Kurzpuls-Lasersystem	39
4.1.1	Verstärkung der Fundamentalstrahlung – Der Multi-Pass-Verstärker	40
4.1.2	Erzeugung von XUV-Pulsen – Hohe-Harmonische-Erzeugung	44
4.1.3	Erzeugung von IR-Pulsen bei 2.8 - 3.0 $\mu\text{m}$	51
4.1.4	Überlagerung von IR- und XUV-Puls	53
4.2	Die Vakuumapparatur	56
4.3	Der Mikroflüssigkeitsstrahl	59

4.4	Das Flugzeit-Elektronenspektrometer . . . . .	62
4.5	Datenaufnahme . . . . .	67
4.6	Verwendete Chemikalien . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Photoelektronenspektren am Mikroflüssigkeitsstrahl</b>	<b>71</b>
5.1	Kalibrierung . . . . .	72
5.2	XUV-Photoelektronenspektren der Valenzelektronen an flüssigen Oberflächen . . . . .	76
5.2.1	Wasser . . . . .	76
5.2.2	Methanol . . . . .	80
5.2.3	Ethanol . . . . .	82
5.3	Polarisationsabhängige Photoelektronenspektren . . . . .	84
5.4	Messungen an wässrigen Salzlösungen . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zeitaufgelöste IR-Pump-XUV-Probe-Spektren am Mikroflüssigkeitsstrahl</b>	<b>93</b>
6.1	Skalierung . . . . .	94
6.2	Datenverarbeitung . . . . .	99
6.3	Einkopplung von IR-Energie . . . . .	102
6.4	Zeitaufgelöste Verdampfungsdynamik am Wasser . . . . .	114
6.5	Zeitaufgelöste Verdampfungsdynamik an Alkoholen . . . . .	123
6.5.1	Methanol . . . . .	124
6.5.2	Ethanol . . . . .	127
6.6	Simulationsrechnungen zur laserinduzierten Verdampfungsdynamik . . . . .	129
6.7	Diskussion der zeitabhängigen Verläufe . . . . .	136
6.7.1	Zeitkonstanten aus Experiment und Simulation . . . . .	136
6.7.2	Energieabhängiges Verdampfungsverhalten . . . . .	139
6.7.3	Verschiebung des IR-Absorptionsspektrums . . . . .	146
6.7.4	Chemische Verschiebung . . . . .	147
6.8	Kollektive Elektronenbewegungen . . . . .	148
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>151</b>
7.1	Zukünftige Experimente . . . . .	151
7.2	Apparative Veränderungen . . . . .	155
<b>A</b>	<b>Mathematischer Anhang</b>	<b>157</b>

<b>B Die MOs vom Wassermonomer</b>	<b>159</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>161</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>165</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>



# 1 Einleitung

Mit der rasanten Entwicklung der Lasertechnologie in den letzten Jahrzehnten haben sich neue Pfade für die Untersuchung von Strukturen und dynamischen Prozessen auf molekularer und atomarer Ebene aufgetan. In den verschiedensten Domänen sind die Grenzen vorangetrieben worden, so dass heute Laser mit ultrakurzen Pulsen und extrem hohen Spitzenintensitäten standardmäßig betrieben werden können. Die hohen Intensitäten haben neue Bereiche der nichtlinearen Optik erschlossen, unter denen besonders die Erzeugung von hohen Harmonischen bis zu Ordnungen von einigen Hundert und Energien bis in den weichen Röntgenbereich Aufsehen erregt hat [2]. Dieses Verfahren ist auch verantwortlich für die ersten Lichtpulse unterhalb einer Femtosekunde [3, 4, 5, 6]. Damit sind noch kürzere Zeitskalen für direkte zeitaufgelöste Untersuchungen zugänglich geworden. Während die atomare Bewegung die Domäne der Femtosekundenspektroskopie war (Achmed Zewail, Nobelpreis 1999 [7, 8, 9]), können mit Attosekundenpulsen bereits Elektronenbewegungen untersucht werden. Aktuelle Ergebnisse aus der Attosekundenspektroskopie ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) zeigen Echtzeituntersuchungen von Elektronen-Tunnelprozessen [10] und von Photoemissionen an Festkörpern [11].

Neben der Verkürzung von Pulslängen ist besonders die Erhöhung der zugänglichen Photonenenergien interessant. Während bis vor kurzer Zeit Experimente im Bereich des extremen Ultraviolett (XUV) oder der weichen Röntgenstrahlung ausschließlich an großtechnischen Anlagen, wie z. B. Synchrotrons (BESSY, Berlin), durchgeführt werden konnten, bietet die Hohe-Harmonische-Erzeugung die Möglichkeit, kohärente Strahlung bis in den Bereich des Wasserfensters im Labor zu erzeugen (Abb. 1.1) [12]. Allerdings sind bei solch hohen Photonenenergien die Photonenflüsse noch sehr niedrig und es wurden bisher kaum Experimente mit hohen Harmonischen dieses Energiebereiches dokumentiert. Trotzdem stehen nun die Werkzeuge bereit, um eine neue spektroskopische Methode zu etablieren: Die ultraschnelle zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (*Time Resolved Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Time-Resolved ESCA, [13]).

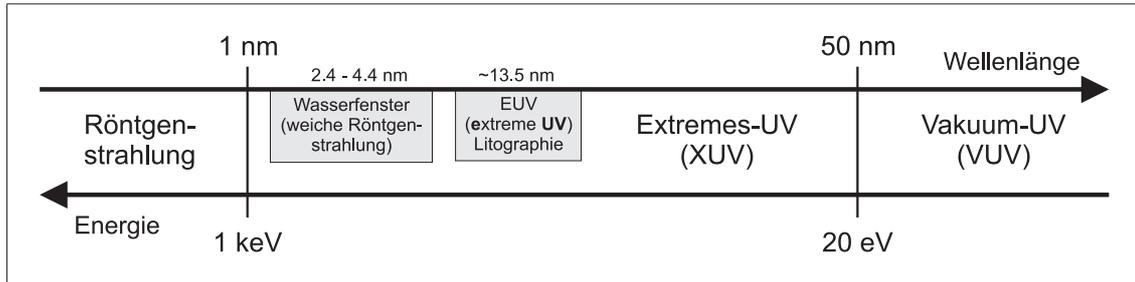


Abbildung 1.1: Der Spektralbereich des extremen Ultraviolett

Bisher sind erst wenige zeitaufgelöste Experimente mit Hohe-Harmonische-Strahlung durchgeführt worden. Darunter befinden sich Untersuchungen an festen Oberflächen [14] an der Gasphase [15] und an adsorbierten Gasmolekülen [16, 17]. Die hier präsentierte Arbeit ist die erste Untersuchung von Photoelektronenspektroskopie mit Femtosekunden-Zeitauflösung an der flüssigen Grenzfläche.

Die statische Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung von chemischen Zusammensetzungen und Bindungsverhältnissen. Sie wurde maßgeblich von Kai Manne Siegbahn begründet, der 1981 für seinen Beitrag zu der Methode den Nobelpreis erhielt [18]. Er prägte auch den Begriff ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), unter dem vor allem die quantitative Elementanalyse von festen Proben über die Emission von Kernelektronen verstanden wird (auch XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [19]. Ein grundlegendes Konzept der ESCA ist die Analyse von chemischen Verschiebungen, welche die Photoelektronensignale abhängig von den lokalen Bindungsverhältnissen in ihrer Entstehungsregion zeigen.

Siegbahn war es auch, der erste PES-Untersuchungen an der flüssigen Phase unternahm [20, 21, 22]. Den hohen Vakuumanforderungen, die konzeptionell im Widerspruch zu Messungen an Flüssigkeiten stehen, wurde mit speziellen Probezuführungsmechanismen begegnet [20, 23]. Zusätzlich mussten die flüssigen Proben häufig mit einer großen Menge an Salz versetzt oder auf sehr niedrige Temperaturen gekühlt werden, um den Dampfdruck ausreichend zu erniedrigen. Siegbahn konnte z. B. mit auf 210 K gekühltem Methanol das Photoelektronenspektrum der O1s- und der C1s-Kernelektronen aufnehmen und eine solvensbedingte Verschiebung von 1 bis 2 eV zeigen [21]. Er schlug eine auf der Born-Solvatation beruhende Stabilisierungsenergie des beim Photoionisationsprozess entstehenden Molekülions vor. An flüssigem Glykol stellte er explizit den lösungsmittel-

---

verbreiternden Einfluss auf die PE-Signale heraus [21]. Die ersten Ergebnisse am flüssigen Wasser wurden 1986 von Lundholm *et al.* veröffentlicht. In diesen Experimenten wurde das Wasser allerdings in Form von Mischungen oder einer hoch konzentrierten wässrigen LiCl-Lösung untersucht [22].

Das erste Valenz-Photoelektronenspektrum von reinem Wasser stammt von Faubel [24] und wurde mit der Mikroflüssigstrahltechnik aufgenommen, welche auch in den Experimenten der vorliegenden Arbeit angewendet wurde. Diese Methode erlaubt es, Flüssigkeiten mit hohen Dampfdrücken ohne die Zugabe von großen Salzmengen oder extremes Abkühlen mit der PES zu untersuchen. Nähere Erläuterungen zum Mikroflüssigkeitsstrahl im Vakuum sind in den Referenzen [25, 24, 26, 27] zu finden.

Die PES ist eine extrem oberflächenspezifische Messmethode. Diese Eigenschaft wird durch die geringe Ausdringtiefe von Photoelektronen in dichter Materie hervorgerufen. Eine universelle Kurve für die Ausdringtiefe in einer Vielzahl von Materialien ordnet Photoelektronen mit kinetischen Energien von 10 bis 100 eV eine typische Ausdringtiefe von 1 nm zu [24, 28, 27]. Diese Eigenschaft bedeutet eine Limitierung auf wenige Monolagen der zu untersuchenden kondensierten Phase. In Bezug auf die flüssige Phase muss berücksichtigt werden, dass hier die Oberflächenschicht charakteristische, vom Kontinuum unterscheidbare, Eigenschaften besitzt [29].

Eine wegweisende Untersuchung der Oberflächenstruktur von Wasser wurde von Shen *et al.* mit Hilfe der Frequenzverdopplung an Oberflächen (*surface second-harmonic generation*, SSHG) durchgeführt [30]. Diese oberflächenempfindliche Methode, die die Abweichung von der isotropen Symmetrie an der Oberfläche ausnutzt, hat gezeigt, dass mehr als 20 % der Oberflächenmoleküle eine freie OH-Gruppe besitzen, die ins Vakuum zeigt. Eine aktuelle theoretische Modellierung der Wasseroberfläche bestätigt diese Erkenntnis und ermittelt über eine Tiefe von 5 Å einen Übergang von oberflächentypischen Eigenschaften zu Eigenschaften der flüssigen Phase [31]. Die Lage der Dipolmomente von Oberflächen-Wassermolekülen mit einer freien OH-Gruppe ist fast parallel zur Oberfläche ausgerichtet [32], was nur zu einem kleinen Oberflächenpotential führt [27]. Diese Information ist besonders für die Photoelektronenspektroskopie von Bedeutung, da Verschiebungen der PE-Signale durch Oberflächenpotentiale auftreten können.

Ågren bezeichnete in einer theoretischen Arbeit von 1985 die im Photoelektronenspektrum der Flüssigkeit auftretende Signalverschiebung als „Phasenübergangverschiebung“ (*phase transition shift*, PTS) und legte damit bereits den gedanklichen Grundstein für die Untersuchung von Phasenübergängen mit der PES und der ESCA [33]. Beide Me-

thoden sind prädestiniert dafür, den Phasenübergang zeitaufgelöst zu verfolgen, da alle beteiligten Spezies (flüssige und gasförmige Moleküle) gleichzeitig abgefragt werden können und die strengen Restriktionen der herkömmlichen energieresonanten Spektroskopie nicht gelten. Es werden keine Chromophore benötigt, sondern es muss nur eine Schwellenenergie überschritten werden, um die Ionisation und die Beschleunigung der Photoelektronen zu erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie im XUV-Spektralbereich erstmals auf die flüssige Phase angewendet. Dabei wurde ein Experiment zur transienten IR-Pump-XUV-Probe-Spektroskopie durchgeführt, das mit Anregungswellenlängen im mittleren infraroten Spektralbereich ( $2.5-3.0\ \mu\text{m}$ ) und Abfragestrahlung im extrem ultravioletten Spektralbereich bei  $38.6\ \text{eV}$  arbeitet. Die Flüssigkeiten wurden mit Hilfe eines Mikroflüssigkeitsstrahls in die evakuierte Experimentierkammer injiziert, so dass eine direkte Vakuum-Flüssigkeits-Grenzfläche zur Untersuchung bereit stand. Auf diese Weise konnten von Wasser und Alkoholen zeitaufgelöste Photoelektronenspektren der Valenzelektronen nach OH-Streckschwingungsanregung aufgenommen werden. Dabei wurde die dynamische Entwicklung der geheizten Moleküle aufgezeichnet und der erwartete Phasenübergang zeitlich dokumentiert.

Diese Arbeit kann als Beitrag zu den interessanten Untersuchungen der Dynamik wasserstoffverbundener Systeme angesehen werden. Im Gegensatz zu zahlreichen Experimenten, die sich mit den Auswirkungen, Zeitskalen und Strukturmodifikationen bei der Deposition kleiner Energiemengen in diesen Systemen beschäftigen [34, 35, 36, 37] wird im vorliegenden Fall eine große, das System nachhaltig verändernde Energie eingekoppelt. Temperaturen bis zu  $1000\ \text{K}$  können dabei lokal an der Wasseroberfläche erreicht werden. Damit ist die Verbindung zur Laserablation und zu medizinischen Anwendungen der Lasertechnik gegeben, die inzwischen weit verbreitet ist [38].

Zusätzlich können die Untersuchungen auch in das Gebiet der Phasenübergangskinetik eingeordnet werden, in dem bisher kaum Ergebnisse über ultraschnelle Phasenübergänge an Flüssigkeiten dokumentiert sind. Laserinduzierte Phasenübergänge an Festkörpern sind dagegen schon mehrfach untersucht worden. [39, 40, 41, 42, 43]. Kürzlich wurde auch eine Studie zur zeitaufgelösten Untersuchung von geheiztem Eis veröffentlicht [44]. Grundsätzlich ist mit diesem Experiment eine interessante und viel versprechende Kombination von der Erzeugung ultrakurzer Pulse im XUV-Spektralbereich mit der Technik des Mikroflüssigkeitsstrahles eingeführt worden. Die damit konstituierte ultraschnelle

---

XUV-PES an der flüssigen Phase bietet zahlreiche Möglichkeiten und wird über diese Arbeit hinaus in nächster Zeit viele interessante Ergebnisse liefern.



## 2 Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse im extrem ultravioletten Spektralbereich

Der extrem ultraviolette Spektralbereich (XUV) bezeichnet Wellenlängen von 1 nm bis 50 nm und Photonenenergien von 20 eV bis 1000 eV (Abb. 1.1). Er bildet den Übergang zwischen UV-Strahlung und Röntgenstrahlung, was gelegentlich zu verwirrenden Bezeichnungen führt. So wird z.B. der Spektralbereich zwischen 1 nm und 10 nm sowohl weiche Röntgenstrahlung als auch extremes Ultraviolett genannt. Die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) verwendet traditionell Photonenenergien von 10 bis 100 eV zur Ionisation von Valenzelektronen, während die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) zur Untersuchung von Kernelektronen Photonenenergien von einigen Hundert Elektronenvolt benötigt.

In dieser Arbeit werden die Probemoleküle durch Emission von Valenzelektronen bei einer Photonenenergien von 38.6 eV ionisiert, weshalb die Methode zur UPS gezählt werden kann. Durch die geplante Ausweitung des Spektralbereichs könnten aber bald Photonenenergien bis zum Wasserfenster erreichbar und damit auch die Untersuchung von Kernelektronen möglich sein.

Für die traditionelle UPS werden als Photonenquellen Heliumentladungslampen (22.1 eV bzw. 40.81 eV der He-Resonanz-Linien) oder Synchrotrons eingesetzt. Beide Strahlungsquellen sind aber aufgrund der intrinsischen Zeitskalen nicht geeignet, um ultrakurze Pulse im Subpikosekundenbereich zu erzeugen (Zeitdauer der Gasentladung, zeitliche Länge des umlaufenden Elektronenpakets im Synchrotron). An Synchrotrons gibt es Versuche, mit Hilfe der *Femto-Slicing*-Methode Teile der Elektronenpakete zu separieren und die Emission eines ultrakurzen Lichtpulses im XUV-Röntgen-Bereich zu induzieren [45, 46]. Hierbei sind bisher aber nur sehr geringe Photonenzahlen erreicht worden.

Eine viel versprechende Methode der Zukunft stellt der Freie Elektronenlaser (FEL) dar. Mit dieser Strahlungsquelle werden ultrakurze Pulse im XUV- und Röntgenbereich mit hohen Brillianzen verfügbar sein. Bei Pulslängen bis 30 fs könnten Photonenflüsse von

$10^{16} - 10^{18}$  Photonen pro Sekunde möglich sein [13]. Allerdings handelt es sich bei den FELs ähnlich wie bei Synchrotrons um Großforschungsanlagen, zu denen der Zugang begrenzt sein wird. Dementsprechend ist es sinnvoll, nach verfügbaren und kostengünstigen Alternativen zu suchen, die auch im Labormaßstab eingesetzt werden können.

Die Methode der Wahl zur Ultrakurzpulserzeugung im XUV-Spektralbereich, die in den letzten zehn Jahren eine große Entwicklung durchgemacht hat, ist die Hohe-Harmonische-Erzeugung (*High Harmonic Generation*, HHG) [47, 48, 49]. Mit diesem Verfahren können kurze kohärente Lichtpulse mit Photonenenergien bis in den keV-Bereich erzeugt werden [2]. Die Pulslängen liegen selbstbeschränkend im Femtosekundenbereich. Mit Hilfe der HHG ist es sogar erstmals gelungen, Lichtpulse im Attosekundenbereich ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ) zu erzeugen [3, 4, 5, 6]. Allerdings ist die Konversionseffizienz niedrig, so dass besonders für hohe Photonenenergien ( $> 100 \text{ eV}$ ) mit extrem niedrigen Photonenzahlen gearbeitet werden muss. Trotzdem bietet die HHG eine interessante Möglichkeit, im Labormaßstab Experimente durchführen zu können, die bisher nur an Synchrotrons möglich waren oder sogar über deren Möglichkeiten hinausgehen. Im Folgenden wird auf die Grundlagen der Hohe-Harmonische-Erzeugung und die Charakteristika der erhaltenen Strahlung eingegangen.

## 2.1 Regime der Ionisation (Keldysh-Parameter)

Bei der Wechselwirkung von intensiven Strahlungsfeldern mit Materie kann es zur Ionisation kommen. Dabei können verschiedene Mechanismen der Ionisation unterschieden werden, die vor allem von der eingestrahnten Intensität, der Wellenlänge und dem Ionisationspotential der bestrahlten Materie abhängen.

Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist das ponderomotorische Potential  $U_p$ , welches die mittlere kinetische Energie eines Elektrons im harmonisch oszillierenden Laserfeld angibt. Es lautet

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega^2} \quad (2.1)$$

mit der Elementarladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und der Feldamplitude  $E_0$ . Das ponderomotorische Potential hängt von der Feldstärke  $E_0$  **und** von der Frequenz  $\omega$  der Strahlung ab. Für die effektive Beschleunigung von Elektronen eignet sich vor allem niederfrequente Strahlung, da es aufgrund der größeren Periode über einen längeren Zeitraum zu einer gleichsinnigen Beschleunigung kommt. (Die Fläche unter einer halb-

en Periode des elektrischen Feldes nimmt bei identischer Feldstärke mit abnehmender Frequenz zu.)

Über das Ionisationspotential  $E_I$  des eingesetzten Mediums und das ponderomotorische Potential  $U_p$  des Lichtfeldes kann der so genannte **Keldysh-Parameter** [50] berechnet werden

$$\gamma = \sqrt{\frac{E_I}{2U_p}}. \quad (2.2)$$

Nach Ersetzung des ponderomotorischen Potentials durch Gleichung 2.1 und Ausnutzung der Beziehung  $E_0^2 = 2I/(\epsilon_0 c)$  ergibt sich für den Keldysh Parameter

$$\gamma \propto \sqrt{\frac{E_I}{I \lambda^2}}, \quad (2.3)$$

(Ionisationsenergie in eV, Intensität in W/cm<sup>2</sup> und Wellenlänge in nm). Mit Hilfe des Keldysh-Parameters können verschiedene Ionisationsregime unterschieden werden:

- $\gamma > 1$ : **Multiphotonenionisation (MPI)**
  
- $\gamma < 1$ : **Tunnelionisation (quasistatische Feldionisation)**

Folgende Trends können aus diesen Regimen abgeschätzt werden:

Wenn das ponderomotorische Potential der Strahlung größer ist als das Ionisationspotential ( $U_p > E_I$ ), gilt  $\gamma < 1$ . Es findet eine Tunnelionisation statt. Dieses Regime wird leicht für große Wellenlängen erreicht.

Wenn das ponderomotorische Potential der Strahlung deutlich kleiner ist als das Ionisationspotential ( $U_p \ll E_I$ ), gilt  $\gamma > 1$ . Es findet dann Multiphotonenionisation statt. Dieses Regime wird leicht für kleine Wellenlängen erreicht.

Wenn das Verhältnis von Ionisationspotential und ponderomotorischem Potential  $E_I/U_p \approx 2$  ist, entscheidet die Wellenlänge des Lichtes, ob die Ionisation nach der Multiphotonenionisation oder nach der Tunnelionisation abläuft. Eine kleine Wellenlänge und große Photonenenergie begünstigen den MPI-Prozess: Es werden weniger Photonen für eine Ionisation benötigt. Eine große Wellenlänge hingegen begünstigt die Tunnelionisation: Das Feld oszilliert langsamer, so dass die Barrierenerniedrigung in eine Richtung über eine längere Zeit anliegt und pro Zyklus eine größere Ausnutzung der Tunnelwahrscheinlichkeit stattfindet.

Für den fundamentalen Ti:Sa-Puls mit einer Energie von 1.2 mJ, einer Pulslänge von 100 fs und einem Fokusbereich von  $50 \mu\text{m}$  ergibt sich für Argon mit  $E_I = 15.8 \text{ eV}$  ein Keldysh-Parameter von 0.46. Die Ionisation liegt also im Tunnelregime. Unter diesen Bedingungen findet die Hohe-Harmonische-Erzeugung in diesem Experiment statt, zu deren theoretischer Erklärung von einer Tunnelionisation der Argonatome ausgegangen wird (siehe Abschnitt 2.2). Für einen IR-Puls mit einer Energie von  $30 \mu\text{J}$ , einer Wellenlänge von 2700 nm, einer Pulslänge von 200 fs und einem Fokusbereich von  $70 \mu\text{m}$ , wie er als Anregungspuls im IR-Pump-XUV-Probe-Experiment eingesetzt wird, ergibt sich auf Wasser mit  $E_I \approx 10 \text{ eV}$  ein Keldysh-Parameter von 1.37. Die Ionisation läuft also tendenziell nach der Multiphotonenionisation ab. Normalerweise wird im IR-Pump-XUV-Probe-Experiment nicht durch den IR-Puls ionisiert. Die Intensität des IR-Pulses ist aber ausreichend, um bei harter Fokussierung ein Plasma auf dem Wasserstrahl zu erzeugen.

## 2.2 Hohe-Harmonische-Erzeugung

Wenn bei der Fokussierung von hochintensiver Laserstrahlung in ein gasförmiges Medium Spitzenintensitäten von  $> 10^{14} \text{ W/cm}^2$  erreicht werden, kann es zur Erzeugung von hohen Harmonischen der Fundamentalstrahlung kommen [49]. Die Energie der Harmonischen beträgt genau ein ungerades Vielfaches der eingestrahlten Photonenenergie. Mit diesem Prozess sind inzwischen Harmonische des 800 nm-Lichtes von Ti:Sa-Lasern bis zu Ordnungen von einigen Hundert und Energien bis in den keV-Bereich erreicht worden. Die klassische Interpretation der HHG benutzt ein vereinfachtes Drei-Stufen-Modell [51] (Abb. 2.1):

### 1. Ionisation

Im ersten Schritt wird die Potentialbarriere für ein Elektron durch eine Überlagerung des Kernfeldes mit dem Laserfeld so weit abgesenkt, dass es zur Tunnelionisation des Elektrons kommt.

### 2. Beschleunigung

Im zweiten Schritt wird das quasifreie Elektron im oszillierenden elektrischen Feld des Laserlichtes beschleunigt.

### 3. Rekombination

Im dritten Schritt kehrt das Elektron im oszillierenden elektrischen Feld wieder

zum ursprünglichen Atomkern zurück. Dort kann es nun mit dem Kern rekombinieren und die Summe aus Ionisationsenergie und im Lichtfeld aufgenommener kinetischer Energie emittieren.

Die maximale Energie, die das Elektron bei der Rekombination nach Schritt 3 abgeben kann, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: Einerseits gewinnt das Elektron Energie bei der Ionisation, die durch das Ionisationspotential  $E_I$  quantifiziert wird. Andererseits wird im oszillierenden Feld im Mittel die ponderomotorische Energie  $U_p$  aufgenommen (Gleichung 2.1). Die maximal gewonnene kinetische Energie beträgt  $E_{\text{kin, max}} = 3.17U_p$ , so dass insgesamt höchstens eine Energie von [51]

$$\hbar\omega_{\text{max}} = 3.17U_p + E_I \quad (2.4)$$

abgegeben werden kann. Die Gleichung 2.4 zeigt, dass mit zunehmendem Ionisationspotential des verwendeten Mediums höherenergetische Harmonische erreicht werden

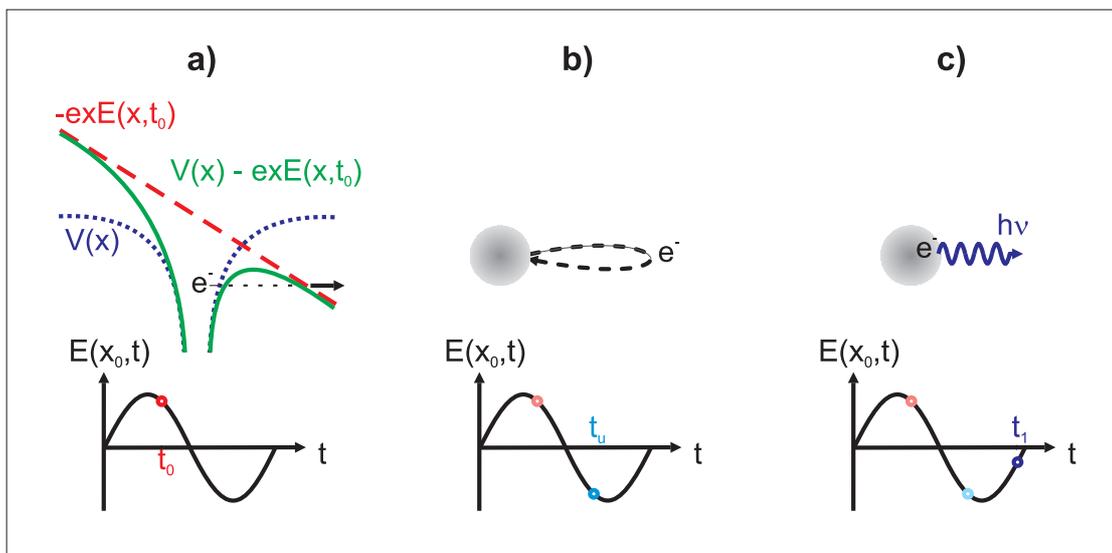


Abbildung 2.1: Das Drei-Stufen-Modell der Hohe-Harmonische-Erzeugung:

- a) Tunnelionisation eines Elektrons im starken Laserfeld, b) Beschleunigung des Elektrons im oszillierenden elektromagnetischen Feld, c) Kollision und Rekombination des Elektrons mit dem ursprünglichen Atomkern unter Aussendung von hohen Harmonischen der Fundamentalstrahlung [51, 52]

können. So liegt für 800 nm-Ti:Sa-Strahlung der Bereich höchster Energien (*cutoff*) in Argon typischerweise bei 40 eV (31. Harmonische) und in Neon bei 100 eV (65. Harmonische) [53]. In Helium sind mit sehr hohen Spitzenintensitäten von  $8 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$  sogar Photonenenergien von 700 eV erreicht worden [2]. Allerdings nimmt mit höherem Ionisationspotential auch die Effizienz der HHG ab, so dass für die höheren Energien der Preis eines niedrigeren Photonenflusses bezahlt werden muss.

Ausführliche Beschreibungen der Erzeugung von hohen Harmonischen und deren Charakteristika sind in den Referenzen [54] und [49] zu finden.

### 2.2.1 Das Spektrum der hohen Harmonischen

Die effektive Erzeugung einer Harmonischen kann als kollektive Überlagerung von Einzelprozessen nach dem Drei-Stufen-Modell betrachtet werden. Die bei einer einzelnen Elektron-Ion-Rekombination freigesetzte Energie hängt von der jeweiligen Phase des Fundamentallichtes zum Rekombinationszeitpunkt ab. Die emittierte elektrische Welle kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$E_{\omega_q} = A_{\omega_q} \exp[-i(\omega_q t + \varphi_q)]. \quad (2.5)$$

Es tragen nur diejenigen Einzelprozesse zu einer Harmonischen bei, die bei identischen Feldstärken der Fundamentalschwingung stattfinden. Aufgrund der Symmetrie des Kernpotentials spielt nur der Betrag, nicht aber das Vorzeichen des elektrischen Lichtfeldes eine Rolle. Entsprechend liegen die zu betrachtenden Prozesse genau eine halbe Periode  $T_0/2$  der Fundamentalschwingung auseinander. Es werden nun  $n$  Einzelprozesse betrachtet, die zur Emission der Frequenz  $\omega_q$  führen [54]

$$E_{\omega_q} = \sum A_{\omega_q} (-1)^n \exp[-i(\omega_q(t + nT_0/2) + \varphi_q)], \quad (2.6)$$

$$E_{\omega_q} = A_{\omega_q} \exp[-i(\omega_q t + \varphi_q)] \sum \exp[-i(\omega_q nT_0/2 - n\pi)]. \quad (2.7)$$

Der erste Term entspricht der oszillierenden Welle mit der Frequenz  $\omega_q$ , und der zweite Term  $\sum \exp[-i(\omega_q nT_0/2 - n\pi)]$  gibt die Amplitude der Welle nach  $n$  Überlagerungen an. Für eine große Anzahl an optischen Zyklen ( $n \gg 1$ ) kann die Amplitude wie folgt ausgedrückt werden:

$$\sum \exp[-i(\omega_q nT_0/2 - n\pi)] = \frac{1 - \exp[-ni(\omega_q T_0/2 - \pi)]}{1 - \exp[-i(\omega_q T_0/2 - \pi)]}. \quad (2.8)$$

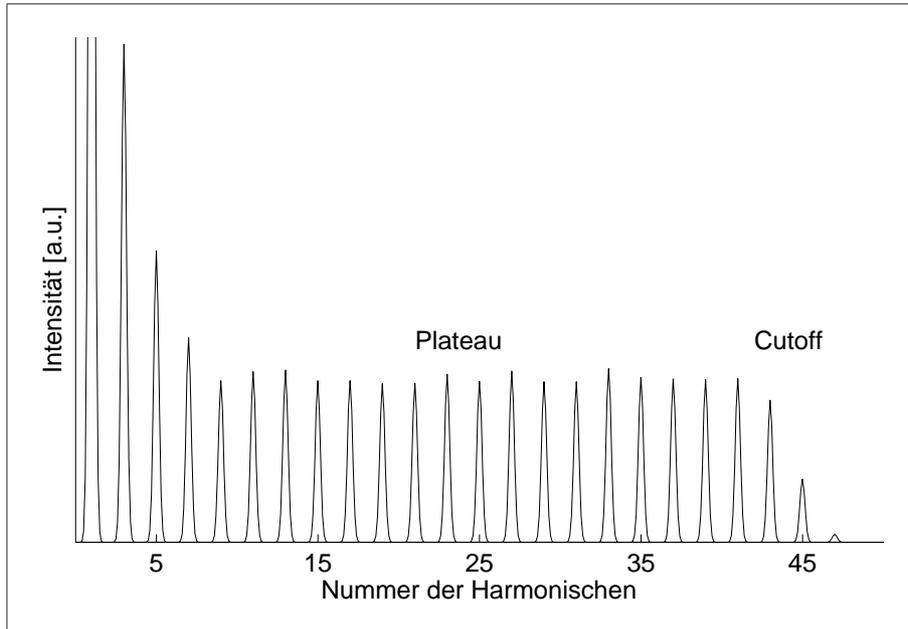


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der hohen Harmonischen mit dem typischen Plateau- und Cutoff-Bereich.

Die Amplitude nimmt nur dann einen signifikanten Wert an, wenn  $(1 - \exp[i(\omega_q T_0/2 - \pi)]) \approx 0$  ist. Dies ist erfüllt, wenn  $\omega_q = (2n + 1)\omega_0$  gilt (siehe Anhang A).

Es ergibt sich also aus der Periodizität und der Kohärenz (Phasenkonservierung) der beteiligten Einzelprozesse, dass das erhaltene Hohe-Harmonische-Spektrum aus Peaks besteht, deren Frequenzen  $\omega_q$  ein ungerades Vielfaches der Fundamentalfrequenz  $\omega_0$  sind. In Abb. 2.2 ist schematisch eine typische Sequenz von Harmonischen dargestellt. Nach einer schnellen Intensitätsabnahme für die ersten Harmonischen bildet sich ein Plateau aus, unter dem eine große Zahl von Harmonischen mit ähnlichen Intensitäten vorliegen. An einer bestimmten, für die Art des Gases und die verwendete Fundamentallicht-Intensität charakteristische Position fällt die Intensität der Harmonischen bis auf Null ab. Dieser Bereich wird *Cutoff* genannt.

### 2.2.2 Polarisation der hohen Harmonischen

Für die Interpretation der relativen Signalverhältnisse in PE-Spektren ist es von großer Bedeutung, die Polarisation des eingestrahlten Lichtes zu kennen. Die Emission von Photoelektronen ist in der Regel anisotrop und hängt vom Winkel zwischen dem E-Feldvektor der Strahlung und der Emissionsrichtung der Photoelektronen ab (siehe Abschnitt 3.4).

Theoretisch wird für eine lineare Polarisation der Fundamentalstrahlung auch eine lineare Polarisation der Hohe-Harmonische-Strahlung vorausgesagt, die zusätzlich parallel zum fundamentalen Strahlungsfeld verläuft [55, 56]. Bei einer Elliptizität der Fundamentalstrahlung können allerdings auch die Harmonischen eine Elliptizität besitzen, die stark von der Ordnung der Harmonischen abhängt. Da aber nach der semiklassischen Theorie (Abb. 2.1) die Effizienz der Hohe-Harmonische-Erzeugung stark mit zunehmender Elliptizität des treibenden Laserfeldes abnimmt [48, 56], kann bei normaler Effizienz meist von einem nahezu linear polarisierten Fundamentalfeld ausgegangen werden. Dementsprechend wird auch das Strahlungsfeld der hohen Harmonischen einen hohen Grad an Linearität besitzen. Experimentelle Untersuchungen haben diese Annahme bisher größtenteils bestätigt [57, 56, 49].

Frühe Untersuchungen von Carman *et al.* [58] an den sichtbaren Harmonischen eines CO<sub>2</sub>-Lasers (Fundamentale bei 10.6  $\mu\text{m}$ ) haben gezeigt, dass die Harmonischen zu 90% parallel zum erzeugenden Laserfeld sind. Schulze *et al.* fand für die 59. bis 61. Harmonische eines 1053 nm-Pulses heraus, dass die lineare Polarisation der Fundamentalstrahlung auf die Harmonischen übertragen wird und diese auch linear polarisiert sind, wenn die Fundamentalstrahlung eine leicht elliptische Polarisation aufweist [56].

Ausführliche Untersuchungen der Hohe-Harmonische-Erzeugung an verschiedenen Edelgasen von Antoine *et al.* zeigen ebenfalls den Erhalt der linearen Polarisation, wenn das treibende Laserfeld linear polarisiert ist [57]. Für einige Harmonische im Plateau-Bereich (besonders in Neon) ergibt sich allerdings bei einem elliptischen Fundamentalpuls eine sogar verstärkte Elliptizität der hohen Harmonischen. Auch kann die Ellipse um einen Winkel von bis zu 30° gegen die Fundamentalpolarisation geneigt sein. Wiederum treten hier die größten Verschiebungen für Neon auf. Die 23. Harmonische von 800 nm-Pulsen in Argon wurde ebenfalls untersucht und zeigte nur eine schwache Elliptizität, die tendenziell kleiner ist als die der Fundamentalstrahlung. Auch der Verkipfungswinkel der Ellipse ist für diese Harmonische vernachlässigbar. Es ist anzunehmen, dass die Charak-

teristik der 25. Harmonischen sehr ähnlich ist, so dass für die Messungen dieser Arbeit - die ausschließlich mit der 25. Harmonischen in Argon angefertigt wurden - von einem hohen Grad an linearer Polarisierung auszugehen ist.

### 2.2.3 Phasenanpassung

Wie in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt wurde, kann die Hohe-Harmonische-Erzeugung als eine Überlagerung von Einzelprozessen nach dem Drei-Stufen-Modell aufgefasst werden. Damit eine effiziente Übertragung von Energie aus der treibenden Welle in die harmonische Welle stattfindet, müssen die beitragenden Einzelprozesse konstruktiv interferieren. Hierzu muss die Phasenanpassung optimiert werden. Die Phasenanpassungsbedingung der nichtlinearen Optik besagt, dass jegliche im nichtlinearen Medium erzeugte Wellen das Medium mit derselben Phase verlassen müssen. Wenn also eine harmonische Welle in Phase mit der Fundamentalwelle entsteht, muss diese nach einer gewissen Propagationslänge wieder dieselbe Phase besitzen.

Im dispersionsfreien Medium ergibt sich für die Fundamentalwelle  $\mathbf{k}_f$  und für die harmonische Welle  $\mathbf{k}_q$  mit  $\omega_q = q \omega_f$

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_q - q \mathbf{k}_f = 0. \quad (2.9)$$

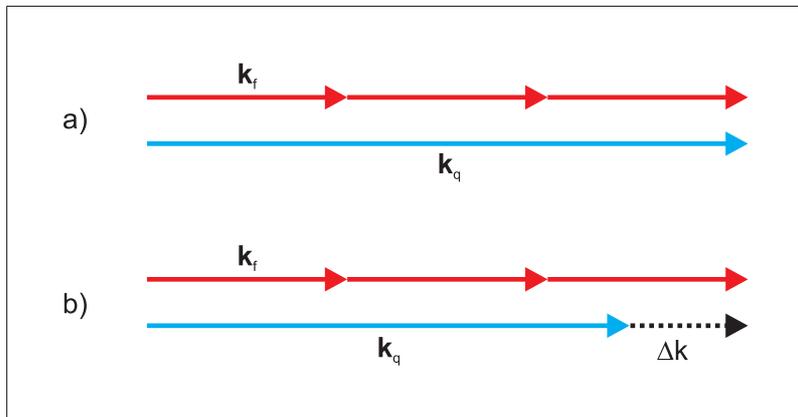


Abbildung 2.3: (a) Idealisierte Phasenanpassung der Wellen  $\mathbf{k}_q$  und  $\mathbf{k}_f$  im dispersionsfreien Medium. (b) Verminderte Phasenanpassung mit einer durch frequenzabhängige Dispersion induzierten Phasendifferenz von  $\Delta \mathbf{k}$ .

Die Abb. 2.3a zeigt diesen Fall der idealisierten Phasenanpassung, in dem beide Wellen mit derselben Phasengeschwindigkeit propagieren. Wenn allerdings frequenzabhängige Dispersion auftritt, die zu unterschiedlichen Brechungsindizes  $n(\omega_q) \neq n(\omega_f)$  führt, wird die Phasenanpassung gestört und es tritt Phasenfehlanpassung mit  $\Delta \mathbf{k} > 0$  auf (Abb. 2.3b).

Bei der Hohe-Harmonische-Erzeugung spielen viele Effekte eine Rolle, die auf die Phasenanpassungsbedingungen einwirken. Dabei kommt es zu dispersiven (die Geschwindigkeit der Wellenausbreitung beeinflussenden) und geometrischen (die Richtung der Wellenausbreitung beeinflussenden) Effekten, von denen einige wesentliche im Folgenden aufgeführt sind:

- **Plasmabildung**

Aufgrund der hohen Lichtintensitäten, die zur Hohe-Harmonische-Erzeugung benötigt werden, liegt ein Teil des Gases im ionisierten Zustand vor. Der Laserpuls propagiert also durch eine Mischung aus Neutralgas und Plasma. Dementsprechend muss die Phasenfehlanpassung als Summe der Beiträge aus beiden Teilmedien geschrieben werden [59, 60, 12]:

$$\Delta \mathbf{k}_{\text{total}} = \Delta \mathbf{k}_{\text{plasma}} + \Delta \mathbf{k}_{\text{neutral}}. \quad (2.10)$$

Der Brechungsindex eines Plasmas wird in erster Linie durch den Brechungsindex der freien Elektronen bestimmt. Die Änderung des Brechungsindex durch das Plasma ist

$$\Delta n_{\text{plasma}} = -\frac{\omega_p^2}{2\omega^2}, \quad (2.11)$$

mit  $\omega_p$  als Plasmafrequenz und  $\omega$  als Frequenz des Strahlungsfelds [61]. Die Plasmafrequenz wird direkt aus der Elektronendichte  $N_e$  im Plasma berechnet

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N_e}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (2.12)$$

mit der Elektronenladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$  und der Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$ . Das Plasma führt also zu einer frequenzabhängigen Absenkung des Brechungsindex. Die hohen Harmonischen erfahren dadurch im Plasma eine Beschleunigung im Vergleich zur Fundamentalstrahlung.

- **Selbstfokussierung**

Der fundamentale Laserpuls wird unter Ausbildung hoher Spitzenintensitäten in

das gasförmige Medium fokussiert. Aufgrund des optischen Kerr-Effekts kommt es ab einer bestimmten Intensität zur Selbstfokussierung des Laserpulses [62, 63]. Dieser Effekt kann durch eine konvexe Kerr-Linse beschrieben werden.

- **Filamentierung von Laserpulsen**

Aus Gleichung 2.11 ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Plasmagrad (zunehmende Plasmafrequenz bzw. zunehmende Elektronendichte im Plasma) der Brechungsindex abnimmt. Im räumlichen Profil eines hochintensiven Laserpulses bildet sich eine lokale freie Elektronendichte heraus, die im Zentrum des Laserpulses groß ist und zu den Randbereichen hin abfällt. Eine Übersetzung in einen lokalen Brechungsindex ergibt (gegensätzlich zum Kerr-Effekt) eine konkave Linse, die zur so genannten *Plasmadefokussierung* der Laserstrahlung führt. Die Überlagerung von Plasmadefokussierung und Selbstfokussierung führt zur Ausbildung eines Laserfilamentes mit kleinem Durchmesser von  $\sim 100\mu\text{m}$  [64]. Dieses Filament erzeugt eine nahezu kollimierte Propagation der Fundamentalstrahlung im Bereich der dichten Wechselwirkungsregion. Derartige Filamente in Luft konnten mit Längen von bis zu 20 m dokumentiert werden [61, 64].

Das Neutralgas verlangsamt die hohen Harmonischen gegenüber der Fundamentalstrahlung aufgrund der normalen Dispersion; das Plasma hingegen führt zu ihrer Beschleunigung (Gleichung 2.11). Es kann also theoretisch über eine Anpassung des Plasmagrades eine gute Phasenanpassung erreicht werden. Allerdings ist der Plasmagrad direkt an die Intensität des Fundamentalpulses und an die grundlegende Effizienz der Hohe-Harmonische-Erzeugung gekoppelt, so dass er nicht völlig frei eingestellt werden kann. Er hängt außerdem noch empfindlich von der Gasdichte im Interaktionsbereich ab. Über eine feine Anpassung dieser Parameter lässt sich jedenfalls eine Minimierung der Phasenfehlanpassung für gewisse Harmonische erreichen [60].

Ein alternativer Ansatz zur Phasenanpassung in der Hohe-Harmonische-Erzeugung ist die Einführung einer geformten Hohlleiter, die als Wellenleiter für die Fundamentalstrahlung wirkt [59, 65, 12]. Die Hohe-Harmonische-Erzeugung läuft dann in diesem Wellenleiter ab, so dass in den Ausdruck der Phasenfehlanpassung noch ein Term für den Wellenleiter eingeführt werden muss

$$\Delta\mathbf{k}_{\text{total}} = \Delta\mathbf{k}_{\text{plasma}} + \Delta\mathbf{k}_{\text{neutral}} + \Delta\mathbf{k}_{\text{wellenleiter}} \quad (2.13)$$

Durch Anpassung der Wellenleiter-Dimensionen kann der Term  $\Delta\mathbf{k}_{\text{wellenleiter}}$  variiert und im Idealfall eine optimale Phasenanpassung von  $\Delta\mathbf{k}_{\text{total}} = 0$  erreicht werden.



## 3 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die zentrale Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der photoelektrische Effekt. Dieser wurde erstmals 1887 von Hertz beobachtet [66]. Albert Einstein formulierte ihn 1905 mathematisch unter Zuhilfenahme der von Max Planck eingeführten energetischen Quantelung des Lichtes [67]. Die Quantennatur manifestiert sich im photoelektrischen Effekt derart, dass Licht einer bestimmten Frequenz unabhängig von der Lichtintensität Elektronen aus einem Material herauslösen kann, während niederfrequenteres Licht dazu nicht in der Lage ist. Diese Beobachtung führte zu der Schlussfolgerung, dass ein Strahlungsfeld der Frequenz  $\nu$  aus unteilbaren kleinsten Energieportionen der Größe  $h\nu$  besteht.

### 3.1 Grundlagen der PES

1905 veröffentlichte Albert Einstein den historischen Aufsatz „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“ [67]. Darin beschrieb er den photoelektrischen Effekt mit der einfachen Beziehung

$$E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi. \quad (3.1)$$

$E_{\text{kin}}$  ist die kinetische Energie eines Elektrons, das durch ein Photon der Energie  $h\nu$  aus einem Material heraus gelöst wurde. Die Differenz zwischen Photonenenergie und kinetischer Energie entspricht der Arbeit, die das Elektron verrichten muss, um das Material zu verlassen, und wird deshalb Arbeitsfunktion  $\Phi$  genannt. Das erzeugte Elektron wird als Photoelektron bezeichnet. Vor allem bei der Photoelektronenspektroskopie an gasförmigen und flüssigen Systemen wird die Größe  $\Phi$  häufig Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  oder Ionisierungsenergie IE genannt. Von hier ab soll im Folgenden  $E_{\text{bind}}$  verwendet werden:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}}. \quad (3.2)$$

Bei Einstrahlung von monochromatischen Photonen einer bekannten Energie kann über die Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen auf die material- und um-

gebungsabhängige Bindungsenergie geschlossen werden. Abhängig vom untersuchten System kann sich die Bindungsenergie aus unterschiedlichen Beiträgen zusammensetzen.

Als einfachster Fall sei die Photoemission aus einem isolierten Atom in der Gasphase betrachtet. Das Atom  $A_N$  besitze  $N$  Elektronen und gehe bei der photoinduzierten Aussendung eines Elektrons in den positiv geladenen Zustand  $A_{N-1}^+$  über:



Die bei der Photoemission verbrauchte Arbeit befindet sich als potentielle Energie in dem zurückgelassenen Ion  $A_{(N-1)}^+$ . Die einfachste Vorstellung des Photoemissionsprozesses betrachtet den Atomkern und die übrigen  $(N - 1)$  Elektronen während der Ionisationszeit als statisch: Die Wellenfunktion  $\Psi_{(N-1)}$  der  $(N - 1)$  Elektronen ändert sich während des Emissionsprozesses nicht - es findet keine elektronische Relaxation statt. Diese Betrachtungsweise wird als *Koopmans Theorem* oder *Sudden Approximation* bezeichnet [68, 69].

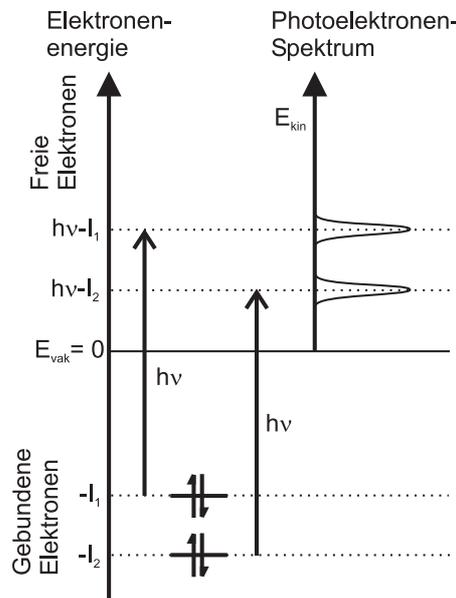


Abbildung 3.1: Idealisiertes Schema der Photoionisation aus zwei Orbitalen unterschiedlicher Bindungsenergie

Nach Koopmans Theorem entspricht der Betrag der aufzuwendenden Energie  $E_{\text{bind, sud}}$  gerade der negativen Orbitalenergie  $\epsilon$  des Orbitals, aus dem das Elektron emittiert wurde ( $E_{\text{bind, sud}} = -\epsilon$ ). Nur unter Annahme der *Sudden Approximation* kann mit der Differenz aus eingestrahelter Photonenenergie und abgegebener kinetischer Energie direkt die Orbitalenergie bestimmt werden

$$\epsilon = E_{\text{kin}} - h\nu. \quad (3.4)$$

Die *Sudden Approximation* gilt besonders bei hohen Anregungsenergien, wenn das Elektron das System mit einer großen Geschwindigkeit verlässt. Nach Stöhr *et al.* muss ungefähr eine Überschussenergie von 200 eV über dem Vakuumlevel eingestrahlt werden, damit die *Sudden Approximation* erreicht werden kann [70, 69].

Als Erweiterung zur *Sudden Approximation* wird der *Adiabatische Grenzfall* definiert. Hierbei relaxieren die übrigen  $(N-1)$  Elektronen auf der Zeitskala der Photoemission und passen sich dem veränderten elektrischen Feld an. Diese elektronische Relaxation führt zu einer energetischen Erniedrigung des Zustands  $A_{(N-1)}^+$  unter Übertragung der freiwerdenden Energie (oder eines Teiles der freiwerdenden Energie) auf das Photoelektron. Entsprechend ist die kinetische Energie eines Photoelektrons, das nach dem *Adiabatischen Grenzfall* emittiert wird, größer als nach der *Sudden Approximation*:  $E_{\text{kin, adb}} > E_{\text{kin, sud}}$ .

### Feinstruktur von Photoelektronenspektren

Nach Gleichung 3.3 entstehen bei der Photoionisation an Atomen und Molekülen ein Photoelektron **und** ein Ion. Das Ion kann beim Photoionisationsprozess in verschiedene Endzustände  $\Psi_e$  mit den Energien  $E(\Psi_e)$  übergehen. Die kinetischen Energien der Photoelektronen und das erhaltene Photoelektronenspektrum werden dann mit diesen unterschiedlichen Übergängen moduliert. Atomare Spezies können z.B. in verschiedenen Drehimpulszuständen vorliegen: Die Photoionisation am Iodid-Ion ( $^1S$ ) erzeugt ein Dublett der Drehimpulszustände  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{3/2}$  (siehe Abb. 5.13). Einem Molekül stehen zusätzlich eine Vielzahl an Schwingungs- und Rotationszuständen zur Verfügung. So zeigt z.B. ein hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum von gasförmigem Wasser eine Vielzahl an definierten Linien, die konkreten Schwingungsübergängen zugeordnet werden können (siehe Abb. 3.2).

Die Wahrscheinlichkeit einer quantenmechanischen Photoionisation, in der die Energie  $h\nu$  involviert ist, hängt von der Dichte an Endzuständen  $\rho_e$  und von der Kopplungsstärke zwischen dem Anfangszustand  $\Psi_a$  und den Endzuständen  $\Psi_e$  ab. Die Kopplungsstärke

wird durch das Übergangsmatrixelement  $M_{ea} = \langle \Psi_e | \Delta | \Psi_a \rangle$  ausgedrückt, wobei  $\Delta$  der Störoperator ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{ea}$  kann durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden (Fermis Goldene Regel, [72]):

$$P_{ea} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ea}|^2 \rho_e. \quad (3.5)$$

Die Wellenfunktion des photoangeregten Elektrons  $k$  kann von den  $(N-1)$ -Wellenfunktionen der übrigen Elektronen sowohl im Anfangszustand  $\Psi_a = \phi_{a,k} \Psi_{a,(N-1)}$  als auch im Endzustand  $\Psi_e = \phi_{e,k,E_{\text{kin}}} \Psi_{e,(N-1)}$  separiert werden. Das Gesamtmatrixelement  $M_{ea}$  wird dadurch zum Matrixelement einer Ein-Elektron-Wellenfunktion  $M_{ea,k}$  und einem  $(N-1)$ -Elektronen-Überlappintegral:

$$M_{ea} = M_{ea,k} \langle \Psi_{a,(N-1)} | \Psi_{e,(N-1)} \rangle. \quad (3.6)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt damit

$$P_{ea} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{ea,k}|^2 \langle \Psi_{a,(N-1)} | \Psi_{e,(N-1)} \rangle^2 \rho_e. \quad (3.7)$$

Der Ausdruck  $\langle \Psi_{a,(N-1)} | \Psi_{e,(N-1)} \rangle^2$  ist der Franck-Condon-Faktor des Übergangs. Er beeinflusst maßgeblich die Strukturierung des Photoelektronenspektrums, indem er den

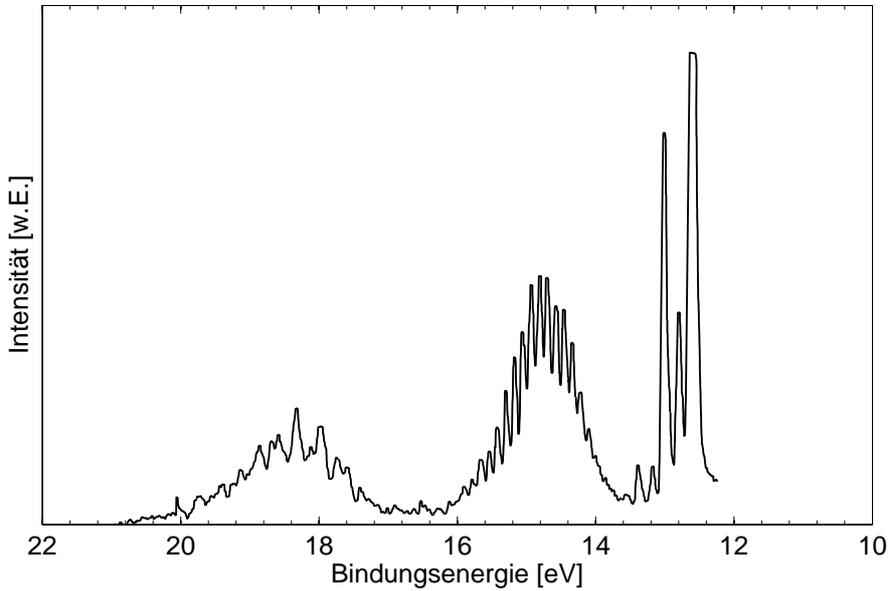


Abbildung 3.2: Hochauflöstes PE-Spektrum von gasförmigem Wasser [71]

energetisch möglichen Übergängen Wahrscheinlichkeiten zuordnet, die die Übergangsin-  
tensitäten im Spektrum modulieren.

Dies ist im Fall des hochaufgelösten Photoelektronenspektrums von gasförmigem Wasser  
deutlich zu erkennen (Abb. 3.2): Es liegen drei Banden vor, die den Ionisationen aus den  
drei Valenzorbitalen  $1b_1$  (12.6 eV),  $3a_1$  (13.7 eV) und  $1b_2$  (18.6 eV) entsprechen (zu den  
Molekülorbitalen siehe Abb. 3.3 und Anhang B). Die erhaltenen Übergänge sind jeweils  
Anregungen aus dem Schwingungsgrundzustand in angeregte Schwingungszustände, wo-  
bei die Orbitale je nach ihrem Bindungscharakter eine andere Schwingungsfeinstruktur  
aufweisen: Aus dem nichtbindenden  $1b_1$ -Orbital ist bei einer vertikalen Anregung in er-  
ster Linie der Grundzustand des angeregten Niveaus zugänglich, weshalb sich eine schma-  
le Bande ergibt. Die beiden anderen Orbitale ( $3a_1$  und  $1b_2$ ) haben bindenden Charakter,  
was bei vertikalen Übergängen zu einer ausgeprägteren Überlappung mit verschiedenen  
Schwingungsniveaus und entsprechender Aufspaltung in viele Linien führt. In der Regel

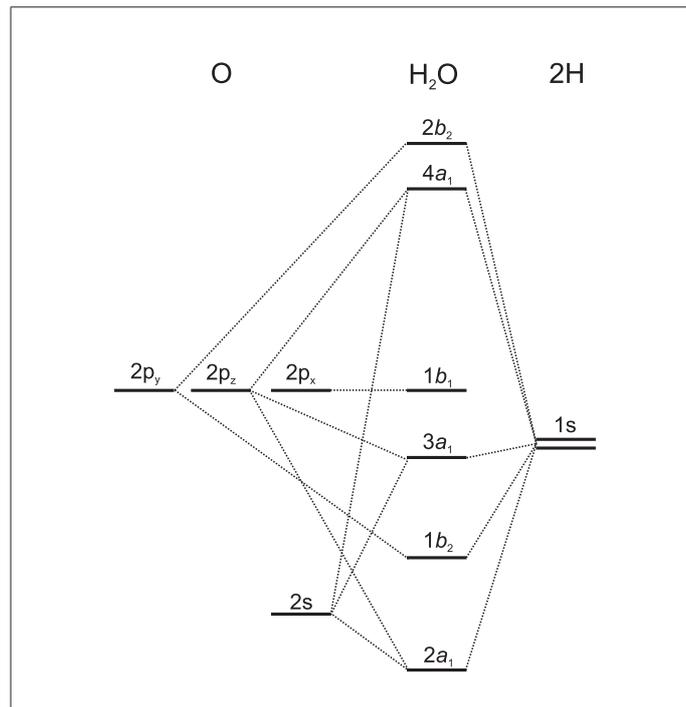


Abbildung 3.3: Das Molekül-Orbital-Schema von  $\text{H}_2\text{O}$

sind alle Banden asymmetrisch, wobei die Asymmetrie von den Franck-Condon-Faktoren der einzelnen Übergänge verursacht wird.

Grundsätzlich besitzen nichtbindende Orbitale im PE-Spektrum wenig Feinstruktur und meist hohe und schmale Signale. Die Banden von bindenden oder antibindenden Orbitalen zeigen im Gegensatz dazu eine ausgeprägtere Schwingungsfineinstruktur und erscheinen flacher und breiter im PE-Spektrum.

Der Energieausdruck für die kinetische Energie des freigesetzten Photoelektrons muss unter Berücksichtigung von Rotations- und Schwingungsübergängen modifiziert werden. Aus Gleichung 3.2 wird daher

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind,adb}} - \Delta E_{\text{vib}} - \Delta E_{\text{rot}}. \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $E_{\text{bind,adb}}$  die so genannte adiabatische Ionisationsenergie, die den Übergang ohne Schwingungs- und Rotationsanregung kennzeichnet.  $\Delta E_{\text{vib}}$  und  $\Delta E_{\text{rot}}$  stehen für die Änderungen in der Schwingungs- bzw. der Rotationsenergie des Moleküls [28].

