

Kapitel 2

Grundlagen zur Molekulardynamik

Dieses Kapitel stellt die Konzepte zur Beschreibung der Analyse und Kontrolle molekularer Dynamik vor. Besonderes Gewicht wird dabei auf die Erzeugung und Propagation eines Wellenpakets und die Methode der fs-Pump-Probe-Spektroskopie zur Vermessung dieser Wellenpakete gelegt. Es folgt eine Darstellung der Wellenpaketdynamik kleiner Alkalicluster in gebundenen und prädissoziativen Zuständen. Der letzte Abschnitt stellt die verschiedenen Schemata zur Steuerung der molekularen Dynamik und insbesondere der chemischen Reaktion mit fs-Laserpulsen vor.

2.1 Analyse molekularer Wellenpaketdynamik

Die Dynamik eines isolierten Moleküls wird beschrieben durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H\psi(x, t). \quad (2.1)$$

Zunächst wird das molekulare System ohne äußeres Feld betrachtet, d.h. der Hamiltonoperator H hat die Form

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_M(x). \quad (2.2)$$

Da das molekulare Potenzial $V_M(x)$ und damit auch H zeitunabhängig sind, lautet die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung [8]

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (2.3)$$

Die zeitunabhängigen Zustände $\psi_n(x)$ sind Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad (2.4)$$

mit den Eigenwerten E_n . Gleichung 2.3 beschreibt ein Wellenpaket, d.h. einen Zustand, dessen Erwartungswert sich mit der Zeit verändert. Dies wird einsichtig, wenn man bedenkt, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens durch das Betragsquadrat $|\psi(x, t)|^2$ bestimmt wird:

$$|\psi(x, t)|^2 = \sum_{m, n=1}^{\infty} a_m^* a_n \psi_m^*(x) \psi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t}. \quad (2.5)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist also so lange zeitabhängig, als mindestens zwei verschiedene Energieeigenzustände existieren. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets entspricht einer periodischen Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, deren Frequenzen den Differenzen der Energieeigenwerte $E_n - E_m$ der beteiligten Energieeigenzustände zugeordnet werden können.

Die Dynamik eines Wellenpakets soll hier zunächst am Beispiel des **harmonischen Oszillators** diskutiert werden. Das Potenzial des harmonischen Oszillators $V(R) = \frac{k}{2}(R - R_0)^2$ ist eine quadratische Funktion der Auslenkung aus der Ruhelage ($R - R_0$) mit der Federkonstante k [9]. Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators sind durch $E_{osz} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ gegeben [8], wobei n die Schwingungsquantenzahl und ω die Oszillatorkreisfrequenz ist. Aufgrund der Äquidistanz der Energieabstände sind die Differenzfrequenzen $\omega_i - \omega_{i+n} = n\omega$ des Wellenpakets nur Harmonische der Grundfrequenz $\omega_i - \omega_{i+1} = \omega$. Die Grundzustandseigenfunktion ist durch eine Gaußfunktion gegeben. Ein Gaußförmiges Wellenpaket, dessen Breite zu jedem Zeitpunkt der Breite der Grundzustandseigenfunktion entspricht, wird ein *kohärenter Zustand* des Oszillators genannt. Es wird auch als Wellenpaket minimaler Unschärfe bezeichnet, da es zu jedem Zeitpunkt die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2}$ erfüllt. Ein kohärenter Zustand behält also die anfängliche Breite des Wellenpakets während der Bewegung bei, das heißt das Wellenpaket läuft nicht auseinander. Dabei folgt der Erwartungswert des Orts der Bewegung eines klassischen Teilchens. Dieses sogenannte Ehrenfest-Theorem gilt exakt für Potenziale bis zur zweiten Ordnung und annähernd für höhere Ordnungen [8].

2.1.1 Wechselwirkung mit dem Laserfeld

Die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Laserpuls führt zu einem zeitabhängigen Hamiltonoperator $H \equiv H_0 + H_1$, wobei H_0 der in Gleichung 2.2 beschriebene rein molekulare Hamiltonoperator ist, und H_1 eine durch die Wechselwirkung mit dem Laser erzeugte Störung. Im Rahmen der Dipol-Näherung¹ lässt sich die zeitabhängige Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül schreiben als $V = -E(t) \cdot \mu$. Dabei ist μ die Komponente des Dipoloperators parallel zum elektrischen Feld. Der Vektor-Charakter des elektrischen Feldes wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Für einen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen ψ_a und ψ_b lässt sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung folgendermaßen schreiben [10]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_a(t) \\ \psi_b(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_a & -\mu_{ab}E^*(t) \\ -\mu_{ba}E(t) & H_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_a(t) \\ \psi_b(t) \end{pmatrix}.$$

Dabei sind H_a und H_b die Born-Oppenheimer-Hamiltonoperatoren, die die Dynamik auf den elektronischen Zuständen a und b bestimmen. Diese Hamiltonoperatoren bestehen aus einer Komponente der kinetischen Energie und einer der potenziellen Energie. Letztere bestimmt sich aus der Anziehung zwischen Elektronen und Kernen sowie der Abstoßung zwischen den Kernen und ist für die zwei Zustände verschieden.