## 3.2 PES an der flüssigen Phase

Bisher wurde die Photoionisation an einem isolierten Teilchen bzw. an der Gasphase betrachtet. Beim Übergang zu einer dichten molekularen Umgebung wie einer Flüssigkeit mit intermolekularen Wechselwirkungen müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden. In erster Linie findet eine energetische Stabilisierung des bei der Ionisation entstehenden Molekülions  $M_{\text{solv}}^+$  statt. Es ergibt sich eine Stabilisierungsenergie, die auf das Photoelektron übertragen werden kann und zu höheren kinetischen Energien führt (siehe Abb. 3.4).

Es darf nicht vergessen werden, dass auch der neutrale Grundzustand eine Veränderung seiner Energie erfährt, wenn er aus der Gasphase in die Flüssigkeit übergeht. In einer einfachen Näherung hat Faubel diese Stabilisierung durch die Kondensationsenthalpie der neutralen Substanz beschrieben [27].

Entscheidend für die Veränderung der kinetischen Energie des Photoelektrons ist aber nicht nur die Größe der Stabilisierungsenergie, sondern auch die Zeit, in der diese Energie freigesetzt werden kann. So lassen sich schnelle elektronische Relaxationseffekte von langsameren molekularen Relaxationseffekten unterscheiden. Während es zu einer Energiebeeinflussung durch die schnellen Deformationen der umgebenden Elektronenhüllen kommt (Elektronenpolarisation), ist eine Änderung der Austrittsarbeit durch die langsamere

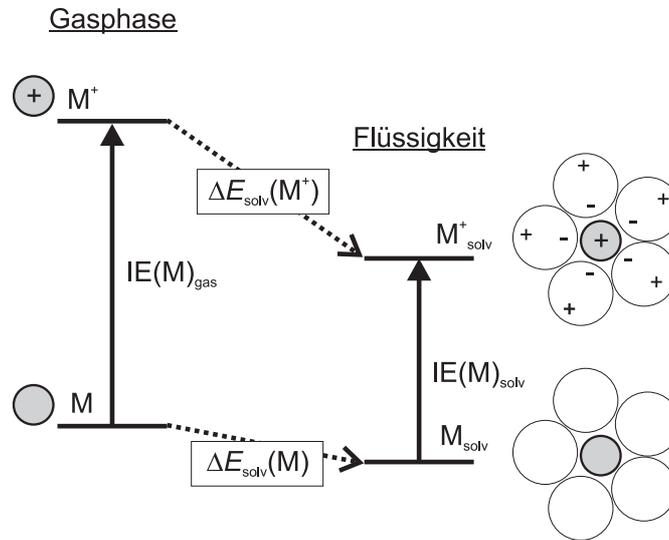


Abbildung 3.4: Der Solvatationseffekt führt zu einer Veränderung der Ionisationsenergie  $IE$  durch unterschiedliche Stabilisierung von neutralem Molekül  $M$  und Molekülon  $M^+$  in der Flüssigkeit.

molekulare Rotation von Dipolen auf einer Pikosekunden-Zeitskala in der Regel nicht zu erwarten.

In der Literatur wird grundsätzlich davon ausgegangen, dass bei der Photoelektronenspektroskopie aufgrund der kurzen Photoionisationszeitskala die *vertikale Ionisationsenergie* eines durch Elektronenpolarisation der Umgebung stabilisierten Systems ermittelt wird [73, 74, 33]. Diese wird in Abb. 3.4 mit dem Ausdruck  $IE(M)_{\text{solv}}$  bezeichnet und ist in der Regel kleiner als die Ionisationsenergie  $IE(M)_{\text{gas}}$  in der Gasphase. Diese Differenz wurde von Ågren 1985 als Phasenübergangverschiebung (*phase transition shift*) bezeichnet [33].

### 3.2.1 Verschiebungen von Signalen

Beim Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase treten im Photoelektronenspektrum Verschiebungen zu niedrigeren Ionisationsenergien auf [21, 22, 75, 76, 27]. Diese Verschiebungen sind beim Wasser und Methanol sowohl für die Kernelektronen (das  $O1s$ -Orbital, Siegbahn) als auch für die Valenzelektronen (Faubel) gezeigt worden. Auch für weitere Moleküle [75] und Ionen [21] wurden derartige Shifts beobachtet.

In Abb. 3.4 ist dargestellt, wie Relaxationseffekte innerhalb der Flüssigkeit zu einer Erniedrigung der Ionisierungsenergie führen können. Dabei ist bisher nur ein einfaches Bild entworfen worden, das von einer Polarisierung der dichten Umgebung ausgeht. Es müssen für eine vollständige Beschreibung aber noch weitere Effekte miteinbezogen werden, die sich auf die energetische Lage von Grundzustand und angeregtem Zustand auswirken. Vor allem eine direkte Verschiebung von Orbitalenergien durch intermolekulare Orbitalüberlappung wird in der Literatur diskutiert und theoretisch simuliert [77, 78, 79]. Im Folgenden wird auf die einzelnen Effekte näher eingegangen und versucht, ihre Auswirkung auf die Banden-Verschiebungen einzuschätzen:

### 1. Veränderung der Orbitalenergie

Es ist anzunehmen, dass aufgrund der intensiven Wechselwirkungen, die zwischen den Wassermolekülen in der flüssigen Phase herrschen, auch eine Auswirkung auf die Orbitale und die Orbitalenergien stattfindet:

$$\Delta\epsilon_{g-fl} = \epsilon_g - \epsilon_{fl}. \quad (3.9)$$

$\epsilon_g$  bezeichnet die Orbitalenergie des Gasphasenmoleküls und  $\epsilon_{fl}$  die Orbitalenergie in der Flüssigkeit. So wird Wasser teilweise als amorpher Halbleiter bezeichnet, der in der flüssigen Phase durch Orbitalüberlappung delokalisierte Orbitale ausbildet, die vergleichbar zu metallischen Bindungen als Valenzband und Leitungsband bezeichnet werden [80, 81, 82]. Es ist zu erwarten, dass hierbei vor allem die Wasserstoffbrückenbindungen eine große Rolle spielen. Sie führen zu einer definierten räumlichen Beziehung benachbarter Moleküle und erlauben eine effiziente Wechselwirkung von Orbitalen. Weitere theoretische Untersuchungen betrachten den Übergang von Wasser-Monomeren zur flüssigen Phase über Cluster verschiedener Größen [77, 78]. Es ergibt sich dabei eine Verschiebung des HOMOs (*highest occupied molecular orbital*) von Wasser zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zum Monomer. Die HOMO-Energien der Cluster reihen sich dabei zwischen der Bindungsenergie vom Monomer und der Bindungsenergie der flüssigen Phase ein (das Dimer stellt dabei eine Ausnahme dar [79]). Diese theoretischen Abschätzungen werden tendenziell durch experimentelle Untersuchungen an Wasserclustern bestätigt [83, 84]. Im Dimer wird besonders der dezidierte Einfluss von Wasserstoffbrücken sichtbar, bei denen vor allem die Funktion des Moleküls als H-Akzeptor (Destabilisierung des HOMOs) oder als H-Donor (Stabilisierung des HOMOs) eine Rolle spielt [33, 79]. Diese Verschiebungen werden ebenfalls durch experimentelle

Untersuchungen verifiziert [85]. In der flüssigen Phase besitzen die meisten Wassermoleküle mindestens je eine H-Akzeptor- und H-Donor-Bindung, so dass sich die stabilisierenden und destabilisierenden Einflüsse überlagern.

## 2. Solvationsenergie (Elektronenpolarisation der Umgebung)

Wie bereits in Abb. 3.4 dargestellt, kommt es in der flüssigen Phase zu Polarisationswirkungen der molekularen Umgebung, die besonders eine Stabilisierung des erzeugten Molekülions hervorruft. Dabei ist zwischen der schnellen Elektronenpolarisation (*vertikaler Übergang*) und der langsameren Orientierungspolarisation (*adiabatischer Übergang*) zu unterscheiden. Aufgrund der schnellen Photoionisation kann in der Regel nur die vertikale Ionisationsenergie gemessen werden.

Eine Quantifizierung dieser Ionenstabilisierung kann mit dem Bornschen Solvationsmodell vorgenommen werden. Ein einfacher Ansatz nimmt dabei die erzeugte Ladung  $z \cdot e$  in einer sphärischen Verteilung mit dem Radius  $r_0$  im Lösungsmittel an. Die freie Enthalpie, die bei diesem Solvationsprozess frei wird, ergibt sich nach Ref. [86] zu

$$\Delta G^{\text{Born}} = -\frac{z^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (3.10)$$

mit  $\epsilon$  als Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Dabei muss für  $\epsilon$  der Anteil der Dielektrizitätskonstante verwendet werden, der auf der kurzen Zeitskala der Photoionisation wirksam wird ( $\epsilon_{\text{opt}}$ , [27]). Ein ausführlicherer Ansatz, der die Einzelbeiträge der Energiebeeinflussung auflistet, ist in Ref. [74] zu finden. Dort wird die Lösungsmittelstabilisierung auf die vier Beiträge Coulombwechselwirkung, Austauschwechselwirkung, Polarisation und Dispersionswechselwirkung aufgeteilt. Nach einer groben Abschätzung können die Austausch- und die Dispersionswechselwirkungen aufgrund ihrer Antiproportionalität zur sechsten bzw. zur zwölften Potenz des Abstands aber vernachlässigt werden.

In Untersuchungen am flüssigen Wasser [75] findet Faubel *et al.* einen orbitalabhängigen Gas-Flüssigkeits-Shift von 1.35 bis 1.70 eV für die Valenzorbitale. Unter Verwendung des nahezu sphärischen nichtbindenden  $n_{\text{O}}$ -Orbitals ( $1b_1$ -Orbital in der Symmetrie-Nomenklatur) und einem Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand von  $r_0 = 0.294$  nm ergibt sich eine effektive Dielektrizitätskonstante für Wasser von  $\epsilon_{\text{eff}} \approx 3$ . Dieser Wert ist deutlich kleiner als die statische Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_{\text{stat}} \approx 80$ . Der größte Teil des Polarisationspotentials von Wasser

wird von der Ausrichtung der permanenten Dipole (Orientierungspolarisation) gebildet. Für die Photoionisation von flüssigem Wasser (aus den ersten Oberflächenschichten) scheint dieser Anteil der Polarisation aber kaum einen Einfluss zu haben, was darauf hindeutet, dass der Ionisationsprozess innerhalb kürzerer Zeit abläuft als eine vollständige molekulare Relaxation der Umgebung stattfinden kann.

Trotzdem ist ein Wert von  $\epsilon = 3$  noch immer größer als die reine optische Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_{\text{opt}} = 1.77$ , [87]). Entweder gibt es also noch einen kleinen Betrag der Orientierungspolarisation, der wirksam ist, oder andere Effekte (Orbitalüberlappung, reale Verschiebung der Orbitalenergie) spielen eine bisher vernachlässigte Rolle.

Aus Abb. 3.4 kann abgeleitet werden, dass sich die Stabilisierungsenergie  $E_r$  aus der Differenz der Stabilisierung des angeregten Zustands und der Grundzustandsstabilisierung ergibt. Nach der Born-Solvatation ergibt sich allerdings für ein ungeladenes Teilchen keine Stabilisierungsenergie. Sie kann aber alternativ über die freie Kondensationsenthalpie von Wasser ausgedrückt werden, die nach [88]  $\Delta G_{\text{neutral}} = -0.27 \text{ eV}$  ( $-6.3 \text{ kcal/mol}$ ) beträgt. Die Solvatationsenergie ist dann  $E_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{M}^+}^{\text{Born}} - \Delta G_{\text{neutral, M}}$ .

### 3. Oberflächenpotentiale

Das Oberflächenpotential von Wasser wurde mit einer galvanischen Zelle auf 25 mV abgeschätzt [89]. Am freien Mikrowasserstrahl kann sich je nach Oberflächenstruktur und Anordnung der Wassermoleküle auch ein größeres Potential bis zu 1.14 V einstellen [76]. In diesem Fall müssten aber alle Dipolmomente ideal ausgerichtet und senkrecht zur Oberfläche stehen. Diese Anordnung ist sehr unwahrscheinlich. Nach CPMD-Simulationen der Flüssigkeit-Gasphasen-Grenzfläche liegt ein Großteil der Oberflächenmoleküle in einem „single-donor“-Zustand vor, bei dem nur eine OH-Brücke über ein H-Atom ausgebildet ist, während die zweite OH-Bindung unverbunden bleibt [29]. Diese Vorstellung wird durch experimentelle Untersuchungen von Du *et al.* [30] unterstützt, der ebenfalls einen großen Prozentsatz an einfach verbrückten Oberflächenmolekülen identifiziert. Spezies dieser Art sollten aber ihr Dipolmoment eher parallel als senkrecht in Bezug auf die Oberfläche anordnen. Dementsprechend schätzt Winter nur ein Oberflächenpotential von einigen 10 mV für die Wasseroberfläche ab [26].

Unter Vernachlässigung des Oberflächenpotentials ergibt sich die gesamte Verschiebung der Bindungsenergie als Summe aus der Orbitalenergie-Verschiebung und der Solvatationsenergie (Polarisationsenergie)

$$\Delta E_{\text{bind}} = \Delta \epsilon_{\text{g-fl}} + E_{\text{solv}} . \quad (3.11)$$

Die von Faubel ermittelten Shifts der Wasser-Valenzelektronen betragen  $1.45 \pm 0.05$ ,  $1.34 \pm 0.12$ ,  $1.46 \pm 0.06$  und  $1.72 \pm 0.16$  eV für das  $1b_1$ ,  $3a_1$ ,  $1b_2$  und das  $2a_1$ -Orbital. Grundsätzlich können Verschiebungen dieser Größenordnung mit der Born-Verschiebung erklärt werden. Durch elektrostatische Relaxationseffekte können durchaus Energien in einer Größenordnung von mehreren Elektronenvolt freigesetzt werden [21].

Trotzdem könnte es einen signifikanten Beitrag durch Orbitalüberlappungen geben [79, 78]. Ein MO-Bild, bezogen auf die Orbitalüberlappung in der Flüssigkeit, führt jedoch zu stabilisierten und destabilisierten Orbitalen. Diese sollten in Bezug auf das unbeeinflusste Orbital Zustandsdichte zu höheren und niedrigeren Energien verschieben und eher zu einer Verbreiterung als zu einer dezidierten Verschiebung im Spektrum führen.

Für die Ergebnisse dieser Arbeit sind absolute Orbitalenergien nicht von vorrangigem Interesse. Es geht vielmehr um die Zuordnung charakteristischer Positionen durch experimentelle Referenzergebnisse, um die transienten Spektren mit molekularen Veränderungen bzw. Veränderungen der molekularen Zusammensetzung des Probevolumens zu verknüpfen. Obwohl es wünschenswert ist, die zu Grunde liegenden Mechanismen für spektrale Shifts zu verstehen, steht die relative Zuordnung im Vordergrund und erlaubt bereits eine Interpretation der dynamischen Vorgänge.

### 3.2.2 Verbreiterung von Signalen

Siegbahn führt vor allem zwei Effekte für die Verbreiterung von PE-Signalen beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase an [21]. Durch molekulare Bewegung treten Fluktuationen des intermolekularen Feldes auf. Z. B. findet durch die Rotation (oder Libration) von molekularen Dipolen eine ständige Modulierung des lokalen elektrostatischen Feldes an einer speziellen Position im Flüssigkeitskontinuum statt. Photoelektronen, die in unterschiedlichen Punkten der Flüssigkeit erzeugt werden, erfahren aus diesen Gründen leicht unterschiedliche Felder, die ihre kinetische Energie modulieren und entsprechend das Signal im PE-Spektrum verbreitern. Siegbahn führt als experimentellen Stützpunkt dieser Annahme das schmale PE-Signal von kondensiertem Toluol

an, welches er auf das kleine Dipolmoment von Toluol und die dadurch reduzierten Feld-einflüsse zurückführt.

Während der auf molekularer Bewegung beruhende Shift an jeder Position des Kontinuums in statistischer Form auftritt, kann es in Oberflächennähe noch zu einer oberflächencharakteristischen Verschiebung kommen. An der direkten Oberfläche wirkt ein anderes Feld als in der Tiefe der Flüssigkeit. Gerade in den ersten Monoschichten der kondensierten Phase wird dieser Übergang wirksam, so dass die Ionisationsposition in Bezug auf die Oberfläche eine charakteristische Energieveränderung hervorrufen kann.

#### 3.2.3 Apparative Herausforderungen der PES an der flüssigen Phase

Die zu untersuchende Probe muss bei der Photoelektronenspektroskopie direkt im Vakuum installiert werden, da die entstehenden Photoelektronen keine Materieschichten durchdringen können, sondern direkt durch das Vakuum zum Detektor geführt werden müssen. Besonders für die Untersuchung von Flüssigkeiten werden damit große experimentelle Anforderungen gestellt.

Eine besondere Schwierigkeit liegt in den hohen Dampfdrücken der meisten Flüssigkeiten, die zu einer ausgeprägten Gasphase über der flüssigen Grenzfläche führen. Diese Gasphase verhindert das Vordringen der XUV-Strahlung zur flüssigen Phase, da es aufgrund der großen Absorptionsquerschnitte für die hochenergetische Strahlung zu starken Strahlungsverlusten kommt. Zusätzlich können die aus der Flüssigkeit freigesetzten Photoelektronen gar nicht oder nur unter starken Verfälschungen der kinetischen Energien zum analysierenden Spektrometer gelangen. Um also Photoelektronenspektroskopie an der flüssigen Phase durchführen zu können, muss nahezu eine Vakuum-Flüssigkeits-Grenzfläche ohne störende Gasphase geschaffen werden.

Aus den ersten Messungen an der flüssigen Phase [90, 21, 22] stammt die empirische Erkenntnis, dass das Produkt aus dem Dampfdruck  $p$  und der Transferlänge  $d$  der Elektronen von der Oberfläche der Probe zum Spektrometereingang einen kritischen Wert nicht überschreiten darf. Dieser Wert liegt für die Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) bei  $p \cdot d \leq 0.1 \text{ Torr} \cdot \text{mm}$ .

Es muss also entweder der Dampfdruck niedrig gehalten oder eine kleine Transferlänge erreicht werden, um die Flüssigkeit für PES-Experimente zugänglich zu machen. Die ersten Experimente wurden dementsprechend an Flüssigkeiten mit niedrigen Dampfdrücken durchgeführt, oder der Dampfdruck wurde durch starkes Kühlen oder die Zu-

gabe von großen Mengen an Salzen reduziert. Auf diese Weise konnten PE-Spektren von Methanol, Ethanol, Formamide und Glykol gemessen werden [20, 23, 21]. Erste ESCA-Experimente am Wasser in Glykol und als hoch konzentrierte LiCl-Lösung wurden 1986 von Siegbahn veröffentlicht [22].

Als effektive Methode zur Reduktion des Dampfdrucks erwies sich die Mikroflüssigkeitsstrahl-Technik (siehe auch Abschnitt 4.3). Mit dieser Technik kann kontinuierlich eine frische Flüssigkeitsoberfläche ins Vakuum eingebracht werden, ohne dass es zu einer Überschreitung der kritischen Druckbedingungen kommt. Die Zugabe von Salzen und Kühlen sind nicht notwendig, können die experimentellen Bedingungen aber u. U. verbessern. Mit dem Mikroflüssigkeitsstrahl konnte Faubel erstmals Photoelektronenspektroskopie an reinem Wasser und Alkoholen durchführen [75, 27].

### 3.3 Die Ausdringtiefe von Photoelektronen

Die Probentiefe bei der PES wird durch das Auftreten der ersten inelastischen Streuung eines Photoelektrons limitiert [27]. Nur Elektronen, die ohne Streuung oder per elastischem Streuprozess aus der Probe austreten, können zum strukturierten Teil des PES-Spektrums beitragen. Die inelastischen Streuprozesse sind mit einem starken Energieverlust der Elektronen verbunden und führen zu einem unstrukturierten Signaluntergrund im Bereich niedriger kinetischer Energien. Die Abschwächung des Elektronensignals kann näherungsweise mit einem exponentiellen Abklingverhalten nach Lambert-Beer beschrieben werden.

Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern liegt in einer Größenordnung von einigen Ångström bis zu einigen Nanometern und hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab. Sie durchläuft ein Minimum für kinetische Energien von 30 bis 70 eV [28]. Dies bedeutet, dass nur aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht der untersuchten Probe Photoelektronen detektiert werden können. Da die Oberflächen (besonders von festen Proben) leicht durch Adsorbate verunreinigt werden können, stellt ihre Untersuchung besondere Herausforderungen an die Experimentdurchführung. Siegbahn konnte z. B. auf einer flüssigen Formamidprobe eine Monolage an Kohlenwasserstoffen identifizieren, die er dem in der Vakuumkammer vorhandenen Pumpenöl zuordnete [21]. Am schnell fließenden Mikroflüssigkeitsstrahl besteht diese Gefahr jedoch nicht: Der Strahl bietet für jeden Laserpuls wieder eine „reine“ Oberfläche zur Photoemission.

Die Querschnitte für Elektronenstöße mit Wassermolekülen können der Literatur entnommen werden [91]. Dabei wird der Gesamtquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}}$  aus elastischen und inelastischen Streuprozessen zusammengesetzt. Im Bereich kleiner Elektronenenergien ( $< 10$  eV) tritt hauptsächlich elastische Streuung der Elektronen auf. Für die von uns beobachteten Elektronen mit  $E_{\text{kin}}$  von 10 bis 30 eV beträgt der Bruchteil an elastischer Streuung ( $\sigma_{\text{elas}}/\sigma_{\text{tot}}$ ) 0.95 bis 0.78 [91]. Die totalen Streuquerschnitte für 10 bzw. 30 eV betragen  $23.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  bzw.  $14.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Aus ihnen können energie- und dichteabhängige Ausdringtiefen für die Photoelektronen berechnet werden. In Abb. 3.5 sind drei Kurven für kinetische Energien von 10, 20 und 30 eV angegeben, was den in dieser Arbeit untersuchten Energien entspricht. Für typische Dichten der kondensierten Phase ( $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ ) liegt die Ausdringtiefe für alle Energien unterhalb eines Nanometers. Mit abnehmender Dichte, wie sie z.B. während eines Verdampfungsprozesses auftritt, nimmt die Ausdringtiefe zu und kann bei Dichten von  $10^{-2} \text{ g/cm}^3$  bereits 10–20 nm betragen. Bei Verfügbar-

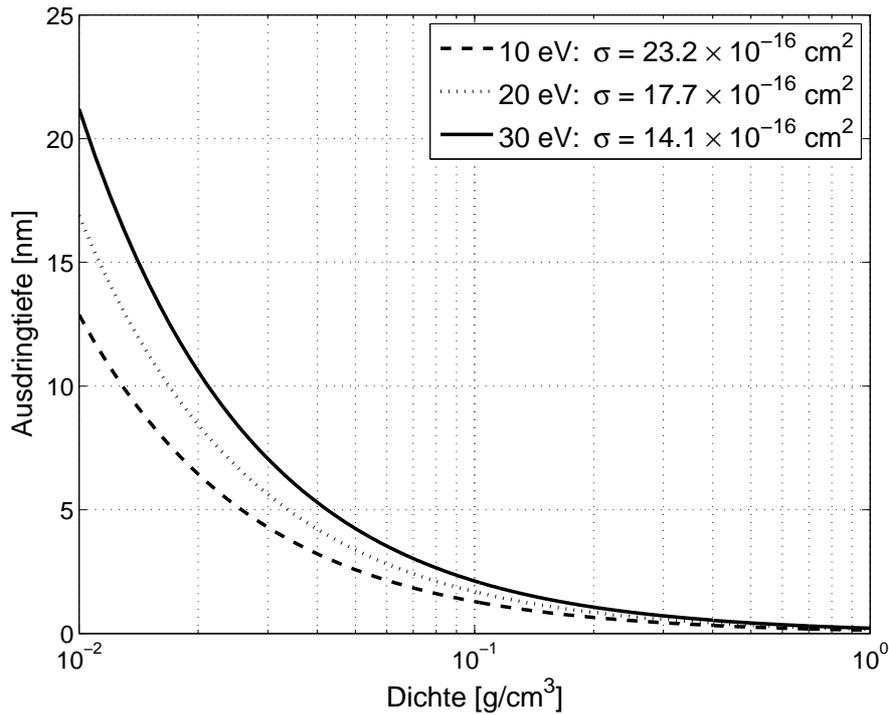


Abbildung 3.5: Die Dichteabhängigkeit der Ausdringtiefe von Photoelektronen für Elektronenenergien von 10 eV, 20 eV und 30 eV (Streuquerschnitt aus [91])

keit einer durchstimmbaren Lichtquelle im XUV- bis Röntgenbereich (Synchrotron) kann die Probtiefe durch eine Veränderung der Anregungsenergie variiert und eine tiefenselektive Untersuchung der Oberfläche durchgeführt werden.

### 3.4 Geometrie der PE-Emission

#### Der Raumwinkel

Eine wichtig Größe zur Definition von dreidimensionalem Emissionsverhalten ist der Raumwinkel  $\Omega$ . Er kann mit Hilfe einer Kugel definiert werden als Quotient aus einem Teil der Kugeloberfläche  $S$  und dem Quadrat des Kugelradius  $R$ :

$$\Omega = \frac{S}{R^2}. \quad (3.12)$$

Wenn die betrachtete Fläche ein Kreis ist, dann bildet der Raumwinkel einen Kegel und wird *kanonischer Raumwinkel* genannt. Der Raumwinkel kann dann über den Öffnungswinkel  $\omega$  des Kegels bestimmt werden zu

$$\Omega = 4\pi \sin^2 \frac{\omega}{2}. \quad (3.13)$$

Für die gesamte Kugel beträgt der Raumwinkel

$$\Omega_{\text{tot}} = \frac{S_{\text{tot}}}{R^2} = \frac{4\pi R^2}{R^2} = 4\pi. \quad (3.14)$$

$\Omega$  wird in Steradian (sr) angegeben; der volle Raumwinkel beträgt 12.57 sr.

Der Detektor des Flugzeit-Spektrometers befindet sich in 85 cm Entfernung von der Experimentierposition bei einem Durchmesser von 4 cm. Der entsprechende Kegel besitzt einen Öffnungswinkel von  $2.7^\circ$  und der zugehörige Raumwinkel beträgt 0.17 msr. Bezogen auf den gesamten Raumwinkel werden damit vom Detektor 0.14 ‰ einer isotropen  $4\pi$ -Emission aufgefangen.

#### Der differentielle Photoemissionsquerschnitt

Die Emission von Photoelektronen ist in der Regel nicht isotrop und muss nicht notwendigerweise in die Richtung der Lichtpolarisation zeigen. Cooper fand 1968 [92] heraus, dass unter bestimmten Bedingungen der wahrscheinlichste Emissionswinkel sogar senkrecht zu der Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichts stehen kann. Die Winkelverteilung der Photoemission kann mit einer Analogie zur atomaren Spektroskopie erklärt

werden [93]. Da Drehimpulserhaltung gilt, muss die Drehimpulsänderung des Moleküls (oder Atoms) durch die Winkelverteilung der Photoelektronen kompensiert werden. Ein Elektron, das aus einem  $s$ -Orbital (Drehimpulsquantenzahl  $l=0$ ) emittiert wird, besitzt eine räumliche Emissionswahrscheinlichkeit, die gerade einem  $p$ -Orbital entspricht (Auswahlregel  $\Delta l = \pm 1$ ). Für Übergänge aus  $p$ -artigen Orbitalen ist dann entsprechend eine Mischung aus  $s$ - und  $d$ -artigen Verteilungen zu erwarten.

Unter Verwendung der Dipol-Näherung lautet dann der differentielle Photoionisationsquerschnitt für zufällig orientierte Moleküle [92, 1] in die Richtung  $\Omega$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\sigma_i/4\pi)[1 + (\beta_i/4)(1 + 3S_1 \cos 2\Theta)]. \quad (3.15)$$

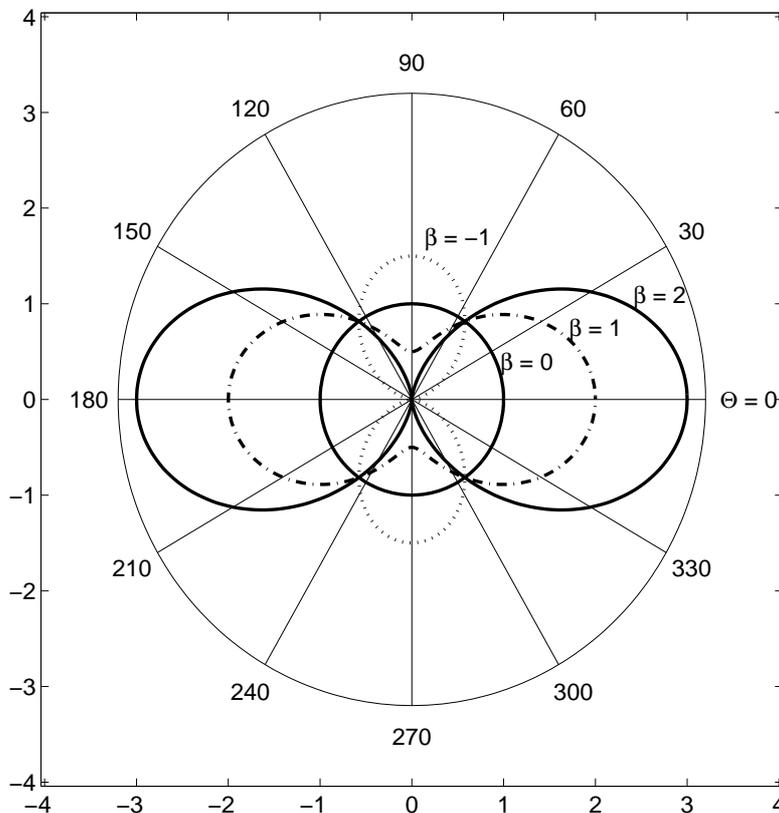


Abbildung 3.6: Der differentielle Photoemissionsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  für verschiedene  $\beta_i$ -Werte aber identische  $\sigma_i$ -Werte. Das Licht ist ideal horizontal polarisiert ( $S_1=1$ ).

$\beta_i$  ist der energieabhängige Anisotropie-Parameter, der Werte im Bereich von 2 bis -1 annehmen kann.  $\sigma_i$  ist der relative partielle Photoemissionsquerschnitt. Sowohl  $\beta_i$  als auch  $\sigma_i$  sind orbitalspezifisch und energieabhängig. Die Polarisation des Lichtes wird durch den Stokes-Parameter  $S_1$  ausgedrückt und sei linear ( $S_1 = 1$  horizontal;  $S_1 = -1$  vertikal) [94]. Der Winkel zwischen der Richtung der Lichtpolarisation und der Richtung der Photoemission sei  $\Theta$ .

In Abb. 3.6 ist der Differentielle Photoionisationsquerschnitt für verschiedene  $\beta$ -Werte dargestellt. Für einen Anisotropie-Parameter von  $\beta = 0$  ist die Emission an Photoelektronen isotrop. In diesem Fall wird für alle Winkel  $\Omega$  dieselbe Photoelektronen-Intensität gemessen. Alle Valenzorbitale des Wassers zeigen  $\beta$ -Werte  $> 0$ . Für sie ist also eine höhere PE-Intensität zu erwarten, wenn die Polarisationsrichtung des Lichts mit der Detektorachse übereinstimmt ( $\Theta = 0^\circ$ ) und eine niedrigere PE-Intensität, wenn die Detektorachse orthogonal zur Polarisationsebene ist ( $\Theta = 90^\circ$ ).

Wenn in Gleichung 3.15 der Term  $(1 + 3 S_1 \cos 2\Theta) = 0$  ist, dann wird der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  unabhängig vom Anisotropiefaktor  $\beta_i$  und proportional zum partiellen Streuquerschnitt  $\sigma_i$  ( $d\sigma_i/d\Omega = \sigma_i/4\pi$ ). Dies ist gerade im Fall des „magischen Winkels“ von  $\Theta = 54.74^\circ$  erfüllt. Durch Messungen im „magischen Winkel“ können Anisotropieeffekte ausgeblendet und direkte Bestimmungen von  $\sigma_i$  durchgeführt werden. Die Verhältnisse der Intensitäten der einzelnen Orbitale entsprechen dann direkt den Verhältnissen der partiellen Ionisationsquerschnitte  $\sigma_i$  dieser Orbitale. Die Anisotropie-Parameter für die Photoemission von gasförmigem Wasser wurden 1986 von Banna *et al.* für Photonenenergien von 30 bis 140 eV dokumentiert ([1], siehe auch Tab. 5.4).

In Abschnitt 5.3 werden einige polarisationsabhängige Messungen am Wasser vorgestellt. Dort sind auch Anisotropiekurven für die Valenzorbitale von Wasser bei 38.6 eV angegeben (Abb. 5.10), die mit Hilfe von Gleichung 3.15 und den Literaturwerten von Banna berechnet wurden. Alle übrigen Messungen dieser Arbeit wurden mit horizontaler Polarisation und einem Winkel von  $\Theta = 0^\circ$  gemessen.



## 4 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie ein experimenteller Aufbau für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (PES) an der flüssigen Phase konstruiert. Ausgehend von einem kommerziellen Femtosekunden-Lasersystem (Hurricane, SPECTRA PHYSICS) wurde der restliche Aufbau komplett während der letzten drei Jahre geplant und umgesetzt. Es handelt sich dabei um die erste Apparatur im Labormaßstab, die mit Femtosekunden-Zeitauflösung dynamische Photoelektronenspektren an der flüssigen Phase aufnehmen kann. Das hier vorgestellte Experiment kann als erfolgreicher Ansatz betrachtet werden, der die Durchführbarkeit der zeitaufgelösten PES an der flüssigen Grenzfläche gezeigt hat. Der Aufbau kann in mehrere Hauptschritte unterteilt werden:

### 1. Erzeugung von ultrakurzen Pulsen im XUV-Spektralbereich mittels Hohe-Harmonische-Erzeugung:

Als Verfahren zur Erzeugung von hohen Harmonischen der 800 nm-Fundamentalstrahlung wurde die Kapillartechnik ausgewählt. Dabei wurde eine gasdurchströmte Metallkapillare seitlich mit dem Laserstrahl durchbohrt, so dass im Inneren der Kapillare die Photonenkonversion ablaufen konnte (siehe Abb. 4.4). Da sowohl die HHG selbst als auch die weitere Handhabung der XUV-Strahlung im Vakuum erfolgen musste (Spektrale Separierung, Propagation, Fokussierung auf die Probe), war dieser Schritt mit dem Aufbau einer Mehrkammer-Vakuumapparatur verknüpft (siehe Kap. 4.2).

### 2. Propagation und Manipulation der XUV-Strahlung in der Vakuumapparatur:

Für die Arbeit mit XUV-Strahlung sind spezielle optische Elemente notwendig. Aufgrund des kleinen Brechungsindex des hochenergetischen Lichtes können konventionelle optische Elemente nicht verwendet werden. Es wurde zur spektralen

Auftrennung ein sphärisches Reflexionsgitter und zur Fokussierung ein goldbeschichteter Toroidalspiegel eingebaut. Beide Optiken wurden im streifenden Einfall betrieben. Zur optischen Filterung (Abtrennung von der Fundamentalstrahlung) mussten spezielle metallische Dünnschichtfilter mit Schichtdicken im Nanometerbereich eingesetzt werden (Kap. 4.1.2).

### 3. Erzeugung von Photoelektronen aus der flüssigen Phase am Mikroflüssigkeitsstrahl:

Es wurde eine Vakuum-Experimentierkammer konstruiert, in der ein freier Flüssigkeitsstrahl im Vakuum betrieben werden konnte. Die Mikroflüssigkeitsstrahltechnik wurde von Faubel übernommen [25, 27], der mit dieser Methode bereits erfolgreich Photoelektronenspektroskopie an der flüssigen Phase gemessen hat (Kap. 4.3). Die freigesetzten Photoelektronen wurden dann mit einem speziell konstruierten Flugzeit-Elektronenspektrometer (KAESDORF) detektiert (Kap. 4.4).

### 4. Erhöhung der Laserleistung zur Durchführung von IR-Pump-XUV-Probe-Spektroskopie:

Aufgrund der notwendigen Spitzenintensitäten für den hoch nichtlinearen HHG-Prozess wurde bereits die gesamte Leistung des fs-Lasers von 1.0 W für die Generierung des XUV-Pulses verbraucht. In Voraussicht einer benötigten Gesamtleistung von  $\geq 2.0$  W für Pump- und Probepuls wurde ein Multi-Pass-Verstärker aufgebaut, der zu einer Erhöhung der Gesamtleistung von 1.0 W auf 2.0 W führt (Kap. 4.1.1).

### 5. Erzeugung von IR-Pumpstrahlung im Wellenlängenbereich von 2.8-3.0 $\mu\text{m}$ :

Zur Erzeugung der IR-Pumpstrahlung wurde ein optisch parametrischer Verstärker eingesetzt (TOPAS, LIGHT CONVERSION). Da dieser in der vorhandenen Konfiguration nur IR-Wellenlängen bis 2.6  $\mu\text{m}$  in ausreichender Energie unterstützt, musste mit Hilfe einer zusätzlichen Verstärkungsstufe nach Emmerichs *et al.* [95] eine Verstärkung im Wellenlängenbereich zur resonanten OH-Schwingungsanregung von 2.6 - 3.0  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Zusätzlich musste diese Strahlung mit einem kurzbrennweitigen Parabolspiegel auf die flüssige Probe fokussiert werden, um ausreichend hohe IR-Intensitäten zu erreichen.

## 6. Aufnahme von zeitaufgelösten PE-Spektren mit einem Flugzeit-Elektronenspektrometer:

Die Durchführung der zeitaufgelösten IR-Pump-XUV-Probe-Experimente erforderte zunächst die räumliche und zeitliche Überlappung beider Pulse auf dem Mikroflüssigkeitsstrahl. Dies stellte eine beträchtliche Herausforderung dar bei der Arbeit mit Wellenlängen im mittleren IR- und extremen UV-Bereich und bei Pulslängen im Subpikosekundenbereich (Kap. 4.1.4). Zusätzlich wurde diese Aufgabe durch die Arbeit im Vakuum erschwert. Schließlich konnten Sequenzen von PES-Experimenten durchgeführt werden, wobei eine ausreichende Stabilität des Photonenflusses, des Mikroflüssigkeitsstrahls und der Überlappung der Lichtpulse auf dem Flüssigkeitsstrahl für einige Stunden erreicht werden musste.

## 4.1 Das Kurzpuls-Lasersystem

Ti:Sa-Lasersysteme zur Erzeugung von extrem kurzen und energiereichen Femtosekunden-Laserpulsen sind standardisiert und kommerziell erhältlich (SPECTRA PHYSICS, COHERENT, FEMTOLASERS). Gerade in den letzten Jahren sind neue und leistungsfähige Systeme auf den Markt gekommen, die vor allem extrem kurze Pulse anbieten und direkt zur Hohe-Harmonische-Erzeugung verwendet werden können. Teilweise sind die Pulsenergien sogar ausreichend, um ohne weitere Verstärkung ein Pump-Probe-Experiment zu unterstützen [15].

In dem vorliegenden Experiment wird ein Hurricane-Laser der Firma SPECTRA PHYSICS eingesetzt, der Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm und mit einer Pulslänge von 100 fs erzeugt. Die Pulsenergie beträgt dabei 1.0 mJ und die Repetitionsrate 1 kHz. Die Strahlqualitätskennzahl des Hurricane liegt nach Ref. [96] bei  $M^2 < 2$ . Das Licht ist horizontal polarisiert (p-polarisiert).

Der Hurricane ist ausführlich in Ref. [97] beschrieben worden. An dieser Stelle soll nur kurz auf die zentralen Komponenten dieses Lasersystems eingegangen werden, das nach der etablierten Methode der *Chirped Pulse Amplification* (CPA)[54] funktioniert.

Ein nach dem CPA-Prinzip arbeitendes Lasersystem kann in vier Komponenten unterteilt werden (siehe in Abb. 4.1 die Untereinheiten des Ti:Sa-Lasers): Der Ti:Sa-Oszillator, der Strecker, der regenerative Verstärker und der Kompressor. Im Ti:Sa-Oszillator wird ein Ti:Sa-Kristall von einem Nd:YAG-Laser gepumpt und im anliegenden Resonator werden kurze Pulse im Femtosekundenbereich erzeugt (Modenkopplung). Die Pulse be-

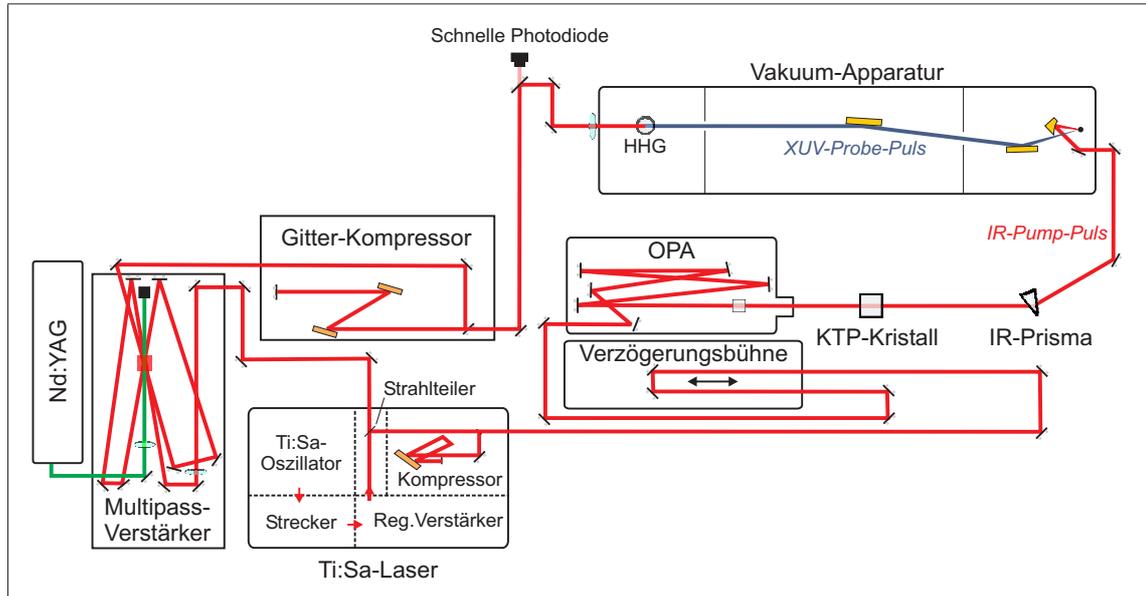


Abbildung 4.1: Der Strahlengang des Lasersystems im XUV-Experiment

sitzen typische Energien im Nanojoulebereich und müssen für den Einsatz zur Hohe-Harmonische-Erzeugung weiter verstärkt werden. Vor der Verstärkung werden die Pulse im Strecker von einigen Femtosekunden um mehrere Größenordnungen auf ca. 100 ps zeitlich gedehnt. Die Pulse treten dann in den regenerativen Verstärker ein, wo sie in  $\sim 20$  Umläufen die in einem weiteren Ti:Sa-Kristall deponierte Energie aufnehmen (Pumplaser-Typ: Nd:YLF, Leistung: 8 W, Wellenlänge: 527 nm, Repetitionsrate: 1 kHz, Pulslänge: 100 ns). Der verstärkte unkomprimierte Puls besitzt eine Pulsenergie von 1.6 mJ. Um den Puls wieder zeitlich zu komprimieren, wird er unter Ausnutzung der negativen Dispersion durch eine als Kompressor bezeichnete Gitteranordnung gelenkt. Im Hurricane können auf diese Weise Pulse mit einer Pulsdauer von 100 fs und einer Pulsenergie von 1.0 mJ erzeugt werden.

#### 4.1.1 Verstärkung der Fundamentalstrahlung – Der Multi-Pass-Verstärker

Das kommerzielle Hurricane-System erzeugt eine Energie von 1.0 mJ pro Puls. Im Fall des IR-Pump-XUV-Probe-Experiments muss von dieser Energie bereits ein Großteil zur Erzeugung der IR-Strahlung verwendet werden ( $780 \mu\text{J}$ ). Da für die Erzeugung hoher

Harmonischer ebenfalls hohe Intensitäten notwendig sind ( $\approx 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), muss eine Nachverstärkung des Hurricane-Pulses erfolgen.

Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abb. 4.2 dargestellte Multi-Pass-Verstärker (*multi pass amplifier*, MPA) aufgebaut.  $380 \mu\text{J}$  des unkomprimierten Hurricane-Pulses werden vor dem internen Kompressor des Hurricane mit einem Strahlteiler ausgekoppelt (Abb. 4.1) und in drei Durchläufen durch einen Ti:Sa-Kristall geführt. Der Ti:Sa-Kristall wird mit  $8 \text{ W}$  der verdoppelten  $532 \text{ nm}$ -Strahlung eines Nd:YAG-Lasers gepumpt (ORC1000, Clark-MXR). Der  $532 \text{ nm}$ -Puls wird zuerst mit einem Galilei-Teleskop ( $200 \text{ mm}/150 \text{ mm}$ ) aufgeweitet und anschließend mit einer Linse der Brennweite  $150 \text{ mm}$  auf den Ti:Sa-Kristall fokussiert. Der  $800 \text{ nm}$ -Puls des Hurricane wird mit einer Linse der Brennweite  $1000 \text{ mm}$  auf den Ti:Sa-Kristall fokussiert, wobei durch leichte Verschiebung der Fokusposition eine Anpassung des Pulsdurchmessers zum  $532 \text{ nm}$ -Fokus (dem angeregten Bereich auf dem Ti:Sa-Kristall) erreicht werden kann. Der Ti:Sa-Kristall wird mit einem Kühlsystem auf  $20^\circ\text{C}$  thermostatiert, um thermische Fluktuationen im Kristall zu vermeiden. Zwei  $500 \text{ mm}$ -Linsen, die sich jeweils in einem Abstand von  $1 \text{ m}$  zum Kristall befinden, führen den Puls über eine  $4f$ -Abbildung im zweiten und dritten Durchlauf auf den Kristall zurück. Der divergente Strahl wird hinter dem Ausgang des MPAs mit einem Galilei-Teleskop auf einen Durchmesser von  $10 \text{ mm}$  kollimiert.

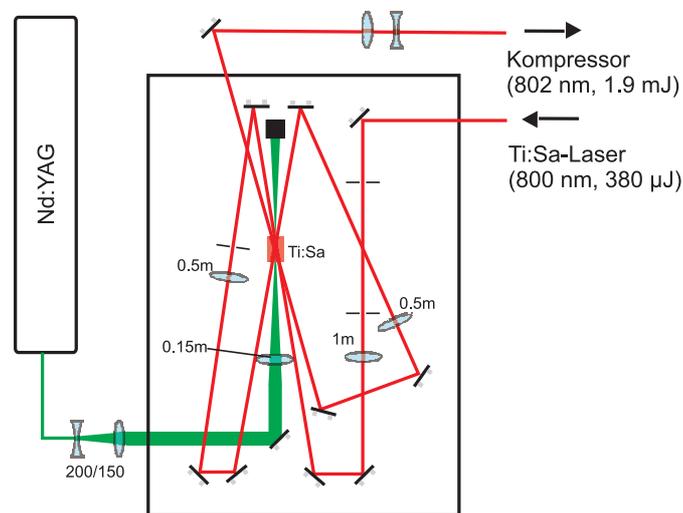


Abbildung 4.2: Der Strahlengang im Multi-Pass-Verstärker

Der Puls wird im ersten Durchlauf auf  $900 \mu\text{J}$ , im zweiten auf  $1.40 \text{ mJ}$  und im dritten Durchlauf auf  $1.9 \text{ mJ}$  verstärkt.

Für eine effektive Verstärkung muss nicht nur der räumliche Überlapp, sondern auch der zeitliche Überlapp gewährleistet sein. Der  $532 \text{ nm}$ -Puls besitzt eine Pulslänge von  $> 200 \text{ ns}$ ; die Durchlaufzeit des  $800 \text{ nm}$ -Pulses während der drei Umläufe im MPA liegt bei  $13 \text{ ns}$ . Zur zeitlichen Steuerung wird die Pulsemission des Nd:YAG-Lasers über die Auskopplung eines kurzen Pulses aus dem Hurricane gesteuert. Da die Zeit von der Auskopplung aus dem Hurricane bis zum Erreichen des Ti:Sa-Kristalls im MPA deutlich unter der halben Pulslänge des Nd:YAG-Laser-Pulses liegt, löst jeder fs-Puls nicht die Emission des zeitgleich verwendeten  $532 \text{ nm}$ -Pulses, sondern des darauf folgenden Pulses aus. Dazu wird ein Delay-Generator (Stanford Research Systems, Inc., Modell DG535)

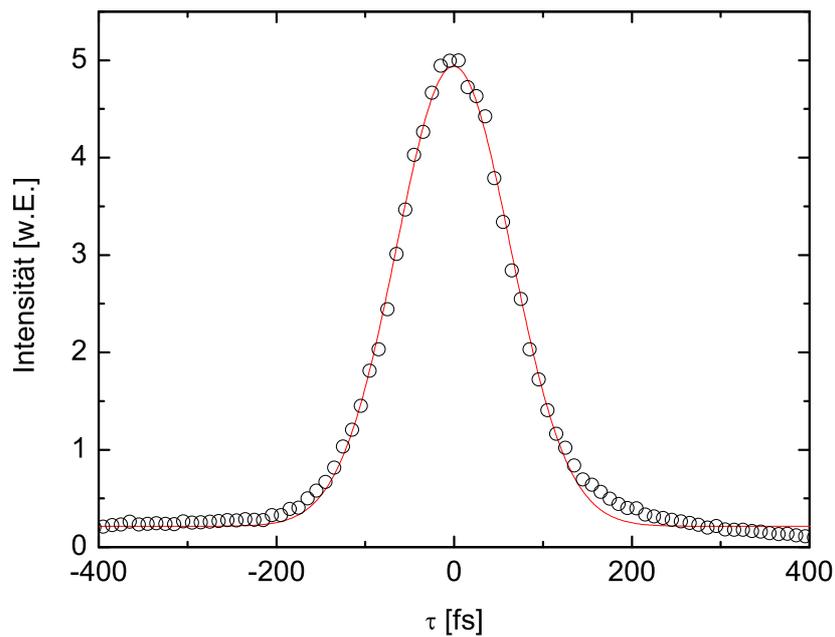


Abbildung 4.3: Die Autokorrelation des verstärkten  $802 \text{ nm}$ -Pulses hinter dem MPA und dem Gitterkompressor. Die Halbwertsbreite der Autokorrelation beträgt  $150 \text{ fs}$ , was einer Pulslänge von  $107 \text{ fs}$  entspricht.

verwendet, der mit einer Verzögerungszeit von  $995.9 \mu\text{s}$  ein Signal an den Nd:YAG-Laser sendet.

Im MPA kommt es zu einer leichten Veränderung der Puls-Charakteristika. Einerseits tritt ein leichtes „Gain-Narrowing“ auf, das sich in einer leichten Abnahme der Bandbreite des Pulses äußert. Sie sinkt in der Wellenlängendomäne von 10 nm auf 9 nm. Entsprechend nimmt die zeitliche Pulslänge leicht von 100 auf 107 fs zu. Des Weiteren findet im MPA eine Rotverschiebung der zentralen Wellenlänge von 800.0 nm auf 802 nm statt. Diese Verschiebung ist bei der Berechnung der Hohe-Harmonische-Energien zu berücksichtigen. Für die 25. Harmonische, die ausschließlich in dieser Arbeit verwendet wurde, kommt es durch die Rotverschiebung der Fundamentalen zu einer Rotverschiebung der Harmonischen um 0.13 eV.

Der kollimierte Strahl kann dann in einem Zwei-Gitter-Kompressor auf einen nahezu bandbreitelimitierten Puls komprimiert werden. Es werden dazu identische Gitter wie im internen Kompressor des Hurricane eingesetzt (2000 Striche/mm, SPECTROGON). Die Gitter werden unter einem Ablenkwinkel von  $27.0^\circ$  bestrahlt und befinden sich in einem Abstand von 31.0 cm. Die Reflektivität der Gitter beträgt bei dem verwendeten Winkel 92%. Unter Berücksichtigung von vier Reflexionsprozessen werden vom Kompressor nur ca. 70% der eingekoppelten Energie transmittiert. Der komprimierte Puls besitzt eine

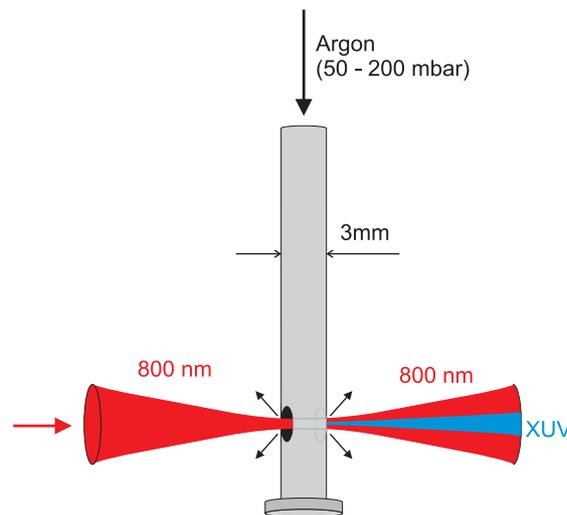


Abbildung 4.4: Erzeugung von XUV-Strahlung per Hohe-Harmonische-Erzeugung in einer argondurchströmten Kapillare.

Energie von 1.25 mJ bei einer Pulslänge von 107 fs. Die Autokorrelation des komprimierten Pulses ist in Abb. 4.3 abgebildet.

### 4.1.2 Erzeugung von XUV-Pulsen – Hohe-Harmonische-Erzeugung

Die Erzeugung von hohen Harmonischen erfolgt durch die Fokussierung von extrem intensiver Laserstrahlung in gasförmige Materie. Dabei sind vor allem Edelgase und einfache diatomare Gase wie Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff verwendet worden [98]. Aber auch in größeren Gasmolekülen wie Alkanen sind bereits hohe Harmonische erzeugt worden [99].

In diesem Experiment werden die hohen Harmonischen durch Fokussierung der Fundamentalstrahlung in das Edelgas Argon erzeugt. Die fokussierende Linse besitzt eine Brennweite von 200 mm und ist für den Fundamentalpuls bei 800 nm antireflexionsbeschichtet. Der Durchmesser des Fundamentalstrahls auf der Linse kann mit einer veränderlichen Blende eingestellt werden und beträgt normalerweise 7–9 mm. Mit der Annahme einer Strahlqualität von  $M^2 = 2$  ergibt sich nach Gleichung 4.2 ein idealer Fokussdurchmesser von 45–58  $\mu\text{m}$ . Bei einer Pulsenergie von 1.25 mJ liegt die Spitzenintensität (gemittelt über  $A = \pi w_0^2$ ) zwischen  $I_p = 4.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  und  $I_p = 7.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Aufgrund der starken Absorption von XUV-Strahlung in jeglicher Art von Materie muss die Propagation der hohen Harmonischen im Vakuum erfolgen. Das nichtlineare Medium (das Argongas) muss direkt in die Vakuumkammer eingeführt werden, ohne dass ein kritischer Hintergrund von  $10^{-1}$  mbar überschritten wird. Allerdings ist eine gewis-

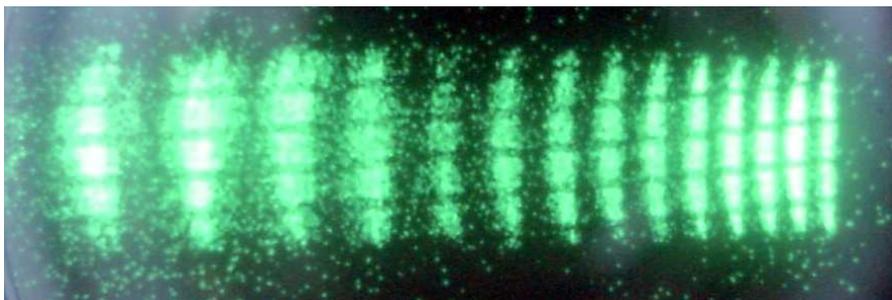


Abbildung 4.5: Sequenz von hohen Harmonischen hinter dem Reflexionsbeugungsgitter in Neon (diese Arbeit)

se Argondichte notwendig (100-300 mbar), um eine ausreichende Konversionseffizienz bei der Hohe-Harmonische-Erzeugung zu erreichen. Neben dem Einsatz von gepulsten Düsen [100, 101] hat sich vor allem der Einsatz von Kapillaren mit kleinen Löchern zum Einkoppeln der Fundamentalstrahlung und zur Auskopplung der hohen Harmonischen etabliert [102, 103]. In dem vorliegenden Aufbau wird eine dünne Metallkapillare mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Wandstärke von 0.1 mm verwendet (siehe Abb. 4.4). Die Kapillare besteht aus Neusilber, einer Legierung aus Kupfer, Nickel und Zink. Die Löcher werden mit dem Fundamentalpuls in die Kapillare hineingebrannt und durch weitere Laserablation auf eine Größe von 100–200  $\mu\text{m}$  gebracht.

Der Gasdruck im Interaktionsbereich kann nicht direkt gemessen werden. Er wird über den Gasfluss im zuführenden Kapillarensystem und die Lochgröße der Kapillare bestimmt. Der Fluss entspricht der Effusionsgeschwindigkeit aus der Kapillare und kann mit Hilfe des Hagen-Poiseuilleschen-Gesetzes und unter Annahme von laminarem Strömungsverhalten berechnet werden. Aus der Effusionsgeschwindigkeit wiederum kann der an den Löchern anliegende Druck  $p_{\text{Kap}}$  innerhalb der Kapillare bestimmt werden.

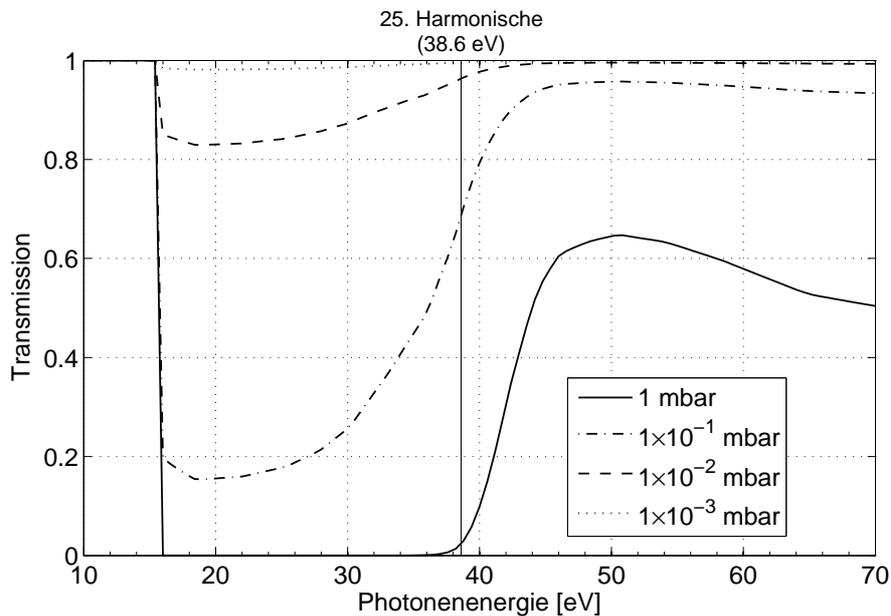


Abbildung 4.6: Die Transmission von XUV-Strahlung durch eine Schicht von 20 cm Argon im Feinvakuumbereich (1 mbar –  $1 \times 10^{-3}$  mbar)

Für eine Optimierung der 25. Harmonischen ergeben sich Drücke von 50–100 mbar. Dieser Wert weicht nach unten hin von dem von Schnurer *et al.* bestimmten Druckoptimum von 300 mbar bei einer Interaktionslänge von 4 mm ab [103].