Für kleine Störungen H_1 ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie [11]

$$\psi^{(1)}(x, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t')} \{-\mu_{ba}E(t')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_a(t')} \psi_a(x, 0) dt'. \quad (2.6)$$

Diese Formel lässt sich folgendermaßen lesen: Das System befinde sich zum Zeitpunkt $t = 0$ in $v = 0$ des elektronischen Grundzustands. Dies entspricht der Anfangssituation in einem

¹gilt nur für "schwache" Laserfelder.

kalten Molekularstrahl. Bis zum Zeitpunkt t' wird sich die Wellenfunktion unter dem Hamiltonoperator des Grundzustands H_a entwickeln. Unter der Annahme, dass der Anfangszustand ein Schwingungseigenzustand von H_a ist, d.h. $H_a\psi_{v''} = E_a\psi_{v''}$, wird es keine Dynamik geben, denn die Wirkung von $e^{-\frac{i}{\hbar}H_a(t')}\psi_a(x,0)$ lässt sich durch $e^{-\frac{i}{\hbar}E_a(t')}\psi_a(x,0)$ ersetzen. Bei $t = t'$ wechselwirkt das elektrische Feld $E(t') = F(t')e^{-i\omega t'}$ mit dem Übergangsdipolmoment und transferiert Population in den angeregten Zustand. Die erzeugte Amplitude im angeregten Zustand wird sich nun unter dem Einfluss von H_b vom Zeitpunkt t' bis t entwickeln. Das Integral über t' deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung mit dem Laserfeld zu allen Zeitpunkten t' berücksichtigt werden muss, d.h. die Totalwellenfunktion des angeregten Zustands wird aus der kohärenten Summe der zu allen Zeitpunkten t' erzeugten Amplituden bestehen. Wenn das Feld eine spezielle zeitabhängige Einhüllende besitzt, d.h. wenn der Puls geformt ist, können Interferenzen auftreten zwischen Teilen der zu einem Zeitpunkt des Pulses erzeugten Population mit Teilen der Population, die zu anderen Zeiten entstanden sind.

Manchmal ist es nützlich, die Wellenfunktion erster Ordnung aus Gleichung 2.6 in der Energiedarstellung auszudrücken, indem $\psi^{(1)}(x,t)$ in der Basis der Schwingungseigenfunktionen des elektronisch angeregten Zustands $\psi_{v',b}(x)$ entwickelt wird. Man erhält [12]:

$$\psi^{(1)}(x,t) = \sum_{v'} \psi_{b,v'}(x) \int dx \psi_{b,v'}(x) \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t')} \{-\mu_{ba}E(t')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_a(t')}\psi_a(x,0) dt'. \quad (2.7)$$

Dies lässt sich vereinfachen zu

$$\psi^{(1)}(x,t) = \sum_{v'} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{b,v'}t} \psi_{b,v'}(x) \cdot c_{v',v''} \cdot I_{v',v''}(\omega,t), \quad (2.8)$$

mit dem zeitabhängigen Integral

$$I_{v',v''}(\omega,t) = \int_0^\infty F(t') e^{\frac{i}{\hbar}(E_{b,v'} - E_{a,v''} - \hbar\omega)t'} dt' \quad (2.9)$$

und dem Faktor

$$c_{v',v''} = \int \psi_{b,v'}(x) \mu_{ab} \psi_{a,v''}(x) dx, \quad (2.10)$$

der sich mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung in ein Produkt

$$c_{v',v''} = \int \psi_b(x') \mu_{ab}^e \psi_a(x') dx' \int \psi_{v'}(x) \psi_{v''}(x) dx \quad (2.11)$$

aus elektronischem Übergangsdipolmoment und Franck-Condon-Faktoren zerlegen lässt [9].