### Dünnschichtfilter für XUV-Strahlung

Aufgrund der großen Absorptionsquerschnitte für die XUV-Strahlung in jeglicher Art von Materie kann die Strahlung über längere Strecken nur im Hochvakuum ( $p < 10^{-3}$  mbar) propagiert werden.

Trotzdem ist zu speziellen Zwecken der Einsatz von optischen Filtern notwendig. Einerseits können mit ausreichend stabilen Filtern unterschiedliche Vakuumbereiche voneinander getrennt werden, was besonders zur Separierung der Harmonische-Kammer (Feinvakuum) von der restlichen Vakuumapparatur (Hochvakuum) von Nutzen ist. Andererseits ist die spektrale Abtrennung der Fundamentalstrahlung von den hohen Harmonischen sinnvoll, um die Bestrahlung von sensiblen optischen Elementen mit dem energiereichen 800 nm-Licht zu reduzieren. Es müssen Metallfilter mit Durchmessern im Sub-Mikrometerbereich verwendet werden. In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Filter der Firma LUXEL eingesetzt, deren Transmissionskurven in Abb. 4.7 dargestellt sind:

- **Aluminium-Filter**

Schichtdicke:  $d = 150$  nm

Transmission im sichtbaren Spektralbereich:  $T_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-8}$

- **Silizium-Filter**

Schichtdicke:  $d = 120$  nm

Transmission im sichtbaren Spektralbereich:  $T_{\text{vis}} = 5 \times 10^{-1}$

Beide Materialien sind aus Stabilitätsgründen auf einem Nickelnetz mit 70 Linien/Inch aufgebracht. Das Nickelnetz zeigt ohne Folie eine Transmission von 82 %. Die verstärkten Filter können laut Hersteller bis zu Druckdifferenzen von 1 mbar verwendet werden. Ihr Einsatz zur Abdichtung der Gitterkammer gegen die Harmonische-Kammer ist also unproblematisch. Ein weiterer Aluminium-Filter wird eingesetzt, um den XUV-MCP-Detektor von der Experimentierkammer abzutrennen.

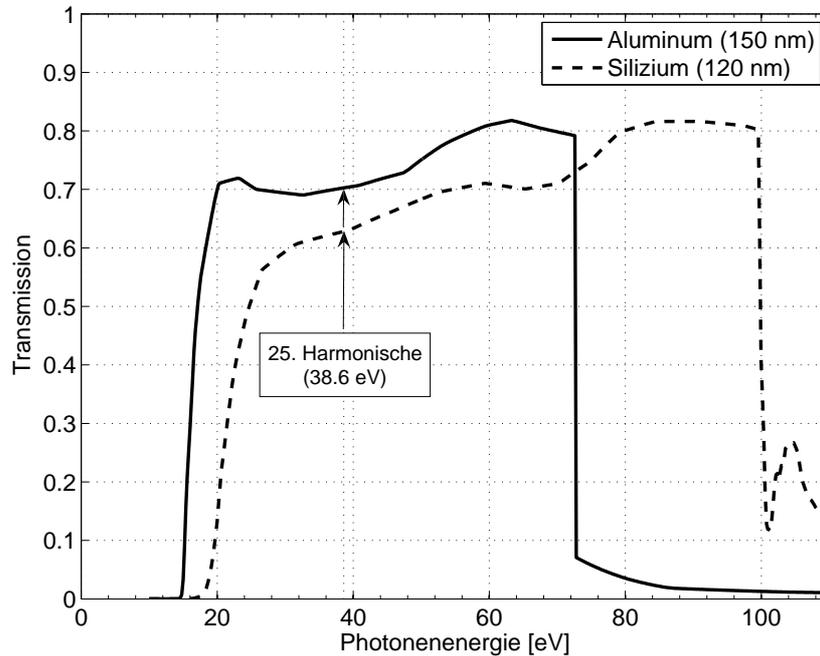


Abbildung 4.7: Transmissionskurven der Dünnschichtfilter

### Separierung der hohen Harmonischen

Zur spektralen Auftrennung der hohen Harmonischen wird ein sphärisches Reflexionsbeugungsgitter benutzt. Das Gitter ist goldbeschichtet und besitzt eine Strichzahl von 700 Striche/mm. Es hat einen Radius von 17100 mm und wirkt dadurch leicht kollimierend. Der Blazewinkel beträgt  $1.7^\circ$ . Es wird unter einem konstanten Ablenkwinkel (*deviation angle*, Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl) von  $161.8^\circ$  betrieben. Zur Auswahl der 25. Harmonischen (38.6 eV, 32.1 nm) in der +1. Beugungsordnung muss das Gitter um  $3.8^\circ$  gedreht werden. Der resultierende Einfallswinkel auf das Gitter beträgt dann  $77.2^\circ$  (gegen die Gitternormale).

Die Beugung einer geraden Wellenfront an einem Reflexionsgitter (Gitterkonstante  $d$ ) führt zu einer Verkippung der Front (Abb. 4.8). Die daraus resultierende zeitliche Pulsverbreiterung  $\Delta\tau$  hängt von dem Einfallswinkel  $\alpha$ , dem Ausfallwinkel  $\beta$  und der bestrahlten Gitterzahl  $N$  ab [104]

$$\Delta\tau = \frac{N \cdot d}{c} [\sin(\alpha) - \sin(\beta)]. \quad (4.1)$$

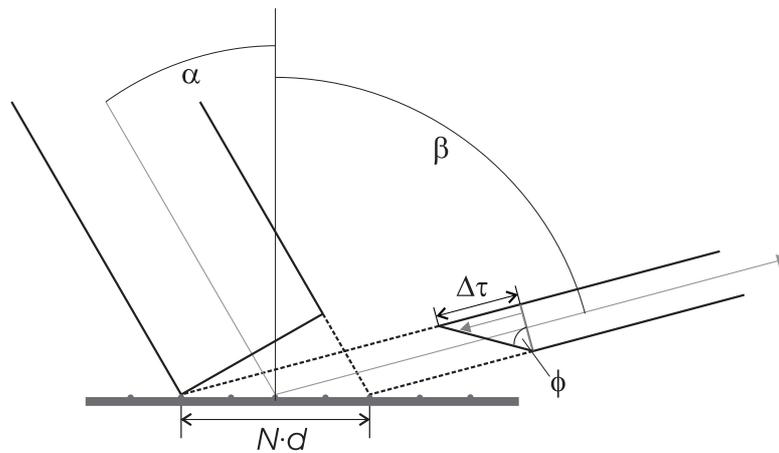


Abbildung 4.8: Zeitliche Pulsverbreiterung am Reflexionsgitter: Die ebene Wellenfront des einfallenden Strahls wird am Gitter durch die Dispersion um einen Winkel  $\phi$  gekippt, was zu einer zeitlichen Verlängerung der Pulsfront um  $\Delta\tau$  führt.

Bei einem Strahldurchmesser von 2 mm beträgt die Pulsverbreiterung der 25. Harmonischen  $\Delta\tau = 615$  fs. Zur Kompensation der Pulsverkipfung kann ein zweites Gitter eingesetzt werden. In Kombination mit einem reduzierten Strahldurchmesser (durch eine begrenzende Blende vor dem Gitter) hat Glandorf eine Pulslänge der 19. Harmonischen der 800 nm-Strahlung von  $182 \pm 14$  fs erreicht [15].

Es bleibt zu berücksichtigen, dass sowohl die Einführung eines weiteren reflektiven Elements als auch der Einsatz einer Blende den Photonenfluss erniedrigt. Dies ist in Anbetracht der ohnehin niedrigen Photonenzahlen problematisch, so dass evtl. zusätzliche Möglichkeiten wie der Einsatz von beugenden Multilayerspiegeln zu erwägen ist. Während dieser Arbeit stand nur ein Reflexionsgitter zur Verfügung, so dass mit dispersionsverbreiterten Pulsen gearbeitet werden musste (siehe Abb. 4.14).

### Fokussierung der Hohe-Harmonische-Strahlung

Die Fokussierung von Licht im XUV-Spektralbereich kann nicht mit konventionellen refraktiven Optiken durchgeführt werden. Jegliche Art von Materie zeigt in diesem Bereich große Absorptionskoeffizienten und führt zu starken Strahlungsverlusten. Reflektive Optiken können aufgrund des kleinen Brechungsindex nicht unter kleinen Winkeln be-

trieben werden, sondern müssen stets - unter Ausnutzung des Phänomens der äußeren Totalreflexion - im streifenden Einfall mit Winkeln nahe an  $90^\circ$  bestrahlt werden. Als weitere Möglichkeit bieten sich noch diffraktive optische Elemente wie Multilayer-Spiegel oder Zonenplatten an (siehe Ausblick in Kap. 7) [105, 106].

Die ideale Struktur zur Fokussierung von divergenter Strahlung auf einen Punkt neben der optischen Achse ist eine ellipsoidale Oberfläche [107]. Die aus einem Punkt in zwei Dimensionen ausgesandten Lichtstrahlen können über eine Ellipse alle in einem Fokuspunkt vereinigt werden. Ebenso verhält sich eine ellipsoidale Oberfläche im Dreidimensionalen. Für große Krümmungsradien kann ein kleiner Bereich der ellipsoidalen Fläche gut durch eine toroidale Oberfläche angenähert werden. Da die Herstellung ellipsoidaler Flächen sehr aufwendig ist, werden in der Regel toroidale Flächen zur Fokussierung von Kugelwellen in nichtlinearer Geometrie verwendet. Ein Torus entsteht, indem ein Kreis des kleinen Radius  $R_1$  in einem Abstand  $R_2 > R_1$  um einen zentralen Punkt rotiert wird.

In dieser Arbeit wurde ebenfalls ein Toroidalspiegel zur Fokussierung der Hohe-Harmonische-Strahlung eingesetzt. Dieser wurde in der Werkstatt des Max-Planck-

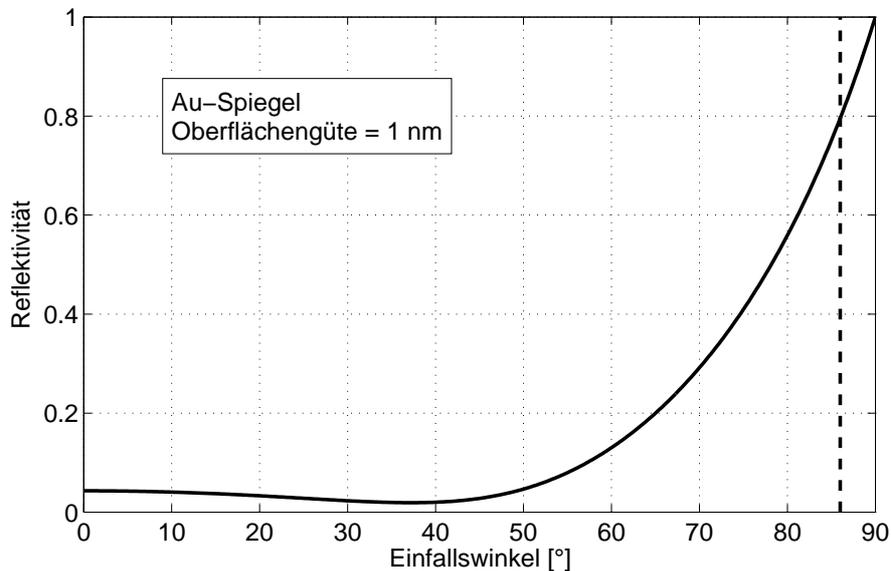


Abbildung 4.9: Die Abhängigkeit der Reflexion am Goldspiegel vom Einfallswinkel für Strahlung bei 38.6 eV

Instituts für Biophysikalische Chemie in Göttingen nach einer Vorlage von Schäfer [108] gefertigt. Er hat eine Beschichtung aus Gold, eine Größe von  $20 \times 100$  mm und besitzt Radien von  $R_1 = 24.1$  mm und  $R_2 = 5375.3$  mm. Unter der Annahme einer Oberflächengüte von 1 nm ergibt sich die in Abb. 4.9 gezeigte Winkelabhängigkeit der Reflektivität. Im Experiment wird der Spiegel unter einem Einfallswinkel von  $86^\circ$  gegen die Spiegelnormale bestrahlt, woraus eine Reflektivität von ca. 80 % resultiert. Die Fokussierungseigenschaften eines Toroidalspiegels verändern sich sehr stark bei variierenden Strahleingangsparametern (Divergenz, Einfallswinkel, usw.). Er muss daher sehr genau einjustiert werden und kann bei leichten Verschiebungen des Strahleingangs schnell zu einer Verschiebung der Fokusposition und zu einer Verschlechterung der Fokusqualität führen.

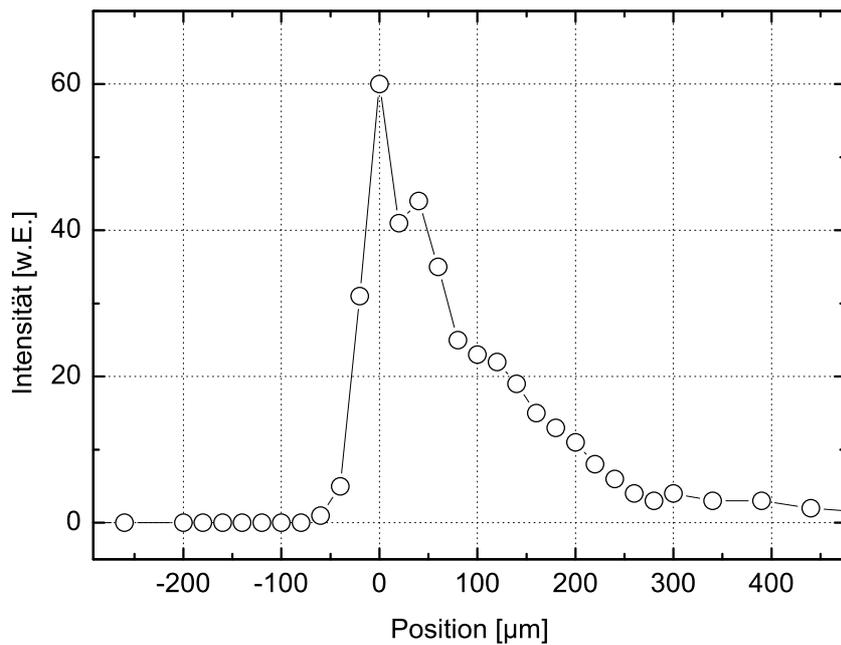


Abbildung 4.10: Laterale Ausdehnung des XUV-Pulses im Fokusbereich. Es ist die PE-Intensität des  $1b_1$ -Signals von flüssigem Wasser gegen die Position des Wasserstrahls bei festgehaltenem XUV-Fokus dargestellt.

In Abb. 4.10 ist näherungsweise die räumliche Ausdehnung des XUV-Pulses wiedergegeben. Dazu wurde ein Wasserstrahl mit einem Durchmesser von  $15\ \mu\text{m}$  als Sonde seitlich durch den XUV-Fokus bewegt und die Intensität des  $1b'_1$ -Signals von flüssigem Wasser (siehe Abb. 5.5) aufgetragen. Obwohl der Fokus eine stark asymmetrische Form aufweist, zeigt er bei halber Höhe eine Breite von  $\sim 100\ \mu\text{m}$ . Der Fokus liegt damit noch stark über dem theoretischen Limit, weist aber für die praktisch schwer einzustellende Fokussierung mit einer toroidalen Optik einen durchaus akzeptablen Fokussdurchmesser auf.

### 4.1.3 Erzeugung von IR-Pulsen bei 2.8 - 3.0 $\mu\text{m}$

Mit Hilfe eines optisch parametrischen Verstärkers (TOPAS, *travelling-wave optical parametric amplifier of super-fluoreszenz*, LIGHT CONVERSION LTD.) wird durch Differenzfrequenzerzeugung und parametrische Verstärkung Strahlung im Infrarotbereich von  $1.2\text{--}2.6\ \mu\text{m}$  erzeugt (Spezifikationen laut Hersteller, [109]). Der IR-Output des TOPAS besteht aus zwei senkrecht zueinander polarisierten Lichtwellen. Die höherfrequente Welle heißt *Signal* ( $\lambda_{\text{signal}} \leq 1.6\ \mu\text{m}$ ) und ist senkrecht in Bezug auf die erzeugende Lichtwelle polarisiert; die niederfrequente Welle heißt *Idler* ( $\lambda_{\text{idler}} \geq 1.6\ \mu\text{m}$ ) und besitzt parallele Polarisation in Bezug auf die erzeugende Lichtwelle. Strahlung im mittleren IR-Bereich ( $\lambda > 2.6\ \mu\text{m}$ ) ist mit dem TOPAS in seiner Standardkonfiguration nicht in ausreichender Energie zu erreichen, da ab  $2.5\ \mu\text{m}$  die IR-Absorption der verwendeten BBO-Kristalle stark zunimmt [110].

Um den IR-Spektralbereich dennoch zu größeren Wellenlängen auszuweiten, wird eine Methode von Emmerichs *et al.* verwendet [95, 111]. Die nahezu kollinear aus dem TOPAS austretende IR-Strahlung und der Rest der  $800\ \text{nm}$ -Fundamentalstrahlung werden in  $15\ \text{cm}$  Entfernung hinter dem Topas in einem  $5\ \text{mm}$  langen KTP-Kristall erneut überlagert (KTP zeigt hohe IR-Transmission bis zu  $4.5\ \mu\text{m}$ ). Der TOPAS wird so eingestellt, dass Signal-Wellenlängen von  $< 1.1\ \mu\text{m}$  erzeugt werden. Die dabei erhaltenen geringen Intensitäten reichen aus, um in dem KTP-Kristall einen zweiten optisch parametrischen Prozess mit dem restlichen Fundamentallicht ( $800\ \text{nm}$ ) zu initiieren [111]. Dabei entstehen Idler-Pulse im Wellenlängenbereich von  $2.8\text{--}3.0\ \mu\text{m}$  mit Pulsenergien von  $15\text{--}40\ \mu\text{J}$  (Abb. 4.11). Die Idler-Welle besitzt dieselbe Polarisation wie die Fundamentalstrahlung, ist also ebenfalls horizontal polarisiert.

Der TOPAS wird in diesem Experiment mit  $670 \mu\text{J}$  der komprimierten Hurricane-Strahlung gepumpt. Die Pumpstrahlung besitzt eine Pulslänge von 100 fs und horizontale Polarisation (p-Polarisation).

### Fokussierung des IR-Lichtes

Der Strahldurchmesser  $d_f$  im Fokusbereich kann aufgrund der Beugungsbegrenzung einen minimalen Wert nicht unterschreiten. Dieses theoretische Limit lässt sich für ideale Gaußstrahlen nach folgender Gleichung berechnen

$$d_f = \frac{4}{\pi} \frac{\lambda \cdot f}{d_0 \cdot K}. \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnen  $\lambda$ ,  $f$  und  $d_0$  die Wellenlänge des Lichtes, die Brennweite der Linse und den Durchmesser der Strahlung auf der Linse.  $K = 1/M^2$  ist die so genannte Strahlqualitätskennzahl, die häufiger in Form von  $M^2$  angegeben wird.

Der IR-Puls besitzt einen Durchmesser von ca. 7 mm. Zur Fokussierung der IR-Strahlung wird ein aluminiumbeschichteter  $60^\circ$ -„off-axis“ Parabolspiegel (EDMUND OPTICS) mit einer Brennweite von 34 mm eingesetzt. Die Strahlqualität der Hurricane-Fundamentalstrahlung ist  $M^2 \approx 2$  [96]. Für die Strahlqualität des Topas wird vom Hersteller  $M^2 = 1.3 \times (M_{\text{pump}}^2)$  angegeben [109]. Unter der Annahme, dass die Strahlqualität

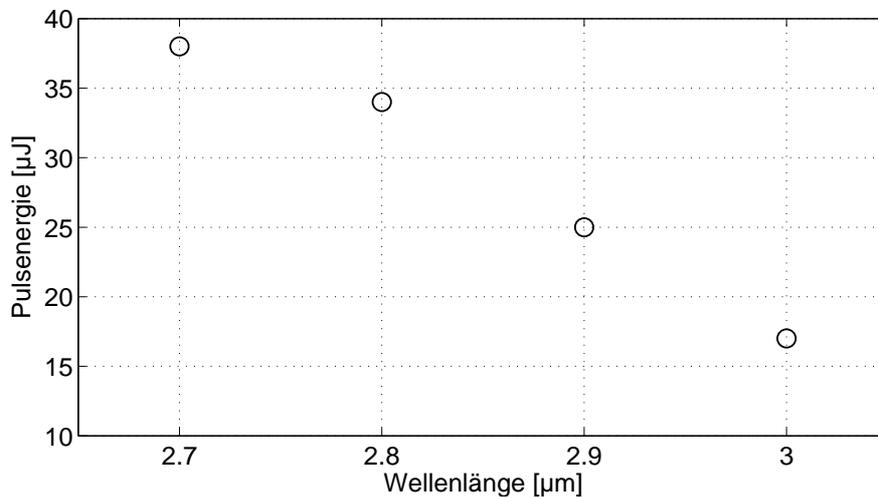


Abbildung 4.11: Die Wellenlängenabhängigkeit der IR-Pulsenergien hinter dem IR-Prisma für  $2.7 - 3.0 \mu\text{m}$

des IR-Pulses am Parabolspiegel  $M^2 = 2.6$  ist, ergibt sich nach Formel 4.2 für eine IR-Wellenlänge von  $\lambda_{\text{IR}} = 2800 \text{ nm}$  ein theoretischer Fokusedurchmesser von  $45 \mu\text{m}$ .

Dieser Durchmesser stellt eine Untergrenze dar und kann nur unter idealen Fokussierungsbedingungen erreicht werden. Neben Abweichungen vom idealen Gausstrahlverhalten ist auch eine ideale Justage des Parabolspiegels unter der anspruchsvollen geometrischen Anordnung in der Vakuumkammer nur schwer zu erreichen. Es ist also davon auszugehen, dass tendenziell ein vergrößerter Fokus vorliegt. Bestimmungen des Durchmessers mit der „Knife-Edge“-Technik haben mit einem experimentellen Durchmesser von  $70\text{--}100 \mu\text{m}$  diese Vermutung bestätigt [112].

#### 4.1.4 Überlagerung von IR- und XUV-Puls

Beide Laserpulse müssen für die zeitaufgelösten Messungen auf dem Mikroflüssigkeitsstrahl überlagert werden. Dazu muss sowohl der zeitliche als auch der räumliche Überlapp exakt eingestellt werden. Zur Feinjustage des zeitlichen Überlapps wird eine motorgetriebene Verzögerungsbühne (MM 4000, NEWPORT) verwendet.

Es ist unerlässlich eine grobe Vorjustage durchzuführen, um die Pulse in der Zeitdomäne bereits dicht aneinander heranzuführen. Zu diesem Zweck wurde in beiden Lichtrichtun-

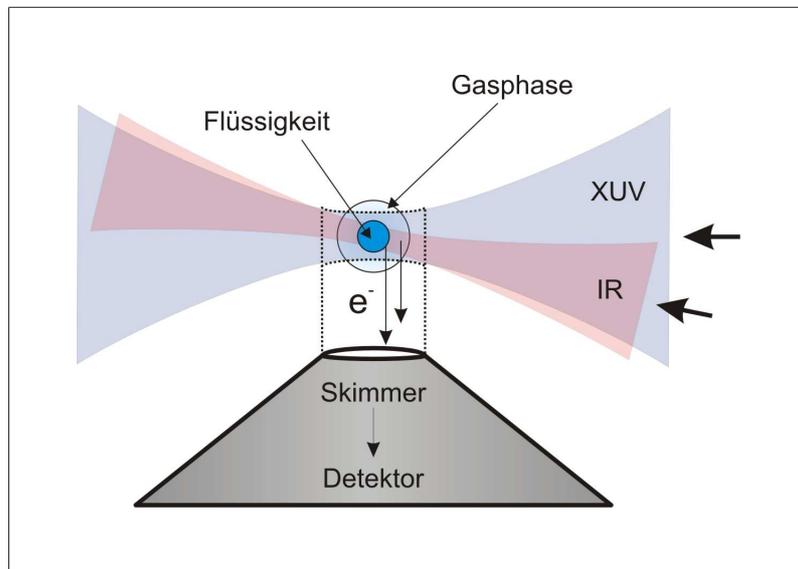


Abbildung 4.12: Geometrie der Überlagerung von IR-Pump- und XUV-Probe-Puls auf dem Flüssigkeitsstrahl

gen (IR-Pump und XUV-Probe) auf die Photonenkonversion verzichtet und das ungestörte Fundamentallicht (800 nm-Strahlung) über dieselbe optische Anordnung bis in die Experimentierkammer gelenkt. Dort wurden die Pulse dann auf einem BBO-Kristall räumlich überlagert und einer der Lichtwege so lange variiert, bis in dem Kristall durch Summenfrequenzerzeugung die zweite Harmonische des 800 nm-Lichts sichtbar wurde. Die hierdurch erreichte Anpassung des Lichtweges über die Verzögerungsbühne musste nach Einschalten der Konversionsprozesse und der dadurch leicht geänderten optische Wege (veränderte Propagationsrichtung durch das IR-Prisma; veränderte Propagationszeiten durch optische Komponenten) nur wenig korrigiert werden.

Das Erzielen der räumlichen Überlappung wird durch die Verwendung des Mikroflüssigkeitsstrahls erleichtert. Dieser wirkt in einer Dimension als inverse Blende und erleichtert damit die Justage im Vergleich zu einem in zwei Dimensionen ausgedehnten Untersuchungsobjekt erheblich. Zuerst kann der XUV-Puls auf den Flüssigkeitsstrahl fokussiert werden. Die Optimierung seiner Lage wird durch eine Optimierung des Photoelektronensignals vorgenommen. Auf diese Weise wird sicher gestellt, dass sich der XUV-Puls bereits in optimaler Position auf dem Wasserstrahl befindet.

Der IR-Puls ist ausreichend intensiv, um auf dem Wasserstrahl ein Plasma zu zünden, das sich durch helles Leuchten bemerkbar macht. Auf diese Weise kann der IR-Puls in horizontaler Ausdehnung mit Sicherheit auf dem Wasserstrahl lokalisiert werden. Anschließend muss er nur noch vertikal bewegt werden, bis eine IR-induzierte Veränderung im Photoelektronenspektrum sichtbar wird. Bei einer Unsicherheit in Bezug auf die zeitliche Überlagerung bietet es sich an, eine positive Verzögerungszeit einzustellen, so dass der IR-Anregungspuls mit Sicherheit vor dem XUV-Abfragepuls auf der Probe eintrifft.

#### **Kreuzkorrelation zwischen IR- und XUV-Puls**

Die zeitliche Länge des XUV-Pulses kann über eine Kreuzkorrelationsmessung mit einem zweiten Lichtpuls bekannter Länge bestimmt werden. Es bietet sich an, diese Messung mit dem IR-Lichtpuls durchzuführen. Dessen zeitliche Länge wurde von Emmerichs *et al.* auf ca. 250 fs bestimmt [95].

In dem vorliegenden Fall entstehen bei gleichzeitiger Anwesenheit beider elektromagnetischer Felder schnelle Elektronen mit zusätzlicher kinetischer Energie, wie sie in Abb. 4.13 gezeigt sind. Diese Energie wird in Form von resonanter Multiphotonenanregung aus dem IR-Strahlungsfeld geliefert. Aufgrund der Beschleunigung um bis zu 10 eV müssen bei

diesem Prozess bis zu 20 IR-Photonen auf die Elektron übertragen werden. Es handelt sich also um einen hoch-nichtlinearen Prozess.

Die Kreuzkorrelation zwischen XUV-Puls (38.6 eV) und IR-Puls (2900 nm) besitzt eine Halbwertsbreite von 527 fs. Sie ergibt sich als Schnitt durch das Korrelationssignal aus Abb. 4.13 bei einer kinetischen Energie von 36 eV. Dies bedeutet in Bezug auf die ohne IR-Puls maximal gefundene kinetische Energie von 30 eV eine Energieerhöhung um 6 eV. Der Prozess muss in Bezug auf das IR-Strahlungsfeld von einem hohen nichtlinearen Grad sein, so dass der IR-Puls als sehr kurzer Abtastpuls angenommen werden kann. Die Form der Kreuzkorrelation gibt damit in guter Näherung die Form des XUV-Pulses wieder. In jedem Fall stellt sie dessen zeitliche Obergrenze dar, so dass für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse von einer zeitlichen Auflösung von ca. 500 fs gesprochen werden kann.

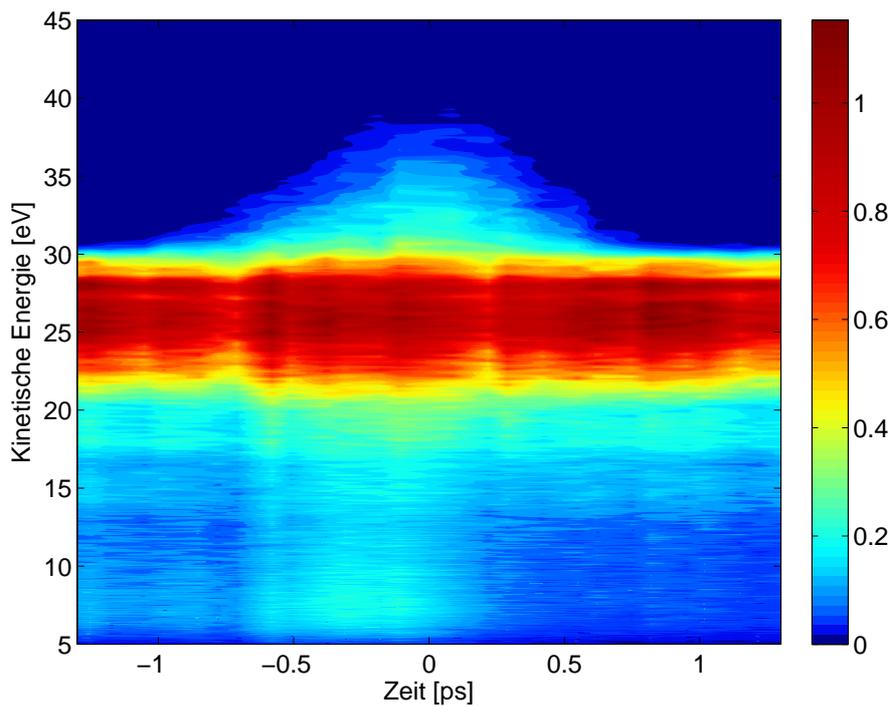


Abbildung 4.13: Korrelationssignal beschleunigter Elektronen um den zeitlichen Nullpunkt auf einem flüssigen Ethanolstrahl

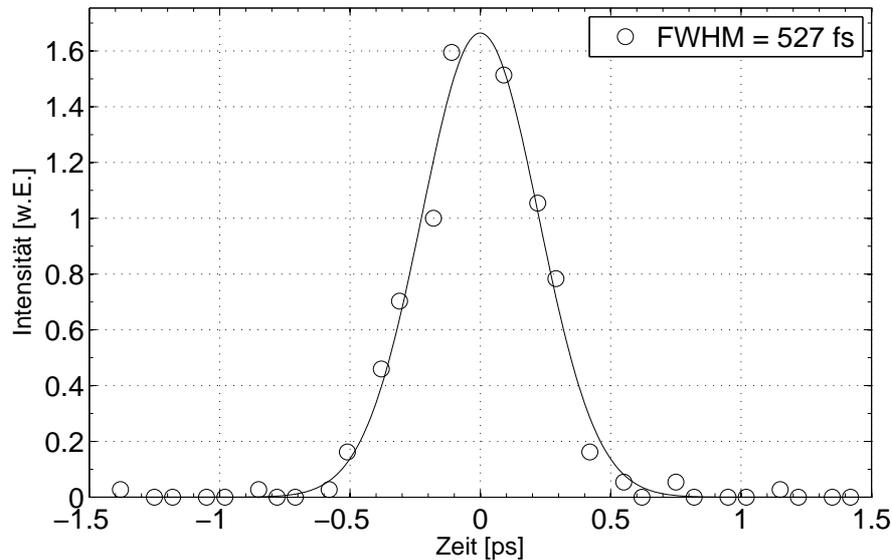


Abbildung 4.14: Kreuzkorrelation des XUV-Pulses (38.6 eV) mit dem IR-Puls (2900 nm) auf einem Ethanol-Flüssigkeitsstrahl. Es wird eine Halbwertsbreite von 527 fs gemessen, die eine Obergrenze für die Pulslänge des XUV-Pulses angibt.

## 4.2 Die Vakuumapparatur

Sowohl die Propagation von Strahlung im XUV-Spektralbereich als auch die Erzeugung und Detektion von Photoelektronen erfordern die Arbeit im Vakuum. Dabei ist zur Vermeidung von Reabsorption der XUV-Strahlung ein Druck von  $< 10^{-3}$  mbar auch über längere Distanzen ausreichend (vergleiche Abb. 4.6). Die Arbeit mit Photoelektronen erfordert Vakuumbedingungen von  $< 10^{-5}$  mbar, um Streuprozesse der Elektronen mit Gasphasenmolekülen zu unterdrücken. Schließlich werden sowohl zur Detektion der Photoelektronen als auch als Monitor für die XUV-Strahlung *Micro-Channel-Plate*-Detektoren (MCPs) verwendet, die erst bei Vakuumbedingungen ab  $10^{-6}$  mbar eingesetzt werden dürfen. Insgesamt handelt es sich dabei um den Hochvakuumbereich ( $10^{-3} - 10^{-7}$  mbar), der den Einsatz von Turbomolekularpumpen erfordert.

Das Vakuumsystem ist in fünf separierbare Vakuumkammern unterteilt (siehe Abb. 4.15):

In der Hohe-Harmonische-Kammer befindet sich die Kapillare zur Argonzufuhr und zur Erzeugung der hohen Harmonischen. Aufgrund des permanent ausströmenden Argongases muss die Kammer mit einer saugstarken Pumpe evakuiert werden. Es wird eine Wälzkolbenpumpe ( $350 \text{ m}^3/\text{h}$ ) mit einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe verwendet. Der Betriebsdruck in der Hohe-Harmonische-Kammer beträgt  $4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  bei Lochgrößen der Kapillare von  $200 \mu\text{m}$  Durchmesser und einem Druck von  $100 - 300 \text{ mbar}$ . Die Gitterkammer beinhaltet das Reflexions-Beugungsgitter (Abschnitt 4.1.2), das zur spektralen Selektion der Harmonischen eingesetzt wird. Die Gitterkammer ist in Richtung der Hohe-Harmonische-Kammer mit einem Ventil mit Dünnschichtfilter ausgestattet, so dass diese beiden Vakuumbereiche vollständig voneinander getrennt werden können. Es kann auf diese Weise der unvermeidlich höhere Druck in der Hohe-Harmonische-Kammer auf diese Kammer beschränkt werden. In Strahlpropagationsrichtung ist die Gitterkammer mit der Kombination aus Spiegelkammer und Experimentierkammer verbunden. In diese Richtung ist kein Filter eingesetzt, so dass ein Druckgradient aus der gas-exponierten Experimentierkammer in Richtung der Gitterkammer vorliegt. Die Gitterkammer wird mit einem Pumpenpaar aus Turbomolekularpumpe/Scrollpumpe

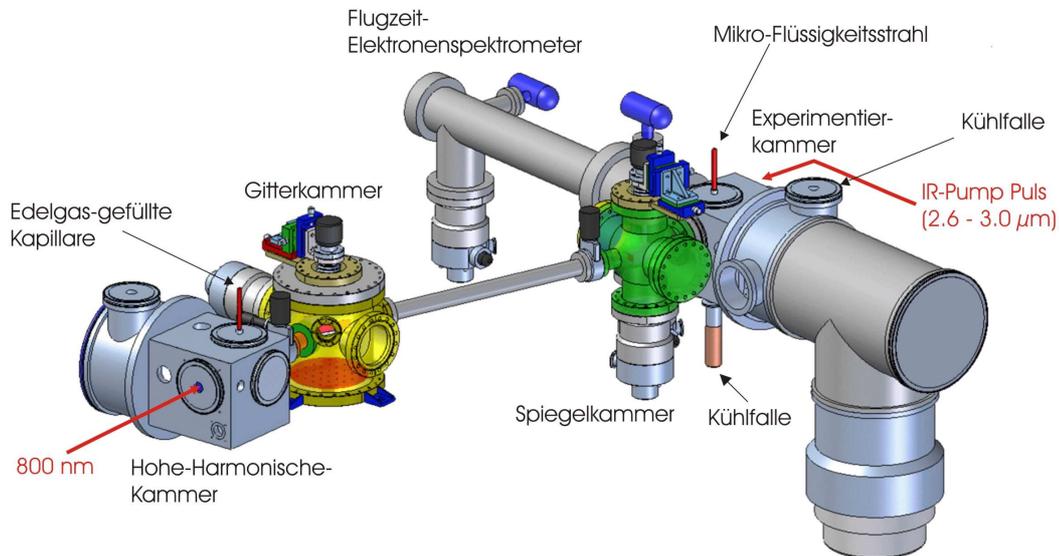


Abbildung 4.15: Das Mehrkammer-Vakuumsystem

evakuiert. Es kann ein Betriebsvakuum von  $< 10^{-5}$  mbar eingehalten werden, solange der Filter in Richtung der Hohe-Harmonische-Kammer vollständig abdichtet.

Die Spiegelkammer ist direkt mit der Experimentierkammer verbunden und kann nicht von dieser abgetrennt werden. Sie beinhaltet den Toroidalspiegel, der die XUV-Strahlung auf den Flüssigkeitsstrahl fokussiert.

Die Experimentierkammer ist als Würfel konzipiert und stellt die zentrale Kammer des Experimentes dar. Der Mikroflüssigkeitsstrahl wird von oben in die Kammer eingeführt und unter der Kammer in einer flüssigstickstoffgekühlten Kühlfalle ausgefroren. Eine weitere Kühlfalle hängt in der Nähe des Pumpenausganges. Auf der optischen Achse werden beide Lichtpulse unter kleinem Winkel auf den Flüssigkeitsstrahl fokussiert. Die Experimentierkammer wird mit einer leistungsfähigen Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 1600 l/s) evakuiert. Der Druck in der Experimentierkammer bei laufendem Experiment beträgt  $2 \times 10^{-4}$  mbar.

In Fortsetzung der Lichtpropagation auf der optischen Achse befindet sich hinter dem Wasserstrahl ein XUV-empfindlicher MCP-Detektor, der separat gepumpt und mit

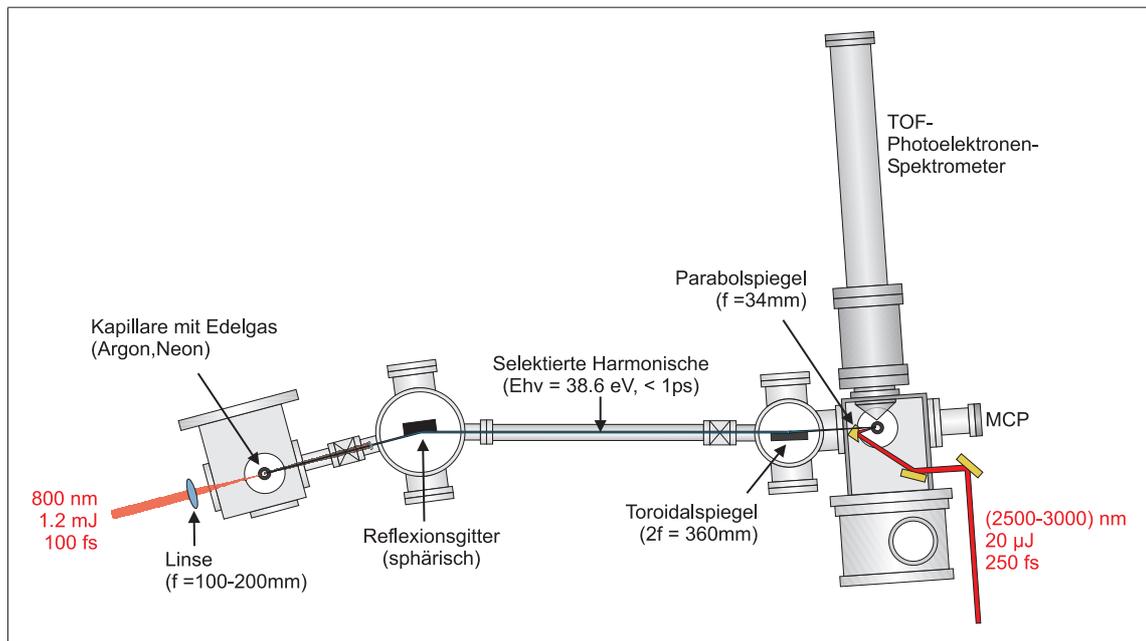


Abbildung 4.16: Die Einkopplung und Propagation der Laserstrahlung in der Vakuumapparatur

einem weiteren Dünnschichtfilter vom restlichen Vakuumaufbau abgetrennt wird. Mit Hilfe des bildgebenden MCPs kann der Schattenwurf des Wasserstrahls im hochenergetischen Lichtfeld beobachtet werden.

Als letzte Vakuumkammer ist das Flugzeit-Elektronenspektrometer zu nennen, das detailliert in Abschnitt 4.4 erklärt ist.

### 4.3 Der Mikroflüssigkeitsstrahl

Der Mikrowasserstrahl ist detailliert in Ref. [76, 113, 27, 114] beschrieben. An dieser Stelle soll nur kurz auf die grundlegenden Eigenschaften eingegangen werden.

Das Hauptproblem bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit Photoelektronenspektroskopie ist der hohe Dampfdruck, den ein Großteil der relevanten Substanzen aufweisen. Die Installation einer statischen flüssigen Probe im Vakuum ist unmöglich, da diese in kurzer Zeit verdampfen würde. Zusätzlich verhindert eine ausgeprägte Gasphase über der Flüssigkeitsoberfläche, dass Photoelektronen aus der Flüssigkeit ausdringen und zum Spektrometer vordringen können (siehe Abschnitt 3.3). Diesem Umstand Rechnung tragend wurden dynamische Probezuführungsmechanismen entwickelt, die ständig eine neue Flüssigkeitsoberfläche zur Verfügung stellen [90, 21]. Um den Dampfdruck der Flüssigkeiten zu reduzieren, mussten entweder große Mengen an Salz zugegeben oder die Temperatur stark reduziert werden.

Als Maß für die Durchführbarkeit von XUV-Photoelektronenspektroskopie ( $E_{h\nu} = 10-100$  eV) wurde das Produkt aus dem vorliegenden Gasdruck  $p_{\text{gas}}$  und der Transferlänge  $l_{\text{trans}}$ , über die ein Elektron unter dem erhöhten Gasdruck transportiert werden muss, definiert. Nach Siegbahn sollte dieses Produkt den Wert  $0.13$  mbar·mm nicht überschreiten [21]. Für Wasser bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) würde dies eine Transferlänge von  $l_{\text{trans}} = 6$   $\mu\text{m}$  bedeuten, die experimentell nicht zu realisieren ist.

Ein großer Fortschritt war der von Faubel eingeführte Mikroflüssigkeitsstrahl [25, 115]. Dieser wird erzeugt, indem eine Flüssigkeitsmenge von  $0.2-0.4$  ml pro Minute durch eine Quarzdüse mit einer Öffnung im Mikrometerbereich ( $10-20$   $\mu\text{m}$ ) gedrückt wird (HPLC-Pumpe, TECHLAB INSTRUMENTS, Model Economy 2/ED). Dabei stellen sich Hintergrunddrücke von  $10-50$  bar ein. Die Geschwindigkeit kann einfach aus dem Fluss

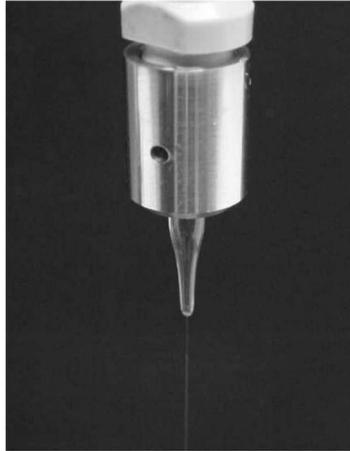


Abbildung 4.17: Der Mikroflüssigkeitsstrahl

$F$  und der Fläche  $A_{\text{noz}}$ , durch den die entsprechende Menge pro Zeiteinheit fließen muss, bestimmt werden:

$$v_{\text{fil}} = \frac{F}{A_{\text{noz}}} = \frac{F}{\pi (d_{\text{noz}}/2)^2}. \quad (4.3)$$

Es ergeben sich Geschwindigkeiten von 10–50 m/s. Zwischen zwei Laserpulsen, die 1 ms auseinander liegen (Repetitionsrate von 1 kHz), bewegt sich der Strahl 1.0–5.0 cm. Es kann also für jeden Puls von einer neuen unverbrauchten Wasseroberfläche ausgegangen werden. Innerhalb einer Beobachtungszeit von 1 ns nach einem Anregungspuls bewegt sich der Wasserstrahl hingegen nur um 10 nm. Auf dieser Zeitskala und in Bezug auf einen Laserfokus von  $> 100 \mu\text{m}$  kann das Wasser als ruhend betrachtet werden. Die Geschwindigkeitskomponente in Flussrichtung sollte keinen Einfluss auf Messungen im Sub-Nanosekundenbereich zeigen.

Bei der Expansion des Wassers ins Vakuum kommt es zu einer starken Abkühlung durch Verdunstung. Diese Abkühlung kann zu einem Ausfrieren des Wasserstrahls führen. Durch die hohen Geschwindigkeiten, mit der immer temperiertes Wasser zugeführt wird, kann das Ausfrieren aber effektiv verhindert werden.

Hinter der Düse bildet sich ein Flüssigkeitsfilament aus, das nach einer Länge  $L$  in Tröpfchen zerfällt. Sie kann nach der Rayleigh-Theorie für nicht-viskose Jets (ohne Berücksichtigung der inneren Reibung) berechnet werden zu

$$L = 3v\sqrt{\frac{\rho d^3}{\sigma}}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $v$  die Geschwindigkeit des Jets,  $\rho$  die Dichte,  $d$  der Düsendurchmesser und  $\sigma$  die Oberflächenspannung. Die Länge  $L$  nimmt mit kleiner werdender Oberflächenspannung  $\sigma$  zu ( $L_{\text{Ethanol}} \simeq L_{\text{Methanol}} > L_{\text{Wasser}}$ ). Ein erweiterter Ansatz von Weber bezieht die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeiten mit ein. Es ergibt sich danach für die Zerfallszeit

$$\tau_z = \text{const} \cdot \left[ \sqrt{\frac{\rho d^3}{\sigma}} + \frac{3\eta d}{\sigma} \right]. \quad (4.5)$$

Die Konstante ist mit der Weber-Zahl verknüpft. Für diese kann in guter Näherung der Wert 12 angenommen werden [24].

Für Wasser beträgt die Zerfallszeit 0.13 ms. Bei einem Fluss von 0.3 ml/min und einem Düsendurchmesser von  $16 \mu\text{m}$  ergibt sich eine Geschwindigkeit von 25 m/s. Mit dieser Geschwindigkeit ergibt sich eine Zerfallslänge von 3.36 mm. Kurz hinter dem Düsenausgang kommt es aufgrund der Oberflächenspannung zu einer Kontraktion des Wasserstrahls, die von Kisters untersucht wurde [116]. Für einen Düsendurchmesser von  $10 \mu\text{m}$  wurde ein Kontraktionsfaktor von 0.63 gefunden.

### Aufladungseffekte am Wasserstrahl

Faubel unterscheidet zwei Arten von Aufladungen am Wasserstrahl [75, 27]: Einerseits tritt eine photoinduzierte Aufladung durch die Emission von Elektronen auf. Andererseits bewirkt das fließende Wasser selbst eine Ladungstrennung, die zu erheblichen Oberflächenpotentialen führen kann. Es hat sich experimentell gezeigt, dass der Zusatz einer geringen Salzmenge unter Erzeugung von Lösungen diese Probleme größtenteils behebt. In der Regel reicht die Verwendung einer Salzlösung mit Konzentrationen im Millimol-Bereich aus.

Reines Wasser besitzt im Gegensatz zu Leitungswasser (0.05 S/m) nur eine Leitfähigkeit von  $5 \times 10^{-6}$  S/m und kann damit bereits als Isolator betrachtet werden. Durch die Bestrahlung mit XUV-Licht werden lokale Ladungen erzeugt, die bei der vernachlässigbaren

Leitfähigkeit nur durch die Eigenbewegung des Strahls aus der Beobachtungsregion entfernt werden können. Das elektrostatische Potential, das sich an der Oberfläche eines Filaments mit dem Durchmesser  $d_{\text{fil}}$  ausbildet, beträgt

$$U_0 = 1/(4\pi\epsilon_0\epsilon)(2/d_{\text{fil}})(I_{\text{PE}}/v_{\text{fil}}). \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $I_{\text{PE}}$  der durch die Photoelektronen repräsentierte Strom, der nach

$$I_{\text{PE}} = d_{\text{fil}}L \cdot j_{h\nu}e_0P_e \quad (4.7)$$

berechnet werden kann [75] ( $L$ : bestrahlte Länge des Strahls,  $j_{h\nu}$ : Photonenfluss,  $P_e$ : Emissionswahrscheinlichkeit).

Wenn die Mikroflüssigkeitsstrahl-Technik verwendet wird, kann die effektive Länge  $p \cdot d$  der zu durchdringenden Gasphasenschicht bestimmt werden zu [25, 75]

$$p \cdot d = \int_{R_{\text{strahl}}}^{R_{\text{spek}}} p(r)dr \quad (4.8)$$

$$= p_0 R_{\text{strahl}}[\ln(R_{\text{spek}}) - \ln(R_{\text{strahl}})]. \quad (4.9)$$

Hierbei ist  $R_{\text{strahl}}$  der Durchmesser des Mikrostrahls und  $R_{\text{spek}}$  die Entfernung des Spektrometereingangsspaltens vom Zentrum des Mikrostrahls. Der Dampfdruck an der Wasseroberfläche beträgt 9.1 Torr bei 10°C. Bei einem maximalen Durchmesser des Mikrostrahls von 20  $\mu\text{m}$  ergibt sich eine kritische Entfernung des Spektrometers von 11 mm, die für die Aufnahme der PES-Spektren nicht überschritten werden sollte.

## 4.4 Das Flugzeit-Elektronenspektrometer

Die Detektion der Photoelektronen wird mit einem Flugzeit-Elektronenspektrometer der Firma KAESDORF durchgeführt. Es handelt sich bei dem Gerät um einen Prototypen, der speziell für dieses Experiment konstruiert wurde [117].

Das Spektrometer besitzt eine Eintrittsblende von 2 mm, vor die ein Skimmer aus Titan montiert wird. Es stehen verschiedene Skimmer mit Öffnungen von 100-200  $\mu\text{m}$  zur Verfügung. Der Skimmer dient in erster Linie zur Unterteilung der Druckbereiche zwischen Experimentierkammer ( $> 10^{-5}$  mbar) und Spektrometer ( $< 10^{-6}$  mbar) und definiert eine differentielle Pumpstufe. Der Flüssigkeitsstrahl befindet sich während der Experimente in einer Entfernung von einigen hundert  $\mu\text{m}$  zum Skimmer. Aufgrund dieser

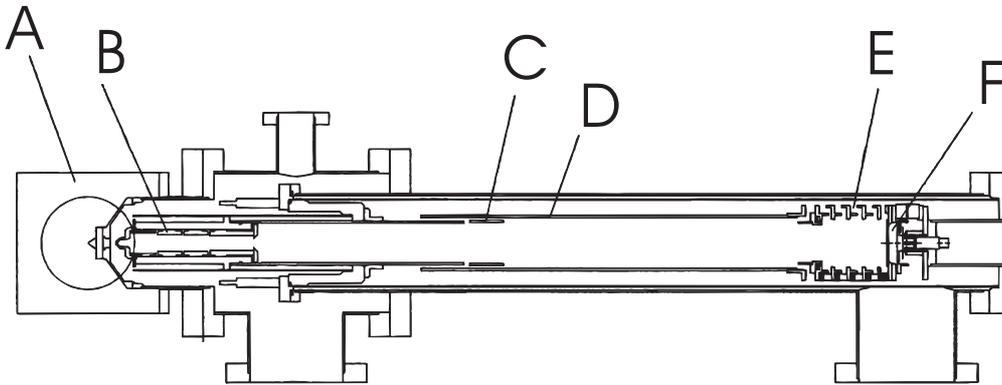


Abbildung 4.18: Skizze des Flugzeit-Elektronenspektrometers: A) Experimentierkammer, B) Abbremsoptik, C) Ablenkeinheit, D) Driftrohr, E) Nachbeschleunigungsstrecke, F) MCP-Detektor [117]

Geometrie ist der Skimmer nicht limitierend für den Einfangquerschnitt der Photoelektronen. Es ist vielmehr die Größe des Detektors, die den Raumwinkel der detektierten Photoelektronen festlegt.

Nach Eintritt in das Spektrometer folgt eine fünfstufige Abbremsoptik (Abb. 4.18-B), in der abbremsende Spannungen von 0 bis  $-1.0\text{ kV}$  angelegt werden können. Durch das Abbremsen wird die Flugzeit der Elektronen verlängert, was zu einer höheren Auflösung des Spektrometers führen kann. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde keine Abbremsspannung verwendet, da nur bei geringen Überschussenergien ( $< 40\text{ eV}$ ) gearbeitet und das Spektrometer dicht am Auflösungsoptimum betrieben wurde.

Hinter der Abbremsoptik beginnt eine freie Driftstrecke von  $60\text{ cm}$  Länge (Abb. 4.18-D). Zu Beginn der Driftstrecke befindet sich eine Ablenkeinheit (Abb. 4.18-C), durch welche die Elektronen senkrecht zur Flugrichtung sowohl in  $x$ -Richtung als auch in  $y$ -Richtung abgelenkt bzw. vorhandene Ablenkungen kompensiert werden können. Die Ablenkspannungen sind zu Beginn der Spektrenaufnahme für feldfreien Flug der Elektronen optimiert und in der entsprechenden Einstellung belassen worden.

Vor dem Detektor durchlaufen die Elektronen eine  $6.9\text{ cm}$  lange Nachbeschleunigungsstrecke (Abb. 4.18-E). Dort werden Spannungen von  $0.28$  bis  $1.5\text{ keV}$  angelegt, die sicherstellen, dass die auftreffenden Elektronen eine kinetische Mindestenergie von  $> 280\text{ eV}$  besitzen [118]. Dies ist notwendig, um eine ausreichende Detektionseffizienz zu erreichen.

Der Detektor (Abb. 4.18-F) ist ein Chevron Micro-Channel-Plate-Detektor (MCP) der Firma BURLE vom Typ BUI-S40-5-D60-MP mit einem aktiven Durchmesser von 40 mm und einer Porengröße von  $5\ \mu\text{m}$ . Die MCP-Spannung beträgt maximal  $+2.9\ \text{keV}$ , in den Messungen wurde stets mit  $+2.8\ \text{keV}$  gearbeitet. Chevron-MCPs zeigen bezogen auf die Elektronenvervielfältigung einen Verstärkungsfaktor von ca.  $10^5$ . Der Druck im Detektorbereich sollte  $< 10^{-6}$  mbar betragen. Durch das differentielle Pumpsystem konnte im Detektorbereich in der Regel ein Vakuum von  $< 10^{-7}$  mbar gehalten werden.

Die Detektionseffizienz von MCP-Detektoren hängt bei Elektronen und Ionen stark von der kinetischen Energie, bei Photonen stark von der Wellenlänge ab [119, 120, 118, 121]. Für Elektronen  $< 100\ \text{eV}$  sinkt die Effizienz auf  $< 10\%$  ab, während sie im Bereich

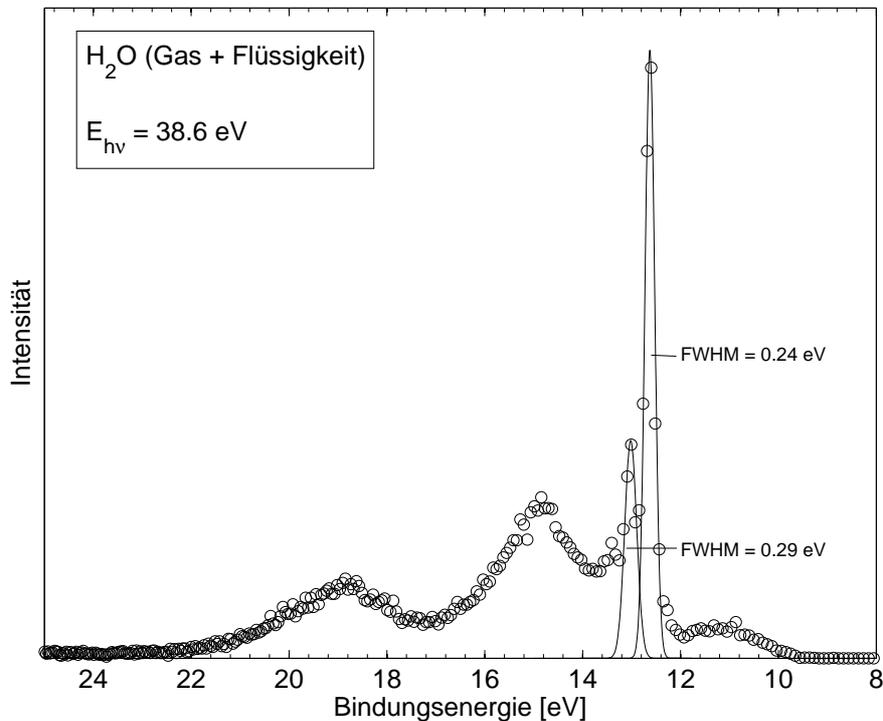


Abbildung 4.19: PE-Spektrum von gasförmigem Wasser (mit geringem Flüssigkeitsbeitrag): Die zweite Linie der Schwingungsfeinstruktur für die Photoionisation aus dem Schwingungsgrundzustand des  $1b_1$ -Orbital ist aufgelöst (siehe Abb. 3.2).

von 0.2- 2.0 keV kinetischer Energie 50- 85% beträgt. Eine gute Übersicht über MCP-Detektoren ist in Ref. [118, 121] zu finden.

Der Detektordurchmesser beträgt 40 mm in einer Entfernung von 85 cm zur Probenposition. Damit wird nur ein Raumwinkel von  $1.74 \times 10^{-3}$  sr (0.14 ‰ der Kugel­fläche) einer isotropen  $4\pi$ -Emission mit dem Detektor eingefangen. Der kegelförmige kanonische Raumwinkel (siehe Gl. 3.13) kann mit einem Öffnungswinkel von  $2.7^\circ$  beschrieben werden.

Zur Abschirmung vor äußeren Magnetfeldern ist das gesamte Spektrometer mit einem zweiteiligen  $\mu$ -Metallrohr ausgekleidet. Sowohl die differentielle Pumpstufe als auch das Spektrometer selbst werden jeweils mit einer Turbopumpe mit einem Saugvermögen von 260 l/s gepumpt.

### Zeitauflösung

Die Zeitauflösung von MCP-Detektoren ist sehr hoch. Da sie sehr dünn sind und hohe Spannungen verwenden, zeigen sie eine schnelle Elektronenvervielfältigung und sehr kurze Antwortzeiten. Typische Werte für die Anstiegszeit des Spannungspulses liegen im Bereich von einigen hundert Pikosekunden [118]. Für ein MCP mit  $5 \mu\text{m}$  Porengröße wird bei einer Spannung von 2200 V eine Anstiegszeit von 400 ps und eine Pulsbreite von 750 ps angegeben [122]. Eine konstante Auflösung in der Flugzeitdomäne entspricht aufgrund des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Flugzeit und Energie ( $E_{\text{kin}} = ms^2/(2t^2)$ ) einer variierenden Auflösung in der Energiedomäne. Für eine Driftstrecke

Kinetische Energie $E_{\text{kin}}$ [eV]	Flugzeit $t_{\text{fl}}$ [ns]	Energieauflösung $\Delta E/E$
40	218	260
30	250	300
20	305	370
10	428	520

Tabelle 4.1: Energieauflösung des Flugzeit-Spektrometers für kinetische Energien von 10-40 eV, bei einer Driftstrecke von 78 cm und einer anschließenden Nachbeschleunigungstrecke von 6.9 cm (+280 V)

von 78 cm - mit anschließender Nachbeschleunigung durch +280 V auf 7 cm Länge - und einer Anstiegszeit von 400 ps ergeben sich die in Tab. 4.1 angegebenen Werte.

In Abbildung 4.19 ist ein PE-Spektrum von gasförmigem Wasser (mit geringem Beitrag an flüssigem Wasser) abgebildet, in dem eine zweite Linie der Photoionisation aus dem  $1b_1$ -Orbital der Gasphase aufgelöst ist. Der Abstand der Peaks beträgt nach dem hochauflösten Spektrum aus der Gasphase genau 0.4 eV [71, 123, 93] (siehe Abb. 3.2).

Die native Halbwertsbreite des Peaks bei 12.6 eV kann mit hochauflösenden Spektrometern auf  $< 0.1$  eV bestimmt werden. Aus Abb. 4.19 kann eine Halbwertsbreite des schmalsten Signals von 0.24 eV bestimmt werden. Diese Breite korrespondiert gut mit der bei Weber [76] bestimmten Halbwertsbreite von 0.3 eV, die ebenfalls an einem Mikrowasserstrahl, allerdings mit einem besser auflösenden Spektrometer (0.02 eV) aufgenommen wurden. Der Vergleich dieser Werte lässt den Schluss zu, dass die mit dem Flugzeit-Spektrometer ermittelte Halbwertsbreite nicht eine Limitierung der Spektrometerauflösung zeigt, sondern vielmehr eine den Messungen am Wasserstrahl innewohnende Verbreiterung darstellt. Andererseits liegt ein Wert von 0.24 eV schon recht nah am unteren Limit, das nach Tab. 4.1 für eine kinetische Energie von 26 eV ( $1b_1$ -Peak  $H_2O$  bei  $E_{h\nu} = 38.6$  eV) bei ca. 0.15 eV anzusiedeln ist.



Abbildung 4.20: Screenshot des Messprogramms *9353-B32* der Firma ORTEC, das für die Aufnahme der Flugzeit-Spektren verwendet wurde

## 4.5 Datenaufnahme

Die Datenaufnahme erfolgt mit einem Vielkanalanalysator der Firma ORTEC. Die PCI-Karte *9353 100-ps Time Digitizer* misst nach einem auslösenden Startpuls (Triggerpuls) mehrere Stopppulse (Elektronencounts) mit einer Zeitaufösung bis zu 0.1 ns. Da der MCP-Detektor des Flugzeit-Spektrometers aber nur eine Zeitaufösung von 0.75 ns besitzt, wurden die Messungen in der Regel bei einer Samplerate von 0.4 ns durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren wurde mit der vom Hersteller mitgelieferten Software *9353-B32* ausgeführt. Abbildung 4.20 zeigt Informationen zu der verwendeten Version des Messprogramms. Über den Hauptmenüpunkt *Aquisition* und die Auswahl *Instrument Properties* werden die in Abbildung 4.21 gezeigten Konfigurationsfenster mit dem Namen *Measurement Settings* aufgerufen. Dort werden die Einstellungen wie abgebildet vorgenommen.

Zur Generierung des Triggersignals wurde die Transmission des fundamentalen Laserpulses durch einen HR800-Spiegel verwendet (siehe Abb. 4.1). Eine schnelle Photodiode (Anstiegszeit  $< 1$  ns) registriert dieses Signal und leitet es an den Eingang des Vielkanalanalysators weiter. Eine konstante Signalstärke von 0.4 Volt kann mit einem ju-

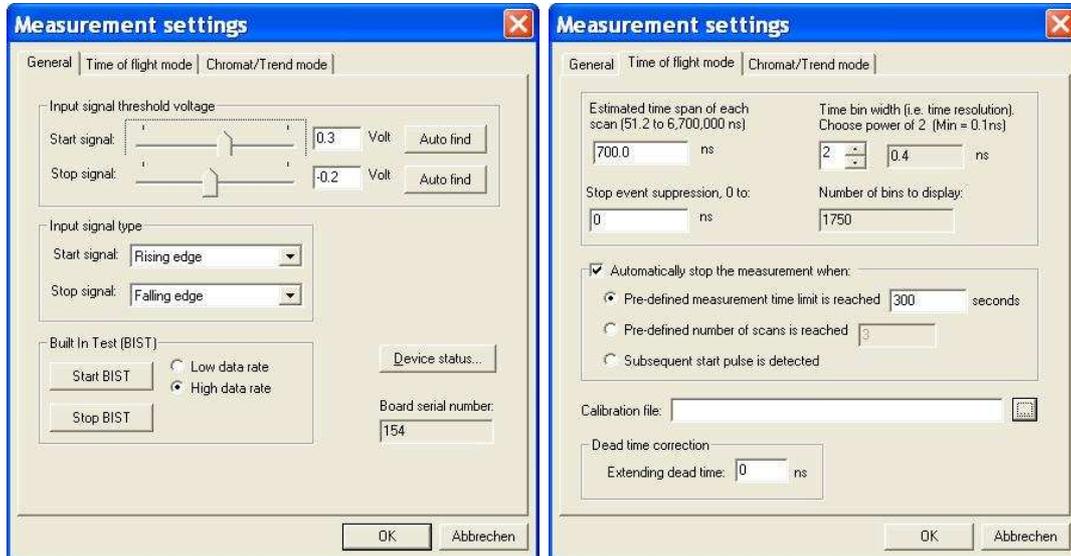


Abbildung 4.21: Konfigurationsfenster des Messprogramms Digitizer 9353 der Firma Ortec

stierbaren Polarisationsfilter vor der Photodiode erreicht werden (Kontrolle mit einem Oszilloskop). Die Ansprechschwelle für das Triggersignal wurde auf 0.3 Volt - 75 % des Signalmaximums - gesetzt.

Die Spannungssignale des Flugzeit-Elektronenspektrometers liegen im Mittel bei ca. -0.1 V. Sie werden mit einem Vorverstärker um einen Faktor 3 (oder 4) verstärkt. Im Messprogramm werden die Signale dann mit einer Ansprechschwelle von -0.2 Volt auf der fallende Flanke registriert.

Es wurden Flugzeiten bis 700 ns gemessen, was kinetischen Energien von 3.6 eV entspricht. Bei solch niedrigen Energien ist in der Regel keine strukturierte Intensität zu registrieren. Besonders für langsame Elektronen besteht eine große Gefahr von Ablenkungen durch elektrische oder magnetische Felder, die zu Verzerrungen der Trajektorien und grundsätzlich erschwerter Detektion führen. Zusätzlich können in diesen Bereich inelastisch gestreute Elektronen mit verfälschten Energien vorliegen, die eine verlässliche Auswertung erschweren.

## 4.6 Verwendete Chemikalien

In dieser Arbeit wurden Photoelektronenspektren von Wasser, Methanol und Ethanol aufgenommen. Aufgrund der Oberflächensensitivität der Messmethode und der relativen Unempfindlichkeit gegenüber kleinen Konzentration an Fremdstoffen (solange diese nicht besonders oberflächenaktiv sind) wird keine besondere Reinheit der Substanzen benötigt. Im Gegenteil ist eine gewisse Konzentration an Ladungsträgern notwendig, um Aufladungseffekte auf den Flüssigkeitsstrahlen auszugleichen und dadurch verursachte Instabilitäten und Messungenauigkeiten abzuschwächen. Es hat sich gezeigt, dass Salzkonzentrationen im Millimol-Bereich dazu ausreichend sind. Höhere Konzentrationen können für die Verdampfungsexperimente nicht verwendet werden, da die Salze sich auf dem Skimmer niederschlagen und dort zu unerwünschten Aufladungen führen (bzw. Aufladungen am Skimmer unterstützen).

Staubartige Verunreinigungen können allerdings Probleme verursachen, da sie die Mikrodüse verstopfen und damit zum Abbruch des Experiments führen können. Dies wird zwar größtenteils durch den Einsatz eines Mikrofilters (Porengröße  $0.5 \mu\text{m}$ ) im Zulaufsystem zur Düse verhindert. Der Filter kann aber ebenfalls durch Verunreinigungen verstopft werden, was grundsätzlich das Aufrechterhalten eines gleichmäßigen Mikrostrahls erschwert.

Im Fall des Wassers wurde auf gefiltertes Leitungswasser zurückgegriffen. Die spezifische Leitfähigkeit des Leitungswassers in Göttingen beträgt  $\kappa_{\text{goe}} = 3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ . Es entspricht damit der spezifischer Leitfähigkeit einer wässrigen NaCl-Lösung mit  $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (Die Äquivalentleitfähigkeit einer NaCl-Lösung beträgt  $\Lambda_{\text{NaCl}} = 126.5 \text{ cm}^2\text{S/mol}$ ).

Für die Messungen an Methanol und Ethanol wurden NaI-Lösungen mit Konzentrationen von  $2 - 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  angesetzt. Die Verwendung von anderen Salzen wie NaCl oder  $\text{MgSO}_4$  in Kombination mit den Alkoholen war zwar ausreichend zur Kompensation der Aufladungen am Mikrostrahl, erzeugte aber nachhaltige Probleme auf dem Skimmer.



## 5 Photoelektronenspektren am Mikroflüssigkeitsstrahl

In diesem Abschnitt werden XUV-Photoelektronenspektren an der flüssigen Phase vorgestellt. Die Spektren sind mit der neuen XUV-Laborquelle aufgenommen worden, die den Prozess der Hohe-Harmonische-Erzeugung für die Generierung der hochenergetischen Strahlung ausnutzt. Alle Spektren sind mit der 25. Harmonischen der fundamentalen Ti:Sa-Laserstrahlung bei 38.6 eV gemessen worden. Es sind Spektren an Wasser, an Alkoholen (Methanol und Ethanol) und an wässrigen Salzlösungen aufgenommen worden. Die gemessenen Rohdaten sind Flugzeitspektren, in denen die Photoelektronenintensität gegen die Flugzeit der Elektronen aufgetragen ist (siehe Abb. 5.4a). Diese Spektren müssen aus der Flugzeitdomäne in die Energiedomäne transformiert werden, um Zuordnungen der Intensitäten zu den energetischen Niveaus der gebundenen Elektronen (zu den Orbitalen) vornehmen zu können. Dazu wird eine Kalibrierungsfunktion benötigt, nach der diese Übersetzung stattfinden kann. Die Ermittlung und Durchführung der Kalibrierung wird in Abschnitt 5.1 genauer erklärt. In den folgenden Abschnitten 5.2.1 – 5.2.3 werden dann PE-Spektren von Wasser und den Alkoholen gezeigt und mit Literaturspektren verglichen.

Es folgt in Abschnitt 5.3 eine Vorstellung von polarisationsabhängigen Messungen am Wasser. Dazu wurde die XUV-Strahlung in Bezug auf die Spektrometerachse in  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  und im magischen Winkel bei  $54.7^\circ$  eingestrahlt. Es können damit Aussagen über die Anisotropie der Photoemission von flüssigem Wasser im Vergleich zu gasförmigem Wasser gemacht werden.

Im Abschnitt 5.4 wird ein kurzer Überblick über Messungen an wässrigen Salzlösungen gegeben. Dabei handelt es sich um Reproduktionen der Messungen von Weber [76], die das Potential dieses Experimentes zur Untersuchung von gelösten Substanzen verdeutlichen sollen.

## 5.1 Kalibrierung

Die Registrierung der Photoelektronen erfolgt mit einem Flugzeit-Elektronenspektrometer (siehe Kap. 4.4). Die Spektren liegen daher in der Flugzeitdomäne vor, d.h. die Photoelektronenintensität ist gegen die Flugzeit der Photoelektronen aufgetragen. Zu einer weiteren Verarbeitung und Auswertung müssen diese Spektren in die Energiedomäne übertragen werden. Hierbei ergibt sich direkt eine Übertragung in die Domäne der kinetischen Energie. Unter Berücksichtigung der eingestrahlten Photonenenergie kann eine Übertragung in die Bindungsenergie domäne erfolgen.

Die kinetische Energie eines Elektrons der Masse  $m_e$  und der Geschwindigkeit  $v$  beträgt

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e}{2} v^2. \quad (5.1)$$

Es lässt sich durch Ersetzen der Geschwindigkeit mit der zurückgelegten Flugstrecke  $s_{\text{fl}}$  und der benötigten Flugzeit  $t_{\text{fl}}$  für einen beschleunigungsfreien Flug die Beziehung

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e s_{\text{fl}}^2}{2} t_{\text{fl}}^{-2} \quad (5.2)$$

aufstellen. Für die Flugzeit bei einer konstanten kinetischen Energie  $E_{\text{kin},0}$  gilt dann

$$t_{\text{fl}} = \sqrt{\frac{m_e s_{\text{fl}}^2}{2 E_{\text{kin},0}}}. \quad (5.3)$$

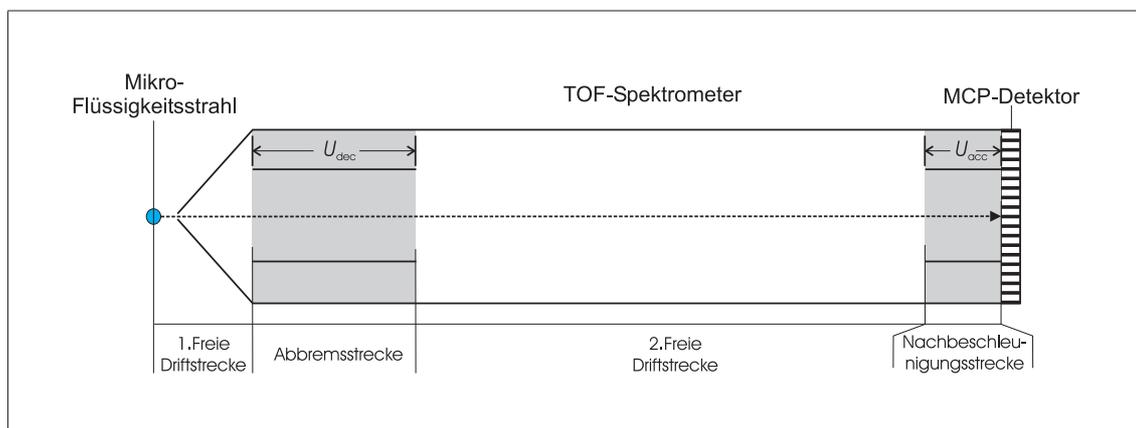


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer direkten Elektronentrajektorie vom Mikrostrahl zum MCP-Detektor

Im Fall einer konstanten Spannung  $U_{\text{acc}}$  über die Flugstrecke  $s_{\text{fl}}$  ergibt sich für die Flugzeit

$$t_{\text{fl}} = \frac{s_{\text{fl}}}{U_{\text{acc}}} \sqrt{2m_e} \left[ \sqrt{E_{\text{kin},0} + U_{\text{acc}}} - \sqrt{E_{\text{kin},0}} \right], \quad (5.4)$$

wenn die kinetische Energie beim Eintritt in die Flugstrecke  $E_{\text{kin},0}$  beträgt. Bei Kenntnis aller Streckenlängen und der anliegenden Potentiale müsste eine theoretische Bestimmung der Flugzeit-Energie-Relation möglich sein.

Da es bei der Arbeit am Mikrowasserstrahl aber leicht zu Aufladungseffekten mit unbekanntem Potentialen und leichten Verzerrungen der Elektronentrajektorien durch elektrische und/oder magnetische Felder kommt, ist eine rein theoretische Umrechnung von Flugzeiten in kinetische Energien in der Regel nicht exakt. Daher sollte eine Eichung mit einer Kalibrierungssubstanz erfolgen, die zu energetisch definierten Signalen im Flugzeit-Spektrum führt. Darauf basierend kann dann eine Kalibrierungskurve und durch Anpassung der Kurve eine Kalibrierungsfunktion ermittelt werden.

In Abb. 5.2 ist ein Nullte-Ordnungs-Spektrum von Wasser dargestellt. Dazu ist das Reflexionsgitter, das gewöhnlicherweise zur Auftrennung der Harmonischen verwendet

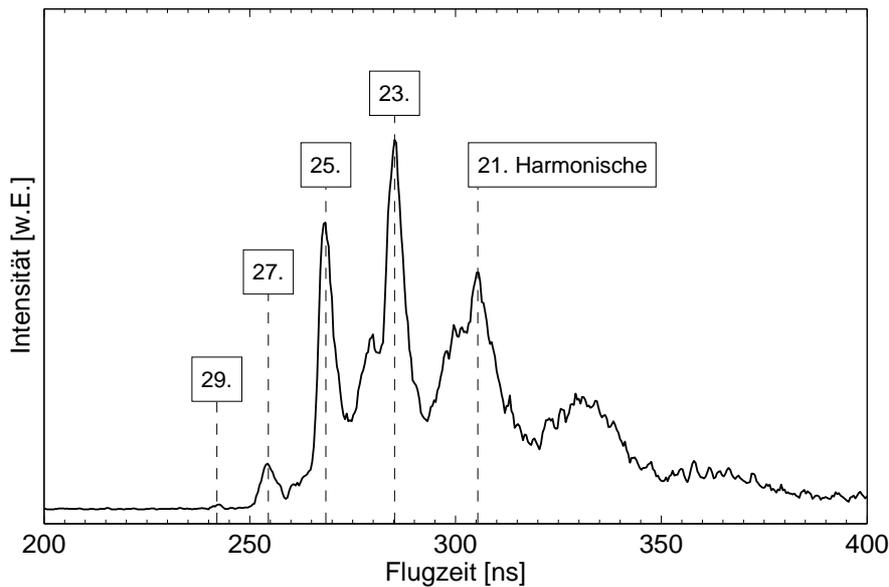


Abbildung 5.2: PE-Spektrum von Wasser in der nullten Beugungsordnung des Reflexionsgitters: Es können die  $1b_1$ -Gasphasensignale (12.6 eV Bindungsenergie) der 21. bis zur 29. Harmonischen zugeordnet werden.

wird, in die nullte Beugungsordnung gedreht worden. In dieser Ordnung findet keine Separierung der Harmonischen statt, sondern alle Harmonischen werden gleichzeitig auf die Probe eingestrahlt. Die ungeraden Harmonischen liegen genau um das Zweifache der fundamentalen Photonenenergie auseinander, was bei einer Fundamentalwellenlänge von 802 nm eine Energieseparierung von 3.1 eV bedeutet. In Abb. 5.2 sind die Überlagerungen von mindestens fünf Wasserspektren dargestellt, wobei das nachfolgende Spektrum immer mit einer Energiedifferenz von 3.1 eV einsetzt. In der Flugzeitdomäne sind die Signale jedoch nicht äquidistant. Als charakteristischer Punkt bietet sich das aus den Einzelspektren herausragende Signal des  $1b_1$ -Orbitals an, das einer Bindungsenergie von 12.6 eV zugeordnet wird. Da die jeweilige Photonenenergie bekannt ist, kann die zur Flugzeit gehörige kinetische Energie berechnet werden zu

$$E_{\text{kin}} = n \cdot E_{800 \text{ nm}} - 12.6 \text{ eV}, \quad (5.5)$$

mit  $n$  als Ordnung der Harmonischen und  $E_{800 \text{ nm}}$  als fundamentale Photonenenergie des Ti:Sa-Lasers. Die durch Auftragung der kinetischen Energie gegen die Flugzeit erhaltene Kurve wurde durch einen mathematischen Ansatz der Form  $E_{\text{kin}} = A \cdot t_{\text{fl}}^B + C$  angepasst.

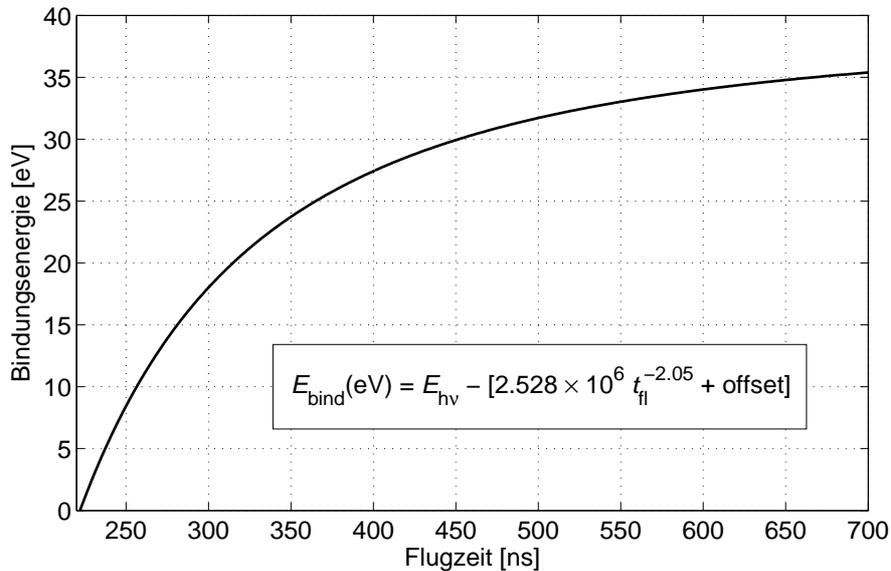


Abbildung 5.3: Kalibrierungskurve für die Transformation von der Zeitdomäne (Flugzeit in ns) in die Energiedomäne (Bindungsenergie in eV) für  $E_{\text{hv}} = 38.6 \text{ eV}$  und  $\text{offset} = -1 \text{ eV}$

Eine gute Übereinstimmung ließ sich für die Koeffizienten  $A = 2.528 \times 10^6$  eV,  $B = -2.05$  und  $C = -1.00$  eV erreichen. Dabei ist der eigentliche Zusammenhang zwischen Flugzeit und Energie in den Koeffizienten  $A$  und  $B$  enthalten, während  $C$  nur einen Offset darstellt, der eine parallele Verschiebung des Spektrums auf der Energieachse bewirkt. Der Offset  $C$  reflektiert hauptsächlich die Signalweiterleitungsdifferenz zwischen Trigger- und Signalschleife, die durch angepasste Kabellängen minimiert werden kann.

Durch kleine Potentiale im Bereich des Flüssigkeitsstrahls und des Skimmers kommt es von Messreihe zu Messreihe zu leichten Verschiebungen der Spektren. Es wurde daher die Lage eines charakteristischen Signals (für Wasser das  $1b_1$ -Orbital der Gasphase) als Referenzpunkt verwendet und auf der Energieachse fixiert. Der Offset-Wert der Kalibrierung wurde dementsprechend für jede Messreihe optimiert. Die anderen Kalibrierungsparameter wurden allerdings konstant gehalten. Die Tag-zu-Tag-Schwankungen der Offset-Werte lag im Bereich von  $\pm 0.05$  eV. In Abb. 5.3 ist die Beziehung zwischen Flugzeit und Bindungsenergie für einen Offset-Wert von -1.0 eV und die Photonenenergie der 25. Harmonischen (38.6 eV) dargestellt. Die Bindungsenergien der Valenzelektronen der untersuchten Systeme liegen im Bereich von 10 bis 30 eV. Nach der Kurve 5.3 sind die entsprechenden Photoelektronen bei Flugzeiten von 250 bis 450 ns zu erwarten.

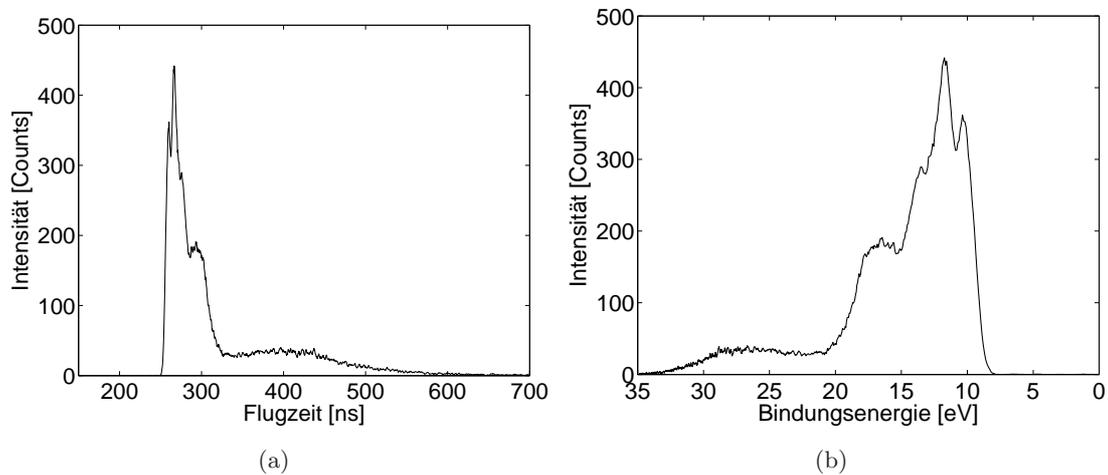


Abbildung 5.4: (a) PE-Spektrum von flüssigem Wasser in der Flugzeitdomäne,  
(b) Das PE-Spektrum aus (a) nach der Transformation in die Energiedomäne.

Abb. 5.4(a) zeigt ein Flugzeitspektrum am flüssigen Wasserstrahl. In Abb. 5.4(b) ist dasselbe Spektrum nach der Transformation in die Bindungsenergie domäne abgebildet. Es ist gut zu erkennen, wie die nichtlineare Beziehung zwischen der Energie und der Flugzeit (Gleichung 5.1) zu einer Entzerrung der im Flugzeitspektrum stark komprimierten Bereiche führt.

## 5.2 XUV-Photoelektronenspektren der Valenzelektronen an flüssigen Oberflächen

In diesem Kapitel werden Photoelektronenspektren an flüssigen Oberflächen vorgestellt, die mit den hohen Harmonischen am Mikroflüssigkeitsstrahl gemessen wurden. Diese Spektren dienen in erster Linie zur Anknüpfung an bereits dokumentierte Ergebnisse, zur Charakterisierung der Apparatur und zur Festlegung der Grenzfälle, die in den dynamischen Messreihen zu erwarten sind. So stecken z.B. ein Gasphasenspektrum und ein Gas-Flüssigkeits-Spektrum der untersuchten Modellverbindungen die erwarteten Grenzfälle des dynamischen Verdampfungsprozesses ab.

PE-Spektren von flüssigem Wasser, Methanol und Ethanol wurden von Faubel 1997 veröffentlicht [75]. Seine Spektren wurden ebenfalls an einem Mikroflüssigkeitsstrahl gemessen. Die Photoionisation wurde aber mit der 21.2 eV-Strahlung einer He-Entladungslampe erreicht. Intensive statische Untersuchungen am flüssigen Wasser wurden von Weber 2003 veröffentlicht. Diese Messungen wurde mit Synchrotron-Strahlung bei Photonenenergien von 60 bis 100 eV durchgeführt [76, 27] (BESSY, Berlin).

### 5.2.1 Wasser

Die Abb. 5.5 zeigt zwei Photoelektronenspektren am Mikrowasserstrahl, die mit der neuen XUV-Probe-Apparatur aufgenommen worden sind. Es wurde dazu die 25. Harmonische der 802 nm-Strahlung (38.6 eV) auf den Wasserstrahl fokussiert. Der Wasserstrahl besitzt einen Durchmesser von  $17 \mu\text{m}$  und befindet sich in einem Abstand von  $500 \mu\text{m}$  vor dem Eingang zum Flugzeit-Spektrometer. Es kann unter diesen Bedingungen eine Zählrate von einigen Hundert Elektronen pro Sekunde erreicht werden, so dass zur Aufnahme eines typischen Spektrums in der Güte von Abb. 5.5 nur eine Zeit von 3 Minuten benötigt wird.

Im unteren Teil von Abb. 5.5 ist ein PE-Spektrum gezeigt, wie es bei zentraler Positionierung des Wasserstrahls vor dem Skimmer und zentraler Fokussierung der XUV-Strahlung auf den Wasserstrahl erzielt wird (siehe Abb. 5.6(a)). Aufgrund des großen XUV-Fokussdurchmessers ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) und der um den Flüssigkeitsstrahl herum vorliegenden Gasphase wird neben der Flüssigkeit auch ein beträchtlicher Teil an Gasphasenwasser abgefragt. Dementsprechend ist das Spektrum eine Intensitätsüberlagerung von flüssigem Wasser und von Gasphasenwasser. Das PE-Gasphasenspektrum von Wasser ist bereits mehrfach in der Literatur dokumentiert worden [71, 123, 93], so dass die entsprechenden Bindungsenergien gut bekannt sind (Tab. 5.1). Sie können aber auch mit diesem Aufbau leicht bestimmt werden. Dazu muss der Wasserstrahl so weit aus dem XUV-Fokus heraus bewegt werden, dass keine direkte Ionisation der flüssigen Phase mehr

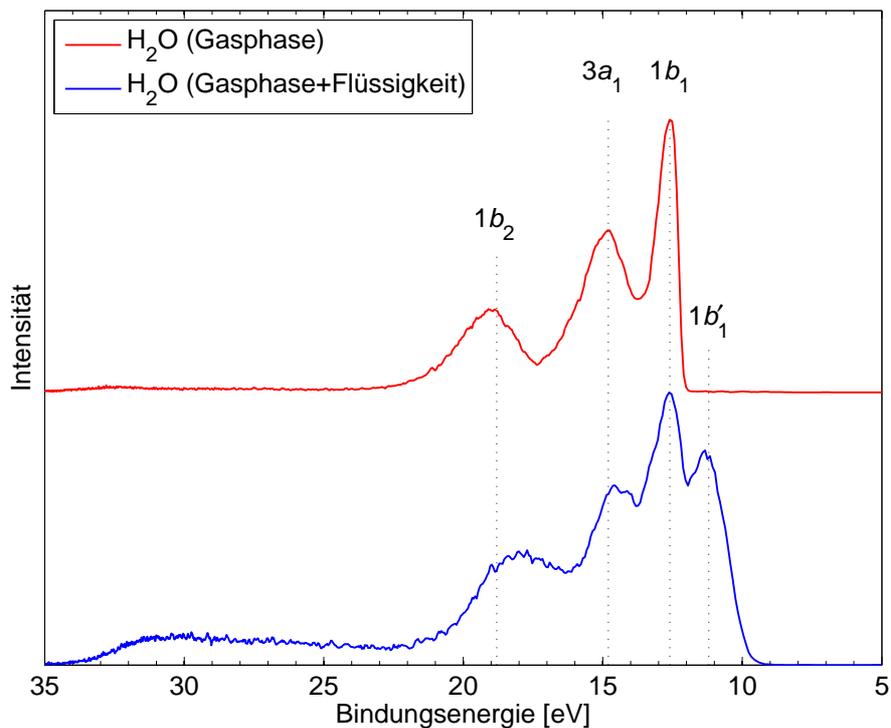


Abbildung 5.5: PE-Spektrum einer Überlagerung von gasförmigem und flüssigem Wasser bei zentraler Fokussierung auf den Wasserstrahl (unten). Im Vergleich dazu ein reines Gasphasen-Spektrum (oben).

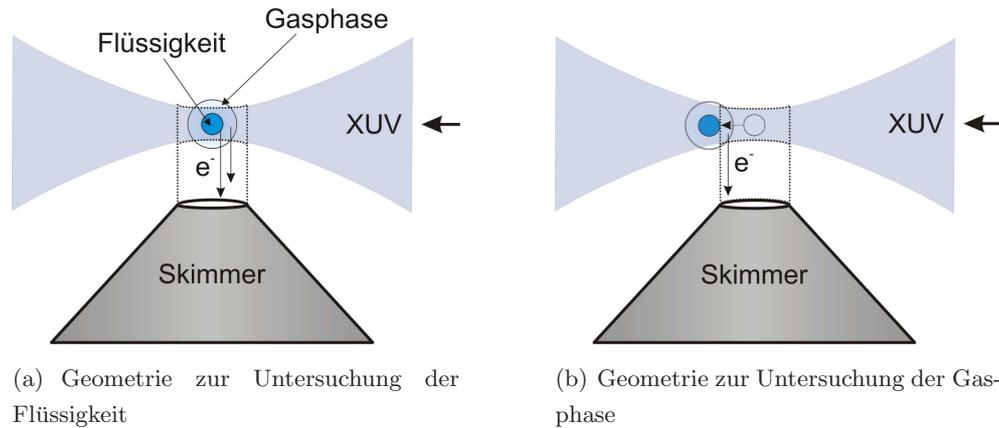


Abbildung 5.6: Geometrie am Mikroflüssigkeitsstrahl zur Aufnahme von PE-Spektren an der Flüssigkeit (a) und an der Gasphase (b)

erfolgt bzw. dass keine Photoelektronen von der flüssigen Oberfläche zum Detektor vordringen können. Die Gasphase muss jedoch noch immer eine ausreichende Überlappung mit dem XUV-Fokus zeigen (Abb. 5.6(b)). Auf diese Weise ist das Gasphasenspektrum von Wasser in Abb. 5.5 (oben) gemessen worden. Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten der Bindungsenergien aus Tab. 5.1. Bei einem Vergleich der beiden Spektren wird deutlich, dass in der Flüssigkeit tendenziell eine Intensitätsverschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auftritt. Dieses ist eine generelle Veränderung beim Gang von der Gasphase in die Flüssigkeit, die schon von Siegbahn gefunden worden ist [21]. In Bezug auf das flüssige Wasser sind die Verschiebungen ausführlich von Weber bestimmt worden [76]. Sie sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Es ergibt sich in den Bereichen des  $1b_2$ -Orbitals und des  $3a_1$ -Orbitals aufgrund der breiten Signale eine Intensitätsüberlappung von Gasphase und Flüssigkeit, die eine dezidierte Positionsbestimmung aus dem kombinierten Spektrum schwierig macht. Für das  $1b_1$ -Orbital hingegen kann durch das schmale Signal und die Verschiebung in den untergrundfreien Bereich bei  $< 12$  eV die Position des Maximums auch aus dem Kombinationsspektrum ermittelt werden. Es ergibt sich eine Position von 11.25 eV, was in guter Übereinstimmung mit dem von Weber gefundenen Wert steht. Für eine Bestimmung der Positionen und Breiten der anderen Flüssigkeitssignale muss das Differenzspektrum aus Kombinationsspektrum und Gasphasenspektrum gebildet werden. Dieses Verfahren ist bei Weber [76] genauer ausgeführt und soll hier nicht weiter erläutert werden.

MO	Gasphase	Flüssigkeit		Cluster
	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV] (Gas - flüssig)	$\Delta E$ [eV] (Gas - Cluster)
$1b_1$	12.60	11.16	$1.44 \pm 0.05$	1.0
$3a_1$	14.84	13.50	$1.34 \pm 0.12$	1.0
$1b_2$	18.78	17.34	$1.46 \pm 0.06$	0.8
$2a_1$	32.62	30.90	$1.72 \pm 0.16$	-

Tabelle 5.1: Die Bindungsenergien der Valenzorbitale von Wasser in der Gasphase, in der Flüssigkeit [76] und die Verschiebungen in Clustern [84]

Die Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien in der flüssigen Phase kann mit verschiedenen Effekten erklärt werden, wobei eine anteilige Bestimmung der Einzeleffekte schwierig ist (siehe Abschnitt 3.2.1). Sie wurde auch für Wassercluster beobachtet (siehe die dritte Spalte in Tab. 5.1). Allerdings ist die Verschiebung in Clustern für alle Orbitale geringer als in der kontinuierlichen flüssigen Phase. Diese Abstufung legt nahe, dass mit zunehmendem Kondensationsgrad eine Zunahme der Bindungsenergie-Verschiebung auftritt.

Die Spektren in Abb. 5.5 können als Grenzfälle für eine Verdampfungsdynamik am Wasserstrahl betrachtet werden. Das Kombinationsspektrum aus Gasphase und Flüssigkeit repräsentiert den maximalen, das reine Gasphasenspektrum den minimal zu realisierenden Anteil an flüssigem Wasser. Die stärksten Intensitätsveränderungen ergeben sich im Bereich der niedrigsten Bindungsenergien von 10 – 12 eV („highest occupied molecular orbital“ (HOMO) von Wasser). Dieser als  $1b_1'$  bezeichnete Bereich bietet sich demzufolge besonders für die Beobachtung einer dynamischen Veränderung an, in der Wassermoleküle aus einem dichten kondensierten Zustand in einen verdünnten und vereinzelt Zustand übergehen. Eine detaillierte Darstellung dieser dynamischen Prozesse ist in Abschnitt 6.4 zu finden.

Zur Erweiterung der experimentellen Daten über das Wasser ist in Abb. 5.7 ein PE-Spektrum von großen Clustern abgebildet. Dabei handelt es sich laut Björneholm um Cluster mit mittleren Molekülzahlen von  $> 160$  pro Cluster [83]. Die vom Autor ermittelten Verschiebungen des Clusterspektrums im Vergleich zu einem Monomerspektrum (Gasphasenspektrum) sind in Tab. 5.1 angegeben. Zusätzlich ist ein kombiniertes Gas-Flüssigkeits-Spektrum dieser Arbeit abgebildet. Ein genauer Vergleich von Clustern und

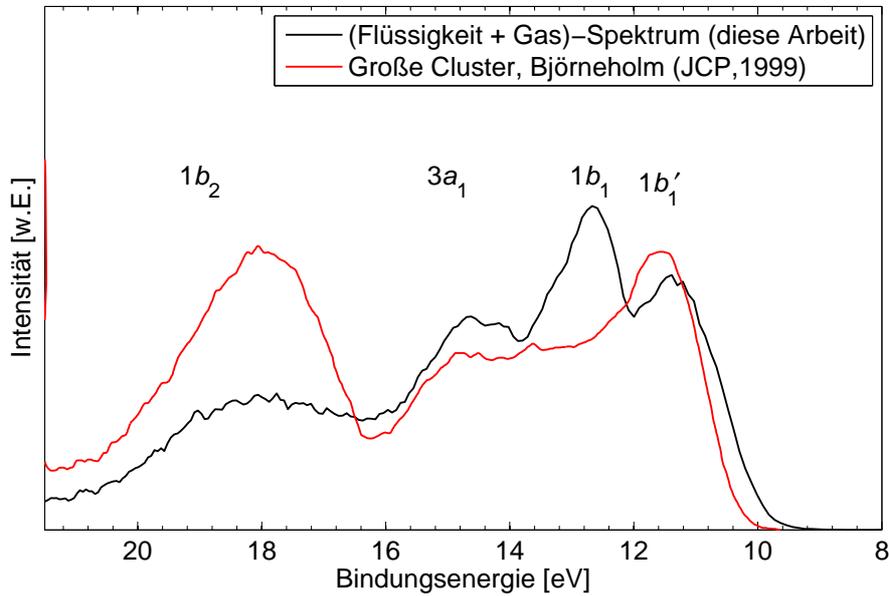


Abbildung 5.7: PE-Spektrum am Wasserstrahl aus einer Überlagerung von Flüssigkeit und Gas (schwarze Linie, diese Arbeit). Im Vergleich ein Spektrum von flüssigen großen Clustern (rote Linie, [83]).

Flüssigkeit ist schwierig, da noch ein signifikanter Anteil an Intensität der Gasphase im Spektrum enthalten ist. Zumindest im Bereich des  $1b_1$ -Signals kann eine Verschiebung zwischen Flüssigkeit und Clustern erkannt werden. Die Flanke der Flüssigkeit ragt weiter zu kleinen Bindungsenergien heraus und auch die Zentralposition ist etwas weiter in Bezug auf die  $1b_1$ -Gasphasenbande verschoben.

### 5.2.2 Methanol

Die Abb. 5.8 zeigt zwei Photoelektronenspektren am Methanolflüssigkeitsstrahl. Die Spektren wurden mit einer Photonenenergie von 38.6 eV bei zentraler Fokussierung auf einen Mikrostrahl des Durchmessers  $17 \mu\text{m}$  bei einer Entfernung zum Skimmer von  $500 \mu\text{m}$  aufgenommen. Das Methanol wurde mit einem Kryostaten auf eine Temperatur von  $-8 \pm 0.5^\circ\text{C}$  gekühlt, um den Dampfdruck zu erniedrigen und das Verhältnis Flüssigkeit-Gasphase zu verbessern. Aufgrund des großen XUV-Fokussdurchmessers in Bezug auf den Wasserstrahldurchmesser wird, wie auch beim Wasser, stets eine be-

trächtliche Menge an Gasphasenmolekülen ionisiert. Die Spektren wurden mit Hilfe der Standardkalibrierung aus der Flugzeitdomäne in die Bindungsenergiedomäne transformiert. Die Offset-Anpassung wurde so gewählt, dass die Intensität des  $2a''$ -Signals auf die tabellierte Bindungsenergie von 10.94 eV abgebildet wird.

Das untere Spektrum in Abb. 5.8 ist eine Kombination aus Flüssigkeit und Gasphase, wie es unter den experimentellen Bedingungen am Mikroflüssigkeitsstrahl erhalten wird (siehe Abb. 5.6a). Es zeigt eine gute Übereinstimmung mit den von Faubel ebenfalls mit der Mikroflüssigkeitsstrahltechnik aufgenommenen Spektren [75]. Das obere Spektrum ist ein Gasphasenspektrum (mit kleinem Restanteil an Flüssigkeit), das durch Dejustage des Flüssigkeitsstrahls nach Abb. 5.6b erreicht wurde. Die Positionen der Gasphasensig-

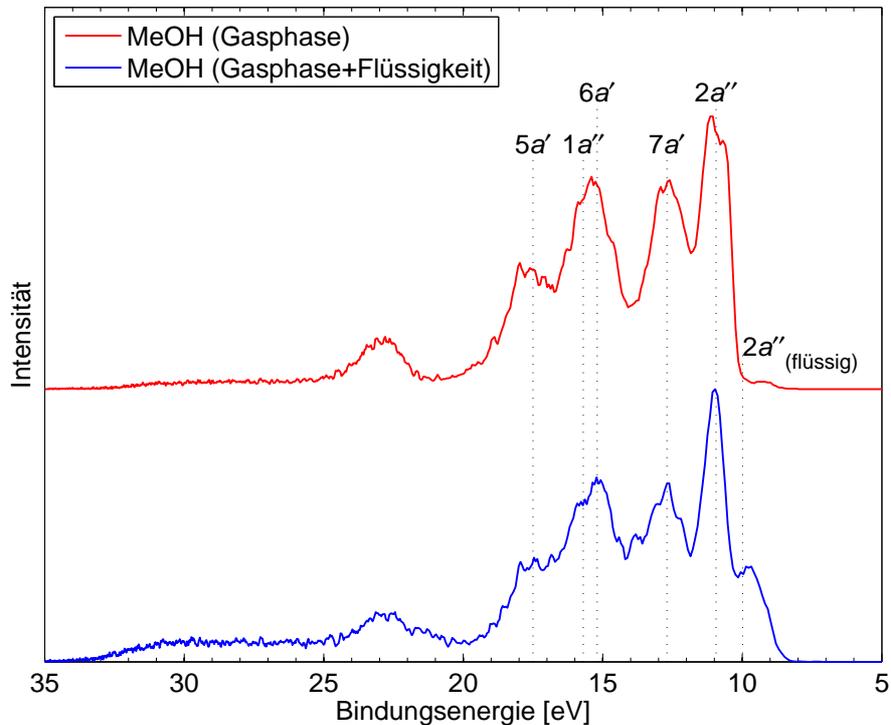


Abbildung 5.8: PE-Spektrum einer Überlagerung von gasförmigem und flüssigem Methanol bei zentraler Fokussierung auf den Methanolstrahl (unten). Im Vergleich ein reines Gasphasenspektrum (oben). Es sind die Orbital-Bindungsenergien nach Faubel [75] eingezeichnet.

MO	Gasphase	Flüssigkeit [75]		Flüssigkeit (diese Arbeit)	
	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
$2a''$	10.94	9.99	0.95	$9.8 \pm 0.1$	$1.14 \pm 0.1$
$7a'$	12.80	12.40	0.40		
$6a'$	15.36	14.70	0.66		
$1a''$	15.36	14.70	0.66		
$5a'$	17.69	16.20	1.49		

Tabelle 5.2: Literaturwerte der Methanol-Bindungsenergien für die Gasphase und die Flüssigkeit nach Faubel [75]

nale stimmen gut mit den von Faubel [75] und von Tomoda [124] bestimmten Positionen überein (Tab. 5.2). Die Position des  $2a''_{\text{flüssig}}$ -Orbitals zeigt hingegen eine leichte Abweichung. Während Faubel die zentrale Position der Bande bei 9.99 eV lokalisierte, liegt sie im aktuellen Spektrum bei  $9.8 \pm 0.1$  eV.

In Tab. 5.2 sind auch die Verschiebungen der Bindungsenergien in der flüssigen Phase angegeben. Wie bereits beim Wasser gesehen, werden die Bindungsenergien der Valenzorbitale zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Erneut bietet sich vor allem das verschobene  $2a''$ -Orbital (HOMO des Methanols) für die Beobachtung der kondensierten Phase an. Wie auch beim Wasser wird dieses Signal in den hintergrundfreien niederenergetischen Bereich verschoben und kann dort isoliert untersucht werden. Grundsätzlich kann gesagt werden, dass Bandenverschiebungen beim Methanol im Mittel etwas kleiner sind als beim Wasser.

### 5.2.3 Ethanol

Die Abb. 5.9 zeigt zwei Spektren am Ethanolflüssigkeitsstrahl. Die Spektren sind ebenfalls bei einer Photonenenergie von 38.6 eV auf einem Mikroflüssigkeitsstrahl eines Durchmessers von  $17 \mu\text{m}$  gemessen worden. Das Ethanol wurde zur Erniedrigung des Dampfdrucks auf  $-9 \pm 0.5$  °C abgekühlt. Es wurde die Standardkalibrierung verwendet und eine Offset-Anpassung vorgenommen, die das  $3a''$ -Signal der Gasphase auf den Literaturwert von 10.63 eV verschiebt.

Es wird ein Kombinationsspektrum aus Gasphase und Flüssigkeit (unten) mit einem reinen Gasphasenspektrum (oben) verglichen. Das Ethanol-PE-Spektrum zeigt aufgrund der größeren Anzahl an Molekülorbitalen eine stärkere Überlappung der Signale, als es

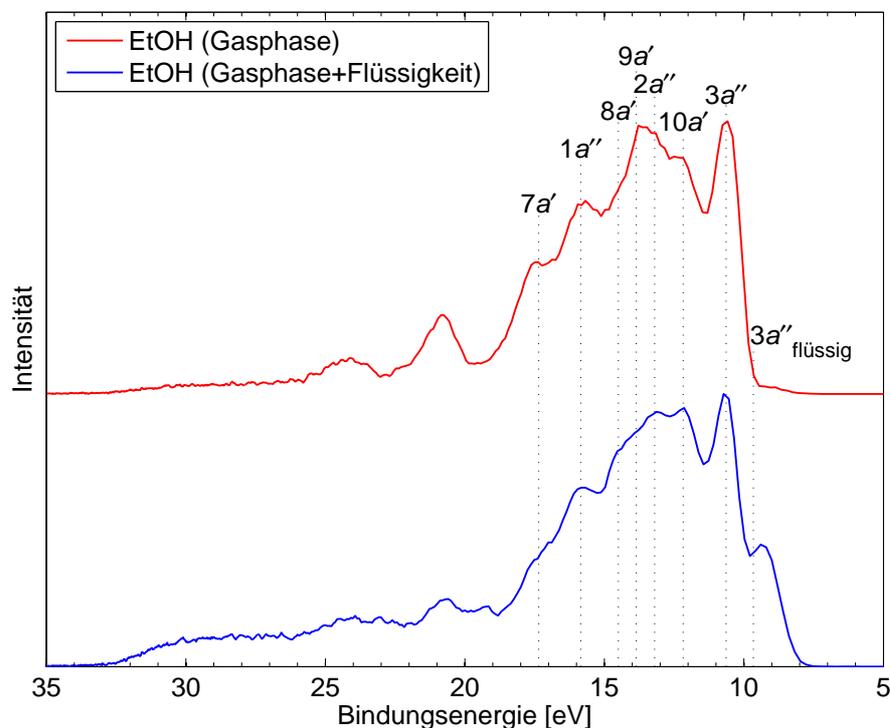


Abbildung 5.9: PE-Spektrum einer Überlagerung von gasförmigem und flüssigem Ethanol bei zentraler Fokussierung auf den Ethanolflüssigkeitsstrahl (unten). Im Vergleich ein reines Gasphasen-Spektrum (oben). Es sind die zentralen Positionen der Orbitale nach [75] eingezeichnet.

beim Methanol oder beim Wasser auftritt. Trotzdem lassen sich auch hier Intensitätsbereiche der Gasphase und der flüssigen Phase zuordnen. Verschiebungen in der Flüssigkeit treten in Richtung kleinerer Bindungsenergien auf, wobei sich wieder das HOMO ( $3a''$ ) der Flüssigkeit am deutlichsten von der Gasphase abhebt. Das Maximum des  $3a''_{\text{flüssig}}$ -Signals kann bei  $9.3 \pm 0.1$  eV lokalisiert werden und ist damit stärker von der Gasphase verschoben, als es von Faubel bestimmt wurde. Literaturwerte für die Positionen von Gasphase und Flüssigkeit sind in Tab. 5.3 angegeben.

MO	Gasphase	Flüssigkeit [75]		Flüssigkeit (diese Arbeit)	
	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]	$E_{\text{bind}}$ [eV]	$\Delta E$ [eV]
$3a''$	10.63	9.66	0.97	$9.3 \pm 0.1$	$1.33 \pm 0.1$
$10a'$	12.00	10.95	1.05		
$2a''$	(13.21)	-	-		
$9a''$	13.50	12.94	0.56		
$8a'$	(14.5)	-	-		
$1a''$	15.92	15.22	0.70		
$7a'$	17.55	16.34	1.21		

Tabelle 5.3: Literaturwerte der Ethanol-Bindungsenergien für die Gasphase und die Flüssigkeit nach Faubel [75]

### 5.3 Polarisationsabhängige Photoelektronenspektren

In Kapitel 3.4 wurde auf die räumliche Verteilung der Photoelektronenemission eingegangen und die Formel für den differentiellen Photoionisationsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  erläutert. Jedes Orbital erzeugt unter einem bestimmten Winkel  $\Theta$  zwischen Polarisationsrichtung des Lichtes und der Spektrometerachse ein charakteristisches Photoelektronensignal. Dabei wird die Intensität dieses Signals von den orbital- und energieabhängigen Parametern  $\sigma_i$  und  $\beta_i$  bestimmt. Der Vergleich zweier Signale im Spektrum kann also nur in die Konzentration der Spezies umgerechnet werden, wenn die proportionierenden Parameter  $\sigma_i$  und  $\beta_i$  bekannt sind. Für gasförmiges Wasser sind diese Größen 1986 von Banna *et al.* für Photonenenergien von 30-140 eV dokumentiert worden [1]. In den Tabellen

Molekülorbital	$\beta_i$ Gasphase		
	$E_{h\nu}$	$E_{h\nu}$	$E_{h\nu}$
$MO_i$	36.5 eV	38.5 eV	42.7 eV
$1b_1$	1.39(5)	1.38(5)	1.48(3)
$3a_1$	1.09(4)	1.12(4)	1.21(3)
$1b_2$	0.67(2)	0.71(3)	0.80(2)
$2a_1$	-	-	1.27(7)

Tabelle 5.4: Anisotropieparameter  $\beta_i$  für die Orbitale von gasförmigem Wasser [1]

Molekülorbital	$\sigma_i$ Gasphase		
	$E_{h\nu}$ 36.5 eV	$E_{h\nu}$ 38.5 eV	$E_{h\nu}$ 42.7 eV
$1b_1$	1.00	1.00	1.00
$3a_1$	0.90(1)	0.88(1)	0.88(1)
$1b_2$	0.99(3)	0.94(3)	0.89(2)
$2a_1$	-	-	0.31(3)

Tabelle 5.5: Partieller Photoionisationsquerschnitt  $\sigma_i$  für die Orbitale von gasförmigem Wasser [1] in relevanten Photonenenergiebereich

5.4 und 5.5 sind einige Werte für  $\beta_i$  und  $\sigma_i$  im relevanten Energiebereich aufgeführt. Unter Zuhilfenahme der Formel 3.15 kann mit den  $\beta_i$ - und  $\sigma_i$ -Werten für 38.5 eV der differentielle Photoionisationsquerschnitt für die Valenzorbitale des Wassers berechnet werden. Eine Auftragung der Werte ist in Abb. 5.10 zu sehen. Aufgrund der unterschiedlichen  $\beta_i$ -Werte sollten sich die relativen Intensitäten in Spektren mit unterschiedlichen Lichtpolarisationen (unterschiedlichen  $\Theta$ -Werten) unterscheiden. Dabei ergibt jedes  $\beta_i$  ein charakteristisches Signalverhältnis zwischen zwei Winkeln und kann damit eindeutig festgelegt werden. In der Regel ist der Unterschied zwischen Messungen bei  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$  am größten, so dass zur  $\beta_i$ -Bestimmung ein Vergleich dieser orthogonalen Spektren zu empfehlen ist. Eine ausgezeichnete Polarisation stellt der magische Winkel bei  $54.7^\circ$  dar. In diesem Winkel verschwindet die  $\beta_i$ -Abhängigkeit des differentiellen Photoionisationsquerschnitts (siehe Abschnitt 3.4). Damit kann durch eine Messung bei  $54.7^\circ$  direkt das Verhältnis der partiellen Ionisationsquerschnitte  $\sigma_i$  ermittelt werden.

Die Hohe-Harmonische-Strahlung besitzt in der Regel eine vergleichbare oder sogar kleinere Elliptizität als das fundamentale Strahlungsfeld, das zu ihrer Erzeugung eingesetzt wird (siehe Abschnitt 2.2.2). Aus diesem Grund kann über die Polarisationsdrehung der Fundamentalstrahlung auch eine Drehung der Harmonischen-Polarisation erreicht werden. Die Polarisation der 802 nm-Strahlung des Ti:Sa-Lasers ist nahezu linear, so dass auch für die hohen Harmonischen von einer fast idealen Polarisation auszugehen ist. Die Drehung der Polarisation wird mit einem  $\lambda/2$ -Plättchen kurz vor dem Eingang zur Hohe-Harmonische-Kammer erreicht. Mit diesem Plättchen, das auch als Polarisationsdreher bezeichnet wird, kann stufenlos die gewünschte Polarisation eingestellt werden. Während das Licht vom Ti:Sa-Laser in horizontaler Polarisation emittiert wird, kann es

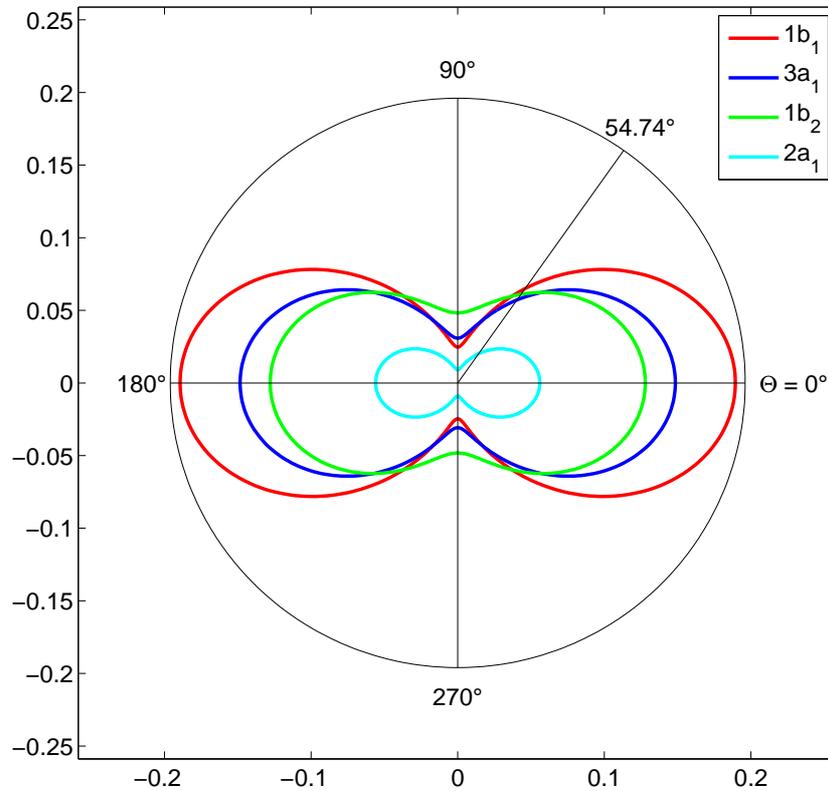


Abbildung 5.10: Winkelabhängigkeit der Photoelektronenemission für die Orbitale von gasförmigem Wasser bei einer Photonenenergie von 38.5 eV

nun zusätzlich in senkrechter Polarisation oder sogar im magischen Winkel von  $54.7^\circ$  (Abschnitt 3.4) auf die Probe eingestrahlt werden. Da sich das Spektrometer in der horizontalen Ebene des Experimentes befindet, entspricht die horizontale Polarisation (p-Polarisation) des Lasers gerade  $\Theta = 0^\circ$ . Eine Drehung um  $90^\circ$  erzeugt s-polarisiertes Licht und damit einen Winkel zum Spektrometer von  $\Theta = 90^\circ$ .