Aus Gleichung 2.7 ist ersichtlich, dass die Wellenfunktion im angeregten Zustand eine Linearkombination von Schwingungseigenfunktionen ist, deren Koeffizienten aus einem Produkt von Franck-Condon-Faktoren, elektronischem Übergangsdipolmoment und dem Integral $I_{v',v''}(\omega,t)$ bestehen. Da $F(t) = 0$ für $t' \leq 0$, kann man die Grenzen der Integration in Gleichung 2.9 auf $\pm\infty$ ausdehnen, so dass $I_{v',v''}(\omega,t)$ die Fouriertransformierte der Pulseinhüllenden $F(t)$ in bezug auf die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsniveaus abzüglich der Energie der Zentralfrequenz des Lasers wird. Für sehr kurze Pulse wird die Fouriertransformierte nahezu unabhängig von der Frequenz ω . Dann hängt die Erzeugung eines Schwingungszustands im angeregten Zustand $\psi_b(x)$ maßgeblich von den Franck-Condon-Faktoren ab.

2.1.2 Molekulare Schwingungswellenpakete

Tritt ein Molekül mit einem ultrakurzen Laserpuls in Wechselwirkung, so werden aufgrund der spektralen Breite des Pulses mehrere Schwingungszustände des elektronischen Zustands angeregt. Dabei wird Population in diejenigen Schwingungszustände transferiert, die einen guten Überlapp (Franck-Condon-Faktoren) mit dem anfänglichen Schwingungsgrundzustand und der spektralen Energiedichte des Laserpulses besitzen. Aufgrund der Kohärenz des Pulses kann somit eine kohärente Superposition der Schwingungszustände erreicht und damit ein Schwingungswellenpaket erzeugt werden. Jeder Schwingungseigenzustand entwickelt sich mit einem eigenen zeitabhängigen Phasenfaktor, so dass es zu einer kohärenten räumlichen Bewegung des Wellenpakets kommt. In einem Molekül schwingen die Kerne in einem Potenzial, das nur in erster Näherung als harmonisch betrachtet werden kann. Aufgrund der Anharmonizität nimmt der energetische Abstand der Schwingungsniveaus mit zunehmender Energie ab, so dass die Äquidistanz des harmonischen Oszillators nicht mehr gegeben ist. Als Konsequenz erscheinen im Spektrum des Wellenpakets zusätzliche Frequenzen und das Wellenpaket wird im Laufe der Zeit dispergieren. Für Zeitskalen, in denen die Dispersion noch keine Rolle spielt, wird sich ein Schwingungswellenpaket jedoch klassisch verhalten (Ehrenfest-Theorem), d.h. der zeitabhängige Ortserwartungswert wird die Oszillationsfrequenz der klassisch gegeneinander schwingenden Kerne zeigen.

Um die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets zu verfolgen, wird meist die **fs-Pump-Probe-Technik** mit zwei zeitversetzten ultrakurzen Pulsen angewendet. Der erste Puls (Pump-puls) erzeugt in dem zu untersuchenden Zustand ein Wellenpaket, dessen Bewegung mit dem zweiten Puls (Probe-Puls) über einen geeigneten Endzustand detektiert werden kann. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in zweiter Ordnung Störungstheorie [10]

$$\psi^{(2)}(x, t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} e^{-\frac{i}{\hbar}H_c(t-t')} \{-\mu_{cb}E(t')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t'')} \{-\mu_{ba}E(t'')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_a t''} \psi_a(x, 0) dt' dt'' \quad (2.12)$$

lässt eine einfache Interpretation zu. Demnach findet durch die Wechselwirkung mit dem zweiten Laserfeld zur Zeit t' eine Anregung auf eine dritte Oberfläche statt, deren Dynamik durch H_c bestimmt wird. Aus dem definierten Zeitabstand der beiden Pulse kann auf die Dynamik geschlossen werden, wenn die Population im detektierbaren Zustand eine Funktion des Zeitabstandes ist. Dazu muss die Anregung des zweiten Pulses auf einen bestimmten Kernabstandsbereich begrenzt sein. Sowohl der Pump- als auch der Probeschritt können über mehrphotonische Prozesse und Ausnutzung resonanter Zwischenzustände ablaufen. Abbildung 2.1 (a) zeigt das schematische Potenzialdiagramm eines Pump-Probe-Experiments. Ein auf diese Weise erhaltenes Abbild einer Wellenpaketpropagation ist in Abbildung 2.1 (b) für das Beispiel des K_2 gezeigt.

Als definierten Ausgangszustand wird bei Pump-Probe-Messungen häufig der elektronische Grundzustand verwendet. Detektierbare Zustände können zum Beispiel angeregte Neutralzustände sein, deren Population durch die Messung der Gesamtfluoreszenz bestimmt wird [13]. Alternativ hierzu kann auch die direkte Absorption von Probephotonen als Maß für die Population im Endzustand dienen [14]. Liegt der Detektionszustand tiefer, kann ebenfalls die durch den Probepuls stimulierte Emission die Population im Endzustand angeben [15]. Eine Erweiterung stellt die Methode der entarteten Vierwellenmischung (*degenerate four-wave mixing*) für den Einsatz in fs-Pump-Probe-Messungen dar [16, 17].