Die Abb. 5.11 zeigt das Wasserspektrum (Gas und Flüssigkeit) bei den orthogonalen Polarisationen  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$ . Das Spektrum bei  $90^\circ$  zeigt im Vergleich zu  $0^\circ$  eine deutlich niedrigere Intensität, was aus einer Betrachtung der Abb. 5.10 auch theoretisch zu erwarten ist. Für eine bessere Darstellung und den Vergleich zum  $0^\circ$ -Spektrum ist die Intensität mit einem Faktor 3 multipliziert worden. Beim Übergang von  $0^\circ$  zu  $90^\circ$  nimmt

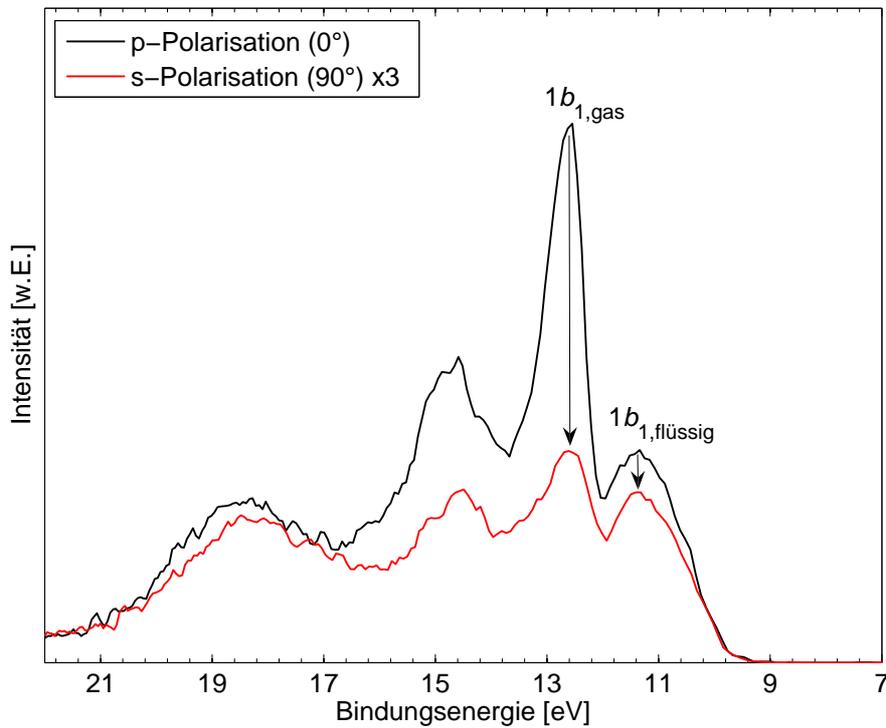


Abbildung 5.11: PE-Spektren von Wasser in p-Polarisation ( $\Theta = 0^\circ$ ) und in s-Polarisation ( $\Theta = 90^\circ$ , 3fach verstärkt)

das Verhältnis von  $1b'_{1\text{flüssig}}$  der Flüssigkeit zu  $1b_{1\text{gas}}$  der Gasphase stark zu. Der  $\beta_i$ -Wert nimmt also beim Übergang von der Gasphase in die Flüssigkeit für das  $1b_1$ -Orbital ab. Es wurde in beiden Spektren die  $1b_{1,\text{flüssig}}$ -Bande mit einer Gausskurve angepasst. Es ergab sich ein Intensitätsverhältnis von  $I(90^\circ)/I(0^\circ) = 1/3.73$ . Dieses Verhältnis ist charakteristisch für einen Anisotropie-Parameter von  $\beta = 0.95 \pm 0.1$  (Tab. 5.6).

$\beta(1b_1)$ -Gasphase (38.5 eV, [1])	$\beta(1b_1)$ -Flüssigkeit (38.6 eV, diese Arbeit)
1.38(5)	$0.95 \pm 0.1$

Tabelle 5.6: Anisotropie-Parameter für das  $1b_1$ -Orbital der Gasphase und der Flüssigkeit bei  $\sim 38.5$  eV

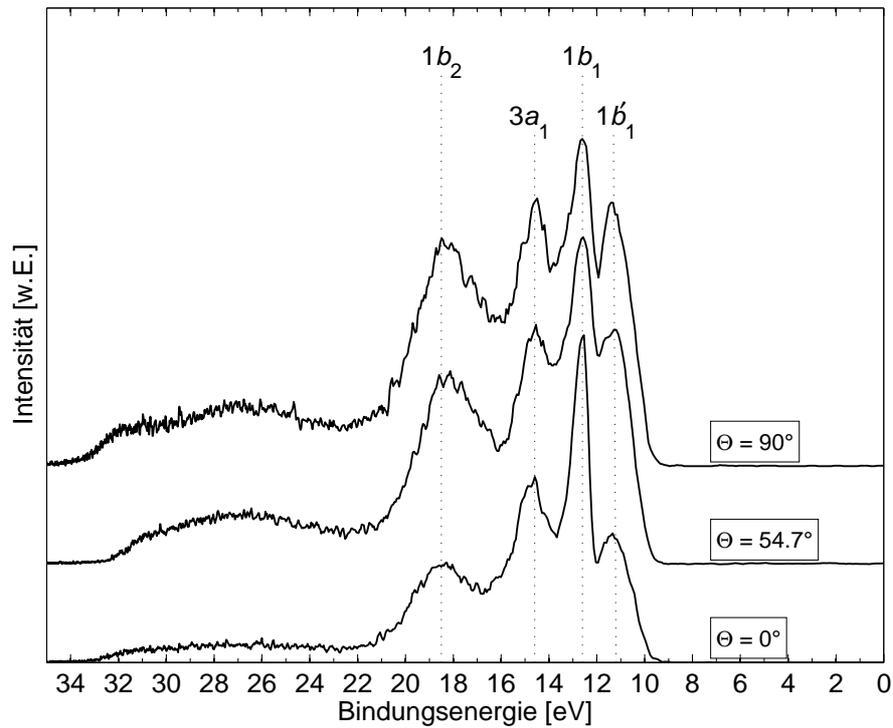


Abbildung 5.12: PE-Spektren von Wasser bei  $\Theta = 0^\circ$ ,  $\Theta = 54.7^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$

In Abb. 5.12 sind dieselben Spektren aus Abb. 5.11 und zusätzlich noch ein Spektrum unter dem magischen Winkel gezeigt. Die Amplituden der Spektren wurden willkürlich gestreckt, um eine gute Darstellung zu gewährleisten und die relativen Änderungen sichtbar zu machen. Das Spektrum im magischen Winkel besitzt bereits große Ähnlichkeit zum Spektrum bei  $90^\circ$ . Die Spektren zeigen das Potential zur Ermittlung von Photoionisationsparametern an der flüssigen Phase. Besonders die  $\beta$ -Parameter sind häufig nicht bekannt [27] und ihre Kenntnis kann zu einer detaillierteren Auswertung von Photoelektronenspektren an der flüssigen Phase beitragen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist allerdings nur der  $\beta$ -Wert aus Tab. 5.6 bestimmt worden, da die Intensitätszuordnung in den anderen Bereichen des Spektrum aufgrund der überlappenden Intensitäten schwierig ist. Eine Anpassungsroutine zur Auswertung von kombinierten Flüssigkeits-Gas-Spektren mit detaillierten Intensitätszuordnungen für Gasphase und Flüssigkeit wurde bisher noch nicht implementiert. Ihre Entwicklung ist eine der nächsten Aufgaben an diesem Experiment.

## 5.4 Messungen an wässrigen Salzlösungen

Die hier vorgestellten PE-Spektren an wässrigen Salzlösungen sind bereits in der Literatur dokumentiert worden [76, 113, 27]. Sie wurden im Rahmen von PES-Untersuchungen an der flüssigen Phase am Synchrotron (BESSY, Berlin) gemessen. Erste Messungen einer Tetrabutylammoniumiodid-Lösung mit He(I)-Strahlung sind sogar schon 1984 von Ballard veröffentlicht worden [125]. An dieser Stelle soll die Übereinstimmung mit der Literatur gezeigt und die Möglichkeiten des neuen Experimentes aufgezeigt werden, das im Labormaßstab Untersuchungen möglich macht, die bisher nur an großtechnischen Forschungseinrichtungen, wie Synchrotrons, durchgeführt werden konnten.

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine oberflächensensitive Messmethode. Aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen - vor allem im Energiebereich bis 100 eV - können nur oberflächennahe Moleküle abgefragt werden. Im Fall der

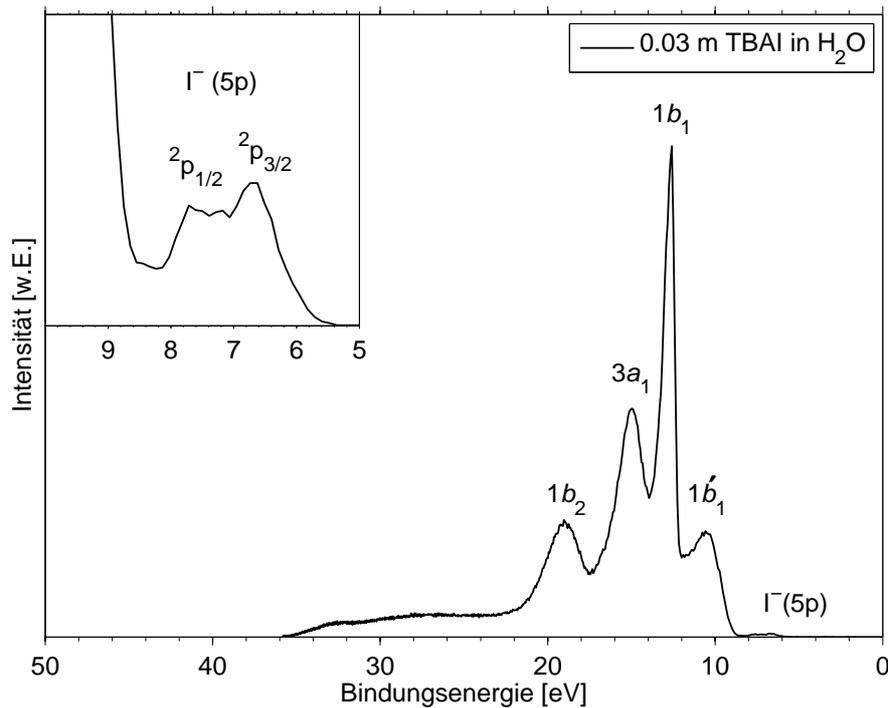


Abbildung 5.13: PE-Spektrum einer 0.03 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumiodid in Wasser

Messungen an reinen Lösungsmitteln bedeutet dies, dass eine spezielle oberflächentypische Konformation der Lösungsmittelmoleküle untersucht wird, die sich durchaus auf charakteristische Weise von Molekülen im kondensierten Kontinuum unterscheiden kann [30, 31].

Für die Untersuchung von gelösten Substanzen bedeutet diese methodische Besonderheit ganz spezielle Herausforderungen und Möglichkeiten. Es können in der Regel nur Spezies abgefragt werden, die in signifikanter Konzentration in der direkten Oberflächenumgebung vorliegen. Diese kann entweder erreicht werden, indem eine global hohe Konzentration eingestellt wird ( $\sim 3$  molar für Alkalihalogenide, [113, 27]) oder indem spezielle oberflächenaktive Substanzen eingesetzt werden.

Ein Beispiel für einen Phasentransfer-Katalysator ist das Tetrabutylammoniumiodid (TBAI,  $\text{But}_4\text{NI}$ ). Das große hydrophobe  $\text{But}_4\text{N}^+$ -Kation besitzt nur eine geringe Ladungsdichte und strebt deshalb an die Oberfläche des flüssigen Wasserstrahls. Nach Messungen von Weber [76] bildet sich ab Konzentration von 0.02 mol/kg des TBAIs

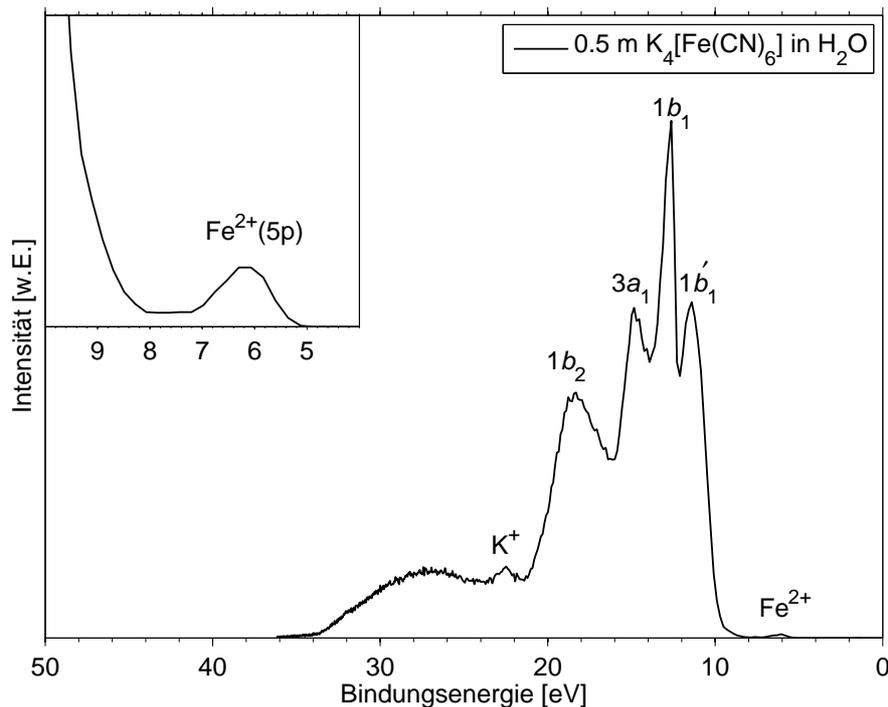


Abbildung 5.14: PE-Spektrum einer 0.5 molaren Lösung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in Wasser

sogar eine vollständige Monolage des gelösten Salzes auf der Oberfläche des Wasserstrahls aus. Die hydrophoben Kationen ziehen dabei die Iodid-Anionen mit, weshalb eine deutliche Iodid-Anreicherung an der Oberfläche zu finden ist. Aus diesem Grund reicht bereits eine geringe globale Konzentration von 0.03 mol/l aus, um eine ausreichende lokale Oberflächenkonzentration zu erreichen. Dadurch ist es möglich, das Iodid-Anion im Photoelektronenspektrum zu detektieren (siehe Abb. 5.13).

In Abb. 5.14 ist ein Spektrum von einer wässrigen Lösung des gelben Blutlaugensalzes ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) gezeigt. Dieses Salz muss in höherer Konzentration als das TBAI vorliegen, um im Photoelektronenspektrum sichtbar zu werden. Die gemessene Lösung besaß eine Konzentration von 0.5 mol/l. Es können im Spektrum sowohl das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion als auch das  $\text{K}^+$ -Ion identifiziert werden. Übersichten über Photoelektronenspektren von wässrigen Salzlösungen sind in [113, 27] zu finden.



## 6 Zeitaufgelöste IR-Pump-XUV-Probe-Spektren am Mikroflüssigkeitsstrahl

In diesem Kapitel werden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren an der flüssigen Phase vorgestellt. Zuerst wird das System mit einem ersten IR-Laserpuls angeregt und nach einer definierten Zeitverzögerung mit dem XUV-Laserpuls abgefragt. Dieses Verfahren wird auch als Pump-Probe-Spektroskopie und die Laserpulse entsprechend als Pump-Puls (Anregung) und als Probe-Puls (Abfrage) bezeichnet. In Abb. 6.1 ist schematisch dargestellt, wie der IR-Pump-Puls in Bezug auf den XUV-Probe-Puls verschoben und dadurch eine Zeitskala generiert wird. Alle vorgestellten Spektren sind mit einem IR-Pump-Puls im Wellenlängenbereich von 2600–3000 nm und einem XUV-Probe-Puls bei 38.6 eV aufgenommen worden.

Die Messzeit der in diesem Kapitel vorgestellten Spektren liegt im Bereich von 2 bis 5 Minuten. Eine Messreihe enthält ungefähr 50 bis 60 Spektren - einzelne Messreihen bis zu 100 Spektren und mehr, wobei jedes zweite Spektrum ein Referenzspektrum mit Mess-

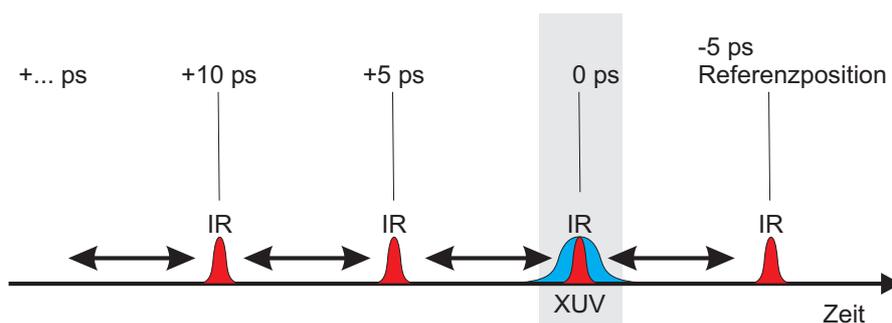


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Pump-Probe-Spektroskopie mit einem IR-Anregungspuls und einem XUV-Abfragepuls

dauern von 1 bis 3 Minuten ist. Es ergeben sich also Gesamtmesszeiten von 2 bis 6 Stunden pro Messreihe. Da die Signalintensität über diese Zeit nicht immer konstant gehalten werden kann, muss ein Skalierungsmechanismus entwickelt werden, um die Spektren dennoch miteinander vergleichen zu können. Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Methoden der Skalierung vorgestellt.

## 6.1 Skalierung

Ein wichtiger Aspekt bei der Verarbeitung der transienten Spektren ist die Skalierung, die in diesem Abschnitt näher beleuchtet wird. Aufgrund der langen Messzeiten und der damit verbundenen Intensitätsschwankungen können die Spektren einer Messreihe nicht unskaliert verwendet werden, sondern müssen abhängig von ihrem Messzeitpunkt mit geeigneten Skalierungsfaktoren gestaucht oder gestreckt werden. Bei der Analyse der auftretenden Intensitätsschwankungen sind vor allem drei unterschiedliche Zeitskalen zu charakterisieren:

### 1. Schnelle Schwankungen (Puls-zu-Puls-Schwankungen)

Die kurzfristigen Intensitätsschwankungen von Laserpuls zu Laserpuls sind beim XUV-Lasersystem sehr stark. Schwankungen dieser Art sind typisch für hoch nichtlineare Prozesse wie die Erzeugung hoher Harmonischer. Leichte Fluktuationen der fundamentalen Laserintensität potenzieren sich zu starken Schwankungen in der Intensität der hohen Harmonischen. Zusätzlich können Turbulenzen des strömenden Gases im Bereich der Hohe-Harmonische-Erzeugung zu einer Fluktuation der Wechselwirkungslänge und der Wechselwirkungsdichte führen, was die Effizienz des Prozesses von Puls zu Puls beeinflussen kann. Neben Schwankungen des XUV-Photonenflusses kann es auch direkt zu Schwankungen in der Photoelektronenintensität kommen. Durch Instabilitäten des Wasserstrahls selbst oder Vibrationen der gesamten Apparatur können Schwankungen der Wasserstrahlposition in Bezug auf den Laserfokus auftreten. Aufgrund des großen Verhältnisses von XUV-Fokus zu Wasserstrahldurchmesser bzw. von Skimmerdurchmesser zu Wasserstrahldurchmesser sind diese Schwankungen aber wahrscheinlich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zu vernachlässigen. Letztlich können noch fluktuierende Felder (magnetische oder elektrische Felder) zu Ablenkungen der Photoelektronen und variierenden detektierten Intensitäten führen.

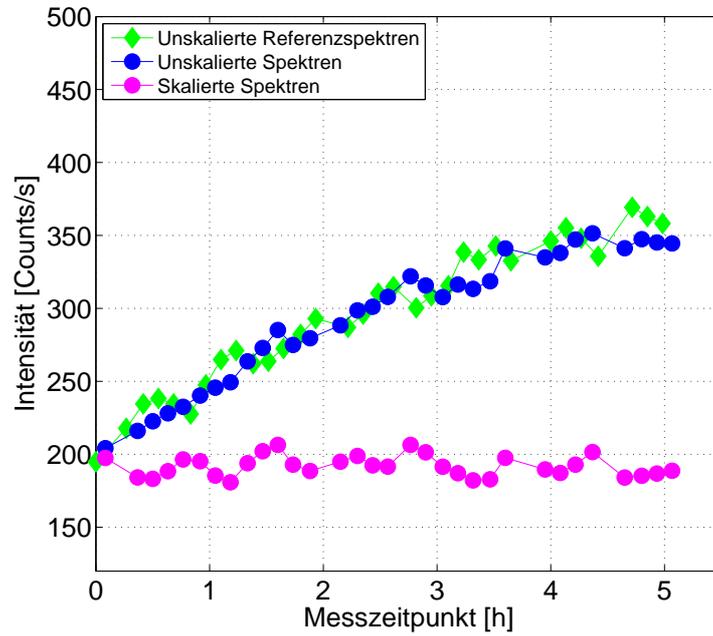
Selbst Mittelungen über 1000 Laserpulse (= 1 s bei einer Repetitionsrate von 1 kHz) zeigen noch Intensitätsschwankungen in der registrierten Photoelektronenintensität von  $\pm 15\%$ . Den kurzzeitigen Schwankungen wird durch eine ausreichende Messzeit der Einzelspektren begegnet. Dabei verändert sich die Standardabweichung mit dem Ausdruck  $1/\sqrt{N}$ , wobei  $N$  die Anzahl an Messungen (bzw. Anzahl an Laserpulsen) ist. Typische Spektren mit einer Aufnahmedauer von 3 Minuten mitteln bereits über  $180 \times 10^3$  Laserpulse, was einer Reduktion der Standardabweichung um einen Faktor  $2.3 \times 10^{-3}$  entspricht.

## 2. Langsame Schwankungen (Driften)

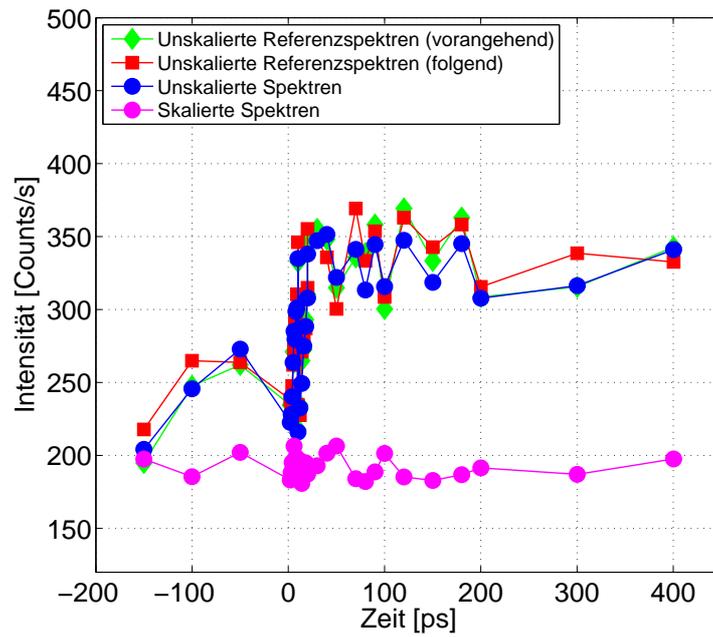
Als langfristige Schwankung ist in erster Linie die Drift der Photoelektronenintensität mit der Messzeit zu betrachten (siehe Abb. 6.2). Diese wird hauptsächlich durch thermisch induzierte Dejustage im Bereich des Lasersystems und der beteiligten optischen Elemente verursacht. Als kritische Stelle ist z.B. der XUV-fokussierende Toroidalspiegel zu nennen, dessen fokussierende Qualität sehr stark vom Einfallswinkel des Lichtes abhängt. Kleinste Änderungen können zu einer starken Verschiebung der Fokusposition und zu einer Verschlechterung der Fokusqualität führen. Es ist deshalb unerlässlich das Labor thermisch zu stabilisieren, um Schwankungen dieser Art zu minimieren.

Die langfristigen Schwankungen werden durch die Aufnahme von Referenzspektren kompensiert. Vor und nach jedem Spektrum bei positiven Verzögerungszeiten wird ein Referenzspektrum aufgenommen (Rauten und Quadrate in Abb. 6.2(b)). Die Referenzspektren werden bei konstanten negativen Verzögerungszeiten gemessen (meist bei -5 ps). Der IR-Puls trifft in diesem Fall nach dem XUV-Puls auf den Flüssigkeitsstrahl, so dass keine Anregung der Flüssigkeit vor der XUV-Abfrage erfolgt (siehe Abb. 6.1). Die Referenzspektren können später verglichen, Veränderungen der Intensitäten erkannt und durch geeignete Skalierungsfaktoren ausgeglichen werden.

In Abb. 6.2 ist zu erkennen, dass die Intensitätsintegrale von unskalierten Spektren (blaue Kreise) und von Referenzspektren (Rauten und Quadrate) einen identischen Verlauf zeigen. Sowohl im Laufe der Messzeit (a) als auch in Bezug auf die Verzögerungszeit (b) lässt sich keine signifikante Abweichung der Intensitätsintegrale von Spektren und von Referenzspektren erkennen. Scheinbar findet eine Umverteilung von Intensitäten innerhalb des Spektrums statt, so dass die Gesamtintensität (das Intensitätsintegral) im PE-Spektrum im Laufe einer Messreihe konstant bleibt.



(a) Intensitätsintegral des Spektrums gegen den Messzeitpunkt



(b) Intensitätsintegral des Spektrums gegen die Verzögerungszeit

Abbildung 6.2: Intensitätsintegral des Spektrums im Bindungsenergiebereich von 0 bis 20 eV gegen (a) den Messzeitpunkt und gegen (b) die Verzögerungszeit aufgetragen

Die unskalierten Spektren in Abb. 6.2 zeigen ohne Skalierung ein zunehmendes Intensitätsintegral, was als Pseudodynamik bezeichnet werden kann, da es alleine auf die Drift der Gesamtintensität zurückzuführen ist. Unter Verwendung von Skalierungsfaktoren kann die Gesamtintensität korrigiert werden und es ergeben sich skalierte Spektren. Bei der Standardskalierungsmethode wird angenommen, dass die Intensitätsintegrale der Referenzspektren im relevanten Bindungsenergiebereich (für Wasser von 0–20 eV) während einer Messreihe konstant bleiben müssen. Der Skalierungsfaktor des  $r$ -ten Referenzspektrums ergibt sich dann zu

$$f_r = \frac{\int_{E_{min}}^{E_{max}} I_r dE}{\int_{E_{min}}^{E_{max}} I_0 dE}, \quad (6.1)$$

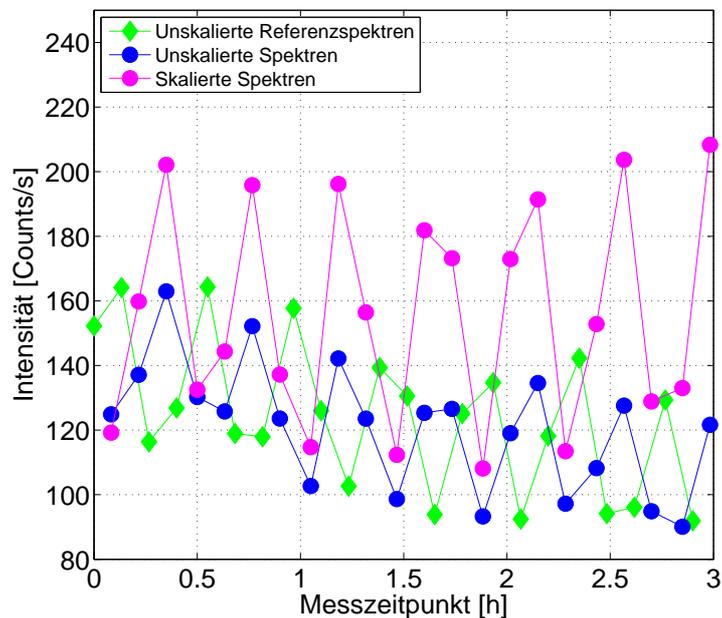
wobei  $I_0$  die Intensität des ersten Referenzspektrums und  $E_{min}$  und  $E_{max}$  die Grenzen des einbezogenen Bindungsenergiebereiches bedeuten. Die Bestimmung des Skalierungsfaktors  $f_i$  eines Spektrums  $i$  ergibt sich durch Mittelung der beiden begrenzenden Referenzspektren  $r$  und  $r + 1$

$$f_i = \frac{f_r + f_{r+1}}{2}. \quad (6.2)$$

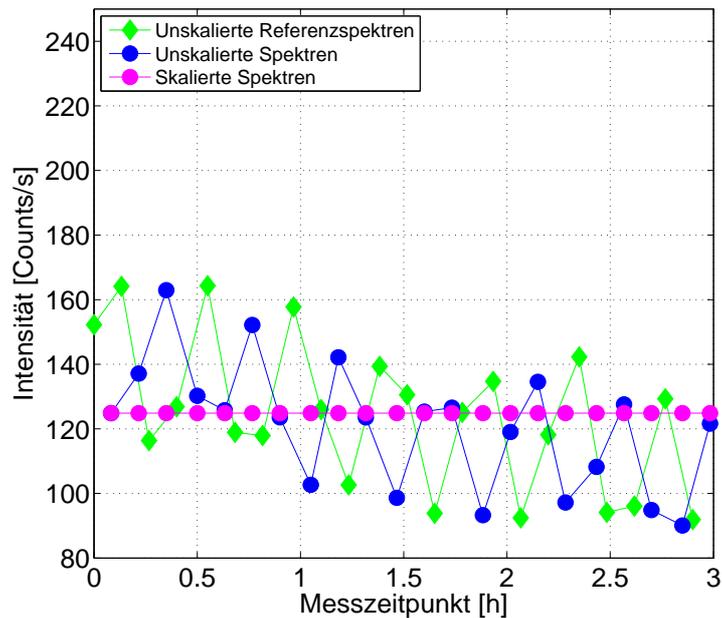
Diese Skalierungsmethode wird als **Referenzmethode** bezeichnet. In Abb. 6.2 ist gezeigt, wie die Referenzmethode die Verzögerungsspektren auf ein gleichmäßiges Niveau skaliert - die Intensitätsdrift ist mit der Skalierung aufgehoben worden.

Unter der Voraussetzung gleichbleibender Intensitätsintegrale in gewissen spektralen Bereichen ist es gestattet, eine fortgeschrittene Skalierung anzuwenden, die direkt auf konstante Intensitätsintegrale der Spektren skaliert. Eine derartige Skalierungsmethode ist ebenfalls implementiert worden und heißt **Integralmethode**. Dabei werden die Skalierungsfaktoren nach Gleichung 6.2 direkt aus den Intensitätsverhältnissen der Verzögerungsspektren bestimmt. Die Referenzspektren gehen nicht in die Skalierung ein. Die Integralmethode hat sich bei vielen Messreihen bewährt und zu einem einheitlicheren Verlauf der Intensitäten und der Intensitätsumverteilungen geführt. Diese Methode ist stets nur unter vorheriger Prüfung mit der Referenzmethode angewendet worden.

Neben einer Veränderung der Gesamtintensität kann es auch zu einer Verzerrung der relativen Intensitäten in den PE-Spektren kommen (Verschiebung des Flüssigkeits-Gasphase-Verhältnisses). Dies kann zum Beispiel durch eine Drift des XUV-Abfragepulses oder des Wasserstrahls auftreten. Aufgrund der dadurch verschobenen



(a) Skalierung nach der Referenzmethode



(b) Skalierung nach der Integralmethode

Abbildung 6.3: Die Intensitätsverläufe von Spektren und Referenzspektren während einer mehrstündigen Messung. Zusätzlich ist der Verlauf der skalierten Spektren nach den zwei unterschiedlichen Skalierungsmethoden dargestellt.

Lage des XUV-Fokus in Bezug auf den Wasserstrahl kann sich das Verhältnis von Intensitäten der flüssigen Phase zu Intensität der Gasphase verschieben. Des Weiteren können im Laufe der Zeit Aufladungseffekte auftreten, die zu permanenten Verschiebungen der Elektronentrajektorien führen. Dabei werden langsame Elektronen stärker abgelenkt als schnelle Elektronen, was ebenfalls relative Intensitätsänderungen hervorrufen kann. Messreihen, die diese zuletzt erwähnten Beeinflussungen aufwiesen, sind in der Regel aussortiert und nicht in die weitere Auswertung mit aufgenommen worden.

### 3. Schwankungen auf einer mittleren Zeitskala

In einigen Messreihen zeigen sich starke Intensitätsschwankungen auf einer Minutenzeitskala, die teilweise nur schwer durch die Referenzspektren abzufangen sind. So kommt es gelegentlich zu einem kurzzeitigen Abfall oder Anstieg der Intensität, welcher nur das Verzögerungsspektrum betrifft, die begrenzenden Referenzspektren aber unbeeinflusst lässt oder sogar gegenläufig ablenkt. Hierbei bleibt natürlich sorgfältig zu prüfen, dass es sich nicht um durch den IR-Anregungspuls induzierte Veränderungen der Gesamtintensität handelt.

Abb. 6.3 zeigt eine Sequenz, in der die unskalierten Intensitäten von Referenzspektren und von Verzögerungsspektren auf einem einheitlichen Niveau verlaufen, aber starke anti-zyklische Schwingungen aufweisen. Eine Skalierung nach der Referenzmethode führt in diesem Fall zu einer Verstärkung der Schwankungen (Abb. 6.3(a)), wodurch die Messreihe unbrauchbar wird. In diesem Fall scheint es gerechtfertigt zu sein, die Integralmethode anzuwenden, und die Intensitäten der Verzögerungsspektren auf eine konstante Intensität zu skalieren (Abb. 6.3(b)).

## 6.2 Datenverarbeitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein umfassendes Auswertungsprogramm für zeitaufgelöste Photoelektronenspektren auf der Plattform Matlab<sup>TM</sup> erstellt. In Abb. 6.4 ist der chronologische Ablauf der Auswertung in einem Flussdiagramm dargestellt. Die Auswertung kann in fünf Hauptschritte unterteilt werden:

1. **Datenimport**

(Einlesen von Auswertungsparametern und Rohdaten)

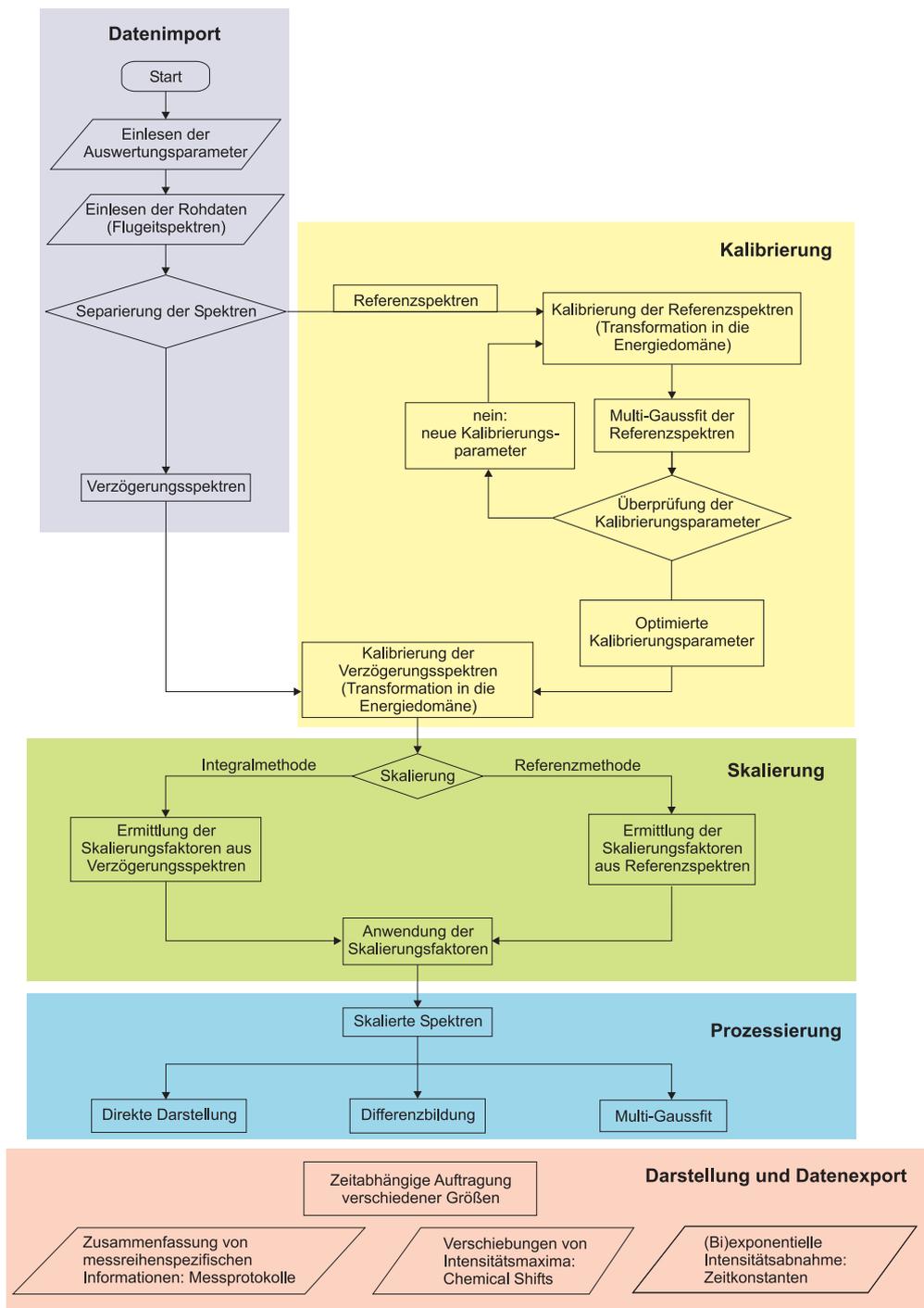


Abbildung 6.4: Flussdiagramm des Matlab-Auswertungsprogramms

**2. Kalibrierung**

(Transformation aus der Flugzeitdomäne in die Energiedomäne)

**3. Skalierung**

(Ermittlung und Anwendung von spektrumspezifischen Skalierungsfaktoren)

**4. Prozessierung**

(Signalanpassung, Differenzbildung, u.a.)

**5. Darstellung und Datenexport**

Vor der Auswertung muss eine Eingabedatei angelegt werden, die charakteristische Informationen über die Messreihe enthält (gemessenes System, zeitliche Nullpunktposition, zeitliche Referenzposition) und Angaben zur gewünschten Auswertung macht (Art der Kalibrierung, Art der Skalierung, Glättung der Datensätze, Fitmodelle, usw.). Außerdem muss der Speicherort der Rohdaten angegeben werden. Dann erfolgt der Datenimport und eine automatische Separierung von Verzögerungsspektren und Referenzspektren.

Mit Hilfe der eingegebenen Kalibrierungsparameter werden die Referenzspektren aus der Flugzeitdomäne in die Energiedomäne transformiert und ggf. eine iterative Anpassung des messreihenspezifischen Offsets vorgenommen (siehe Abschnitt 5.1). Die optimierten Kalibrierungsparameter werden dann auf die Verzögerungsspektren angewendet.

Anschließend wird nach einer ausgewählten Methode skaliert (Referenzmethode, Integralmethode, Abschnitt 6.1). Dazu werden je nach Skalierungsmethode basierend auf einem Intensitätsvergleich von Referenzspektren (Referenzmethode) oder von Verzögerungsspektren (Integralmethode) spektrumsspezifische Skalierungsfaktoren ermittelt und diese auf die entsprechenden Spektren angewendet.

Die kalibrierten und skalierten Spektren können dann auf verschiedene Arten weiter verarbeitet werden. Eine Differenzbildung ermöglicht z.B. die Identifikation von kleinen Intensitätsveränderungen im Laufe der Verzögerungszeit. Außerdem kann eine Gaussfit-basierte Signalanpassung durchgeführt werden. Eine zeitliche Auftragung ausgewählter Parameter und eine weitere mathematische Anpassung der zeitabhängigen Entwicklung dieser Größen (multiexponentielle Kurven) erlaubt die Bestimmung von Zeitkonstanten. Letztendlich steht eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten zur Auswahl, die zur Hervorhebung der betrachteten Effekte angewendet werden können. Neben graphischen Darstellungen wird auch ein textbasiertes Protokoll erstellt, das eine umfassende Auflistung der Eingabe- und Auswertungsparameter vornimmt.

### 6.3 Einkopplung von IR-Energie

Für die Betrachtung und Diskussion der zeitaufgelösten IR-Pump-XUV-Probe-Spektren ist eine Abschätzung der in die Flüssigkeit eingekoppelten IR-Energie notwendig. Die Abhängigkeit der aufgenommenen Energie von verschiedenen Parameter wie der Pulsenergie  $E_{\text{IR}}$ , dem wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda_{\text{IR}})$ , dem Fokusbereich der IR-Strahlung  $d_{\text{pump}}$  und dem Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls  $d_s$  soll im Folgenden diskutiert werden. Dabei ist stets davon auszugehen, dass die Anregung auf einer schnellen Zeitskala abläuft, die der zeitliche Länge des Anregungspulses von  $\sim 250$  fs entspricht [95].

Entsprechend des gaussförmigen Strahlprofils liegt im Zentrum des IR-Pulses eine höhere Intensität vor als im Randbereich. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz, das eine Proportionalität zwischen eingestrahelter Energie und aufgenommener Energie für moderate Pulsenergien vorhersagt, ergibt sich eine hohe Anregungsenergie im Strahlzentrum, während die Randbereiche nur schwach angeregt werden (siehe Abb. 6.5). Ob eine Unterscheidung der mikroskopischen Bereiche innerhalb des Pulsdurchmessers von Bedeutung ist, hängt von den Zeitskalen der beteiligten energieumverteilenden Prozesse ab. Dazu sind in erster Linie drei Mechanismen zu nennen, die sich auf den Fluss der Energie auswirken:

Die **intramolekulare Energieumverteilung** (IVR) bewirkt einen Fluss der zu Beginn in der OH-Streckschwingung lokalisierten Energie auf die übrigen Freiheitsgrade des Moleküls. Es handelt sich dabei um einen sehr schnellen Prozess, der vor allem in kondensierter Phase in der Regel auf einer Subpikosekundenzeitskala abläuft (*solvent assisted IVR*) [126, 127, 128]

Die **intermolekulare Umverteilung** bewirkt eine Äquilibration der Energie in der direkten Umgebung des angeregten Moleküls (innerhalb der Solvathülle). Sie hängt ab von der Kopplungsstärke zwischen den einzelnen Molekülen und ist besonders in polarprotischen Lösungsmitteln, die ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk besitzen, sehr schnell (Subpikosekunden) [35, 129, 130]. Aktuelle Untersuchungen von Cowan et al. [37] zeigen besonders innerhalb des Wasserstoffbrückennetzwerks von Wasser einen ultraschnellen Energietransfer, wo gewisse Transferprozesse innerhalb von 50 fs stattfinden. Auch in Ethanol werden nach Anregung der OH-Streckschwingung Relaxationsprozesse auf einer Subpikosekundenzeitskala gefunden [34].

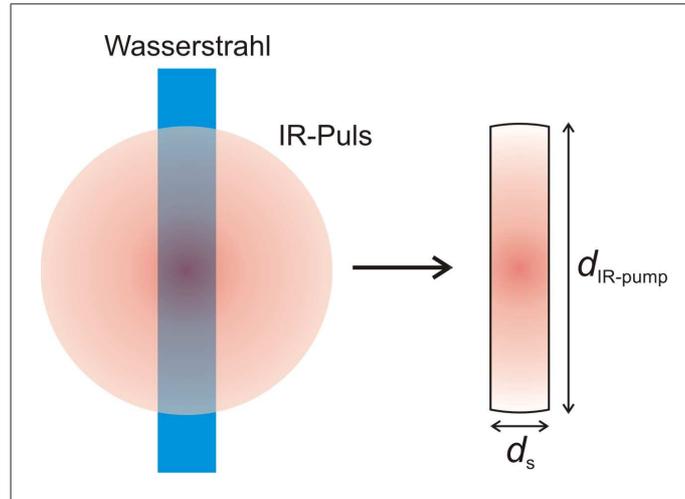


Abbildung 6.5: Überlagerung von Flüssigkeitsstrahl und IR-Anregungspuls. Der Flüssigkeitsstrahl schneidet einen bestimmten Prozentsatz der IR-Energie heraus, der im Experiment zwischen 23 % und 43 % variiert.

Im Fall eines gleichmäßig und homogen angeregten Ensembles an Molekülen kann zwar ein schneller dynamischer Fluss der Energie stattfinden; im Mittel wird aber keine Energie abgeführt, da die Nachbarmoleküle einen ähnlichen Betrag an Anregungsenergie besitzen.

Die intermolekulare Energieumverteilung darf nicht mit der **Energiedissipation** über größere Entfernung innerhalb des Systems verwechselt werden. Hierbei geht es um den Energieaustausch von makroskopischen Energiemengen zwischen Domänen unterschiedlicher Temperatur, wie sie im IR-Strahlquerschnitt erzeugt werden.

Im Fall von großen Temperaturerhöhungen während der IR-Anregung ( $\Delta T > 500 \text{ K}$ ) wird das System durch verschiedene Prozesse stark gestört (Aufbrechen von Wasserstoffbrücken, Abnahme der Dichte, Verdampfung), so dass eine homogene Energiedissipation nur auf sehr kurzen Zeitskalen stattfinden kann. Vor allem die Dichteabnahme führt in kurzer Zeit zu einer starken Abschwächung der Temperaturleitfähigkeit  $\alpha$ , die aus der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  berechnet wird:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}. \quad (6.3)$$

Um den Einfluss der Energiedissipation auf die anschließende Verdampfungsdynamik am Wasserstrahl einordnen zu können, soll eine grobe Abschätzung des Energieflusses mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeit von Wasser durchgeführt werden:

### Wärmeleitung im Wasser

Der Wärmeleitkoeffizient für flüssiges Wasser beträgt bei Raumtemperatur  $\lambda = 0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . Aus ihm kann die bei Vorlage eines Temperaturgradienten  $\Delta T$  abgeführte Wärme pro Zeit ausgedrückt werden

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \frac{A}{l} \Delta T. \quad (6.4)$$

Hierbei steht  $l$  für den Abstand und  $A$  für die Fläche zwischen zwei Gebieten, deren Temperaturen sich um  $\Delta T$  unterscheiden.

Für eine einfache Abschätzung der Wärmeabfuhr aus dem geheizten Bereich des Wasserstrahls sei eine geheizte Scheibe mit dem Durchmesser  $r$  angenommen, die eine hohe Temperatur  $T_1$  besitze (Abb. 6.6). Aus dieser Scheibe fließe nun über eine kleine Strecke  $d$  Wärme in das benachbarte Reservoir mit der Temperatur  $T_2$ . Als Tiefe der Scheibe sei  $1 \text{ nm}$  betrachtet. Bei einer Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 500 \text{ K}$  kann aus der Scheibe über die Mantelfläche eine Energie von  $188 \mu\text{J}$  pro Sekunde über eine Distanz von  $d = 1 \mu\text{m}$  abgeführt werden (bei konstantem  $\Delta T$ ). Auf der von uns beobachteten

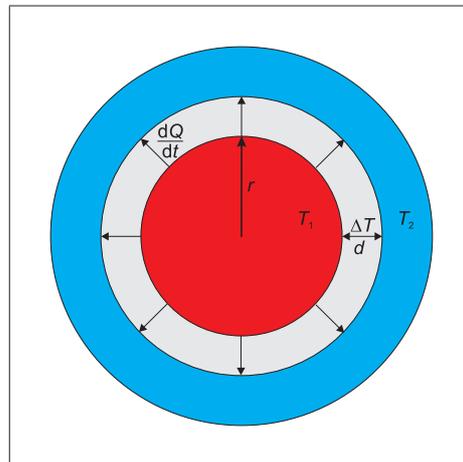


Abbildung 6.6: Wärmeleitung aus einer geheizten Scheibe mit der Temperatur  $T_1$  in ein kaltes Reservoir der Temperatur  $T_2$  über eine kleine Distanz  $d$

Zeitskala von 1 ns können nur  $1.9 \times 10^{-13}$  J abgeführt werden. Dieser Energiebetrag ist um 5 Größenordnungen kleiner, als die in 1 nm-Tiefe deponierte Energie am Absorptionsmaximum. Aus dieser groben Abschätzung wird klar, dass während des Beobachtungszeitraums ( $< 1$  ns) kein signifikanter Energietransport aus dem geheizten Volumen auf den ungeheizten Bereich des Wasserstrahls stattfinden kann: Die Wasseranregung kann während des untersuchten Zeitraums also näherungsweise als räumliches Abbild des IR-Intensitätsprofils auf dem Wasserstrahl und als konstant aufgefasst werden.

### Abschätzung der deponierten IR-Energie und der lokalen Temperaturerhöhung

Im Experiment wird stets das ganze Ensemble abgefragt, welches innerhalb des auf den Wasserstrahl projizierten Skimmerdurchmessers liegt (siehe Abb. 6.7). Die Limi-

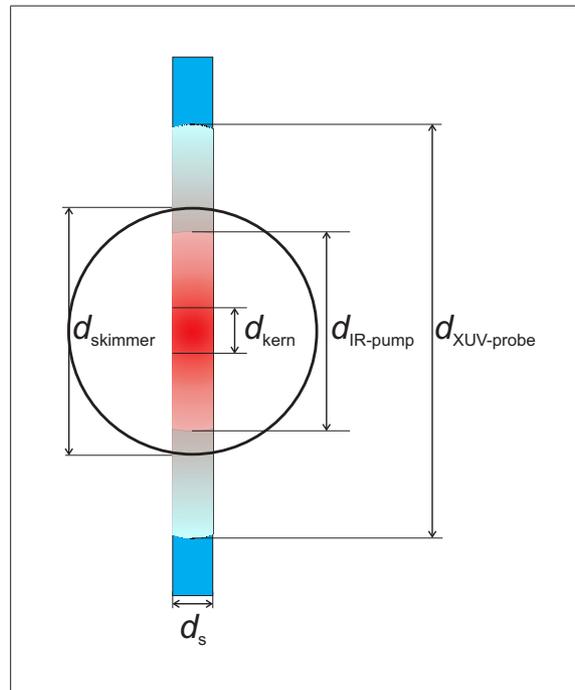


Abbildung 6.7: Darstellung von relevanten Längen auf dem Wasserstrahl: Schematisch dargestellt ist der Durchmesser des IR-Pump-Pulses  $d_{\text{IR-pump}}$ , der Durchmesser des XUV-Probe-Pulses  $d_{\text{XUV-probe}}$ , eine Projektion des Skimmerdurchmessers  $d_{\text{skimmer}}$  auf den Wasserstrahl und eine Kernregion  $d_{\text{kern}}$

tierung durch den Skimmerdurchmesser gilt nur im Fall eines großen Abfragepulses  $d_{\text{probe}} > d_{\text{skimmer}}$ , was aber für die meisten vorgestellten Experimente gültig ist (siehe Abschnitt 4.10). Der größte Beitrag zu einer Verdampfungsdynamik am Wasserstrahl wird sicherlich aus dem durch  $d_{\text{kern}}$  bestimmten Kernvolumen in Abb. 6.7 stammen. Zur Charakterisierung der mittleren deponierten Energie soll deshalb sowohl  $d_{\text{pump}}$  als auch  $d_{\text{kern}}$  verwendet werden.

Für die Berechnung der in Tabelle 6.1 angegebenen Anregungsenergien wurde angenommen, dass sich 95.4% der gemessenen IR-Energie im Fokusbereich  $d_{\text{pump}}$  befinden. Sie erstrecken sich in einer zweidimensionalen gaussförmigen Verteilung über den gesamten Querschnitt, aus dem der Wasserstrahl den in Abb. 6.5 dargestellten Streifen heraus schneidet. Bei einem typischen Fokusbereich von  $d_{\text{pump}} = 100 \mu\text{m}$  und einem typischen Wasserstrahldurchmesser von  $d_s = 17 \mu\text{m}$  werden 25% der IR-Energie auf den Wasserstrahl abgebildet. Bei einer typischen IR-Energie von  $20 \mu\text{J}$  nimmt der Wasserstrahl ca.  $5 \mu\text{J}$  auf, die je nach Wellenlänge in wenigen Mikrometern vollständig absorbiert werden.

Zur Bestimmung einer mittleren Anregungsenergie muss ein Anregungsvolumen bestimmt werden. Es wird an dieser Stelle die Krümmung des Wasserstrahls vernachlässigt

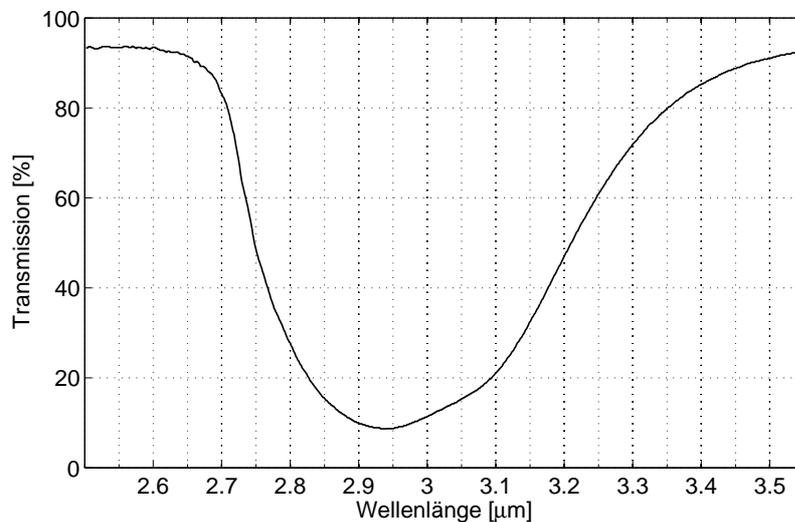


Abbildung 6.8: IR-Transmissionsspektren von flüssigem Wasser im Bereich der OH-Streckschwingung [111]

und von einer gleichmässigen Absorption über eine plane Fläche ausgegangen. Das Volumen kann nach Abb. 6.7 aus der angeregten Fläche  $A_{\text{pump}} = d_s \times d_{\text{pump}}$  und der betrachteten Tiefe des Wasserstrahls  $d_t$  ermittelt werden zu

$$V_{\text{pump}} = d_t \times d_s \times d_{\text{pump}}. \quad (6.5)$$

Neben dem Anregungsvolumen  $V_{\text{pump}}$  sei auch noch das Kernvolumen  $V_{\text{kern}} = d_t \times d_s \times d_{\text{kern}}$  definiert, das nach Abb. 6.7 die heiße Kernregion des gepumpten Wasserstrahls repräsentiert.

Wellenlänge [ $\mu\text{m}$ ]	2.65	2.7	2.8	2.9
Absorptionsquerschnitt [ $\text{cm}^2$ ]	$8.85 \times 10^{-21}$	$1.84 \times 10^{-20}$	$1.27 \times 10^{-19}$	$2.29 \times 10^{-19}$
Pulsenergie [ $\mu\text{J}$ ]	30	30	27	20
<b>Mittlere Anregungsenergie in <math>V_{\text{pump}}</math> [kJ/mol] (<math>d_{\text{pump}} = 100 \mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>2.5 \pm 0.5</math></b>	<b><math>5.1 \pm 1.1</math></b>	<b><math>32 \pm 7</math></b>	<b><math>42 \pm 9</math></b>
Mittlere Anregungsenergie in $V_{\text{pump}}$ [kJ/mol] ( $d_{\text{pump}} = 70 \mu\text{m}$ )	4.8	10	62	83
Mittlere Anregungsenergie in $V_{\text{kern}}$ [kJ/mol] ( $d_{\text{pump}} = 100 \mu\text{m}$ , $d_{\text{kern}} = 17 \mu\text{m}$ )	3.9	8.2	51	68
Mittlere Anregungsenergie in $V_{\text{kern}}$ [kJ/mol] ( $d_{\text{pump}} = 70 \mu\text{m}$ , $d_{\text{kern}} = 17 \mu\text{m}$ )	7.7	16	99	133

Tabelle 6.1: Wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitte für flüssiges Wasser (berechnet aus Abb. 6.8, [111]) und mittlere Anregungsenergien für IR-Fokussdurchmesser von  $100 \mu\text{m}$  und  $70 \mu\text{m}$  bei einem Wasserstrahldurchmesser von  $17 \mu\text{m}$

Als Tiefe wird ein maximaler Wert für die Ausdringtiefe der Photoelektronen von 1 nm angenommen (siehe Abschnitt 3.3). Allerdings kann selbst bei den großen Absorptionsquerschnitten von Wasser die Aufheizung bis in eine Tiefe von 10 nm als nahezu konstant aufgefasst werden, so dass eine Variation der Tiefe im nm-Bereich kaum zu einer Veränderung der mittleren Anregungsenergie führt. Letztendlich wird die in dem definierten Volumen absorbierte Energie durch die Anzahl an Teilchen in dem Volumen geteilt. Es ergeben sich wellenlängenabhängige und fokusabhängige Anregungsenergien, die in Tabelle 6.3 aufgeführt sind. Zum Vergleich sei die Verdampfungsenthalpie von Wasser genannt, die unter Atmosphärendruck 40.7 kJ/mol beträgt (Tab. 6.3).

Abb. 6.9(a) zeigt lokale Anregungsenergien für die Fläche  $V_{\text{pump}}$  bei einem IR-Fokusbereich von 100  $\mu\text{m}$  und einem Wasserstrahldurchmesser von 17  $\mu\text{m}$ . Die lokalen deponierten Energien sind für verschiedene Wellenlängen gegen die Tiefe des Wasserstrahls aufgetragen. Im Bereich des Absorptionsmaximums von 2900 nm wird an der Oberfläche eine mittlere Energie von  $> 40$  kJ/mol deponiert; in einer Tiefe von 1  $\mu\text{m}$  nur noch 20 kJ/mol.

Bei einer Wellenlänge von 2900 nm beträgt die Photonenenergie  $6.8 \times 10^{-20}$  J. Eine Energie von 40 kJ/mol trägt dann genau  $5.8 \times 10^{23}$  Quanten, was nach Division durch die Avogadro-Konstante eine Zahl von 0.97 Quanten pro Molekül bedeutet. Im Bereich des Absorptionsmaximums sollte also im Mittel jedes Wassermolekül mindestens ein Photon aufnehmen und ein Schwingungsquant an Energie besitzen.

In Abb. 6.9(b) ist dieselbe Auftragung für das Kernvolumen  $V_{\text{kern}}$  dargestellt, wobei neben dem 17  $\mu\text{m}$  breiten Wasserstrahl ebenfalls eine Höhe von  $d_{\text{kern}} = 17 \mu\text{m}$  gemittelt wurde. In diesem zentralen Bereich der IR-Anregung können Anregungsenergien bis zu 70 kJ/mol erreicht werden.

Es bleibt zu berücksichtigen, dass der IR-Puls aufgrund der Unschärferelation ein ausge dehntes Frequenzband besitzen muss, um Pulslängen im Femtosekundenbereich zu erreichen. Für einen Puls einer zeitliche Kürze von 250 fs wird ein Energieband von  $64 \text{ cm}^{-1}$  benötigt, was bei einer zentralen Wellenlänge von 2800 nm einer Breite in der Wellenlängendomäne von 46 nm entspricht. Strenggenommen ist eine Charakterisierung der Absorption mit einer einzelnen Wellenlänge und mit einem einzelnen Absorptionsquerschnitt nicht ausreichend, sondern es muss eine Faltung aus Absorptionsprofil und Anregungsprofil durchgeführt werden. Aufgrund der Unsicherheiten verschiedener Größen (Fokusbereich, absolute Pulsenergie auf dem Wasserstrahl, Energiebreite der Pulse

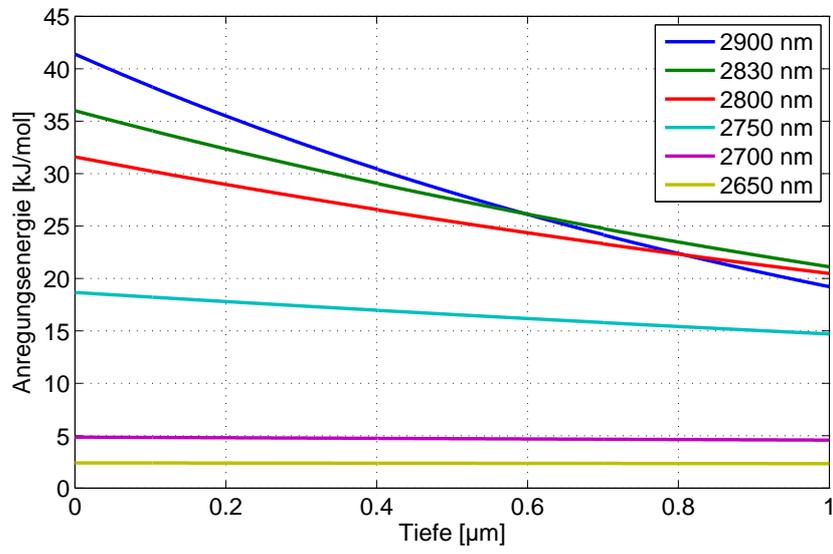
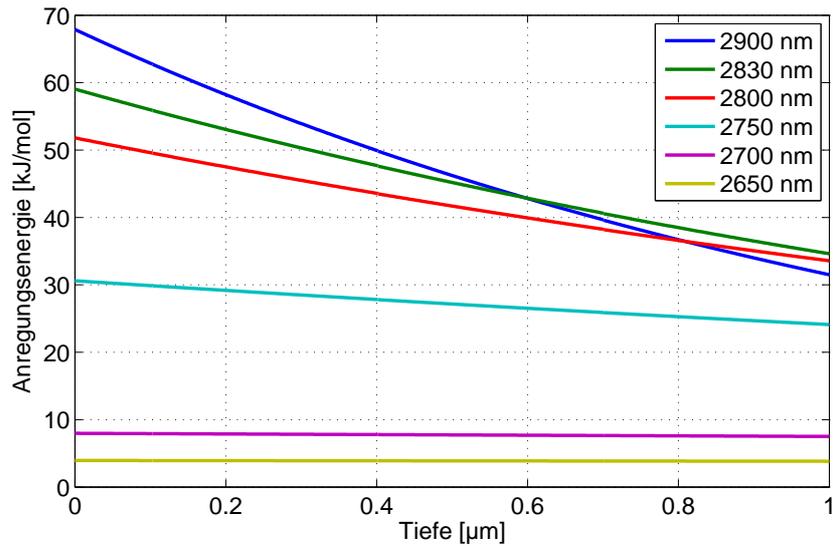
(a)  $V_{\text{pump}}$ (b)  $V_{\text{kern}}$ 

Abbildung 6.9: Lokale Anregungsenergien für die Pumpregion  $V_{\text{pump}}$  (a) und die Kernregion  $V_{\text{kern}}$  (b) der IR-Anregung bei einem Wasserstrahldurchmesser von  $17 \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $100 \mu\text{m}$ . Es sind Tiefenprofile für verschiedene Wellenlängen bei homogener Absorption nach Lambert-Beer dargestellt.

bei verschiedenen Wellenlängen) soll an dieser Stelle mit der Näherung verblieben und die Anregungsenergien als grobe Abschätzung betrachtet werden.

### Lokale Temperaturerhöhung im Flüssigkeitsstrahl

Die Intensität ist definiert als die pro Zeit  $t$  durch eine Fläche  $A$  fließende Energie  $E$ :

$$I = \frac{E}{A \cdot t}. \quad (6.6)$$

Für einen Lichtpuls der zeitlichen Dauer  $\tau_{\text{puls}}$ , des Pulsdurchmessers  $d_{\text{puls}}$  und der Pulsenergie  $E_{\text{puls}}$  ergibt sich die Pulsintensität zu

$$I_{\text{puls}} = \frac{E_{\text{puls}}}{\pi \left(\frac{d_{\text{puls}}}{2}\right)^2 \cdot \tau_{\text{puls}}}. \quad (6.7)$$

Bei gleich bleibender zeitlicher und räumlicher Ausdehnung des Pulses ist die Intensität proportional zur Energie. Findet bei solch einem Lichtpuls eine Energieabnahme durch Absorption statt, dann verhält sich diese ebenfalls proportional zur Intensitätsabnahme und kann über das Lambert-Beersche-Gesetz ausgedrückt werden:

$$E(x) = E_0(A) e^{-\sigma \cdot c \cdot x}. \quad (6.8)$$

Die lokale Energiedeposition im absorbierenden Medium wird über die negative Ableitung

$$-\frac{dE(x)}{dx} = \sigma \cdot c \cdot E_0(A) e^{-\sigma \cdot c \cdot x} \quad (6.9)$$

ausgedrückt. Die aufgenommene Energie in einem kleinen räumlichen Intervall der Länge  $s$  um die Stelle  $x$  herum ist dann  $\Delta E = \frac{dE(x)}{dx} s$ . Die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  kann bei Kenntnis der aufgenommenen Wärme pro Stoffmenge  $n$  mit Hilfe der molaren Wärmekapazität  $C_m$  errechnet werden

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{C_m \cdot n}. \quad (6.10)$$

Die Stoffmenge lässt sich aus der Dichte  $\rho$ , der Molmasse  $M$  und dem angeregten Volumen  $V$  bestimmen

$$n = c \cdot V = c \cdot A \cdot s, \quad (6.11)$$

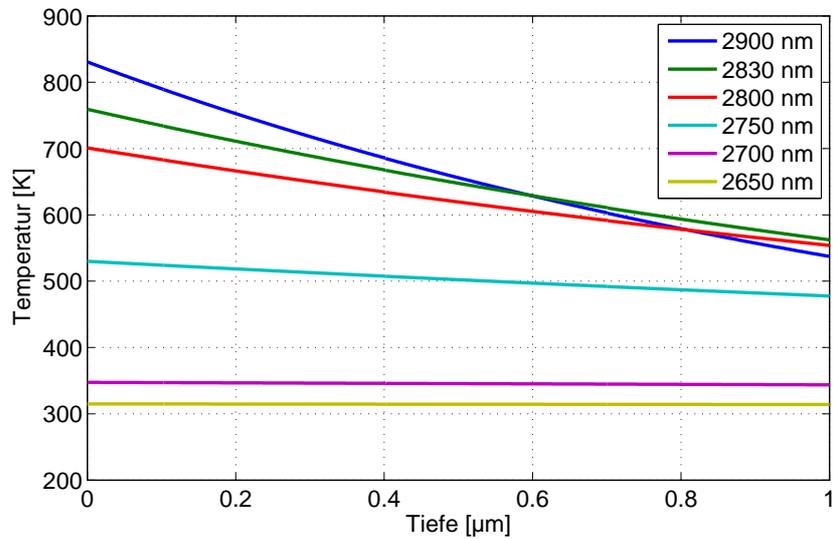
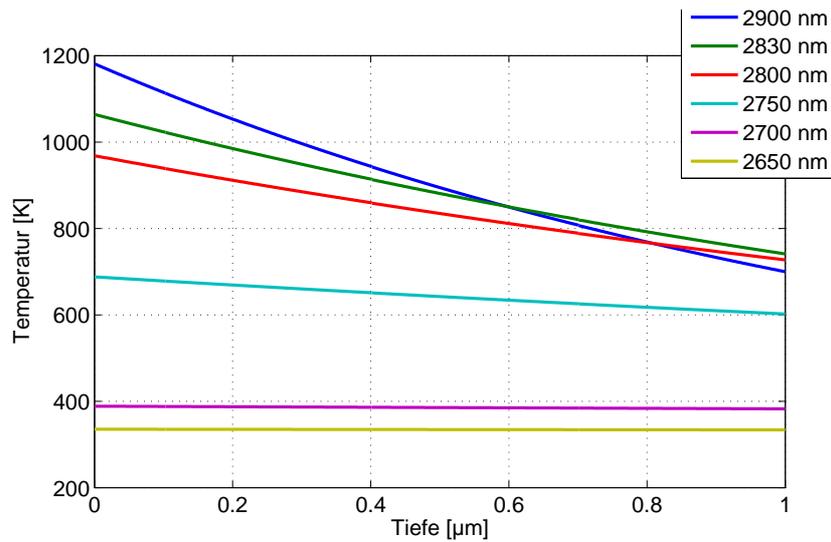
(a)  $V_{\text{pump}}$ (b)  $V_{\text{kern}}$ 

Abbildung 6.10: Temperaturprofile im ersten Mikrometer des aufgeheizten Wasserstrahls für verschiedene Anregungswellenlängen. Die Temperaturen wurden aus der lokalen Anregungsenergie unter Annahme einer konstanten Wärmekapazität von  $75.6 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  berechnet. Der IR-Fokus beträgt  $100 \mu\text{m}$  und der Wasserstrahldurchmesser  $17 \mu\text{m}$ . Zur Energiemittelung wird der Strahl über eine Höhe von  $100 \mu\text{m}$  (a) oder  $17 \mu\text{m}$  (b) betrachtet.

wobei das Volumen in die Fläche  $A$  und die Länge  $s$  zerlegt werden kann. Für die Temperaturerhöhung gilt dann

$$\Delta T = \frac{\sigma \cdot E_0(A)}{C_m \cdot A} e^{-\sigma \cdot c \cdot x} \quad (6.12)$$

und unter Berücksichtigung von  $c = \rho/M$

$$\Delta T = \frac{\sigma \cdot E_0(A)}{C_m \cdot A} e^{-\sigma \cdot \frac{\rho}{M} \cdot x}. \quad (6.13)$$

Für  $A$  können nun die Flächen eingesetzt werden, die nach Abb. 6.7 als  $A_{\text{pump}}$  bzw. als  $A_{\text{kern}}$  definiert wurden. Zusätzlich müssen die Energien  $E_0(A_{\text{pump}})$  bzw.  $E_0(A_{\text{kern}})$  unter Berücksichtigung des zweidimensionalen Gaussprofils bestimmt werden. In Abb. 6.10(a) ist die lokale Temperatur bezogen auf die Pumpfläche  $A_{\text{pump}}$  für verschiedene Wellenlängen bei einem IR-Fokussdurchmesser von  $100 \mu\text{m}$  und einem Wasserstrahldurchmesser von  $17 \mu\text{m}$  dargestellt. Es ergeben sich im Bereich des Absorptionsmaximums bei  $2900 \text{ nm}$  lokale Temperaturen an der Wasserstrahloberfläche von über  $800 \text{ K}$ . Das Wasser wird damit auf Temperaturen geheizt, die sich über der kritischen Temperatur von Wasser befinden ( $T_{\text{krit}} = 647 \text{ K}$ ). Auch an der Absorptionsflanke bei  $2700 \text{ nm}$  werden erhöhte Oberflächentemperaturen von ca.  $350 \text{ K}$  erreicht.

Im Fall der Kernregion  $A_{\text{kern}}$  der IR-Aufheizung lassen sich entsprechend der höheren lokalen Anregungsenergie auch höhere Oberflächentemperaturen erreichen. Auf dem Absorptionsmaximum entsteht eine Temperatur von fast  $1200 \text{ K}$ ; bei  $2700 \text{ nm}$  an der Absorptionsflanke werden immerhin noch fast  $400 \text{ K}$  Temperatur erreicht (Abb. 6.10(b)).

### Geschwindigkeiten der angeregten Wassermoleküle

Unter der Annahme, dass die gesamte IR-Anregungsenergie in kinetische Energie der verdampfenden Wassermoleküle übertragen wird, lassen sich Obergrenzen für die Molekülgeschwindigkeiten angeben. Es wird dabei von einem radialen stoßfreien Flug ausgegangen. Die mittlere IR-Anregungsenergie  $E_{\text{IR}}$  wird dazu einfach gleich der kinetischen Energie gesetzt

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v^2 = E_{\text{IR}}. \quad (6.14)$$

Aus dieser Beziehung lassen sich energieabhängige Geschwindigkeiten ausrechnen. Mit diesen wiederum und einer maximalen Beobachtungszeit von  $500 \text{ ps}$  können die Strecken berechnet werden, die die geheizte Oberflächenschicht des Wasserstrahls während der

IR-Anregungsenergie [kJ/mol]	1.0	10	40	100
Geschwindigkeit [m/s]	333	1054	2108	3333
Strecke [ $\mu\text{m}$ ] (in 500 ps)	0.17	0.53	1.05	1.67

Tabelle 6.2: Geschwindigkeiten der aufgeheizten Wassermoleküle am Wasserstrahl. Zusätzlich sind die Strecken angegeben, die bei den Geschwindigkeiten in einer Zeit von 500 ps zurückgelegt werden können.

Beobachtungszeit zurücklegen kann. In Tab. 6.2 sind für einige ausgewählte Anregungsenergien die entsprechenden Geschwindigkeiten und Strecken angegeben. Die relevante Größenordnung beträgt ungefähr  $1 \mu\text{m}$  im Bereich der höchsten eingekoppelten Energien von  $\sim 40 \text{ kJ/mol}$ .

### Druck im Anregungsvolumen

Der dimensionslose Grüneisen-Parameter beschreibt die Änderung des Druckes  $p$  mit steigender Innerer Energie  $U$  bei konstantem Volumen  $V$

$$\gamma = V \left( \frac{\partial p}{\partial U} \right)_V. \quad (6.15)$$

Er beträgt für Wasser 1.65. Im Fall der IR-Schwingungsanregung entspricht die deponierte Schwingungsenergie  $E_{\text{vib}}$  gerade der Änderung der Inneren Energie. Bei einer Fixierung der Schwerpunkte der Wassermoleküle während der Anregung und Konstanthaltung des Volumens, könnte die Erhöhung der inneren Energie über den Grüneisenparameter in eine Druckerhöhung übersetzt werden. Es erscheint angemessen, dass die Vorbedingung eines konstanten Volumens in größerem Maße für das Wasserkontinuum als für die direkte Wasseroberfläche gilt, die sich ungehindert in das angrenzende Vakuum ausdehnen und somit die Druckerhöhung maßgeblich vermeiden kann. Eine genauere Studie ist in Ref. [38] zu finden. Dort ergeben sich mit Nanosekundenpulsen Schockwellen, die Spitzendrücke von einigen Hundert bar besitzen. Dieser Wert legt nahe, dass ein kritischer Druck von 221 bar durchaus erreicht werden kann.

## 6.4 Zeitaufgelöste Verdampfungsdynamik am Wasser

Die folgenden experimentellen Ergebnisse sind unterteilt in zwei Abschnitte. Im ersten Teil werden energieabhängige Verdampfungsdynamiken vorgestellt, bei denen dieselbe Anregungswellenlänge mit unterschiedlichen Energien verwendet wurde.

Im zweiten Teil geht es um wellenlängenabhängige Messreihen, bei denen eine Variation der IR-Anregungswellenlänge stattfindet. Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten kommt es bei unterschiedlichen Wellenlängen ebenfalls zu unterschiedlichen Anregungsenergien, so dass sich auch dieser Abschnitt letztendlich mit der Energieabhängigkeit der Verdampfungsdynamik beschäftigt.

### Energieabhängige Messreihen

Die Abb. 6.11 zeigt eine Sequenz von zeitaufgelösten PE-Spektren am Wasserstrahl nach IR-Anregung. Es sind Verzögerungszeiten von -30 bis +500 ps dargestellt. Das Spektrum bei 0 ps wird als Referenz betrachtet. In Bezug auf dieses Referenzspektrum ist in den Verzögerungsspektren ( $\Delta t \neq 0$ ) die Intensitätsveränderung angegeben. Dabei stehen die roten Bereiche für eine Abnahme an Intensität, während die blau eingefärbten Bereiche eine Intensitätszunahme anzeigen. Die grau unterlegten Bereiche kennzeichnen die Intensitätsüberlappung zwischen dem aktuellen Verzögerungsspektrum und dem Spektrum bei 0 ps. Das reale Spektrum der jeweiligen Verzögerungszeit ist somit die Summe der grauen und blauen Bereiche. Diese Darstellungsweise wird auch für alle weiteren zeitaufgelösten Messreihen benutzt.

Über dem obersten Spektrum sind die Orbitalbezeichnungen nach Tab. 5.1 eingetragen. Sie dienen der besseren Orientierung im Spektrum und erleichtern während der Diskussion die Bezugnahme auf gewisse spektrale Bereiche. Die Positionen  $1b_1$ ,  $3a_1$  und  $1b_2$  geben die Lage der Gasphasen-Bindungsenergien an. Aufgrund der Bandenverschiebungen in der Flüssigkeit von  $1.5 \pm 0.2$  eV und der breiteren Bandenstruktur ist für das  $3a_1$ -Orbital und für das  $1b_2$ -Orbital die Intensität der Flüssigkeit in den breiten Banden überlagert [76, 27].

Der Bereich  $1b'_1$  hingegen steht für den ausgezeichneten Bereich der kleinsten Bindungsenergien ( $< 12$  eV), der selektiv als Signal aus der flüssigen Phase identifiziert werden kann. Das Spektrum von reinem Gasphasenwasser zeigt in diesem Bindungsenergiebereich keine Intensität (vergleiche Abb. 5.5) [83, 76, 84, 27]. Die Bande wird nicht explizit als Flüssigkeitsbande bezeichnet, da sie in den Messreihen eine komplexe Entwicklung

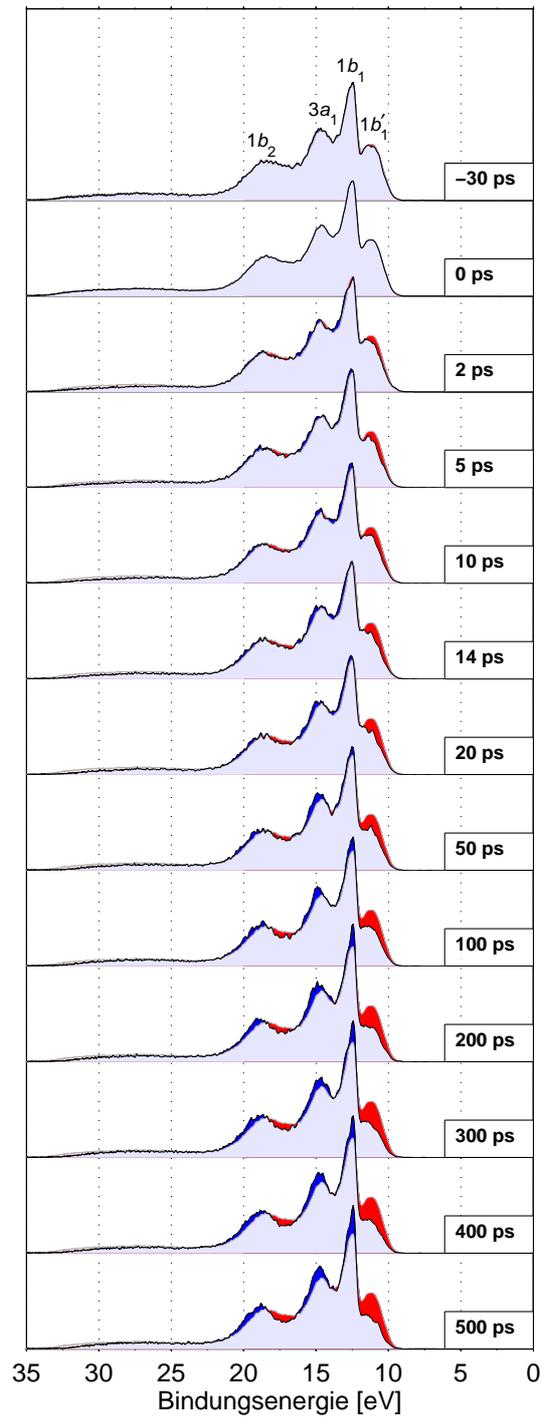


Abbildung 6.11: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 2800 nm und einer deponierten Anregungsenergie von  $25 \pm 6$  kJ/mol (Skimmerdurchmesser  $200 \mu\text{m}$ )

durchläuft und dabei überlagerte Intensitäten von Flüssigkeit und Clustern angibt. Es wird deshalb die Bezeichnung  $1b'_1$  verwendet.

Die IR-Anregungswellenlänge in Abb. 6.11 beträgt 2800 nm und liegt damit leicht neben dem Absorptionsmaximum auf der kurzwelligen Flanke des IR-Transmissionsspektrums (Abb. 6.8) bei einem Absorptionsquerschnitt von  $1.27 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Unter einer moderaten IR-Fokussierung ( $d_{\text{IR}} = 120 \mu\text{m}$ ) wird im ersten Nanometer der Flüssigkeit eine mittlere Energie von  $25 \pm 6 \text{ kJ/mol}$  deponiert. Die Aufheizung liegt damit unter der Verdampfungsenthalpie, die für flüssiges Wasser am Siedepunkt  $40.7 \text{ kJ/mol}$  bei Normaldruck beträgt (siehe Tab. 6.3). Trotzdem ist deutlich eine Intensitätsveränderung im Laufe der Beobachtungsdauer von 500 ps zu erkennen, die den Erwartungen einer dynamischen Verdampfung entspricht. Im  $1b'_1$ -Bereich der Flüssigkeit nimmt die Intensität kontinuierlich ab, während an der  $1b_1$ -Position der Gasphase bei 12.6 eV die Intensität zunimmt. Auch bei höheren Bindungsenergien ( $3a_1$  und  $1b_2$ ) liegt die Intensitätszunahme jeweils an den Positionen des Gasphasenwassers (14.8 eV und 18.8 eV), während die Intensitätsabnahme tendenziell an den zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenen Flanken auftritt, die nach Abb. 5.5 der kondensierten Phase zugeordnet werden können (17.3 eV). Bei 13.5 eV ( $3a_1$ -Position der Flüssigkeit) ist allerdings kein Intensitätsverlust zu erkennen, was an den stark überlappenden Intensitäten von Flüssigkeit und Gasphase in diesem Bereich liegt [76]. Scheinbar gleichen sich die abnehmenden und zunehmenden Anteile an dieser Position nahezu aus, so dass keine signifikante Veränderung zu erkennen ist.

Die relative Intensitätszunahme bei den Gasphasenintensitäten in Abb. 6.11 fällt aus zwei Gründen verhältnismäßig schwach aus. Zum Einen wird nur eine mäßige Anregungsenergie deponiert, so dass die Verdampfung sehr oberflächlich abläuft. Zum Anderen wurde in der Messreihe ein Skimmerdurchmesser von  $200 \mu\text{m}$  verwendet, so dass ein Hintergrund an kaltem Wasser (sowohl Gasphase als auch Flüssigkeit) aus den nicht angeregten Randbereichen des Wasserstrahl mit detektiert wird.

Die Abb. 6.12 zeigt eine weitere Sequenz von zeitaufgelösten Spektren, die ebenfalls mit einer IR-Wellenlänge von 2800 nm, aber bei einer stärkeren IR-Fokussierung ( $\sim 80 \mu\text{m}$ ) und einer höheren lokalen Anregungsenergie von ca.  $48 \pm 10 \text{ kJ/mol}$  aufgenommen wurde. Es zeigt sich in den ersten 150 ps qualitativ wie in Abb. 6.11 eine Intensitätsumverteilung von der Flüssigkeit zur Gasphase. Im Vergleich zur niedrigeren Anregungsenergie ist die Flüssigkeitsabnahme aber deutlicher ausgeprägt: Bereits nach +150 ps Verzögerung

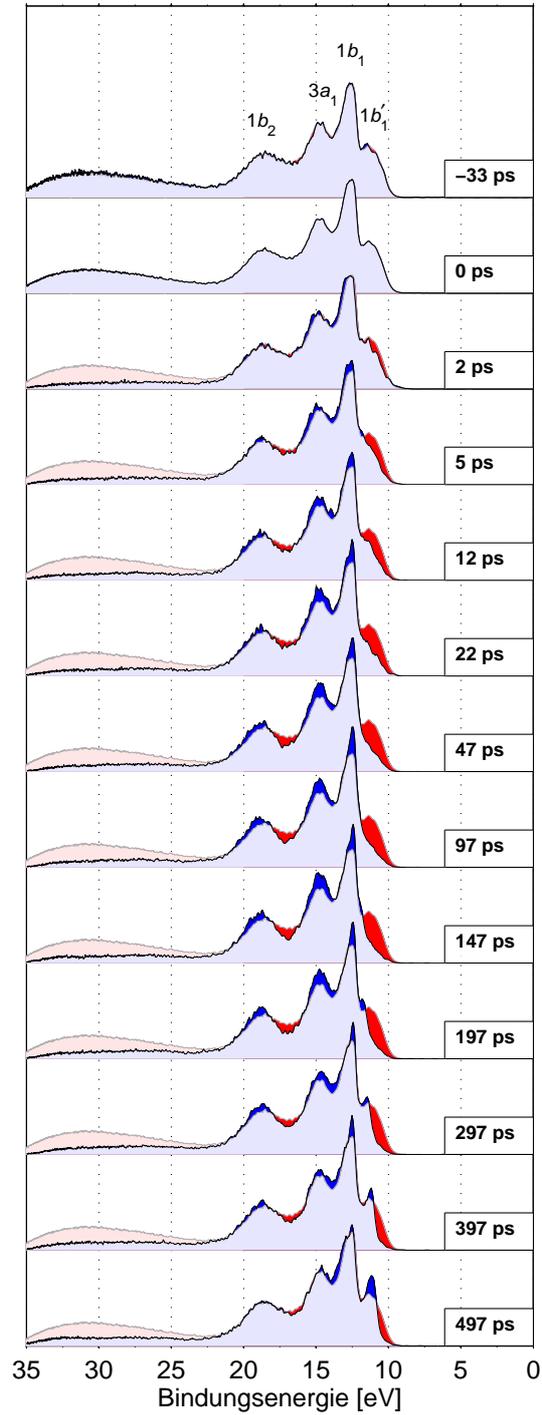


Abbildung 6.12: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 2800 nm und einer deponierten Anregungsenergie von  $48 \pm 10$  kJ/mol (Skimmerdurchmesser 200  $\mu\text{m}$ )

erscheint das Spektrum fast wie ein reines Gasphasenspektrum. Diese Entwicklung ist erwartungsgemäß und konsistent mit der höheren eingekoppelten Energie.

Interessanterweise ergibt sich ab 150 ps wieder ein definierter Intensitätsanstieg auf der niederenergetischen Flanke des  $1b_1$ -Gasphasensignals. Es entsteht dabei ein schmales Signal bei ca. 11.8 eV Bindungsenergie, welches in der weiteren zeitlichen Entwicklung zu kleineren Bindungsenergien in Richtung der  $1b_{1,\text{flüssig}}$ -Position wandert. Dabei wird sogar die Bindungsenergie des  $1b'_1$ -Maximums der Flüssigkeit bei 11.16 eV erreicht. Es verbleibt aber eine signifikant schmalere Form als im Referenzspektrum bei 0 ps, so dass die Intensität an der niederenergetischen Flanke um 10.5 eV nicht wieder hergestellt wird.

In Abb. 6.13 sind die zeitabhängigen Intensitätsverläufe für ausgewählte Bindungsenergien dargestellt. Hierbei ist das Augenmerk auf den  $1b_1 - 1b'_1$ -Bereich zwischen 10 und 13 eV Bindungsenergie gelegt. Die Position 10.5 eV (Sterne) repräsentiert die am stärksten in Bezug auf das Gasphasensignal verschobene Intensität, die in besonderem Maße die die schiebenden Einflüsse der Flüssigkeit spürt. An dieser Position tritt ein schneller

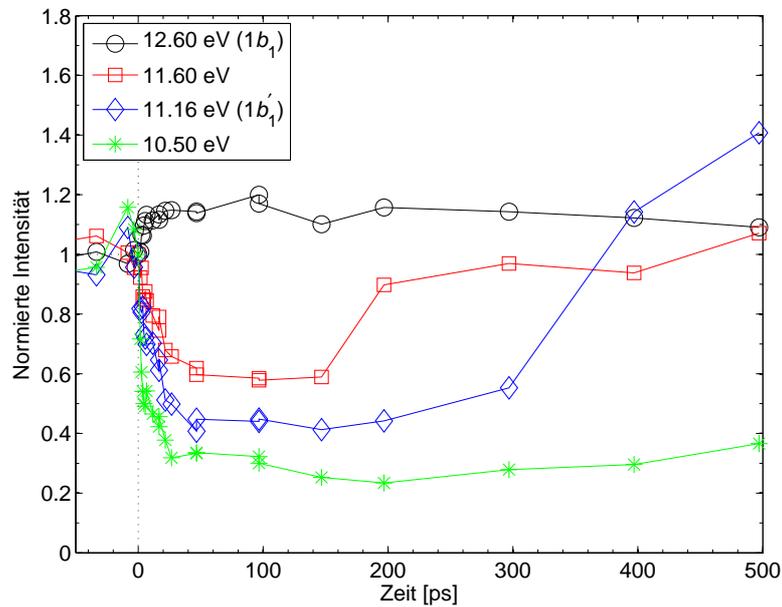


Abbildung 6.13: Zeitaufgelöste Intensitätsverläufe bei ausgewählten Bindungsenergien aus Abb. 6.12

homogener Intensitätsverlust auf. Die Flüssigkeit im Probevolumen wird schnell zerstört und nachhaltig in andere spektrale Bereich umverteilt.

Die Quadrate in Abb. 6.13 stehen für die Bindungsenergie 11.60 eV. Dies ist eine intermediäre Bindungsenergie zwischen Gasphase (12.6 eV) und Flüssigkeit (11.16 eV), die von Björneholm *et al.* als dezidierte Position von Wasserclustern identifiziert wurde (Abb. 5.7) [83, 84]. Dort tritt ab 150 ps eine Intensitätszunahme auf, die sich in der weiteren zeitlichen Entwicklung fortsetzt. Eine weitere Verschiebung des schmalen Signals in Richtung niedriger Bindungsenergie schwächt diese Intensitätszunahme dann aber wieder ab: Zunahme und Verschiebung kompensieren sich zu einem konstanten Signal (flacher Verlauf zwischen 200 ps und 500 ps).

Es kann also zusammengefasst werden, dass ab +150 ps im PE-Spektrum eine Zunahme von Intensitäten auftritt, die Wassermolekülen in Regionen höherer Dichte zuzuordnen ist. Die Form des Signals unterscheidet sich aber signifikant von der flüssigen  $1b_1'$ -Intensität des 0 ps-Referenzspektrums. Es kann ausgeschlossen werden, dass bei der starken Limitierung der Beobachtungszone auf die oberflächennahen Schichten und bei einer hohen deponierten Energie über eine Tiefe von mindestens 100 nm (siehe Abb. 6.9(a)) die kalte ungeheizte Flüssigkeit wieder beobachtet werden kann. Es müssen also Moleküle aus den ersten Oberflächenschichten wieder Aggregate oder Cluster bilden. Dieser Prozess scheint abzulaufen, obwohl die Moleküle mit mittleren Energien zwischen 30 und 48 kJ/mol angeregt worden sind (im Kernbereich der Anregung sogar bis zu 60 kJ/mol, Abb. 6.9(b)).

### Langsame Elektronen

Abb. 6.12 zeigt für das Spektrum bei -33 ps und bei 0 ps auch eine signifikante Photoelektronen-Intensität bei hohen Bindungsenergien von 22 bis 35 eV. Diese Intensität nimmt instantan bei Überschreitung des zeitlichen Nullpunkts in Richtung positiver Verzögerungszeiten ab. Es scheint, als setzt sich dieser Effekt, ausgehend vom Nullpunkt, in den negativen Zeitbereich fort. Es muss sich dementsprechend um eine Anregung durch den XUV-Puls und ein Abfragen durch den IR-Puls handeln. Voraussichtlich werden dabei Elektronen durch das hochenergetische Licht in schwach gebundene Zustände überführt (Leitungsband in Wasser, solvatisierte Elektronen), aus denen sie mit den energiearmen IR-Photonen freigesetzt werden können. Es soll an dieser Stelle nicht weiter auf diesen Prozess eingegangen werden, da er bisher nicht ausführlich untersucht wurde und nur ungenügende experimentelle Indizien vorliegen (siehe Ausblick, Kapitel 7).

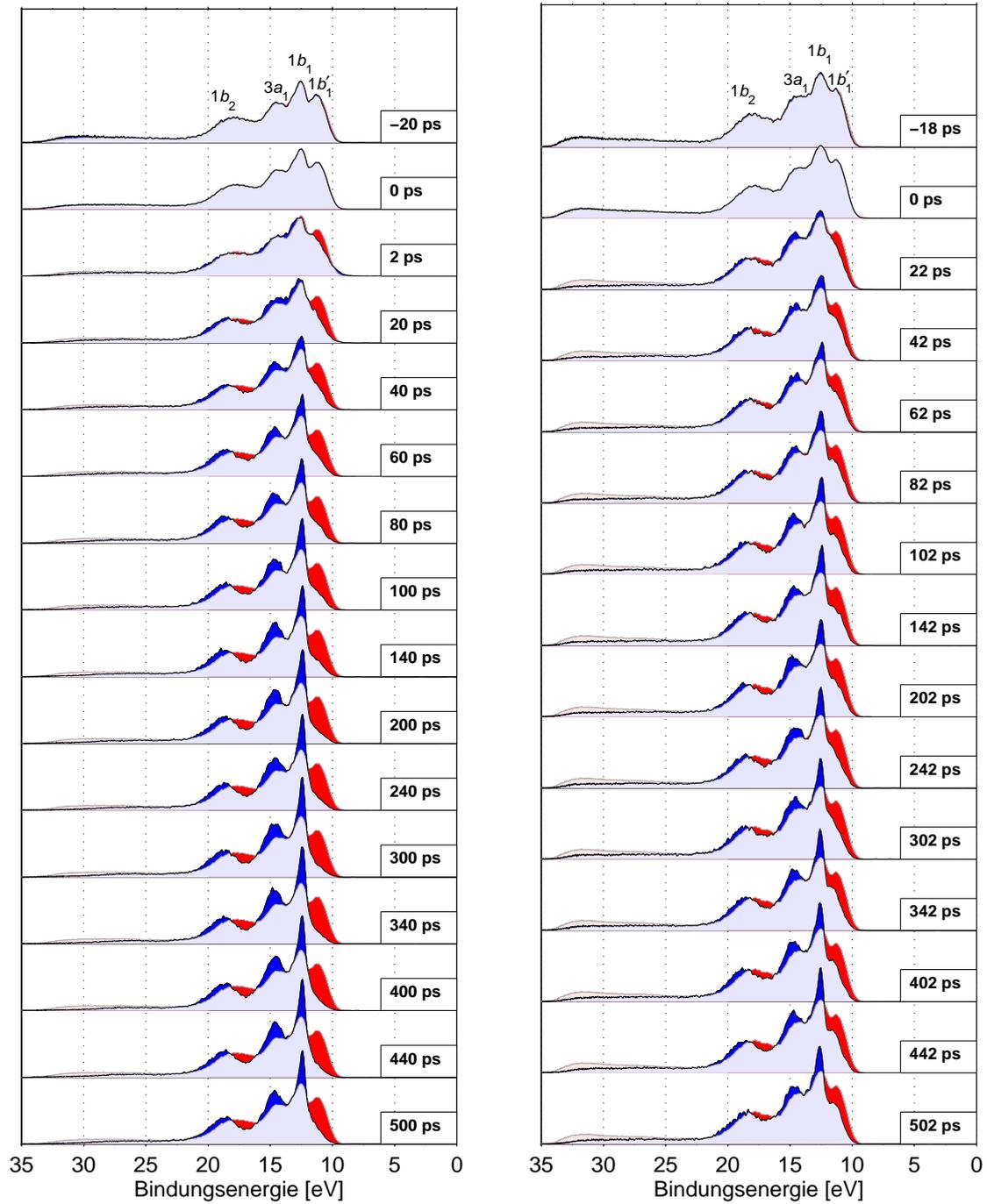
### Wellenlängenabhängige Messreihen

Die Abb. 6.14 und 6.15 zeigen vier weitere zeitaufgelöste Messreihen an der geheizten Wasseroberfläche. Sie sind bei unterschiedlichen IR-Anregungswellenlängen aufgenommen worden. Die Variation der Wellenlänge wird über den wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitt in eine Variation der mittleren molekularen Anregungsenergien überführt. In der Tab. 6.1 sind für die verwendeten Wellenlängen lokale Anregungsenergien angegeben. Sie variieren zwischen 2.5–42 kJ/mol für eine Mittelung über den gesamten IR-Pulsdurchmesser und zwischen 3.9–68 kJ/mol für eine Mittelung über eine quadratische Kernregion von  $17 \times 17 \mu\text{m}^2$ .

Die Messreihen bei 2650 nm und 2700 nm in Abb. 6.14 zeigen Verdampfungsdynamiken bei niedrigen lokalen Anregungsenergien von  $< 10$  kJ/mol. Für die Messreihe bei 2650 nm konnte kein verlässliches Spektrum bei kurzen Verzögerungszeiten ( $0 < \Delta t < +12$  ps) aufgenommen werden, da es bei dieser Wellenlänge zu störenden Rekurrenzen des Korrelationssignales kommt (siehe Abschnitt 6.8). In beiden Sequenzen ergeben sich kontinuierliche Intensitätsumverteilungen zwischen Flüssigkeit und Gasphase unter Ausbildung eines nahezu konstanten Niveaus ab ca. +200 ps. Die Intensitätsabnahme des  $1b'_1$ -Signals kann, wie bereits erwähnt, aus einer Überlagerung eines schnellen Shifts (innerhalb der ersten Pikosekunden) und einer langsameren Signalabnahme angesehen werden. In beiden Messreihen tritt keine ausgeprägte Zurückbildung von Intensität im  $1b'_1$ -Bereich für lange Verzögerungszeiten auf.

Die Sequenz bei 2700 nm besitzt eine mittlere IR-Anregungsenergie von  $E_{\text{IR}} \geq 5.1 \pm 1.1$  kJ/mol. Sie zeigt eine signifikante Veränderung der spektralen Form im Laufe der Messreihe: Die Spektren bei größeren Verzögerungszeiten unterscheiden sich deutlich vom Referenzspektrum (0 ps) und nähern sich der Form eines reinen Gasphasenspektrums an (vergleiche Abb. 5.5). Spätestens nach +300 ps scheint der volle Effekt der Umwandlung aus Flüssigkeit zu Gas abgeschlossen zu sein. Für die restliche Entwicklung bis +500 ps ergeben sich keine weiteren spektralen Veränderungen. Die deponierte Anregungsenergie scheint auszureichen, um einen Großteil der zu beobachtenden Wasseroberfläche in nahezu homogener Weise in die Gasphase zu überführen.

In der Sequenz bei 2650 nm wird nur eine sehr geringe Anregungsenergie von  $E_{\text{IR}} \geq 2.5 \pm 0.5$  kJ/mol auf den Wasserstrahl übertragen. Es bleibt im dynamischen Verlauf über den gesamten Beobachtungszeitraum eine Ähnlichkeit der Verzögerungsspektren mit dem Referenzspektrum (0 ps) erhalten. Es wird im Vergleich zu 2700 nm ein kleine-



(a)  $\lambda_{\text{IR}} = 2700 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{IR}} \geq 5.1 \text{ kJ/mol}$

(b)  $\lambda_{\text{IR}} = 2650 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{IR}} \geq 2.5 \text{ kJ/mol}$

Abbildung 6.14: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser bei verschiedenen IR-Anregungswellenlängen: Niedrige lokale Anregungsenergien ( $< 10 \text{ kJ/mol}$ )

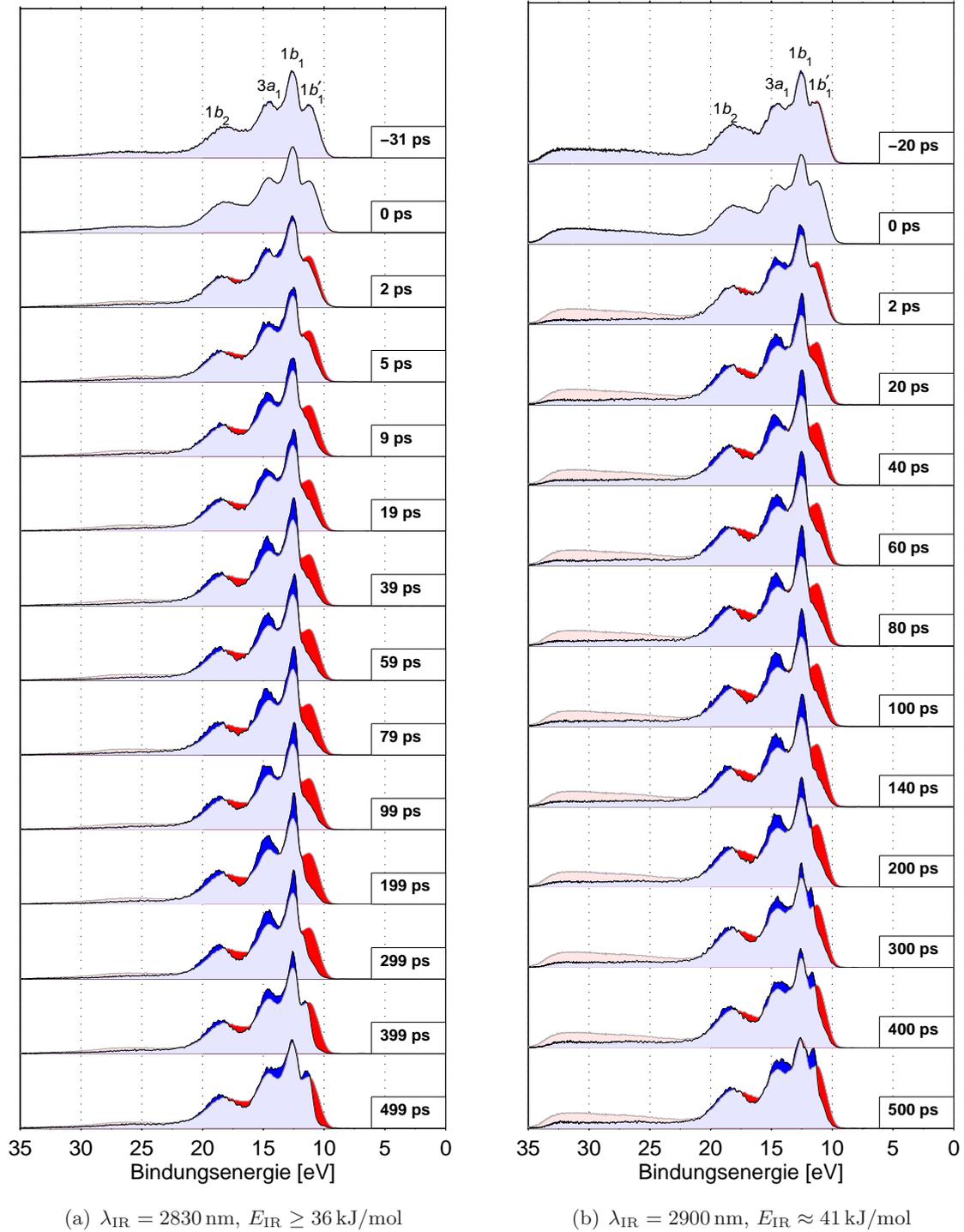


Abbildung 6.15: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser bei verschiedenen IR-Anregungswellenlängen: Hohe lokale Anregungsenergien ( $> 30 \text{ kJ/mol}$ )

rer Prozentsatz der flüssigen Oberfläche in die Gasphase überführt, und es bleibt stets ein größerer Anteil von kondensierten Molekülen im Blickfeld. Es ist wahrscheinlich, dass bei dem niedrigen Absorptionsquerschnitt für 2650 nm gerade im Randbereich des IR-Pulses kaum noch Anregung des Wassers auftritt und somit ein permanentes Hintergrundsignal der Flüssigkeit im Spektrum verbleibt. Aber auch im Kernbereich des IR-Pulses wird nur eine niedrige Anregungsenergie von 3.9 kJ/mol erreicht (Tab. 6.1), so dass nur eine leichte Oberflächenverdampfung erwartet werden kann. Für lange Verzögerungszeiten ( $\Delta t > +300$  ps) ergibt sich eine leichte Tendenz der Signalmrückbildung im  $1b'_1$ -Bereich. Dieses Signal zeigt aber eine größere Ähnlichkeit zum ursprünglichen Referenzspektrum (0 ps), als es bei der schmalbandigen Signalmrückbildung in Abb. 6.12 der Fall ist. Eventuell verbleibt ein Teil der schwach geheizten Oberflächenmoleküle in direkter Nähe der Grenzfläche und geht bei den längeren Zeitverzögerungen wieder in die Flüssigkeit über. Die Messreihen bei 2830 nm und 2900 nm aus Abb. 6.14 zeigen dynamische Verdampfungsprozesse bei hohen lokalen Anregungsenergien von  $> 30$  kJ/mol. Sie stimmen qualitativ gut mit der Messreihe aus Abb. 6.15 überein, die bei 2800 nm mit ebenfalls hoher Anregungsenergie (starker Fokussierung) aufgenommen wurde. Beide Sequenzen zeigen die übliche Umverteilung zwischen Flüssigkeit und Gas, die sich auch hier aus einer schnellen Signalverschiebung in Richtung größerer Bindungsenergien und einer langsameren Signalabnahme zusammensetzt. Für große Verzögerungszeiten zeigt sich jeweils ein Wiederkehren von Intensität im  $1b'_1$ -Bereich. Qualitativ ist dabei der Effekt bei 2900 nm stärker ausgeprägt als bei 2830 nm. Es etabliert sich damit das Bild, dass mit zunehmender deponierter IR-Energie die Wahrscheinlichkeit steigt, bei langen Verzögerungszeiten wieder aggregierte Wassermoleküle im Spektrum zu sehen.

## 6.5 Zeitaufgelöste Verdampfungsdynamik an Alkoholen

In den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 sind bereits Photoelektronenspektren an den flüssigen Alkoholoberflächen vorgestellt worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch **zeitaufgelöste** Messreihen der Alkohole nach IR-Anregung der OH-Streckschwingung durchgeführt. In Tab. 6.3 sind Kenngrößen von Wasser, Methanol und Ethanol zur Bewertung der IR-Aufheizung und der folgenden Verdampfung angegeben.

Die Alkohole besitzen nur eine OH-Schwingung pro Molekül und deshalb auch niedrigere Absorptionsquerschnitte. Zusammen mit den niedrigeren Konzentration der reinen Alkohole ergibt sich bei ihnen eine deutlich größere Eindringtiefe der IR-Strahlung am

Parameter	Wasser	Methanol	Ethanol
Molmasse [g/mol]	18.02	32.04	46.07
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.00	0.787	0.789
Konzentration der Reinsubstanz [mol/l]	55.56	24.56	17.15
Konzentration an OH-Bindungen [mol/l]	111.1	24.56	17.15
Max. IR-Absorptionsquerschnitt [cm <sup>2</sup> ]	$2.3 \times 10^{-19}$	$1.5 \times 10^{-19}$	$1.6 \times 10^{-19}$
Eindringtiefe [ $\mu\text{m}$ ]	1.3	4.4	6.3
Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ [kJ/mol] (beim jeweiligen Siedepunkt), [131]	40.7	37.83	42.46
$C_p$ [J/K mol][132]	75.29	81.6	111.46

Tabelle 6.3: Vergleich von Wasser, Methanol und Ethanol in Bezug auf die IR-Absorption: Kenngrößen der untersuchten Modellsysteme [133]

Absorptionsmaximum. Da mit vergleichbaren IR-Pulsenergien beim Wasser und bei den Alkoholen gearbeitet wurde bzw. die Intensität aus apparativen Gründen nicht weiter gesteigert werden konnte, werden in Methanol und Ethanol deutlich geringere Anregungsenergien deponiert. Dementsprechend konnte überhaupt nur in der Nähe des Absorptionsmaximums eine signifikante Verdampfung gemessen werden. An den Absorptionsflanken hingegen wurde nicht mehr genug Energie aufgenommen, um einen messbaren Prozess zu induzieren. Es konnten deshalb keine expliziten Energieabhängigkeiten wie beim Wasser ausgemessen werden.

Ein Vergleich der Verdampfungsenthalpie ergibt nur für das Methanol einen etwas kleineren, für das Ethanol sogar einen größeren Wert als für Wasser. Bei kleineren Anregungsenergien im Absorptionsmaximum sollten sich aus diesem Grund bei den Alkoholen schwächere dynamische Verdampfungseffekte zeigen als beim Wasser.

### 6.5.1 Methanol

Abb. 6.16 zeigt zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von einer flüssigen Methanoloberfläche bei IR-Anregungswellenlängen von 2950 nm und 3000 nm. Beide Sequenzen zeigen eine sehr ähnliche Verdampfungsdynamik. Aufgrund der niedrigeren Absorpti-

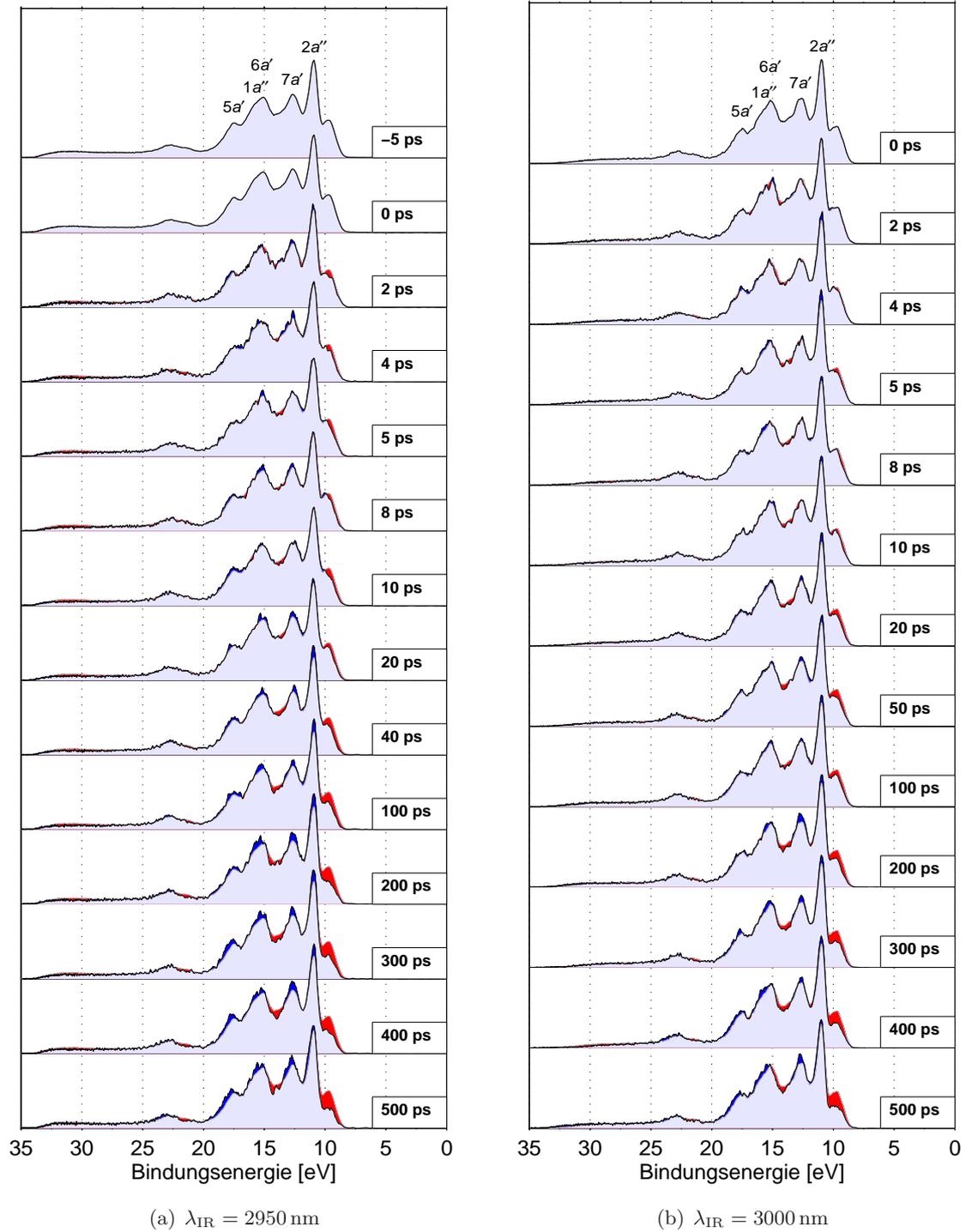


Abbildung 6.16: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Methanol bei verschiedenen IR-Anregungswellenlängen

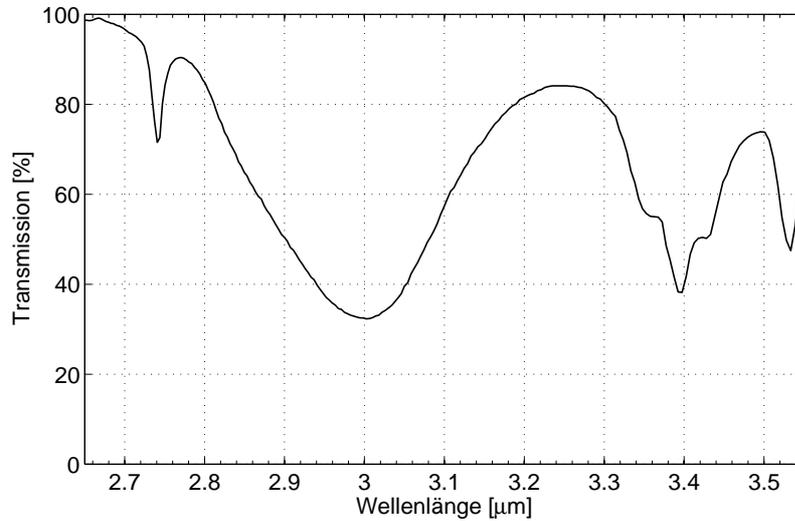


Abbildung 6.17: IR-Transmission von Methanol (2%ige Lösung in  $\text{CCl}_4$ ) im mittleren IR-Bereich der OH-Streckschwingung [133]

onsquerschnitte und des größeren Molvolumens als beim Wasser kann nur eine Anregungsenergie von  $\leq 26$  kJ/mol deponiert werden. Dementsprechend wird nur ein kleiner Teil der Flüssigkeit verdampft. Trotzdem ist eine Umverteilung eindeutig erkennbar, bei der Intensität aus den Bereichen der Flüssigkeit in die Bereiche der Gasphase überführt wird (vergleiche Abschnitt 5.2.2).

Neben der schnellen Signalverschiebung ist eine deutlich langsamere Signalabnahme im Vergleich zum Wasser auf der längeren Zeitskala zu erkennen. Während beim Wasser der Großteil des Effektes in den ersten +100 ps abläuft, ist bei der Methanol-Dynamik besonders im Zeitbereich von +100 bis +500 ps eine stärkere Signalabnahme auszumachen. Dieser Effekt passt qualitativ zu den niedrigen deponierten Energien im Methanol, die keine ausgeprägte Verdampfungsdynamik erwarten lassen. Nichtsdestotrotz lässt sich eine leichte Umverteilung im gesamten Spektrum verfolgen, die in dezidierten Bereichen des Spektrum zu Intensitätszunahmen bzw. -abnahmen führt, welche wiederum gut mit vorhergesagten Bereichen der Gasphase bzw. der Flüssigkeit übereinstimmen (siehe Abschnitt 5.2.2).

### 6.5.2 Ethanol

Die Abb. 6.19 zeigt zwei Messreihen von zeitaufgelösten PE-Spektren am flüssigen Ethanol. Beide Sequenzen wurden bei einer IR-Anregungswellenlänge von 2950 nm durchgeführt. Bei anderen Wellenlängen konnte kein signifikanter Effekt erzielt werden.

Die dynamische Verdampfung des Ethanols verhält sich sehr ähnlich zu der des Methanols, was in Bezug auf die vergleichbar niedrigen Anregungsenergien ( $\leq 18$  kJ/mol) bei ähnlich großer Verdampfungsenthalpie erklärt werden kann. Sie ist deutlich langsamer als beim Wasser und zeigt während des gesamten Beobachtungszeitraums einen signifikanten Anteil an ungestörtem Hintergrundsignal. Die Beobachtung passt zu der niedrigen Anregungsenergie, die nur die Verdampfung eines kleinen Teils der Flüssigkeit erlaubt. Wie beim Methanol und im Gegensatz zum Wasser läuft noch für lange Zeiten von +300 bis +500 ps eine Abnahme der Flüssigkeitsintensität bei  $< 10$  eV Bindungsenergie ab. Trotz der weniger klaren Struktur des Spektrum im Bereich höherer Bindungsenergien (12–17 eV) können durch die Intensitätsverteilung Bereiche der Gasphase und der Flüssigkeit identifiziert werden, die gut mit Referenzergebnissen übereinstimmen (siehe Abschnitt 5.2.3).

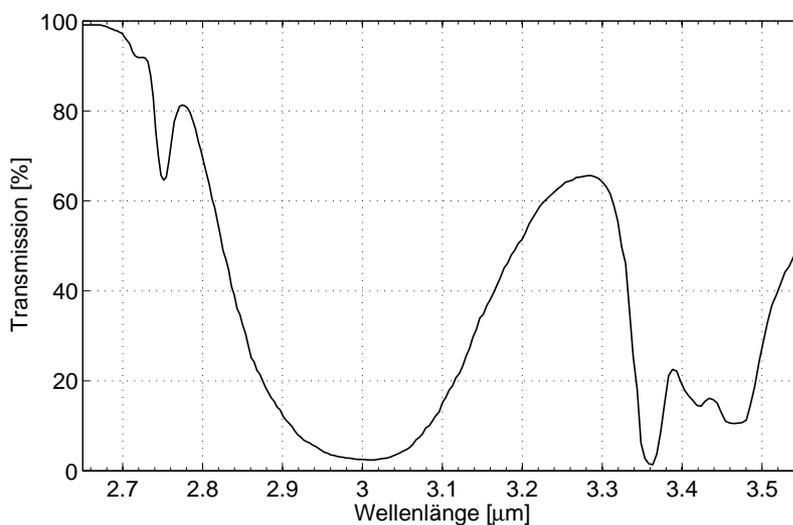


Abbildung 6.18: IR-Transmission von Ethanol (10%ige Lösung in CCl<sub>4</sub>) im mittleren IR-Bereich der OH-Streckschwingung [133]

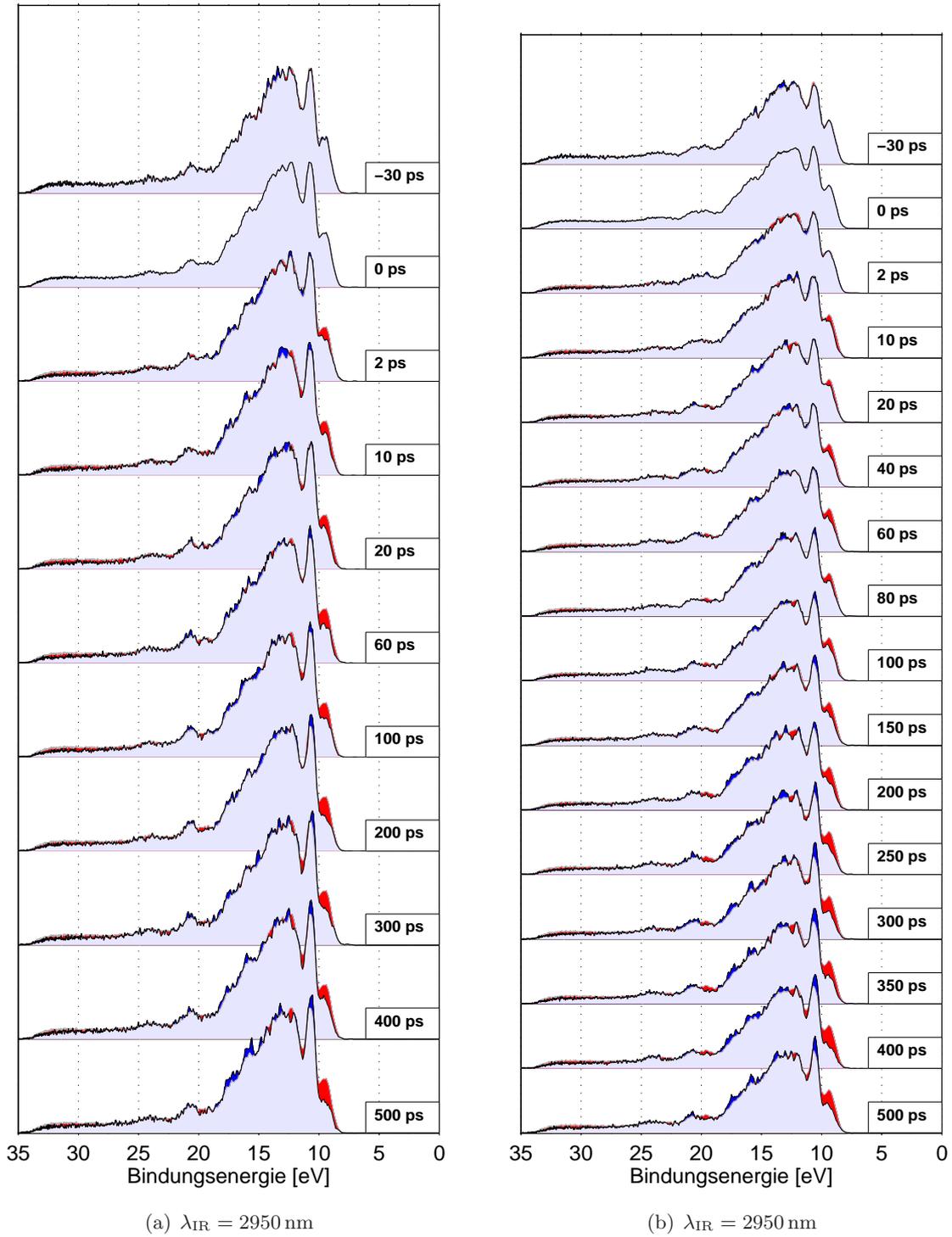


Abbildung 6.19: Zeitaufgelöste PE-Spektren von Ethanol bei einer IR-Anregungswellenlänge von 2950 nm

## 6.6 Simulationsrechnungen zur laserinduzierten Verdampfungsdynamik

### Simulationsparameter und Durchführung

Zur laserinduzierten Verdampfungsdynamik an der Wasseroberfläche im Vakuum sind molekulardynamische Simulationsrechnungen durchgeführt worden [134]. Es wurde das SPC-Wassermodell verwendet [135]. Die Bindungswinkel und die Bindungslängen innerhalb der Wassermoleküle wurden zu Beginn festgelegt und während der Simulation als starr betrachtet. Die Wassermoleküle trugen ein Dipolmoment von 2.6 D, welches durch die Positionierung von Partialladungen auf den Atomen realisiert wurde. Die elektrostatischen Wechselwirkungen wurden bis zu einem Radius von 1.2 nm exakt und darüber hinaus mit der PME-Methode berechnet. Zusätzliche zwischenmolekulare Kräfte wurden über Lennard-Jones-Potentiale repräsentiert, wobei die Lennard-Jones-Parameter derart angepasst wurden, dass sich typische physikalische Eigenschaften von flüssigem Wasser ergaben.

Darauf wurde eine Box der Dimension 30 nm Länge, 4 nm Breite und 4 nm Höhe definiert und mit Wassermolekülen gefüllt, wobei sich eine Zahl von 16184 Molekülen in der Box ergab. Zusätzlich wurden zwei NaCl Ionenpaare in dem Wasser verteilt, was einer 15 millimolaren Salzlösung entspricht. Die Verteilung der Ionen erfolgte mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie und Monte-Carlo-Simulationen. Das System wurde zuerst bei 300 K und 1 bar für 1 ns äquilibriert (Berendsen-Thermostat und Barostat). Dann wurde unter konstantem Volumen eine Aufheizung der Wassermoleküle innerhalb von 20 ps auf die gewünschte Temperatur (450 K, 775 K, 1100 K) vorgenommen und anschließend für weitere 200 ps äquilibriert.

Nach der Energiezufuhr und Äquilibrierung wurde die Wasserbox zu beiden Seiten geöffnet und damit die eigentliche Simulation gestartet. Mit Hilfe des Leapfrog-Algorithmus wurden die Newtonschen Bewegungsgleichungen über eine Zeitdauer von 100 ps in Zeitschritten von 1 fs propagiert.

### Auswertung der Simulation

Zur Korrelation mit den experimentellen Ergebnissen dürfen nur die Wassermoleküle mit einbezogen werden, die im Experiment abgefragt werden können. Aufgrund der geringen

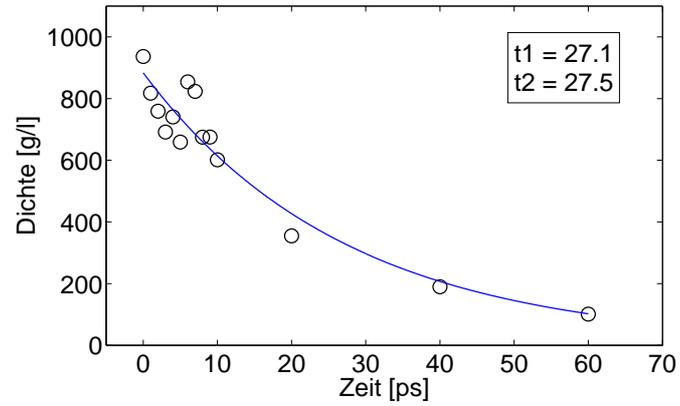
Ausdringtiefe der Photoelektronen kann nur eine sehr dünne Schicht von einer Dicke  $\leq 1$  nm zum Photoelektronensignal beitragen (siehe Kap. 3.3).

Es wurde zum Startpunkt der Simulation die Anzahl an Wassermolekülen ermittelt, die sich in dieser Oberflächenschicht befinden. Mit einer Molmasse von 18.02 g/mol und einer Dichte von 0.99 g/cm<sup>3</sup> ergab sich eine Anzahl von 528 Molekülen. Es wurde davon ausgegangen, dass während der Simulationszeitdauer von 60 ps stets dieselbe Anzahl von Molekülen beobachtet werden kann. Als relevant wurden die 528 Moleküle betrachtet, die sich in Bezug auf die ursprüngliche Wasseroberfläche zum Zeitpunkt  $t=0$  ps am weitesten in senkrechter Richtung von der Oberfläche entfernt haben.

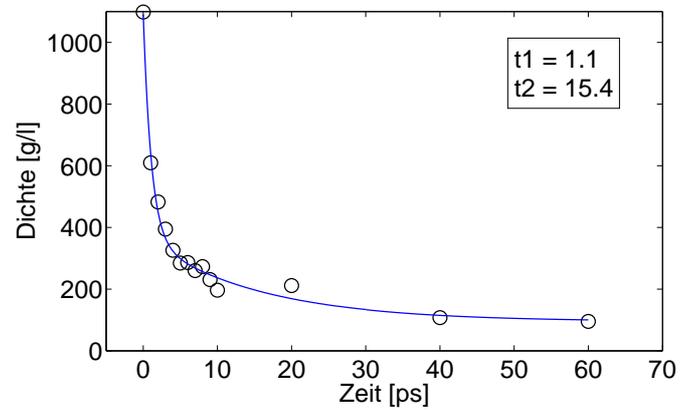
Zuerst wurde die mittlere lokale Dichte der Moleküle im Laufe der Simulationszeit bestimmt. Dazu wurde eine molekulare lokale Dichte für 36 zufällig ausgewählte Wassermoleküle berechnet. In Bezug auf die ausgewählten Moleküle wurde das kugelförmige Volumen ermittelt, das benötigt wird, um alle Atome der nächsten 6 Nachbarmoleküle aufzunehmen. Die lokale Dichte des zentralen Moleküls ergab sich dann aus der Masse der enthaltenen Moleküle geteilt durch das Kugelvolumen. Die mittlere lokale Dichte der expandierenden Schicht wurde letztendlich aus einer Mittelung über die 36 molekularen lokalen Dichten erreicht.

In Abb. 6.20 sind die zeitabhängigen lokalen Dichten für drei verschiedene Anregungsenergien über den Simulationszeitraum von 60 ps dargestellt. Die aufgetragenen Punkte zeigen tendenziell einen biexponentiellen Verlauf (bei 13 kJ/mol ergibt sich auch eine gute monoexponentielle Anpassung). Es zeigt sich mit zunehmender Anregungsenergie eine beschleunigte Dichteabnahme. Dabei gibt es eine erste sehr schnelle Zeitkonstante, die für hohe Anregungsenergien ( $\geq 37$  kJ/mol) bei  $\sim 1$  ps liegt, gefolgt von einer langsameren Zeitkonstanten, die einen Wert zwischen 10 ps (hohe Energie) und 30 ps (niedrige Energie) annimmt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass selbst innerhalb des kleinen Sub-Ensembles von 528 Molekülen ein Dichteprofil vorliegt, so dass die mittlere lokale Dichte nicht als globale Dichte des expandierten Volumens betrachtet werden darf. Eine kleine Anzahl von schnell verdampfenden Molekülen mit hoher Geschwindigkeit (hoher kinetischer Energie) kann eine schnelle Abnahme der mittleren Dichte bewirken, obwohl noch ein signifikanter Anteil der relevanten Moleküle in dichter Umgebung vorliegt.

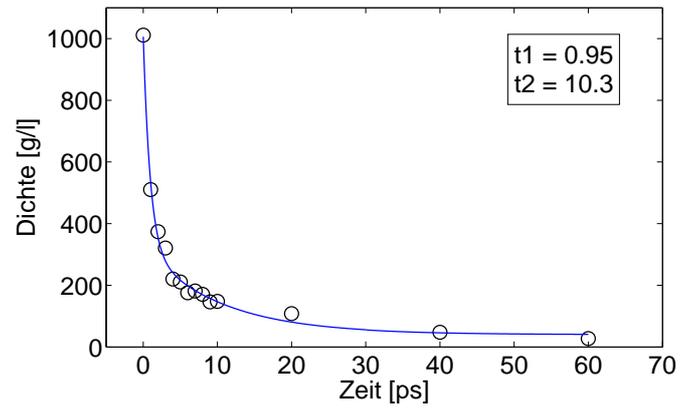
Die simulierten Dichteverläufe müssen unter dem Aspekt der Homogenität oder Inhomogenität des Verdampfungsprozesses betrachtet werden. Dabei können identische globale Dichteprofile - bezogen auf das Simulationsensemble - auf der molekularen Skala unter-



(a) 450 K, 13 kJ/mol



(b) 775 K, 37 kJ/mol



(c) 1100 K, 62 kJ/mol

Abbildung 6.20: MD-Simulationen der Verdampfungsdynamik an der Wasseroberfläche: Zeitabhängige Dichten für unterschiedliche Starttemperaturen [134]

schiedliche Verteilungen der molekularen Dichte auf die Moleküle besitzen, was durchaus Auswirkungen auf das Photoelektronenspektrum haben kann.

In einer idealen homogenen Verdampfung, bei der die lokale molekulare Dichte gleich der globalen Dichte des expandierenden Volumens ist, erfahren alle Moleküle gleichzeitig dieselbe Dichteerniedrigung. Im Fall einer Photoionisation tritt dann für jedes Molekül eine identische Bornsche Solvatationsenergie auf und das Photoelektronensignal erfährt eine homogene dichteabhängige Verschiebung.

Bei einem stark fluktuierenden System mit stark variierenden lokalen Dichten ist das Verhalten anders. Einige Moleküle erfahren sehr schnell eine starke Dichteänderung (schnelle ausgeprägte Verschiebung des PE-Signals), während andere Moleküle weiterhin in ihrer dichten Umgebung vorliegen (keine oder nur leichte Verschiebung im PE-Signal). Im Idealfall hoher spektraler Auflösung und gleicher Ionisationswahrscheinlichkeiten für die unterschiedlichen Mikrophasen sollten diese im Sinne der chemischen Verschiebung nach der ESCA-Methode auch zu unterschiedlichen Signalpositionen im PE-Spektrum führen. Im Spektrum könnte demnach eine Unterstruktur auftreten, deren Signale den unterschiedlichen Mikrophasen zugeordnet wären. Allerdings ist gerade bei Messungen in der flüssigen Phase mit den typischen signalverbreitenden Effekten eine genaue Identifikation von Subensembles kaum zu erwarten. Die Signalverbreiterung kann also dazu führen, dass die physikalisch existenten Mikrophasen nicht aufgelöst werden können, und eine gute Repräsentation des Ablaufs durch eine simulierte globale Dichte des Verdampfungsvolumens erreicht wird.

Eine zusätzliche Methode der Auswertung ist die Einteilung der Wassermoleküle in Cluster. Dabei werden zwei benachbarte Moleküle zu einem Cluster gezählt, wenn der Abstand aller Atome eines Moleküls zum Schwerpunkt des anderen Moleküls weniger als  $3.5 \text{ \AA}$  beträgt. Ein drittes Molekül wird zu demselben Cluster gezählt, wenn für seine Atome in Bezug auf eines der anderen Moleküle dieselbe Bedingung erfüllt ist. Der Abstand von  $3.5 \text{ \AA}$  ergibt sich als erstes Minimum aus der radialen Verteilungsfunktion von Wasser unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen [136].

In Abb. 6.21 sind Histogramme der Clusterverteilungen im zeitlichen Verlauf der Verdampfungsdynamik aufgetragen. Die Simulationen sind mit einer Anregungsenergie von  $62 \text{ kJ/mol}$  durchgeführt worden. Dabei ist auf der rechten Seite der Bereich über alle Clustergrößen dargestellt, während auf der linken Seite der Bereich kleiner Cluster von 0 bis 50 Moleküle vergrößert wurde. Die Y-Achse gibt den Prozentsatz der Wassermoleküle aus dem Ensemble an, der in Clustern der jeweiligen Größe vorliegt. Bei

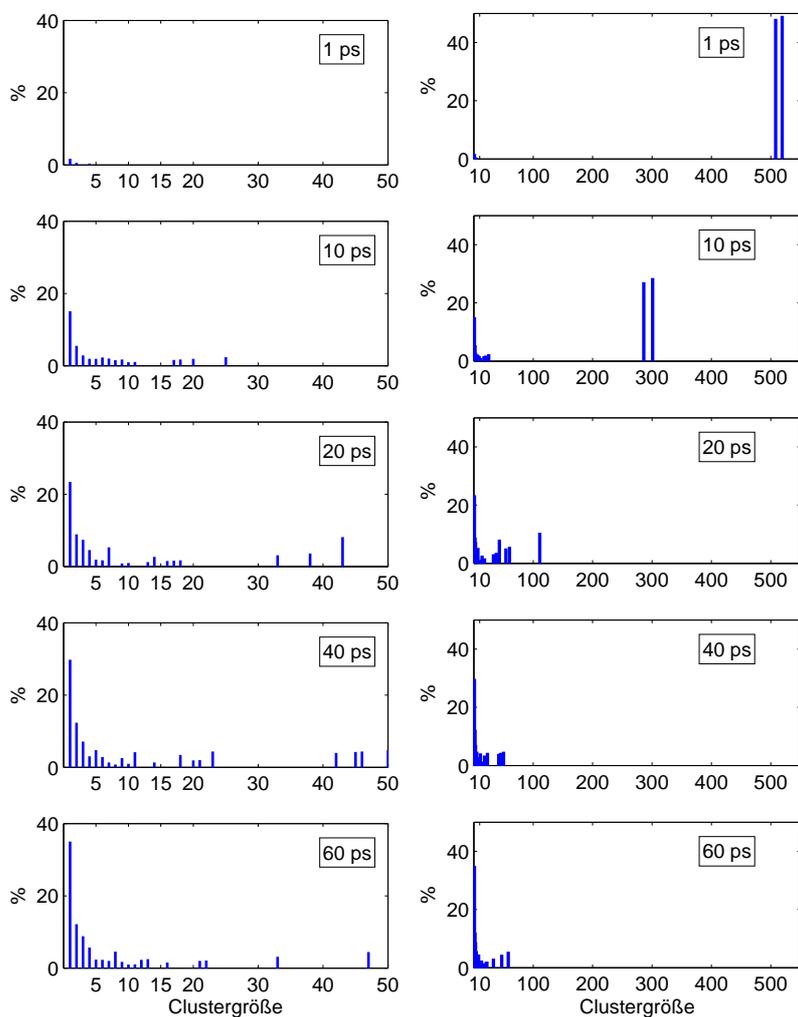


Abbildung 6.21: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung innerhalb der ersten 528 Moleküle (MD-Simulationsrechnung) bei einer Aufheizung der Wasserbox auf 1100 K (62 kJ/mol)

1 ps befinden sich fast alle Moleküle in großen Clustern mit mehr als 500 Molekülen, die zu diesem Zeitpunkt noch das flüssige Wasser repräsentieren. Bereits nach 10 ps sind aus den großen Clustern (der Flüssigkeit) viele Moleküle verdampft und zu Monomeren und kleinen Clustern zerfallen. Dieser Prozess setzt sich im Laufe der Simulation fort. Es ist zu bemerken, dass keine homogene Ablösung von einzelnen Wassermolekülen aus

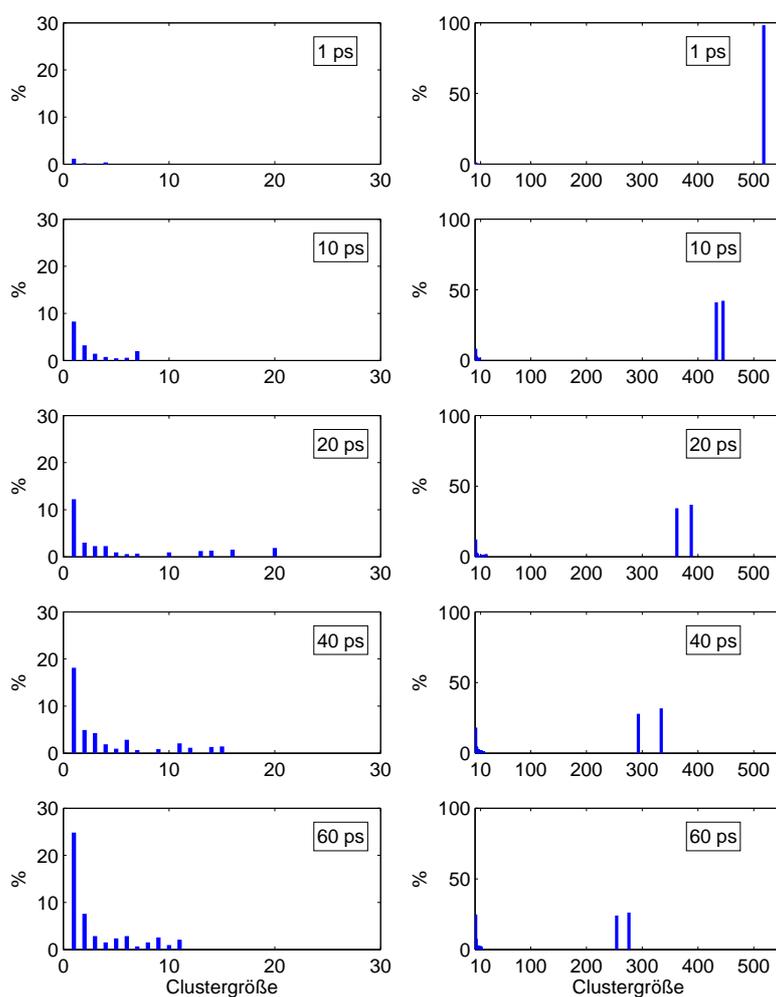


Abbildung 6.22: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung innerhalb der ersten 528 Moleküle (MD-Simulationsrechnung) bei einer Aufheizung der Wasserbox auf 775 K (37 kJ/mol)

der flüssigen Phase, sondern vielmehr ein Auseinanderbrechen der größeren Cluster in kleinere Strukturen stattfindet.

In der Abb. 6.22 sind ebenfalls Histogramme der Clustergrößenbesetzung aufgetragen, diesmal für eine kleinere Anregungsenergie von 37 kJ/mol. Es zeigt sich qualitativ ein ähnliches Verhalten wie bei der höheren Anregungsenergie. Allerdings bleiben die großen

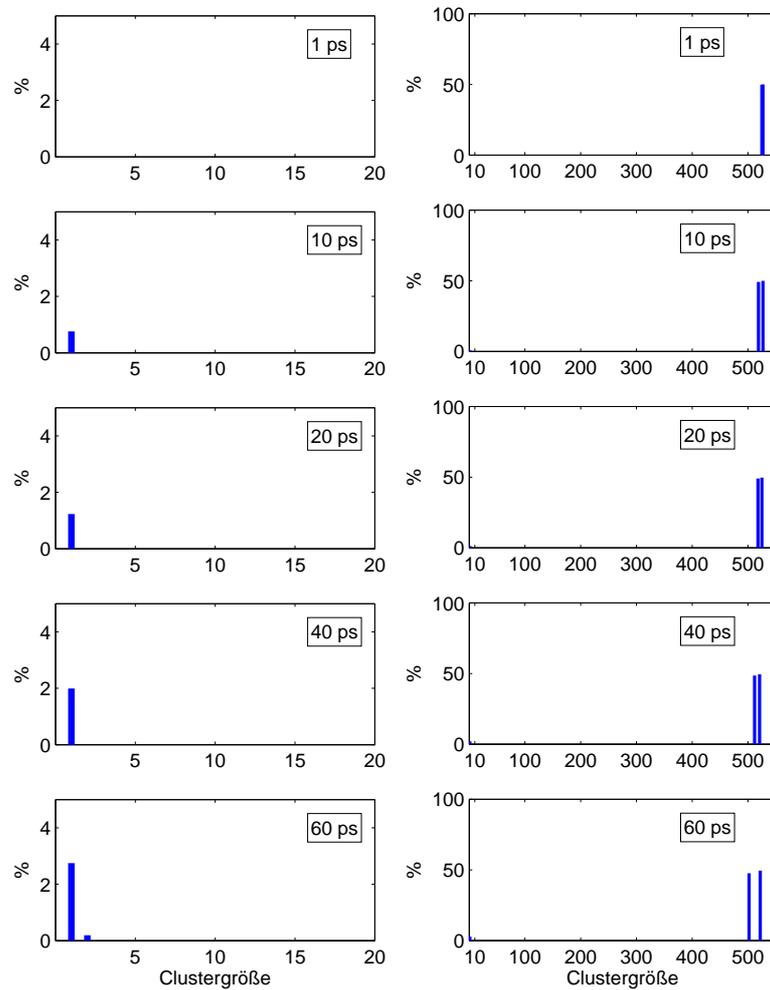


Abbildung 6.23: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung innerhalb der ersten 528 Moleküle (MD-Simulationsrechnung) bei einer Aufheizung der Wasserbox auf 450 K (13 kJ/mol)

Cluster (die Flüssigkeit) über eine längere Zeit erhalten und der Aufbau von Monomer- und Clusterpopulationen dauert eine längere Zeit. Es werden außerdem keine Cluster gebildet, die mehr als 20 Moleküle besitzen. Die Abspaltung von kleineren Untereinheiten scheint daher bevorzugt abzulaufen.

In Abb. 6.23 ist die Entwicklung der Clustergrößen für eine sehr niedrige Anregungsenergie von 13 kJ/mol dargestellt. In diesem Fall entsteht keine Clusterverteilung, es findet lediglich das langsame Abdampfen einzelner Monomere aus der Flüssigkeit statt.

Zusammenfassend lässt sich über die zeitabhängigen Clusterverteilungen aussagen, dass mit zunehmender Anregungsenergie die Tendenz zu schneller und inhomogener Fragmentierung der flüssigen Phase zunimmt. Nur sehr niedrige Anregungsenergien erreichen ein homogenes Abdampfen von einzelnen Wassermolekülen, welches allerdings auf einer deutlich längeren Zeitskala stattfindet.

## 6.7 Diskussion der zeitabhängigen Verläufe

### 6.7.1 Zeitkonstanten aus Experiment und Simulation

Die Abb. 6.24 zeigt die Intensitätsentwicklung bei einer Bindungsenergie von 10.5 eV am Wasser in den ersten 60 ps nach der IR-Anregung. Es sind verschiedene Anregungsenergien dargestellt. Wie in den Simulationen zur Dichteabhängigkeit (Abb. 6.20) ergeben sich ebenfalls biexponentielle Verläufe, die tendenziell mit größeren Zeitkonstanten als in den Simulationen angepasst werden müssen (siehe Tab. 6.4). Rein qualitativ ist aber eine Übereinstimmung zwischen dem simulierten Dichteverlauf und der realen Photoelektronenintensität gegeben. Die Zeitkonstanten der Dichteentwicklung scheinen eine Art Untergrenze für die dichteabhängige Verschiebung im PE-Spektrum darzustellen.

Hieraus ergibt sich die Frage nach dem theoretischen Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Signal im Photoelektronenspektrum. Verschiedene Beeinflussungen der flüssigen Phase auf die Photoionisation sind in Kap. 3.2.1 diskutiert worden. Als offensichtlicher Ansatzpunkt bietet sich die Stabilisierung des Molekülions durch eine Polarisierung der Umgebung an, die nach der Born-Solvatation auftritt (Gleichung 3.10). Darin treten die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und der Radius  $r_0$  der sphärisch angenommenen Ladungsverteilung als dichteabhängige Größen auf.

Die Dichteabhängigkeit des elektronischen Polarisationsanteils der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  kann mit der Clausius-Mosotti-Gleichung beschrieben werden

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}, \quad (6.16)$$

wobei  $N$  die Teilchenzahldichte des polarisierbaren Mediums mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist. Die relative Polarisierbarkeit von

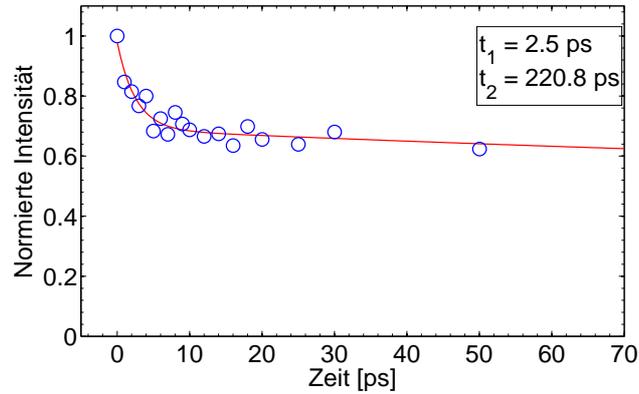
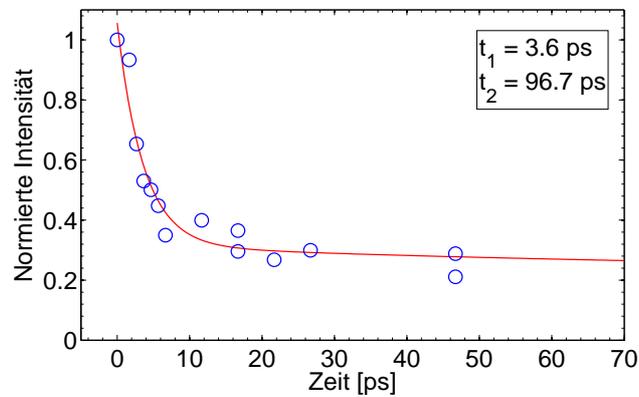
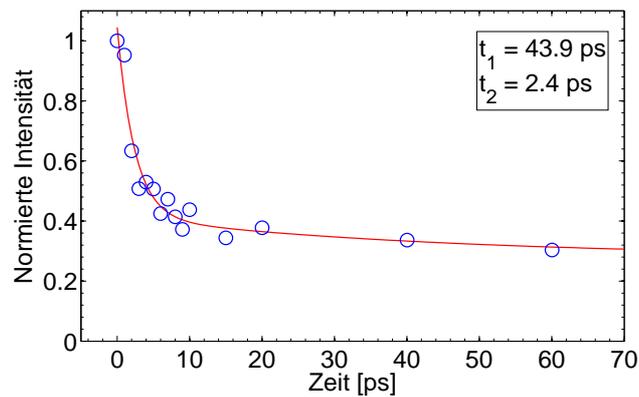
(a) 2800 nm,  $25 \pm 6$  kJ/mol(b) 2800 nm,  $39 \pm 8$  kJ/mol(c) 2900 nm,  $42 \pm 9$  kJ/mol

Abbildung 6.24: Experimentelle Verläufe der Verdampfungsdynamik an der Wasseroberfläche: Zeitabhängige Intensität des  $1b'_1$ -Signals bei 10.5 eV Bindungsenergie

	Schnelle Komponente $t_1$ [ps]	Langsame Komponente $t_2$ [ps]
Simulation (13 kJ/mol)	27.1	27.5
Simulation (37 kJ/mol)	1.1	15.4
Simulation (62 kJ/mol)	0.95	10.3
Experiment (2800 nm, $25 \pm 6$ kJ/mol)	2.5	220.8
Experiment (2800 nm, $39 \pm 8$ kJ/mol)	3.6	68
Experiment (2900 nm, $43 \pm 9$ kJ/mol)	2.4	43.9

Tabelle 6.4: Zeitkonstanten der Verdampfungsdynamik am Wasser für die Abnahme des  $1b'_1$ -Signals bei 10.5 eV

Wasser beträgt  $\alpha = 1.48 \text{ \AA}^3$  [132]. Für den elektronischen (optischen) Anteil der relativen Dielektrizitätskonstante im Wasser gilt bei Normalbedingungen  $\epsilon_r = 1.77$  [87]. Ein Wert von  $\epsilon_r = 1.0$  ergibt sich dann, wenn das Medium nur noch die Vakuumpolarisierbarkeit mit einer Dielektrizitätskonstante von  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r = \epsilon_0$  besitzt, was für den Grenzfall einer unendlichen Ausdehnung des Systems gegeben ist.

Im Rahmen der Verdampfung wird sich aber nicht nur die makroskopische Dielektrizitätskonstante verändern, sondern vor allem die mittlere Entfernung zwischen den Molekülen zunehmen. Nach dem Born-Ausdruck (Gleichung 3.10) nimmt damit der stabilisierende Energiebeitrag stark ab.

Ein statistischer Ansatz von Ågren, der ursprünglich für die Photoionisation an Ionen formuliert wurde, stellt für die verschobene Bindungsenergie während eines Phasenübergangs  $E^{\text{PTS}}$  von der Gasphase in die flüssige Phase folgende Proportionalität auf [73, 74]

$$E_i^{\text{PTS}} \propto -\frac{1}{2}(Q_f^2 - Q_i^2)\rho P \int_0^\Omega \frac{g(r)}{r^4} dr. \quad (6.17)$$

Dabei bezeichnen die Abkürzungen  $Q_i$ ,  $Q_f$ ,  $\rho$ ,  $P$ ,  $g(r)$  und  $r$  die Ladung des Anfangszustands, die Ladung des Endzustands, die Dichte, die mittlere sphärische Polarisierbarkeit, die radiale Verteilungsfunktion des Lösungsmittels um das ionisierte Molekül und den Abstand zwischen dem Molekül und den Lösungsmittelmolekülen.  $\Omega$  bezeichnet

das relevante Integrationsvolumen zwischen dem Ort der Ionisation und der Oberfläche der flüssigen Phase. Die entscheidende Abhängigkeit in Ausdruck 6.17 ist die starke  $r$ -Abhängigkeit, die bei kleiner Variation von  $r$  zu einer starken Änderung von  $E^{\text{PTS}}$  führt. Dichtefluktuationen mit lokal unterschiedlichen radialen Verteilungsfunktionen können damit zu starken Variationen von  $E^{\text{PTS}}$  und einer Verbreiterung des Signals führen. Diese Erscheinung kann in den experimentellen Ergebnissen beobachtet werden: Alle Messreihen (siehe Abb. 6.11 bis 6.15) zeigen neben einer schnellen Verschiebung auch eine Verbreiterung der  $1b'_1$ -Bande während des Phasenübergangs.

### 6.7.2 Energieabhängiges Verdampfungsverhalten

In Abb. 6.25 sind experimentelle Verläufe der PE-Intensitäten für ausgewählte Bindungsenergien dargestellt. Jede Grafik enthält dabei vier Spuren, die den wellenlängenabhängigen Messreihen aus den Abb. 6.14 und 6.15 entnommen sind. Die Messreihen unterscheiden sich durch die unterschiedlich großen Anregungsenergien, die dem Wasser jeweils zugeführt werden. Die Relation der Anregungsenergien lässt sich näherungsweise durch folgende Reihe ausdrücken

$$E_{2900\text{ nm}} \approx E_{2830\text{ nm}} > E_{2700\text{ nm}} > E_{2650\text{ nm}}.$$

Dabei muss noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die abgeschätzten Energien nur grobe Näherungen sind und z. B. eine Verschiebung des Absorptionsprofils zu kleineren Wellenlängen nicht berücksichtigt wurde, welche den experimentellen Ergebnissen zufolge aufzutreten scheint (siehe Abschnitt 6.7.3).

In Abb. 6.25(a) wurde die Bindungsenergie von 10.5 eV ausgewählt, die an der Flanke der  $1b'_1$ -Bande von flüssigem Wasser liegt. Diese Position zeigt die größte Verschiebung zum  $1b_1$ -Gasphasensignal (12.6 eV). Sie repräsentiert damit in besonderem Maße die Auswirkungen der dichten Flüssigkeitsumgebung auf den Photoionisationsprozess. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Position in ungestörter Weise die Evolution der Flüssigkeit im Laufe der Messreihe betrachtet werden kann.

Alle vier Messreihen zeigen unabhängig von der deponierten Energie eine schnelle Abnahme der Intensität. Leider konnten für 2650 nm aufgrund von nichtlinearen Störeffekten keine verlässlichen Spektren für Verzögerungszeiten von 0–20 ps aufgenommen werden, so dass die Aussage nur bedingt auf diese Messreihe zu übertragen ist. Die Linie in Abb. 6.25(a) verbindet die Zeit 0 ps mit der Zeit 20 ps, da keine Punkte dazwischen

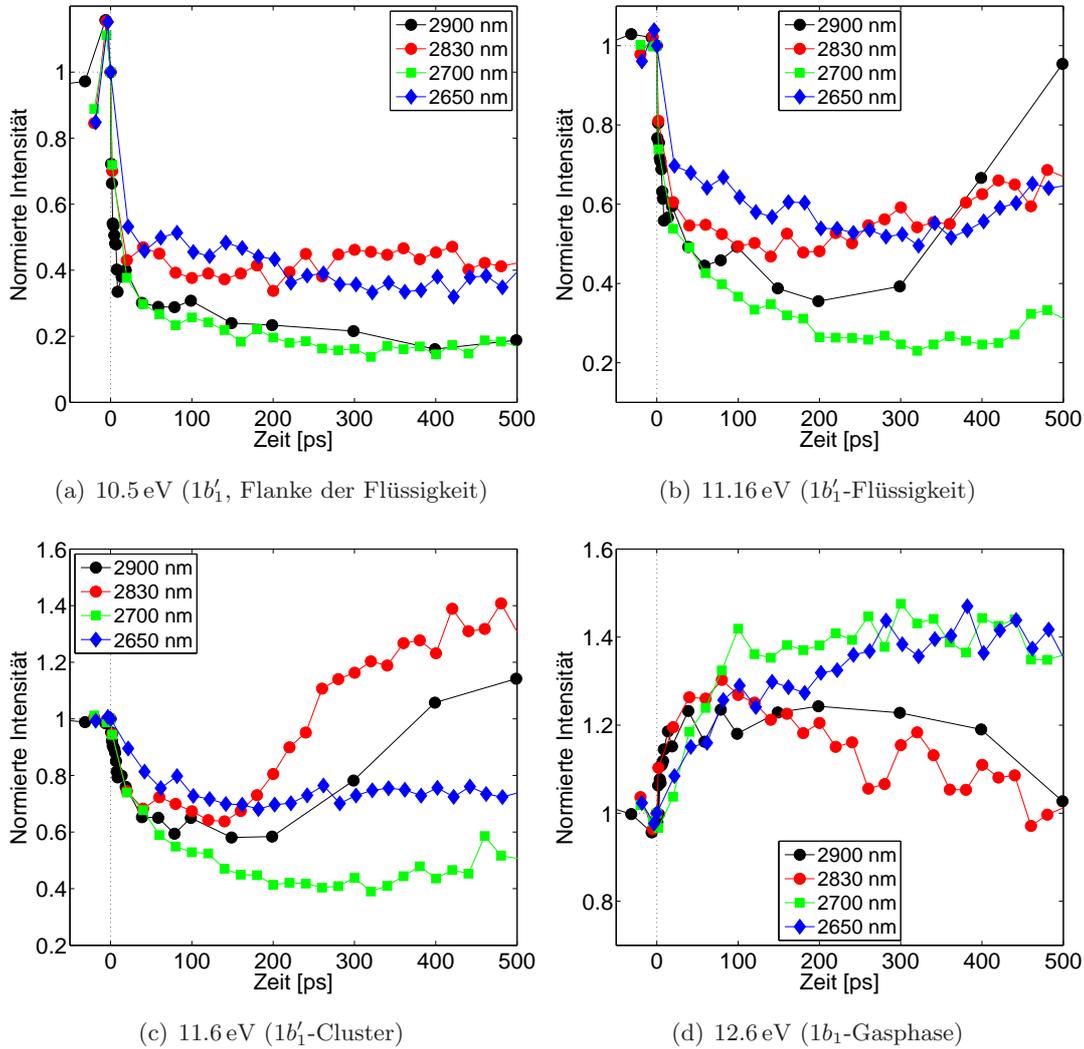


Abbildung 6.25: Zeitabhängige und wellenlängenabhängige Verläufe der Photoelektronenintensität bei ausgewählten Bindungsenergien ( $\text{H}_2\text{O}$ , Experiment)

aufgenommen werden konnten. Die Steigung der Linie darf deshalb nicht mit dem realen Kurvenverlauf verwechselt werden, der nicht direkt gemessen werden konnte. Der schnelle Intensitätsabfall der anderen drei Messreihen erfolgt innerhalb von 3 ps auf die Hälfte der Startintensität. Eine derart schnelle Komponente wird für hohe Anregungsenergien ( $\geq 37 \text{ kJ/mol}$ ) durch die simulierten Dichteentwicklungen bestätigt, die sogar

Zeitkonstanten von 1 ps aufweisen (Tab. 6.4, zweite und dritte Zeile). Für niedrige Anregungsenergien ( $\leq 13$  kJ/mol, Tab. 6.4, erste Zeile), wie sie z. B. bei 2700 nm in den Wasserstrahl eingekoppelt werden, ist die simulierte Abnahme der Dichte langsamer. Die Clusterentwicklung für 13 kJ/mol zeigt zudem, dass bei dieser Energie innerhalb von 60 ps kaum eine Veränderung der mittleren molekularen Abstände zu erwarten ist (Abb. 6.23).

Hier liegt also eine Diskrepanz vor zwischen der schnellen experimentellen Veränderung und den langsamen simulierten Veränderungen, die nur die Dichte berücksichtigen. Es ist wahrscheinlich, dass ein anderer Parameter als die Dichte für diese erste Zeitskala maßgeblich sein könnte. Dafür bieten sich z. B. die Wasserstoffbrücken als intermolekularer Strukturparameter an, der sich während der IR-Anregung sehr schnell ändert (schneller als die mittlere Dichte). Es ist zwar einerseits zu erwarten, dass das Ausmaß der Wasserstoffbrückenzerstörung von der Anzahl an absorbierten IR-Photonen abhängt. Andererseits kann aufgrund des kooperativen Effektes in Wasser schon eine leichte Modifikation des Netzwerkes zu signifikanten Veränderungen führen. Besonders große supermolekulare Orbitale, die vermutlich stark zu den Signalen auf der Flanke des  $1b'_1$ -Signals beitragen, könnten durch das Aufbrechen von wenigen H-Brücken bereits stark gestört werden. Im Rahmen dieser Argumentation ist eine starke Intensitätsabnahme bei 10.5 eV sowohl für große als auch für kleine Anregungsenergien vorstellbar.

Auf längeren Zeitskalen ( $> 50$  ps) nimmt die Intensität bei 10.5 eV noch weiter ab, wobei in diesem Zeitbereich tendenziell eine Energieabhängigkeit gilt (Abb. 6.25(a) und Tab. 6.4, langsame Komponente der Experimente). Es ergeben sich Zeitkonstanten über einen großen Bereich von einigen Zehn bis einigen Hundert Pikosekunden, die evtl. mit den dynamischen Verläufen in den Clusterentwicklungen (Abb. 6.21 – 6.23) verknüpft werden können. Dort tritt eine energieabhängige Veränderung der flüssigen Phase auf: Im Fall der hohen Anregungsenergien zerbricht die Flüssigkeit schnell in Cluster verschiedener Größen; bei niedrigen Anregungsenergien findet eher ein kontinuierliches Abdampfen statt.

Die Abb. 6.25(b) zeigt die wellenlängenabhängige Entwicklung bei einer Bindungsenergie von 11.16 eV, was der Zentralposition des  $1b'_1$ -Signals der Flüssigkeit entspricht. Auch hier ist für alle Messreihen eine schnelle Intensitätsabnahme innerhalb der ersten 3 ps sichtbar, die allerdings weniger stark ausfällt als an der niederenergetischen Flanke bei 10.5 eV. Anschließend weist vor allem die Messreihe bei 2700 nm einen lang gezogenen monotonen Verlauf auf, während sowohl bei höheren Anregungsenergien (2830 nm,

2900 nm) als auch bei der niedrigeren Anregungsenergie (2650 nm) auf einer schnelleren Zeitskala ein konstantes Niveau erreicht wird bzw. sogar wieder eine Intensitätszunahme auftritt (2830 nm und 2900 nm).

### Clusterbildung bei hohen Anregungsenergien

Das Wiederkehren von Intensität bei Zeiten ab +150 ps ist vor allem in Abb. 6.25(c) deutlich zu erkennen, wo mit 11.6 eV die ausgezeichnete  $1b'_1$ -Position von Wasserclustern repräsentiert ist (siehe Abb. 6.26). Die hohen Anregungsenergien (2830 nm, 2900 nm) erzeugen eine ausgeprägte Intensität im Bereich der Clusterposition. Das verhältnismäßig schmale Signal, das in der Abb. 6.15 hierfür verantwortlich gemacht werden kann, zeigt eine deutliche Abweichung von der ohne IR-Anregung erhaltenen  $1b'_1$ -Intensität der kondensierten Phase. Auch im Vergleich zu den von Björneholm gemessenen Clustern ist die Breite des Signals eher gering (Abb. 6.26) [83]. Dies ist unerwartet, da Björneholm kalte Cluster in einem Molekularstrahl untersucht und zusätzlich noch eine grobe Größenselektion durchgeführt hat.

An dieser Stelle kann mit einem Modell der intermolekularen Orbitalüberlappung argumentiert werden [77, 78, 79]. Das Wasserstoffbrückennetzwerk unterstützt definierte räumliche Beziehungen von Wassermolekülen. Dadurch kann es zu einer Überlappung von Molekülorbitalen (*molecular orbitals*, MOs) benachbarter Moleküle unter der Ausbildung von großen delokalisierten Orbitalen kommen [31]. Entsprechend der MO-Theorie findet dabei sowohl eine Stabilisierung (energetische Absenkung) als auch eine Destabilisierung (energetische Anhebung) von Orbitalen statt. Dieser Mechanismus verbreitert den Ionisationsübergang, indem die energetische Lage des unteren Niveaus im Photoionisationsprozess (siehe Abb. 3.4) moduliert wird.

Mit zunehmender Temperatur wird das Wasserstoffbrückennetzwerk und damit auch die intermolekulare Orbitalüberlappung gestört. Diese Störung hebt die stabilisierenden und destabilisierenden Effekte und damit auch die Verbreiterung des Energieniveaus auf. Es kann wieder zu schmalen Signalen im PE-Spektrum kommen. Ein derartiger Effekt könnte die schmalen Clustersignale während der Verdampfungsdynamik im Vergleich zu den Signalen kalter Cluster im Molekularstrahl erklären. Vorläufige QMMD-Simulationen legen nahe, dass eine durch Orbitalüberlappung induzierte Signalverbreiterung im Wasser signifikant ist und neben den Polarisierungseffekten nicht vernachlässigt werden darf [137].

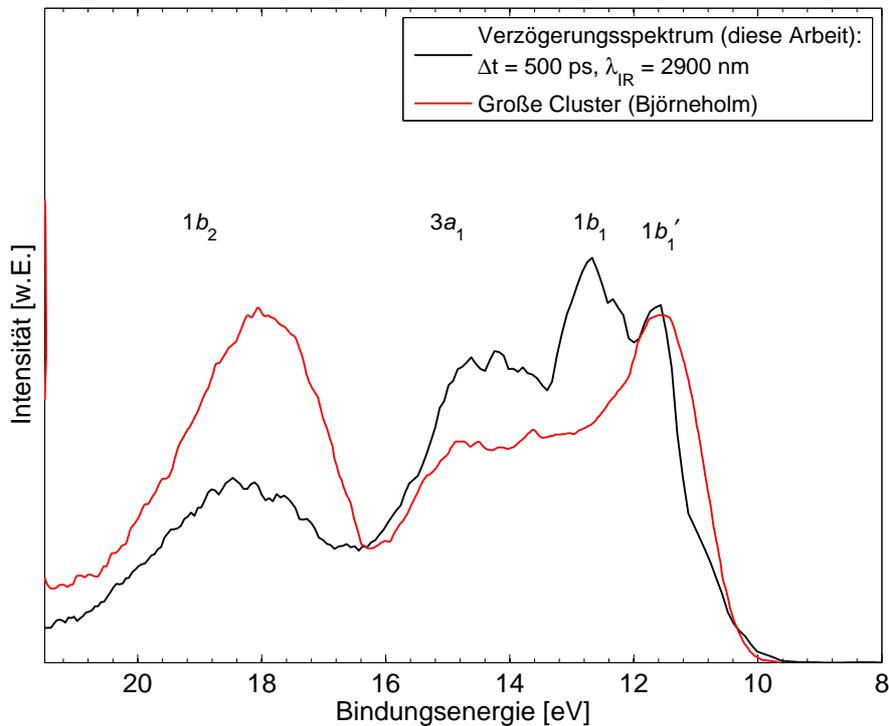


Abbildung 6.26: Vergleich eines späten Spektrums (+500 ps) der Verdampfungsdynamik bei hohen Anregungsenergien mit einem Clusterspektrum von Wasser [83]

Die Abb. 6.25(d) zeigt die Zunahme der Gasphasenintensität an der  $1b_1$ -Position bei 12.6 eV an. Hier ergibt sich bei hohen Anregungsenergien eine schnellere Intensitätszunahme als bei niedrigen Anregungsenergien. Es wird also bei höherer Energie eine größere Menge an Monomeren pro Zeiteinheit erzeugt, was der Erwartung entspricht und sowohl mit der zeitlichen Dichteentwicklung (Abb. 6.20) als auch mit der zeitlichen Clusterentwicklung (Abb. 6.21 – 6.23) aus den MD-Simulationen korreliert. Anders formuliert, werden Moleküle aus der dichten flüssigen Phase sehr schnell in einen isolierte gasphasenartigen Zustand befördert, was mit den berechneten höheren Geschwindigkeiten für 2830 nm- und 2900 nm-Anregung korreliert (Tab. 6.2).

Interessant ist dieser Aspekt in Zusammenhang mit der schnellen Abnahme von Intensität der Flüssigkeit bei einer Beobachtungsenergie von 10.5 eV. Dort hatte sich für niedrige **und** hohe Anregungsenergien im Rahmen der Zeitaufösung des Experiments

**keine** Unterscheidung ergeben. Die experimentellen Zeitkonstanten für die erste schnelle Komponente sind für alle Energien sehr ähnlich (siehe Tab. 6.4, Experimente) und zeigen keine klare Energieabhängigkeit. Scheinbar reicht eine sehr kleine Energie aus, um eine schnelle Intensitätsveränderung an der niederenergetischen Flanke der  $1b'_1$ -Bande zu erreichen. Die zweite Zeitkonstante für die langsamere Komponente des Intensitätsverlustes ist hingegen durchaus von der deponierten Anregungsenergie abhängig und scheint eher mit dem qualitativen Gang der Dichteabnahme der Simulationen (Abb.6.20) und der Gasphasenentstehung im Experiment (Abb. 6.25) zu korrelieren.

Während nun bei den hohen Anregungsenergien direkt Moleküle aus der dichten flüssigen Phase in einen signifikanten Abstand zu den nächsten Nachbarmolekülen überführt werden (siehe die berechneten Geschwindigkeiten in Tab. 6.2), dauert dieser Prozess bei den niedrigen Anregungsenergien deutlich länger. Damit sollte aber auch die dichte- und abstandsabhängige Solvatationsverschiebung (durch Born-Solvatation) langsamer ablaufen. Genau dies kann in Abb. 6.25(a) nicht beobachtet werden, so dass die erste schnelle Komponente der Signalabnahme (Signalverschiebung) zumindest im Fall der niedrigen Anregungsenergien wohl eher auf eine Modifikation des Wasserstoffbrückennetzwerks als auf eine Dichteabnahme zurückzuführen ist.

### Homogene Verdampfung

Eine genaue Betrachtung der kompletten Abb. 6.25 zeigt, dass die effizienteste Umwandlung von Flüssigkeitsintensität (Abb. 6.25a,b) in homogene Gasphasenintensität (Abb. 6.25(d)) in Bezug auf späte Zeiten bei einer Wellenlänge von 2700 nm abläuft. Bei einer niedrigeren Anregungsenergie (2650 nm) ist der Prozess langsamer, bei einer höheren Anregungsenergie (2830 nm und 2900 nm) ist er zwar tendenziell schneller (Abb. 6.25(d)), bricht aber nach kurzer Zeit seinen monotonen Verlauf ab und ergibt inhomogene Intensitätsverteilungen. Diese Inhomogenitäten äußern sich in einer Aufspaltung der ursprünglichen Flüssigkeitsintensität auf den Bereich der Gasphase und den Bereich von Clustern.

Diese Beobachtung deutet an, dass eine gewisse Leistungszufuhr an der wässrigen Oberfläche nicht überschritten werden sollte, um eine homogene Umwandlung von der Flüssigkeit in eine ideale, aus Monomeren bestehende Gasphase, zu erreichen. Dieses Verhalten lässt sich mit rein thermodynamischen Parametern nicht erklären. Die Thermodynamik sagt bei der Zufuhr einer Energie oberhalb der Phasenübergangsenthalpie immer

einen vollständigen Phasenübergang voraus [132, 138]. Es handelt sich also um kinetische Phänomene, die hier eine entscheidende Rolle spielen.

Die Simulationsrechnungen hatten bereits gezeigt, dass es unterschiedliche Regime des Übergangs von der Flüssigkeit zur Gasphase gibt. Im Fall niedriger Anregungsenergie kommt es zu einer langsamen Dichteänderung (Abb. 6.20a). Die Histogramme der Clusterverteilungen zeigen auf der simulierten Zeitskala nur eine sehr geringe Zunahme von Monomeren ( $\sim 2\%$ ), die direkt aus der Flüssigkeit abgegeben werden (Abb. 6.23). Es entstehen zu keiner Zeit der dynamischen Entwicklung Cluster.

Eine andere Situation ergibt sich bei der hohen Anregungsenergie in Abb. 6.20c. Dort fällt die Dichte deutlich schneller ab. Allerdings läuft dieser Übergang nach den Histogrammen der Clusterverteilung nicht nur über die direkte Monomerbildung, sondern zusätzlich über intermediäre Cluster mit Clustergrößen bis 50 Moleküle ab (Abb. 6.21). Die Flüssigkeit bricht in diesem Fall auseinander, so dass in kurzer Zeit eine große Anzahl an Molekülen in eine dichte Gas-Cluster-Phase übertragen wird. Aufgrund der höheren Dichte kann es zu Wechselwirkungen und Energietransferprozessen kommen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass es bei dem weiteren Schicksal dieser dichten Gasvorläuferphase nicht zu einer homogenen, sondern vielmehr zu einer inhomogenen Umwandlung unter der Ausbildung von Monomeren und Clustern kommt.

Der Schlüssel zur Erklärung dieser Phänomene ist die Dichte. Bei niedrigen Anregungsenergien dampfen einzelne Moleküle ungestört und stoßfrei von der Flüssigkeitsoberfläche ab und kühlen diese dabei ab. Der Ort des Phasenübergangs bleibt die flüssige Grenzschicht.

Bei hohen Anregungsenergien entsteht sehr schnell eine dichte heiße Phase, aus der heraus nun die eigentlich Verdampfung (Bildung von Monomeren) stattfindet. Dabei kommt es genauso zu lokaler Abkühlung, was die Aggregation gewisser Bereiche des Dampfes fördert. Dieses Bild passt zu den experimentellen Ergebnissen, in denen zuerst eine starke Abnahme der Flüssigkeit und Ausbildung von Gasphase und anschließend eine erste Ausbildung von Clustern gesehen werden kann. Ein empfindlicher Parameter könnte dabei der intermolekulare Abstand sein, der nach Gleichung 6.17 einen starken Einfluss auf die Positionsverschiebung im PE-Spektrum zeigt. Wenn es durch Abkühlung wieder zur Ausbildung von stabileren intermolekularen Wechselwirkungen und lokal abnehmenden Abständen der Moleküle kommt, wäre eine Verschiebung zurück in den Bereich der Cluster vorstellbar. Der mittlere Abstand des ganzen Ensembles nimmt natürlich zu, da viele Moleküle mit hoher kinetischer Energie vom Strahl wegfliegen.

### 6.7.3 Verschiebung des IR-Absorptionsspektrums

In Abschnitt 6.3 wurde die Einkopplung von IR-Energie in den Wasserstrahl diskutiert. Dabei sind Energien mit einem großen Fehler von  $\pm 20\%$  bestimmt worden (siehe Tab. 6.1). Es lässt sich trotzdem eine grobe Einstufung der Messreihen in hohe Anregungsenergie und in niedrige Anregungsenergie vornehmen. Allerdings erscheinen die berechneten Anregungsenergien für 2650 nm und 2700 nm mit  $\ll 10$  kJ/mol sehr niedrig. Ein Verhalten, das zu effektiv erhöhter Energieeinkopplung in diesem Spektralbereich führen könnte, ist eine Verschiebung des Absorptionsprofils in Richtung höherer Energie (niedrigerer Wellenlängen). Eine derartige Veränderung muss bei längeren Anregungspulsen in jedem Fall berücksichtigt werden [38]. Eine Untersuchung mit Pikosekundenpulsen zeigte ebenso eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 2950 auf  $< 2800$  nm, wobei die optische Dichte allerdings abnimmt [139].

In Bezug auf die Anregung mit 250 fs langen Pulsen erscheint die Einschätzung schwierig, da diese Zeitdauer ungefähr den Zeitskalen der intra- und intermolekularen Energierelaxationsprozesse entspricht [35, 129, 130]. Die Verhältnisse in Abb. 6.25 legen allerdings nahe, dass die bei 2830 nm aufgenommene Messreihe ein Verhalten zeigt, das eventuell auf eine höhere eingekoppelte Energie als bei 2900 nm schließen lässt. In Anbetracht einer derartigen Verschiebung des Absorptionsmaximums können auch die Wellenlängen

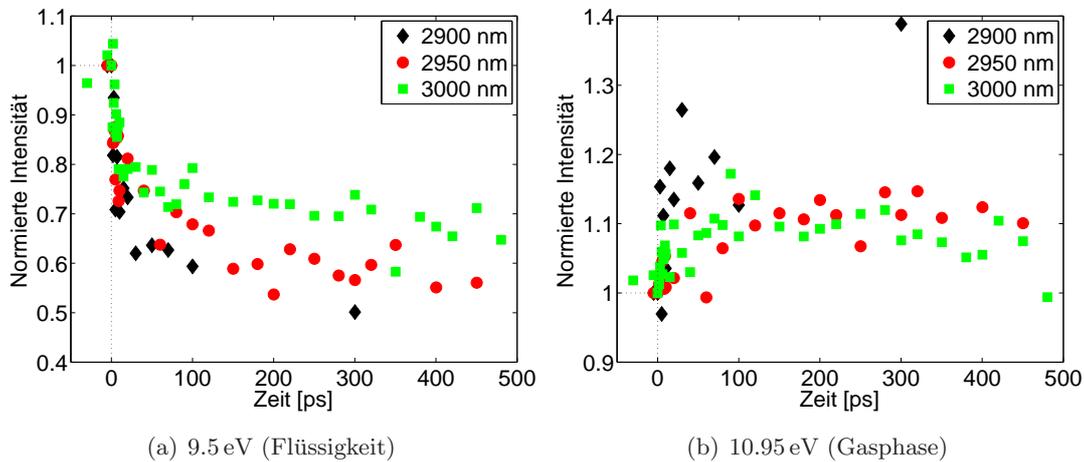


Abbildung 6.27: Zeitabhängige Intensitätsverläufe bei ausgewählten Bindungsenergien im Methanol

am Fuß der Flanke einen höheren Absorptionsquerschnitt erreichen. Die Simulation aus Abb. 6.23 zeigt, dass eine deutlich niedrigere Energie als 13 kJ/mol kaum noch zu einer messbaren Änderung des Systems führen sollte. Da die berechnete Anregungsenergie für 2650 nm nur  $2.5 \pm 0.5$  kJ/mol betrug (Tab. 6.9), ist eine entsprechende Verschiebung des Absorptionsquerschnitts anzunehmen.

Die Abb. 6.27 zeigt wellenlängenabhängige Messreihen am Methanol. Alle Messreihen besitzen einen ähnlichen Verlauf. Allerdings scheint die Messreihe bei 2900 nm die schnellste und stärkste Reaktion auf die IR-Anregung zu zeigen. Dies ist erstaunlich, da das IR-Absorptionsmaximum für Methanol bei 3000 nm erwartet wird (Abb. 6.17). Ähnlich wie beim Wasser scheint auch hier eine Verschiebung des Absorptionsmaximums innerhalb der IR-Aufheizung von 250 fs stattzufinden. Dies deutet an, dass es auch beim Methanol auf der Zeitskala der IR-Anregung von ca. 250 fs zu einer signifikanten Störung des Wasserstoffbrückennetzwerks kommt.

#### 6.7.4 Chemische Verschiebung

Ein wichtiger Aspekt von ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) ist die Auswertung von chemischen Verschiebungen [19, 21, 74, 21, 18]. Damit sind Bindungsenergieverschiebungen im Photoelektronenspektrum gemeint, die Informationen über die mikroskopische Bindungssituation der abgefragten Spezies enthalten. In der Diskussion in Kapitel 6.7.2 wurde im Grunde über Verschiebungen diskutiert, die sich in einer Art

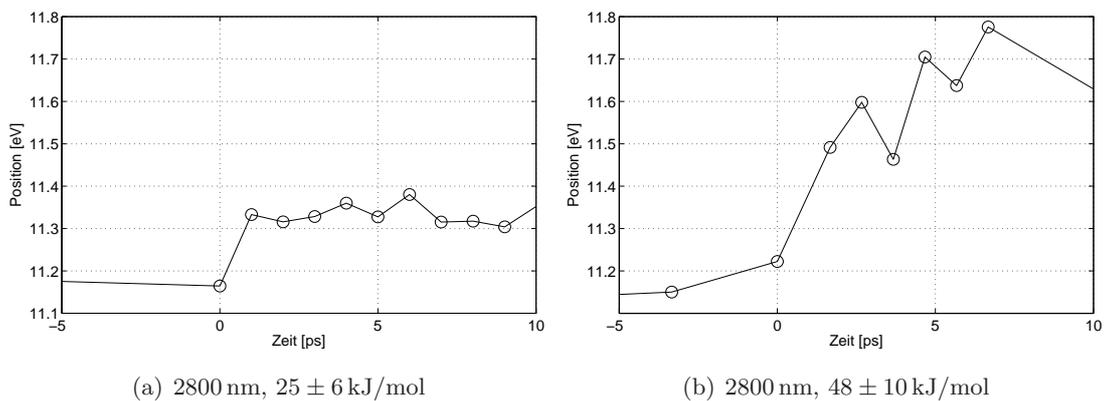


Abbildung 6.28: Die chemische Verschiebung für die  $1b_1'$ -Bande in Wasser nach IR-Anregung

Multizustandsbild gezeigt haben (Abb. 6.25). Das Verfolgen von isolierten Signalen ist in den kombinierten Flüssigkeits-Gas-Spektren von Wasser schwierig, da die Banden sehr dicht zusammen liegen und starke Überlappungen zeigen. Die gleichzeitige Anpassung mehrerer überlappender Banden ist schwierig und die erhaltenen Ergebnisse hängen stark von den Randbedingungen der Anpassungsverfahren ab. Trotzdem sollen an dieser Stelle exemplarisch zwei chemische Verschiebungen für die schnelle Zeitskala nach der IR-Anregung dargestellt werden. Abb. 6.28 zeigt die chemische Verschiebung für die  $1b'_1$ -Bande des Wassers nach Anregung mit unterschiedlichen Anregungsenergien (jeweils 2800 nm aber unterschiedlich starke Fokussierung). In beiden Fällen gibt es eine schnelle Verschiebung, die aber bei der hohen Anregungsenergie eine deutlich größere Amplitude erreicht. Die erste schnelle Komponente erscheint bei beiden Messreihen ähnlich schnell und auch eine ähnlich große Amplitude zu besitzen (bei der hohen Energie liegt kein Messpunkt bei +1 ps vor). Darauf schließt sich aber im rechten Bild eine weitere Evolution an, während links die Amplitude auf dem konstanten Niveau verharret. Es könnte sich also auch hier um zwei unterschiedliche Beeinflussungen der Position handeln (Dichte, Wasserstoffbrücken), die auf leicht unterschiedlichen Zeitskalen auf die Anregung reagieren.

## 6.8 Kollektive Elektronenbewegungen

Unter speziellen Anregungsbedingungen am Wasserstrahl können oszillierende Intensitäten von schnellen Photoelektronen gemessen werden, die eine höhere kinetische Energie besitzen, als maximal nach dem Photoeffekt  $E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - \Phi$  zu erwarten ist. Im Bereich der zeitlichen Überlappung von IR-Anregungspuls und XUV-Abfragepuls wurde ein ähnlicher Effekt bereits identifiziert und zur Bestimmung der Kreuzkorrelation von IR- und XUV-Puls benutzt (siehe Abschnitt 4.14). Die zusätzliche Energie wird aus dem Strahlungsfeld des IR-Pulses in das System eingekoppelt.

Der Effekt benötigt hohe Spitzenintensitäten der IR-Strahlung, die kurz unterhalb der Plasmaschwelle liegen. Zusätzlich zeigt er eine Wellenlängenabhängigkeit, was auf einen resonanzbeschleunigten Multiphotonenprozess hindeutet. Allerdings liegt die Resonanz mit 2650 nm stark an der Flanke des Absorptionsspektrums von flüssigem Wasser. Das gemessene Signal ist in Abb. 6.29 gezeigt. Die verhältnismäßig langsame Periode von 1.5-2.0 ps und die zunehmende Überlappung bei 2650 nm mit der IR-Absorption von gasförmigem Wasser deuten an, dass es sich um einen Prozess in der Gasphase am Mi-

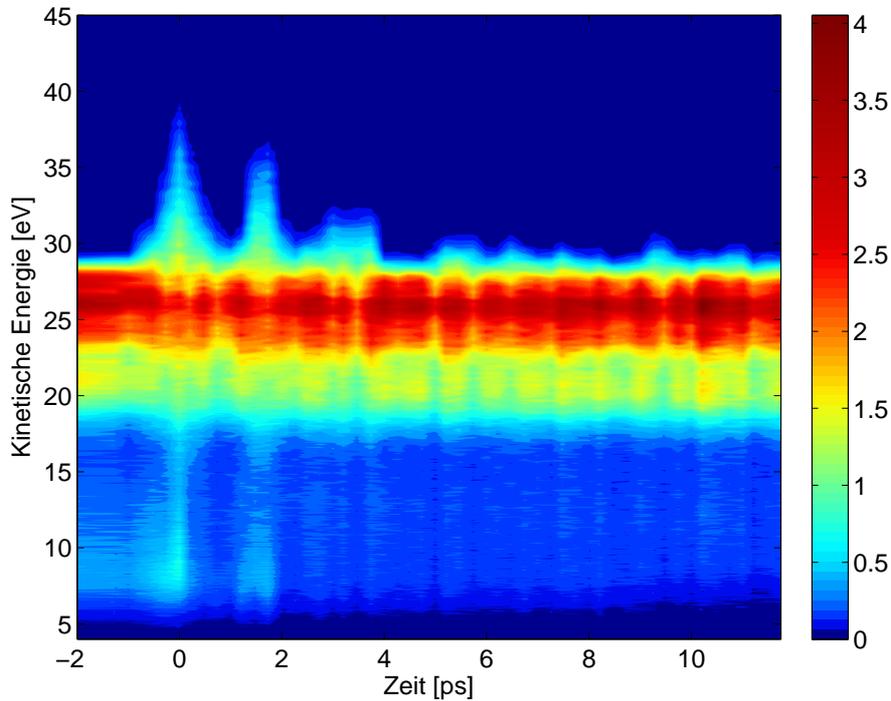


Abbildung 6.29: Oszillierende Intensität im Bereich schneller Photoelektronen bei 2650 nm-Anregung

krowasserstrahl handeln könnte. Vergleichbare (kollektive) Effekte in der kondensierten Phase sollten sich auf einer kürzeren Zeitskala abspielen.

Bei direkter Überlagerung der Strahlungsfelder von IR- und XUV-Puls kann es zum gemischten ATI-Prozess (*Above Threshold Ionisation*) kommen, bei dem eine Kombination aus  $(1_{\text{XUV}} + n_{\text{IR}})$ -Photonen zur Emission eines Photoelektrons führt [53, 49]. Neben dem Hauptsignal sollten weitere Peaks mit der  $n$ -fachen Photonenenergie des zusätzlichen Strahlungsfeldes im Spektrum erscheinen, aber aufgrund der niedrigen IR-Photonenenergie und den verbreiternden Effekten am Wasserstrahl können sie vermutlich nicht aufgelöst werden.

Im vorliegenden Fall kommt es zu einer Anregung des Systems, welche über eine längere Zeitdauer abklingt und abgefragt werden kann ( $\sim 12$  ps). Bisher konnte dieses Phänomen noch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Eine eingehende Untersuchung wird in der

nahen Zukunft erfolgen. Weitere Ansätze für zukünftige Experimente des XUV-PES-Experimentes an der flüssigen Phase sind in Kapitel 7 vorgestellt.

# 7 Ausblick

## 7.1 Zukünftige Experimente

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit konnte erfolgreich die Durchführbarkeit von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie im XUV-Spektralbereich mit einer Sub-Pikosekundenzeitauflösung demonstriert werden. Dabei wurde bisher in erster Linie an reinen Lösungsmitteln gearbeitet und die dynamischen Prozesse bei einem laserinduzierten Phasenübergang untersucht.

In ersten charakterisierenden Messungen ist bereits gezeigt worden, dass auch gelöste Substanzen bei ausreichender Konzentration oder Akkumulation an der Oberfläche neben dem Lösungsmittel detektiert werden können (Kap. 5.4). Spektren von einer wässrigen TBAI-Lösung und einer wässrigen  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung haben dies belegt. Die erneute Untersuchung der zeitaufgelösten Phasenübergänge mit den gelösten Ionen als empfindliche Sonde für die solvatisierende Umgebung stellt eine interessante Variante der Messung von Phasenübergangverschiebungen dar, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt worden ist. Dabei ist es von Vorteil, dass z. B. die Halogenid-Anionen in wässrigen Lösungen im untergrundfreien Bereich des Photoelektronenspektrums vor der niederenergetischen Kante des  $1b'_1$ -Signals der Flüssigkeit detektiert werden können (siehe das PE-Spektrum von TBAI, Abb. 5.13). Damit sind auch schwache Intensitäten und kleinste Verschiebungen sicher zu bestimmen. Die Bestimmung der Verschiebungen im kombinierten Gas-Flüssigkeitsspektrum des Lösungsmittels hatte sich dagegen aufgrund der breiten und überlappenden Signale als schwierig erwiesen. Für Iodid-Ionen in wässrigen Clustern liegen experimentelle Daten über die entsprechenden Photoelektronenspektren vor [140]. Dabei tritt eine deutliche und homogene Verschiebung des Iodid-Signals mit zunehmender Anzahl an Wassermolekülen im Cluster von ca. 2.8 eV Bindungsenergie in Richtung der aus der Flüssigkeit bekannten Position von 7.2 eV auf. Mit dieser Methode ließe sich vielleicht die postulierte Clusterentwicklung im Verlauf der Verdampfung überprüfen und sogar mit spezifischen Clustergrößen korrelieren.

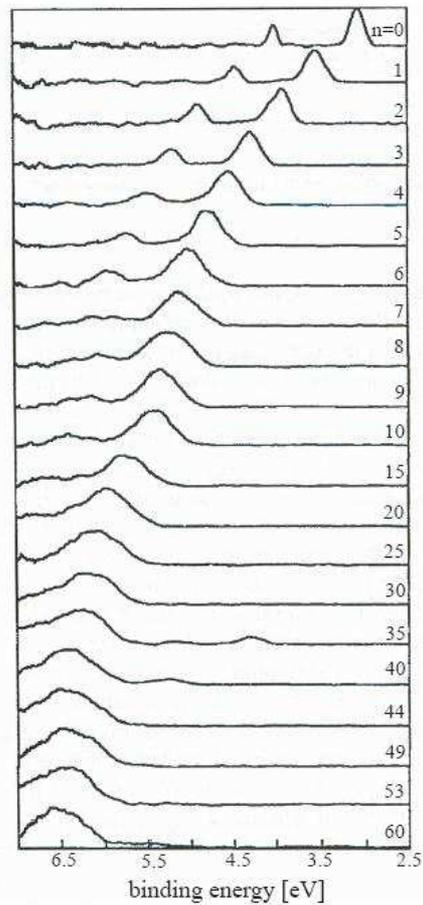


Abbildung 7.1: Verschiebung des Iodid-Signals in Wasserclustern, abhängig von der Zahl  $n$  an Wassermolekülen im Cluster [140]

Erste Versuche zu Verdampfungsdynamiken an wässrigen Salzlösungen waren aber aufgrund von bisher nicht eindeutig geklärten Störeffekten nicht erfolgreich. Es wird vermutet, dass die bei der Lösungsmittelverdampfung freigesetzten Salze sich auf dem Eingang zum Spektrometer anlagern und dort Aufladungseffekte unterstützen. Die Zeitdauer, die dabei ein stabiles System zur Messung aufrecht erhalten werden kann und die selbst bei hochkonzentrierten Salzlösungen ohne Infrarot-Anregung mehrere Stunden beträgt, hat sich bei zusätzlicher Infrarot-Anregung, abhängig von der Art und der Konzentration des gelösten Salzes, auf eine Zeitdauer von Minuten reduziert. Eine apparative Erwei-

terung zur Verlängerung der messbaren Zeitdauern könnte der Einsatz einer drehbaren Multi-Skimmerhalterung sein, die durch Drehung mehrere saubere Skimmer in die Messposition vor dem Spektrometer befördern kann. Dabei wird der verschmutzte Skimmer aus dem kritischen Bereich des direkten Spektrometereingangs herausbewegt. Eine Ausweitung der Lebensdauer eines stabilen Messsystems auf eine Stunde könnte bereits die Aufnahme von mehreren zeitaufgelösten Spektren erlauben.

Ein weiterer Bereich betrifft polarisationsabhängige Messungen. In Kap. 5.3 ist mit dem  $\beta$  des  $1b_1$ -Orbitals bereits ein erster Anisotropieparameter von flüssigem Wasser bestimmt worden. Weitere Photoionisationsparameter der Flüssigkeit könnten in absehbarer Zeit ermittelt werden. Dazu muss allerdings zuerst eine genau Analyse der Photoelektronensignale unter Einbeziehung der zugrunde liegenden Feinstruktur vorgenommen werden (siehe Abb. 3.2). Nur so kann eine optimale Zuordnung von Intensitätsbeiträgen im PE-Spektrum erfolgen. Grundsätzlich sollte damit eine Bestimmung aller  $\beta$ - und  $\sigma$ -Werte für die Valenzorbitale möglich sein. Aufgrund der Verfügbarkeit von hohen Harmonischen bis in den Cutoff-Bereich von Neon, sollte zum derzeitigen Stand mit Intervallen der zweifachen Fundamentalphotonenenergie ein Ausmessen der Photoionisationsparameter in einem Anregungsbereich von 10–100 eV möglich sein. Diese Messungen könnten zumindest für Wasser und Methanol durchgeführt werden. Ob sich in den komplexen PE-Spektren anderer Flüssigkeiten, wie Ethanol, noch dezidierte Intensitätsbeiträge der einzelnen Orbitale zuordnen lassen, ist eher fraglich.

Einige Spektren am Wasser haben bei negativen Verzögerungszeiten des IR-Pulses gegen den XUV-Puls Intensitäten an langsamen Photoelektronen gezeigt (Abb. 7.2). Dieses Signal schien am Nullpunkt zu entstehen und sich in den Bereich negativer Verzögerungszeiten zu entwickeln (XUV-Pump-IR-Probe), während es in die Richtung positiver Verzögerungszeiten (IR-Pump-XUV-Probe) abrupt abgefallen ist. Es könnte sich damit um das erste Beispiel eines XUV-Pump-IR-Probe-Spektrums handeln, bei dem eine Elektronenanregung über die hochenergetischen Photonen des XUV-Strahlungsfeldes erfolgt. Dabei werden „pseudofreie“ Elektronen erzeugt, die nur noch sehr leicht an das System gebunden sind und mit dem niederenergetischen IR-Licht herausgelöst werden können (evtl. IR-Multiphotonenanregung). Vorstellbare Spezies wären freie solvatisierte Elektronen, wie sie in Wasser schon häufiger beobachtet worden sind [141, 142, 143]. Aber auch eine vorläufige Anregung in das Leitungsband von Wasser mit folgender Evolution (evtl. in Richtung solvatisierte Elektronen) ist vorstellbar und könnte zeitaufgelöst ver-

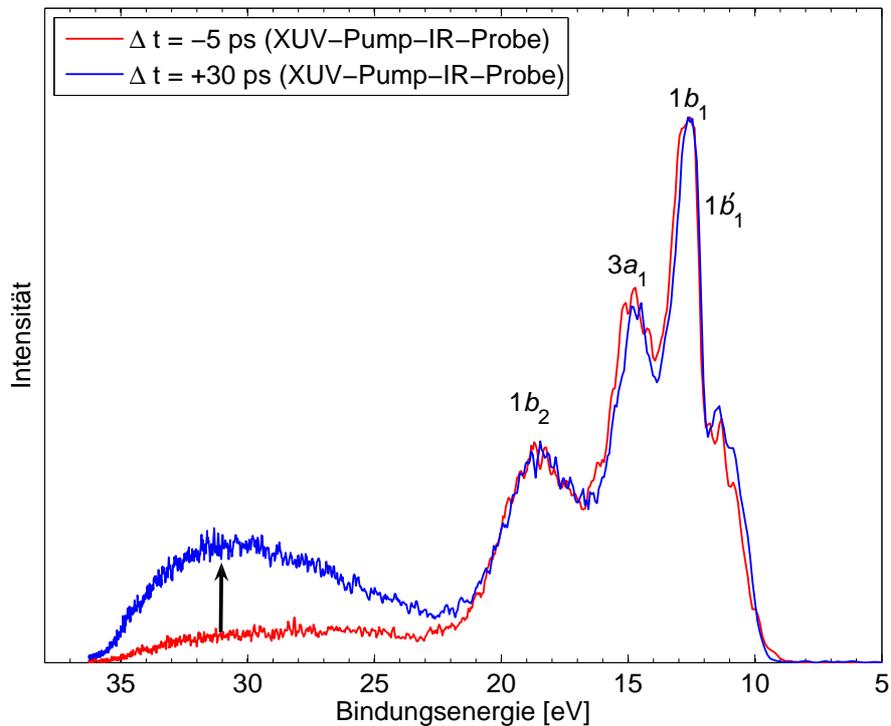


Abbildung 7.2: Beispiel eines XUV-Pump-IR-Probe-Spektrums, bei dem ein Signal an langsamen Elektronen entsteht.

folgt werden. Ein derartiges Experiment kann einen Beitrag leisten zur Aufklärung der elektronischen Struktur von flüssigem Wasser.

Ein interessanter Ansatz ist die „Ummantelung“ des flüssigen Wasserstrahls mit einer hydrophoben Lipidschicht. Zur Erzeugung des hydrophoben Mantels wird eine Emulsion aus Wasser und Lipid durch eine „hydrophobisierte“ Düse in die Experimentierkammer injiziert. Die Düse wird in ihrem Inneren mit einer speziellen Technik so modifiziert, dass bevorzugt der hydrophobe Bestandteil der Emulsion an der Düseninnenfläche anliegt. Auf diese Weise kann eine Vorentmischung der Emulsionskomponenten erreicht werden, die dann beim Eintritt ins Vakuum den ummantelten Strahl ausbilden sollte. Ein derartiger Strahl stellt ein interessantes Modellsystem für biologische zellartige Gebilde dar, in denen wässrige Kompartimente durch hydrophobe Grenzschichten getrennt sind. Die Photoelektronenspektroskopie ist eine ausgezeichnete Methode, um Experimente an die-

ser Grenzschicht durchführen zu können, da sie selbstbeschränkend oberflächensensitiv ist.

## 7.2 Apparative Veränderungen

Eines der Hauptprobleme der hohen Harmonischen ist ihr geringer Photonenfluss, der aus Konversionseffizienzen beim Erzeugungsprozess von  $10^{-9}$  –  $10^{-5}$  resultiert [49]. Besonders für Harmonische im Bereich hoher Energien (EUV-Region, Wasserfenster, siehe Abb. 1.1) muss auf Neon oder Helium als Medium gewechselt werden, was zu sehr niedrigen Effizienzen führt. Allerdings gibt es neue interessante Ansätze, in diesen Energiebereichen die Photonenflüsse zu erhöhen und damit ausreichend Photonen für eine verlässliche Experimentdurchführung zu erreichen [144, 145, 146].

Ein besonderes Ziel ist das Erreichen des Wasserfensters. Das Wasserfenster ist der Spektralbereich im XUV, der von den Absorptionskanten des Kohlenstoffs (4.37 nm) und des Sauerstoffs (2.33 nm) eingeschlossen wird und daher einen guten Kontrast für die Untersuchung organischer Moleküle in wässrigem Milieu bietet [147]. Die Ausweitung des spektral zugänglichen Bereiches ins Wasserfenster ist gerade für die Arbeit am Mikrowasserstrahl ein lohnendes Vorhaben. Allerdings sind Harmonische im Wasserfenster nur mit Fundamentalpulslängen von  $\leq 22$  fs erzeugt worden. Eine zeitliche Komprimierung (oder Vermeidung der Dispersion) der Harmonischen ist hierbei also unumgänglich.

Nicht nur für das Erreichen des Wasserfensters, sondern auch zur grundsätzlichen Verbesserung der Zeitauflösung des Experimentes, sind kürzere Pulse wünschenswert. Dazu sind verschiedene Aspekte zu berücksichtigen. Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Hohe-Harmonische-Erzeugung, Pulse zu erzeugen, die kürzer sind als die treibenden Pulse der Ti:Sa-Strahlung. Dementsprechend sollte bereits bei dem Einsatz von 100 fs-Pulsen des Ti:Sa-Laser eine Pulslänge der Harmonischen von  $< 100$  fs erzielt werden. Unter den aktuellen experimentellen Bedingungen mit dem Einsatz eines einzelnen Reflexionsgitters lässt sich eine deutliche Streckung der Pulsdauer aber nicht vermeiden (siehe Abb. 4.8). Mindestens ein zweites kompensierendes Gitter müsste eingesetzt werden, um nach der ersten Streckung eine Rekomprimierung in die Nähe der Ursprungslänge zu erreichen [15]. Alternativ könnten aber auch direkt Multilayerspiegel eingesetzt werden, die eine viel geringere Dispersion zeigen. [148, 13]. Die Spiegel bestehen aus alternierenden Materialschichten unterschiedlicher Brechungsindizes (z. B. Molybdän und Silizium), wodurch eine konstruktiv interferierende Multireflexion erreicht wird. Die Spiegel wirken

außerdem als spektrale Filter, da nur eine Harmonische die konstruktiven Bedingungen erfüllt. Bei dem Einsatz von derartigen Spiegeln könnte mit einer Pulslänge von  $\approx 100$  fs für die Harmonischen gerechnet werden, was in Anbetracht der möglichen Attosekundenpulse lang erscheint, in Bezug auf die momentane Zeitauflösung aber schon eine deutliche Verbesserung darstellen würde. Um die Pulslänge weiter zu verkürzen, müsste zuvor die Pulslänge des treibenden Lasers erniedrigt werden. Dazu bietet sich das Verfahren der Selbstphasenmodulation in edelgasgefüllten Hohlfasern oder Kammern an [149, 150]. Dazu wird der Laserpuls in eine edelgasgefüllte Kammer fokussiert, wo er unter Ausbildung eines leichten Plasmas in Form eines Filamentes propagiert. Mit diesem Verfahren kann eine spektrale Verbreiterung der Pulse erreicht werden, die für eine zeitliche Komprimierung unerlässlich ist. Auch die sukzessive Anwendung des Verfahrens ist möglich, um dann die Pulse noch weiter zu verkürzen. Allerdings muss nach jeder Selbstphasenmodulation, die zu einer Verbreiterung des Spektrums, aber durch Dispersion auch zu einem Auseinanderlaufen der konstituierenden Wellen des Pulses führt, ein Kompressionsschritt eingebaut werden. Hierzu werden „gechirpte“ Spiegel benötigt, die durch wellenlängenabhängige Eindringtiefen eine negative Dispersion besitzen und die positive Dispersion aus der Selbstphasenmodulation kompensieren [150, 151].

Sowohl für das Erreichen hoher Energien, als auch für die Erzeugung von Attosekundenpulsen, ist die zeitliche Kompression der Pulse unerlässlich. Zusätzlich bietet sich eine Phasenstabilisierung an, die die Phase des oszillierenden elektrischen Feldes innerhalb der Pulseinhüllenden fixiert. Dies ist notwendig, um gleichmäßig höchste Spitzenintensitäten zu erreichen, bei denen nur ein optischer Zyklus zu der Entsendung der Attosekundenpulse führt [152, 10].

Es gibt also viele Ansätze, wie die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an der flüssigen Phase im Weiteren einzusetzen ist. Zusätzlich bieten sich einige apparative Veränderungen an, um das Potential des Experimentes noch zu erhöhen.

# A Mathematischer Anhang

## Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Hohe-Harmonische-Erzeugung

In Kapitel 2.2.1 wird die Bedingung für eine konstruktive Interferenz der Einzelwellen abgeleitet. Für die Interpretation von Gleichung 2.8 muss das  $\omega_q$  gefunden werden, für das der Term  $1 - \exp[i(\omega_q T_0/2 - \pi)] = 0$  ist. Es ergibt sich als Lösung:

$$\omega_q = (2n + 1)\omega_o. \quad (\text{A.1})$$

Dieser Zusammenhang soll hier kurz hergestellt werden. Der Exponentialausdruck kann über die Eulersche Formel auch als

$$1 - \left[ \cos\left(\frac{\omega_q T_0}{2} - \pi\right) + i \sin\left(\frac{\omega_q T_0}{2} - \pi\right) \right] = 0 \quad (\text{A.2})$$

geschrieben werden. Zur Erfüllung der Beziehung muss der komplexe Anteil wegfallen und der Kosinusanteil gerade 1 ergeben:

$$\cos\left(\frac{\omega_q T_0}{2} - \pi\right) = 1 \wedge \sin\left(\frac{\omega_q T_0}{2} - \pi\right) = 0 \quad (\text{A.3})$$

Das Argument muss also ein Vielfaches von  $2\pi$  sein

$$\frac{\omega_q T_0}{2} - \pi = n 2\pi. \quad (\text{A.4})$$

Durch Umformung ergibt sich

$$\omega_q = (2n + 1) \frac{2\pi}{T_0}. \quad (\text{A.5})$$

Unter Zuhilfenahme von  $T_0 = 2\pi/\omega_o$  kann die oben angegebene Lösung erhalten werden:

$$\omega_q = (2n + 1)\omega_o. \quad (\text{A.6})$$

q.e.d.



## B Die MOs vom Wassermonomer

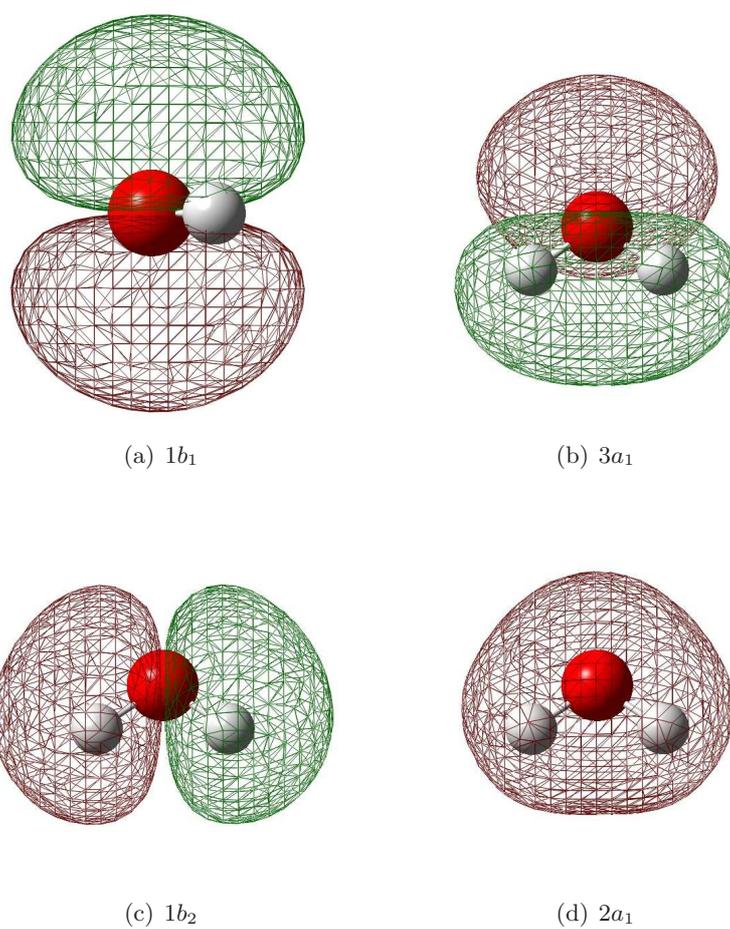


Abbildung B.1: Räumliche Ausdehnung der vier besetzten Valenzorbitale im Wassermonomer (Struktur optimiert und Orbitale berechnet auf MP2/aug-cc-pVQZ-Niveau)



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Der Spektralbereich des extremen Ultraviolett . . . . .	2
2.1	Das Drei-Stufen-Modell der Hohe-Harmonische-Erzeugung . . . . .	11
2.2	Schematische Darstellung der hohen Harmonischen . . . . .	13
2.3	Phasenanpassung zweier Lichtwellen . . . . .	15
3.1	Idealisiertes Schema der Photoionisation . . . . .	20
3.2	Hochaufgelöstes PE-Spektrum von gasförmigem Wasser . . . . .	22
3.3	Das Molekül-Orbital-Schema von H <sub>2</sub> O . . . . .	23
3.4	Solvatationsstabilisierung von Grundzustand und angeregtem Zustand bei der Photoionisation . . . . .	25
3.5	Die Dichteabhängigkeit der Ausdringtiefe von Photoelektronen . . . . .	32
3.6	Der differentielle Photoemissionsquerschnitt . . . . .	34
4.1	Der Strahlengang des Lasersystems im XUV-Experiment . . . . .	40
4.2	Der Strahlengang im Multi-Pass-Verstärker . . . . .	41
4.3	Die Autokorrelation des verstärkten 802 nm-Pulses . . . . .	42
4.4	Erzeugung von XUV-Strahlung per Hohe-Harmonische-Erzeugung in einer argondurchströmten Kapillare. . . . .	43
4.5	Sequenz von hohen Harmonischen . . . . .	44
4.6	Die Transmission von XUV-Strahlung durch 20 cm Argon . . . . .	45
4.7	Transmissionskurven der Dünnschichtfilter (Al, Si) . . . . .	47
4.8	Zeitliche Pulsverbreiterung am Reflexionsgitter . . . . .	48
4.9	XUV-Reflexion am Goldspiegel . . . . .	49
4.10	XUV-Fokusbereich . . . . .	50
4.11	Die Wellenlängenabhängigkeit der IR-Pulsenergien (2.7–3.0 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	52

---

4.12 Geometrie der Überlappung von IR-Pump- und XUV-Probe-Puls auf dem Flüssigkeitsstrahl . . . . .	53
4.13 Korrelationssignal beschleunigter Elektronen um den zeitlichen Nullpunkt auf einem flüssigen Ethanolstrahl . . . . .	55
4.14 Kreuzkorrelation von XUV- und IR-Puls . . . . .	56
4.15 Das Vakuumsystem . . . . .	57
4.16 Die Einkopplung und Propagation der Laserstrahlung in der Vakuumapparatur . . . . .	58
4.17 Der Mikroflüssigkeitsstrahl . . . . .	60
4.18 Flugzeit-Elektronenspektrometer . . . . .	63
4.19 PE-Spektrum von Wasser . . . . .	64
4.20 Screenshot des Messprogramms . . . . .	66
4.21 Konfigurationsfenster des Messprogramms . . . . .	67
5.1 Schema des Spektrometers . . . . .	72
5.2 0.-Ordnungsspektrum . . . . .	73
5.3 Kalibrierungskurve . . . . .	74
5.4 PE-Spektrum in Flugzeitdomäne und in Bindungsenergie-domäne . . . . .	75
5.5 PE-Spektrum von Wasser (Gas, Gas+Flüssigkeit) . . . . .	77
5.6 Geometrie der Lichtpulse am Flüssigkeitsstrahl . . . . .	78
5.7 PE-Spektrum von Wasser Clustern . . . . .	80
5.8 PE-Spektrum von Methanol (Gas, Gas+Flüssigkeit) . . . . .	81
5.9 PE-Spektrum von Ethanol (Gas, Gas+Flüssigkeit) . . . . .	83
5.10 Winkelabhängige Photoemission . . . . .	86
5.11 PE-Spektren von Wasser in p-Polarisation und in s-Polarisation . . . . .	87
5.12 PE-Spektren von Wasser bei $0^\circ$ , $54.7^\circ$ und $90^\circ$ . . . . .	88
5.13 PE-Spektrum einer 0.03 molaren Lösung von Tetrabutylammoniumiodid in Wasser . . . . .	89
5.14 PE-Spektrum einer 0.5 molaren Lösung von $K_4[Fe(CN)_6]$ in Wasser . . . . .	90
6.1 Schematische Darstellung der Pump-Probe-Spektroskopie . . . . .	93
6.2 Integrale der Bindungsenergien gegen den Messzeitpunkt . . . . .	96
6.3 Intensitätsverläufe mit unterschiedlichen Skalierungsmethoden . . . . .	98
6.4 Flussdiagramm des Matlab-Auswertungsprogramms . . . . .	100
6.5 Überlagerung von Flüssigkeitsstrahl und IR-Anregungspuls . . . . .	103

---

6.6	Wärmeleitung am Wasserstrahl . . . . .	104
6.7	Relevanten Längen auf dem Wasserstrahl . . . . .	105
6.8	IR-Transmissionsspektren von flüssigem Wasser im Bereich der OH-Streckschwingung [111] . . . . .	106
6.9	Lokale Anregungsenergien am Wasserstrahl . . . . .	109
6.10	Temperaturprofile am Wasserstrahl . . . . .	111
6.11	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser (2800 nm, $25 \pm 6$ kJ/mol) . . . . .	115
6.12	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser (2800 nm, $48 \pm 10$ kJ/mol) . . . . .	117
6.13	Zeitaufgelöste Intensitätsverläufe bei ausgewählten Bindungsenergien aus Abb. 6.12 . . . . .	118
6.14	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser: Niedrige lokale Anregungsenergien ( $< 10$ kJ/mol) . . . . .	121
6.15	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Wasser: Hohe lokale Anregungsenergien ( $> 30$ kJ/mol) . . . . .	122
6.16	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Methanol (verschiedenen IR-Anregungswellenlängen) . . . . .	125
6.17	IR-Transmission von Methanol . . . . .	126
6.18	IR-Transmission von Ethanol . . . . .	127
6.19	Zeitaufgelöste PE-Spektren von Ethanol (2950 nm) . . . . .	128
6.20	MD-Simulationen: Zeitabhängige Dichten . . . . .	131
6.21	MD-Simulationen: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung (1100 K, 62 kJ/mol) . . . . .	133
6.22	MD-Simulationen: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung (775 K, 37 kJ/mol) . . . . .	134
6.23	MD-Simulationen: Histogramme der zeitabhängigen Clusterverteilung (450 K, 13 kJ/mol) . . . . .	135
6.24	Zeitabhängige Intensität des $1b'_1$ -Signals von Wasser bei 10.5 eV Bindungsenergie (Verschiedene Anregungsenergien) . . . . .	137
6.25	Zeitabhängige und wellenlängenabhängige Verläufe der Photoelektronenintensität bei ausgewählten Bindungsenergien ( $\text{H}_2\text{O}$ , Experiment) . . . . .	140
6.26	Vergleich von PE-Spektren: Wasser-Cluster und Wasser während der Verdampfung . . . . .	143
6.27	Zeitabhängige Intensitätsverläufe bei ausgewählten Bindungsenergien im Methanol . . . . .	146

6.28 Chemische Verschiebung des $1b'_1$ -Orbitals in Wasser bei 2800 nm IR-Anregung . . . . .	147
6.29 Zeitlich oszillierende Intensität im Bereich schneller Photoelektronen bei IR-Anregung von Wasser (2650 nm) . . . . .	149
7.1 Verschiebung des PE-Signals von Iodid in Wasserclustern . . . . .	152
7.2 Beispiel eines XUV-Pump-IR-Probe-Spektrums (Langsame Elektron in Wasser) . . . . .	154
B.1 MOs vom Wassermonomer . . . . .	159

# Tabellenverzeichnis

4.1	Energieauflösung des Flugzeit-Spektrometers . . . . .	65
5.1	Die Bindungsenergien der Valenzorbitale von Wasser . . . . .	79
5.2	Literaturwerte der Methanol-Bindungsenergien . . . . .	82
5.3	Literaturwerte der Ethanol-Bindungsenergien . . . . .	84
5.4	Anisotropieparameter $\beta_i$ für die Orbitale von gasförmigem Wasser . . . . .	84
5.5	Partieller Photoionisationsquerschnitt $\sigma_i$ für die Orbitale von gasförmigem Wasser . . . . .	85
5.6	Anisotropie-Parameter für das $1b_1$ -Orbital . . . . .	87
6.1	Wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitte und mittlere Anregungsenergien für flüssiges Wasser . . . . .	107
6.2	Geschwindigkeiten der aufgeheizten Wassermoleküle . . . . .	113
6.3	Charakteristische Informationen zu Wasser, Methanol und Ethanol . . . . .	124
6.4	Zeitkonstanten der Verdampfungsdynamik am Wasser . . . . .	138



## Literaturverzeichnis

- [1] M. S. Banna, B. H. McQuaide, R. Malutzki, V. Schmidt, *J.Chem.Phys.* **1986**, *84*, 4739–4744. [ii](#), [iv](#), [34](#), [35](#), [84](#), [85](#), [87](#)
- [2] E. Seres, J. Seres, F. Krausz, C. Spielmann, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 163002. [1](#), [8](#), [12](#)
- [3] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **2001**, *414*, 509. [1](#), [8](#)
- [4] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, , P. Agostini, *Science* **2001**, *292*, 1689. [1](#), [8](#)
- [5] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **2004**, *427*, 817. [1](#), [8](#)
- [6] P. Agostini, L. F. DiMauro, *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 813. [1](#), [8](#)
- [7] A. Zewail, *Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (World Scientific, New Jersey, Singapore), **1994**. [1](#)
- [8] S. Pedersen, J. Herek, A. Zewail, *Science* **1994**, *266*, 1359. [1](#)
- [9] A. Zewail, *Nobel Symposium: Femtochemistry & Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution* (World Scientific, Singapore), **1996**. [1](#)
- [10] M. Uiberacker, T. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schröder, M. Lezius, K. L. Kompa, H.-G. Muller, M. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **2007**, *446*, 627. [1](#), [156](#)

- [11] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, U. Heinzmann, *submitted to Science* **2007**. [1](#)
- [12] E. A. Gibson, A. Paul, N. Wagner, R. Tobey, D. Gaudiosi, S. Backus, I. P. Christov, A. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Science* **2003**, *302*, 95–98. [1](#), [16](#), [17](#)
- [13] M. Drescher, *Z. Phys. Chem.* **2004**, *218*, 1147–1168. [1](#), [8](#), [155](#)
- [14] P. Siffalovic, M. Drescher, U. Heinzman, *Europhys. Lett.* **2002**, *60*, 924. [2](#)
- [15] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, A. M. Mulhisen, E. R. Grant, X. Yang, V. M. Bierbaum, S. R. Leone, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 193002. [2](#), [39](#), [48](#), [155](#)
- [16] K. Read, H. S. Karlsson, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, R. Haight, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 294. [2](#)
- [17] M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 025501. [2](#)
- [18] K. M. Siegbahn, *Nobel Lectures, Physics 1981-1990* (World Scientific Publishing Co., Singapore), **1993**. [2](#), [147](#)
- [19] R. Holm, S. Storp, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1978**, *290*, 273. [2](#), [147](#)
- [20] H. Fellnerfeldegg, H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve, K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, *7*, 421. [2](#), [31](#)
- [21] H. Siegbahn, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 897. [2](#), [3](#), [25](#), [29](#), [30](#), [31](#), [59](#), [78](#), [147](#)
- [22] M. Lundholm, H. Siegbahn, S. Holmberg, M. Arbman, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1986**, *40*, 163. [2](#), [3](#), [25](#), [30](#), [31](#)
- [23] H. Aulich, L. Nemeč, L. Chica, P. Delahay, *J. Elec. Spectr. Relat. Phen.* **1976**, *8*, 271. [2](#), [31](#)
- [24] M. Faubel, *Photoionization and Photodetachment* (C. Y. Ng, World Scientific), **2000**. [3](#), [61](#)

- 
- [25] M. Faubel, S. Schlemmer, J. P. Z. Toennies, *Z. Phys. D* **1988**, *10*, 269. [3](#), [38](#), [59](#), [62](#)
- [26] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel, I. V. Hertel, *J. Phys Chem. A* **2004**, *108*, 2625–2632. [3](#), [28](#)
- [27] B. Winter, M. Faubel, *Chem Rev* **2006**, *106*, 1176–1211. [3](#), [24](#), [25](#), [27](#), [31](#), [38](#), [59](#), [61](#), [76](#), [88](#), [89](#), [90](#), [91](#), [114](#)
- [28] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg), **2003**. [3](#), [24](#), [31](#)
- [29] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, B. L. Eggimann, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, B. Chen, J. Vieceli, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3738–3746. [3](#), [28](#)
- [30] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2313–2316. [3](#), [28](#), [90](#)
- [31] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, *Science* **2004**, *303*, 658–660. [3](#), [90](#), [142](#)
- [32] J. S. Bader, C. M. Cortis, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.* **1997**, *106*, 2372. [3](#)
- [33] H. Agren, V. Carravetta, *Molecular Physics* **1985**, *55*, 901. [3](#), [25](#), [26](#)
- [34] S. Woutersen, U. Emmerichs, , H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1483. [4](#), [102](#)
- [35] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *402*, 507. [4](#), [102](#), [146](#)
- [36] M. F. Kropman, H. J. Bakker, *Science* **2001**, *291*, 2118. [4](#)
- [37] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, R. J. D. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199. [4](#), [102](#)
- [38] A. Vogel, V. Venugopalan, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 577. [4](#), [113](#), [146](#)
- [39] M. Hasselbeck, H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 3626. [4](#)
- [40] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, , M. Boing, A. Cavalleri, D. von der Linde, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R11805. [4](#)
- [41] H. Jeschke, M. Garcia, K. Bennemann, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 49. [4](#)

- [42] C. Roeser, A.-T. Kim, J. Callan, E. Mazur, J. Solis, *Quantum Electronics and Laser Science Conference* **2001**, 107. [4](#)
- [43] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, *J. Phys.* **2004**, *16*, R1517. [4](#)
- [44] H. Iglev, M. Schmeisser, K. Simeonidis, A. Thaller, A. Laubereau, *Nature* **2006**, *439*, 183. [4](#)
- [45] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heilmann, C. V. Shank, A. A. Zholents, M. S. Zolotarev, *Science* **2000**, *287*, 2237. [7](#)
- [46] R. W. Schoenlein, S. Chattopadhyay, H. H. W. Chong, T. E. Glover, P. A. Heilmann, W. P. Leemans, C. V. Shank, A. A. Zholents, M. S. Zolotarev, *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 1. [7](#)
- [47] J. L. Krause, K. J. Schafer, K. C. Kulander, *Physical Review Letters* **1992**, *68*, 3535. [8](#)
- [48] K. Budil, P. Salières, A. L’Huillier, T. Ditmire, M. Perry, *Phys. Rev. A* **1993**, *48*, R3437. [8](#), [14](#)
- [49] J. G. Eden, *Progress in Quantum Electronics* **2004**, *28*, 197–246. [8](#), [10](#), [12](#), [14](#), [149](#), [155](#)
- [50] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **1965**, *20*, 1307. [9](#)
- [51] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1994–1997. [10](#), [11](#)
- [52] K. Siefertmann, *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie am Mikrowasserstrahl*, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe, **2007**. [11](#)
- [53] L. Nugent-Glandorf, *Time resolved photoelectron spectroscopy with ultrafast soft x-ray light*, Dissertation, Graduate School of the University of Colorado, **2001**. [12](#), [149](#)
- [54] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments* (Springer), **2004**. [12](#), [39](#)

- [55] P. Antoine, A. L’Huillier, M. Lewenstein, P. Salieres, B. Carre, *Phys. Rev. A* **1996**, *53*, 1725. [14](#)
- [56] D. Schulze, M. Dörr, G. Sommerer, J. Ludwig, P. V. Nickles, T. Schlegel, W. Sandner, M. Drescher, U. Kleineberg, U. Heinzmann, *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 3003. [14](#)
- [57] P. Antoine, B. Carre, A. L’Huillier, M. Lewenstein, *Phys. Rev. A* **1997**, *55*, 1314. [14](#)
- [58] R. L. Carman, C. K. Rhodes, R. F. Benjamin, *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 2649–2663. [14](#)
- [59] C. G. Durfee, A. R. Rundquist, S. Backus, C. Herne, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2187–2190. [16](#), [17](#)
- [60] Y. Tamaki, J. Itatani, Y. Nagata, M. Obara, K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1422–1425. [16](#), [17](#)
- [61] A. Braun, G. Korn, X. Liu, D. Du, J. Squier, , G. Mourou, *Opt.Lett.* **1995**, *20*, 73. [16](#), [17](#)
- [62] A. D. Buckingham, D. A. Dunmur, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1776. [17](#)
- [63] R. W. Hellwarth, D. M. Pennington, M. A. Henesian, *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 2766–2777. [17](#)
- [64] H. Yang, J. Zhang, Y. Li, J. Zhang, Y. Li, Z. Chen, H. Teng, Z. Wei, Z. Sheng, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 016406. [17](#)
- [65] Y. Tamaki, Y. Nagata, M. Obara, , K. Midorikawa, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 5. [17](#)
- [66] H. Hertz, *Ann. Physik* **1887**, *31*, 983. [19](#)
- [67] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 132. [19](#)
- [68] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104. [20](#)
- [69] T. A. Carlson, M. O. Krause, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1057. [20](#), [21](#)
- [70] J. Stöhr, R. Jaeger, J. Rehr, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 821. [21](#)
- [71] C. R. Brundle, D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A* **1968**, *307*, 27. [22](#), [66](#), [77](#)

- [72] W. Demtröder, *Molecular Physics* (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim), **2005**.  
[22](#)
- [73] H. Ågren, G. Karlström, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 587. [25](#), [138](#)
- [74] H. Ågren, H. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 488. [25](#), [27](#), [138](#), [147](#)
- [75] M. Faubel, B. Steiner, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9013. [25](#), [27](#), [31](#),  
[61](#), [62](#), [76](#), [81](#), [82](#), [83](#), [84](#)
- [76] R. Weber, *Photoelectron Spectroscopy of Liquid Water and Aqueous Solutions in Free Microjets Using Synchrotron Radiation*, Dissertation, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, **2003**. [25](#), [28](#), [59](#), [66](#), [71](#), [76](#), [78](#), [79](#), [89](#), [90](#), [114](#), [116](#)
- [77] P. C. do Couto, S. G. Estácio, B. J. C. Cabral, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054510.  
[26](#), [142](#)
- [78] P. C. do Couto, B. J. C. Cabral, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 129.  
[26](#), [29](#), [142](#)
- [79] I. B. Müller, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204305. [26](#), [29](#), [142](#)
- [80] F. Williams, S. P. Varma, , S. Hillenius, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1549. [26](#)
- [81] J. V. Coe, A. D. Earhart, , M. H. Cohen, G. J. Hoffman, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6023. [26](#)
- [82] J. Coe, *Int. Revi. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 33–58. [26](#)
- [83] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar, T. Moller, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*,  
546–550. [26](#), [79](#), [80](#), [114](#), [119](#), [142](#), [143](#)
- [84] G. Öhrwall, R. F. Fink, M. Tchapyguine, L. Ojamäe, M. Lundwall, R. R. T. Marinho, A. N. de Brito, S. L. Sorensen, M. Gisselbrecht, R. Feifel, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, L. J. Saethre, N. Martensson, S. Svensson, O. Björneholm, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054310. [26](#), [79](#), [114](#), [119](#)
- [85] S. Tomoda, Y. Achiba, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *87*, 197. [27](#)
- [86] M. Born, *Z. Phys.* **1920**, *1*, 45. [27](#)

- 
- [87] J. H. Perry, *Chemical Engineers Handbook* (McGraw-Hill: New York), **1950**. 28, 138
- [88] A. Ben-Naim, Y. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2016. 28
- [89] J. R. Farrell, P. McTigue, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 139, 37. 28
- [90] P. Delahay, K. von Burg, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 83, 250. 30, 59
- [91] Y. Itikawa, N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 1. 32
- [92] J. Cooper, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 942. 33, 34
- [93] J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy - An introduction to ultraviolet Photoelectron Spectroscopy in the Gas Phase* (Butterworth & Co (Publishers) Ltd.), **1974**. 34, 66, 77
- [94] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH), **2005**. 35
- [95] U. Emmerichs, S. Woutersen, , H. J. Bakker, *J. Opt. Soc. Am. B* **1997**, 14, 1480. 38, 51, 54, 102
- [96] *Laserstrahlquellen und Bearbeitungsanlagen in der Mikroabteilung*, *Techn. Ber.*, Institut für Strahlwerkzeuge, Universität Stuttgart, **2005**. 39, 52
- [97] R. von Benten, *Der Einfluß von chemischer Konstitution, Symmetrie und molekularer Umgebung auf die intramolekulare Schwingungsrelaxation aromatischer Moleküle*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2006**. 39
- [98] T. Kanai, S. Minemoto, H. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 053002. 44
- [99] C. Altucci, R. Velotta, E. H. E. Springate, J. P. Marangos, C. Vozzi, E. Benedetti, F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, M. Nisoli, V. Tosa, *Phys. Rev. A* **2006**, 73, 043411. 44
- [100] P. Balcou, A. L'Huillier, *Phys. Rev. A* **1993**, 47, 1447–1459. 45
- [101] A. Flettner, J. Günther, M. B. Mason, U. Weichmann, R. Düren, G. Gerber, *Appl. Phys. B* **2001**, 73, 129. 45
- [102] J. Peatross, D. D. Meyerhofer, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, 64, 3066. 45

- [103] M. Schnürer, Z. Cheng, M. Hentschel, G. Tempea, P. Kálmán, T. Brabec, F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 722–725. 45, 46
- [104] M. Bauer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, R253. 47
- [105] M. Schnürer, Z. Cheng, M. Hentschel, F. Krausz, T. Wilhein, D. Hambach, G. Schmahl, M. Drescher, Y. Lim, U. Heinzmann, *Appl. Phys. B* **2000**, *70*, 227. 49
- [106] M. Wieland, *Entwicklung hochauflösender röntgenoptischer Verfahren für Hohe-Harmonische-Strahlung im extrem ultravioletten Spektralbereich*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Willhelms-Universität Bonn, **2004**. 49
- [107] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg Verlag, München), **2001**. 49
- [108] J. Jasny, U. Teubner, W. Theobald, C. Wülker, J. Bergmann, F. P. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, *65*, 1631. 50
- [109] *Light Conversion Ltd., Vilnius, Litauen, TOPAS, Travelling-wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence, User's Manual.* 51, 52
- [110] R. Danielius, A. Piskarskas, A. Stabinis, G. P. Banfi, P. D. Trapani, R. Righini, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 2222. 51
- [111] H.-K. Nienhuys, *Femtosecond Mid-Infrared Spectroscopy of Water*, Dissertation, Technische Universität Eindhoven, **2002**. 51, 106, 107, 163
- [112] A. E. Siegman, M. W. Sasnett, T. F. Johnston, *IEEE J. Quant. Elec.* **1991**, *27*, 1098. 53
- [113] B. Winter, R. Weber, I. V. Hertel, M. Faubel, P. Jungwirth, E. C. Brown, S. E. Bradforth, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 7203–7214. 59, 89, 90, 91
- [114] B. Winter, M. Faubel, I. V. Hertel, C. Pettenkofer, S. E. Bradforth, B. Jagoda-Cwiklik, L. Cwiklik, P. Jungwirth, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 3864–3865. 59
- [115] M. Faubel, T. Kisters, *Nature* **1989**, *339*, 527. 59
- [116] T. Kisters, *Zerfall und Unterkühlung sehr dünner Wasserstrahlen im Vakuum*, Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, **1989**. 61

- 
- [117] S. Kaesdorf, *Bedienungsanleitung - Time-of-Flight-Elektronenspektrometer*, **2005**. 62, 63
- [118] J. L. Wiza, *Nuclear Instruments and Methods* **1979**, 162, 587–601. 63, 64, 65
- [119] M. Galanti, R. Gott, J. F. Renaud, *Rev. Sci. Instr.* **1971**, 42, 1818. 64
- [120] G. E. Hill, *Advan. Electron. Electronic. Phys.* **1976**, 40A, 153. 64
- [121] Proxitronic, *MCP Detector Systems, Techn. Ber.*, PROXITRONIC Funk GmbH & Co. KG, **1999**. 64, 65
- [122] Burle, *Technical Brief 4 - Temporal Resolution, Techn. Ber.*, BURLE TECHNOLOGIES, INC., **2004**. 65
- [123] A. W. Potts, W. C. Price, *Proc.R.Soc.* **1972**, A326, 181. 66, 77
- [124] S. Tomoda, K. Kimura, *Chem. Phys.* **1983**, 74, 121. 82
- [125] R. E. Ballard, J. Jones, E. Sutherland, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 112, 310. 89
- [126] J. Abmann, M. Kling, B. Abel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2226. 102
- [127] R. von Benten, A. Charvat, O. Link, D. S. B. Abel, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 386, 325. 102
- [128] R. von Benten, O. Link, B. Abel, D. Schwarzer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 363. 102
- [129] G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, N. Lascoux, S. Bratos, J.-C. Leicknam, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 1068. 102, 146
- [130] A. Luzar, *J. CHem. Phys.* **2000**, 113, 10663. 102, 146
- [131] V. Majer, V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation* (Blackwell Scientific Publications, Oxford), **1985**. 124
- [132] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH), **1996**. 124, 138, 145
- [133] NIST (<http://webbook.nist.gov/>), **2007**. 124, 126, 127

- [134] O. Link, E. Lugovoj, K. Siefertmann, Y. Liu, M. Faubel, E. Vöhringer-Martinez, H. Grubmüller, B. Abel **2007**, (submitted). [129](#), [131](#)
- [135] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, *Intermolecular Forces* (Reidel, Dordrecht), **1981**. [129](#)
- [136] S. W. Rick, S. J. Stuart, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6141. [132](#)
- [137] E. Vöhringer-Martinez, *Mündliche Mitteilung*, **2007**. [142](#)
- [138] P. Papon, J. Leblond, P. Meijer, *The Physics of Phase Transitions* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York), **2002**. [145](#)
- [139] K. L. Vodopyanov, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5389. [146](#)
- [140] G. Markovich, S. Pollack, R. Giniger, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9344. [151](#), [152](#)
- [141] M. Mizuno, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2411. [153](#)
- [142] K. D. Jordan, *Science* **2004**, *306*, 618. [153](#)
- [143] C. G. Elles, A. E. Jailaubekov, R. A. Crowella, S. E. Bradforth, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 044515. [153](#)
- [144] I. J. Kim, C. M. Kim, H. T. Kim, G. H. Lee, Y. S. Lee, J. Y. Park, D. J. Cho, C. H. Nam, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 243901. [155](#)
- [145] R. J. Jones, K. D. Moll, M. J. Thorpe, J. Ye, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 193201. [155](#)
- [146] A. Heinrich, W. Kornelis, M. P. Anscombe, C. P. Hauri, P. Schlup, J. Biegert, U. Keller, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, *39*, S275–S281. [155](#)
- [147] J. Kirz, *Quat. Rev. Biophys.* **1995**, *28*, 33. [155](#)
- [148] Y. Lim, T. Westerwalbesloh, A. Aschentrup, O. Wehmeyer, G. Haindl, U. K. und U. Heinzmann, *Appl. Phys. A* **2001**, *72*, 121. [155](#)
- [149] M. Nisoli, S. D. Silvestri, O. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2793. [156](#)

- [150] C. P. Hauri, W. Kornelis, F. W. Helbing, A. Heinrich, A. Couairon, A. Mysyrowicz, J. Biegert, U. Keller, *Appl. Phys. B* **2004**, *79*, 673. 156
- [151] A. Couairon, J. Biegert, C. P. Hauri, W. Kornelis, F. W. Helbing, U. Keller, A. Mysyrowicz, *J. Mod. Opt.* **2006**, *53*, 75. 156
- [152] H. Telle, G. Steinmeyer, A. Dunlop, J. Stenger, D. Sutter, U. Keller, *Appl. Phys. B* **1999**, *69*, 327. 156



## Danksagung

Ich danke herzlich Herrn Prof. Dr. Jürgen Troe für die Förderung dieser Arbeit und die guten Arbeitsbedingungen in seiner Gruppe.

Für die interessante Themenstellung danke ich Herrn Prof. Dr. Bernd Abel. Er hat mit seinem besonderen Glauben und Optimismus an die Durchführbarkeit dieses Experimentes immer wieder in frustrierenden Situation geholfen und für neue Motivation gesorgt. Mein besonderer Dank geht an Evgeny Lugovoy, ohne den der Aufbau des XUV-Experimentes unmöglich gewesen wäre. Er hat die Hauptarbeit an der Konzeption und Realisierung der Vakuumapparatur geleistet. Außerdem ist er als besonderer Kenner des Mikroflüssigkeitsstrahl unersetzlich für die Durchführung des Experimentes.

Ich danke dem ganzen XUV-Team (Evgeny, Yaxing, Katrin, Esteban), das sich die letzten Monate erfolgreich gegen alle experimentellen und theoretischen Hindernisse in den Wind gestellt hat. Besonders danke ich Yaxing Liu, die sich gerade in der Endphase meiner Arbeit rührend um mich gekümmert und mir viel Arbeit abgenommen hat. Sie wird das Experiment aus meinen Händen übernehmen und hoffentlich viel Erfolg damit haben!

Katrin Siefermann danke ich für ihre engagierte Teilnahme an dem Experiment und ihre qualitativ hochwertigen Diskussionsbeiträge.

Esteban bekommt ein dickes Dankeschön für seinen umfassenden Beitrag zu den Simulationsrechnungen und für die vielen fruchtbaren Gespräche. Außerdem danke ich ihm für seine Unterstützung beim ersten Kickerturnier der Abteilung Troe, das wir mit vereinter Kraft (Praxis + Theorie) gewinnen konnten.

Ich danke herzlich dem Rest der Abel-Gruppe.

Ales Charvat bekommt einen besonderen Dank dafür, dass er immer für einen technischen Ratschlag oder einen Hinweis auf die passende Literatur gut ist.

Ich danke der ganzen Abteilung Troe für die gute und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Manfred Faubel danke ich für seine technische Unterstützung beim Aufbau des Experimentes und für die Herstellung der Verbindung zum BESSY. Bernd Winter danke ich für seine tatkräftige Unterstützung bei den Kalibrierungs-Messversuchen am Bessy.

Ich danke ganz besonders den Mitarbeitern der Instituts-Werkstätten, die sich immer aufopferungsvoll um unsere Wünsche gekümmert haben. Herrn Bethe und Herrn Knorr wird dafür gedankt, dass sie unser MCP flott gemacht haben (ohne Strom war da auch nicht viel los), und Herrn Meier danke ich für seine Neusilber-Kapillaren-Vorräte, die uns erst die richtigen Harmonischen beschert haben.

Einen besonderen Dank erhält Milo für seine Hilfsbereitschaft und seine Sammlung, in der sich immer das richtige finden lässt.

Ich danke den Personen, die meine Arbeit Korrektur gelesen haben, vor allem meinen Eltern, Katrin, Yaxing, Evgenj und Esteban.

Ich danke allen Freunden, die in den letzten Jahre die Zeit mit mir geteilt haben. Vor allem die Musik hat mir immer wieder gezeigt, was es noch so für schöne Dinge neben der Physikalischen Chemie gibt. Ein besonderer Dank geht an meine WG, vor allem an den Rocker aus dem Zimmer nebenan.

Ich danke meinen Eltern und meiner Familie für ihre Unterstützung, der ich mir immer sicher sein konnte, was verdammt viel wert ist.

Ich danke Franka von ganzem Herzen, dass sie immer für mich da war (auch wenn sie zwischendurch räumlich sehr weit weg war). Ich freue mich auf unsere gemeinsame Zukunft!

## Lebenslauf

Am 06. Juli 1977 wurde ich als Sohn der Eheleute Karin Link, geb. Hackbarth, und Edmund Link in Flensburg geboren. Ich besitze die deutsche Staatsbürgerschaft.

Von 1984 bis 1988 besuchte ich die Grundschule in Schafflund. Danach wechselte ich auf das Gymnasium Goethe-Schule in Flensburg, wo ich 1997 meine Abiturprüfung ablegte.

Von September 1997 bis Oktober 1998 leistete ich meinen Zivildienst in der Behindertenwerkstatt Holländerhof in Flensburg.

Im Oktober 1998 begann ich das Studium der Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg, wo ich im Herbst 2000 meine Vordiplomsprüfung ablegte.

Danach wechselte ich an die Georg-August-Universität zu Göttingen, wo ich mein Chemiestudium fortsetzte. Das Sommersemester 2002 verbrachte ich in Paris, wo ich ein Forschungssemester an der Universität Paris VI (Pierre et Marie Curie) absolvierte.

Ab Herbst 2002 fertigte ich meine Diplomarbeit mit dem Titel „Zeitaufgelöste Untersuchungen des Schwingungsenergie transfers von aromatischen Molekülen in Lösung und überkritischem CO<sub>2</sub>“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Troe im Institut für Physikalische Chemie an. Im Juli 2003 schloss ich dann das Diplom in Chemie mit der Diplomprüfung ab.

In der Zeit vom April 2001 bis zum Oktober 2003 war ich Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes. Vom April 2004 bis zum März 2006 war ich Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie.

Seit dem Oktober 2003 arbeitete ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Abel an meiner Doktorarbeit mit dem Titel „Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie mit extrem ultravioletter Strahlung an Flüssigkeitsgrenzflächen“. Im Rahmen dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Dissertation.