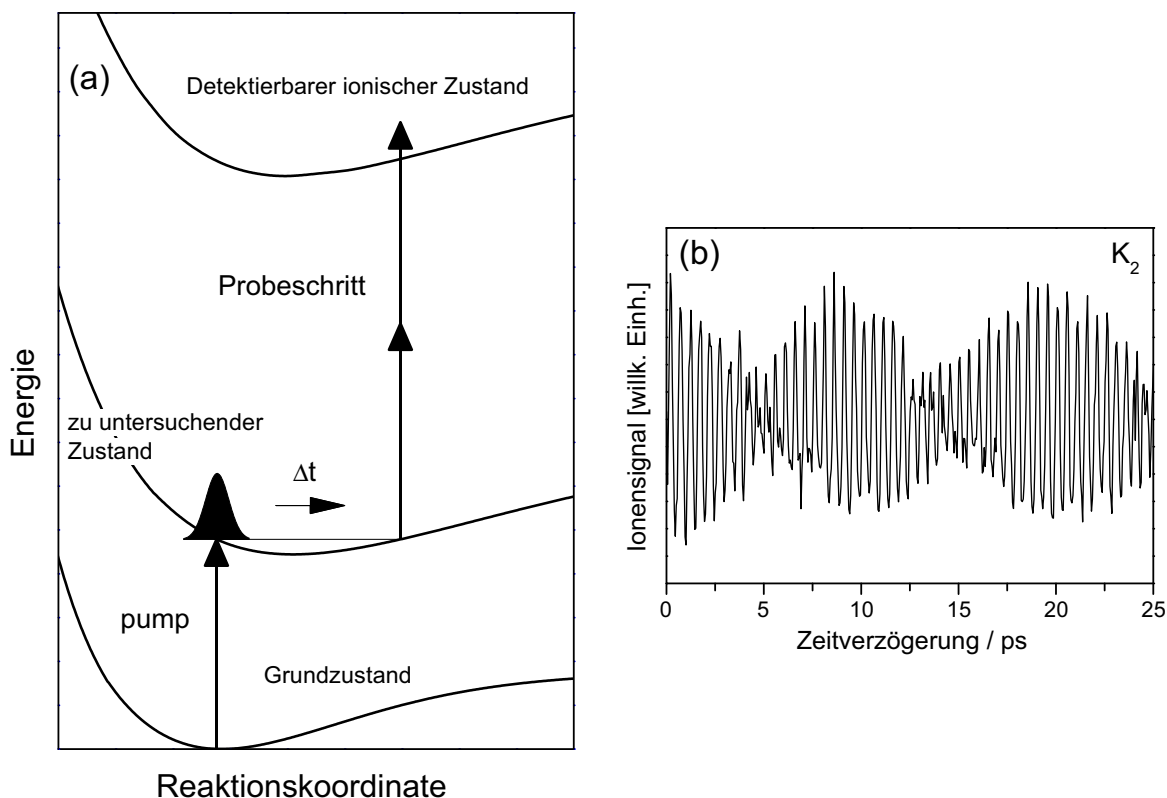


Abbildung 2.1: (a): Schematische Darstellung eines fs-Pump-Probe-Experiments. Der Pump-Puls präpariert ein Wellenpaket im zu untersuchenden Zustand. Der Probepuls kann die Position des Wellenpakets abfragen, wenn die Population im detektierbaren Endzustand eine Funktion der Kernkoordinate ist. (b): Fs-Pump-Probe-Spektrum eines Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des K_2 , das durch das transiente Dreiphotonenionisationssignal dargestellt wird.

Häufig wird ein **ionischer Zustand** des zu untersuchenden Teilchens als Detektionszustand gewählt [18]. Diese Methode stellt die Übertragung der TPI-Spektroskopie² in die Zeitdomäne dar (siehe z.B. [19, 20]). So kann zum einen der Nachweis massenselektiv erfolgen. Zum anderen ist im Gegensatz zu neutralen Detektionszuständen, bei denen Dipolauswahlregeln beachtet werden müssen, der Übergang in den ionischen Zustand stets erlaubt. Zudem können die bei anderen Nachweistechiken häufig als Detektionszustände verwendeten hochangeregten Neutralzustände aufgrund der hohen Zustandsdichte durch vielfältige Kopplungen mit energetisch naheliegenden Zuständen gestört sein. Um die Wellenpaketdynamik im Grundzustand zu beobachten, ist das sogenannte NENEPO-Schema (NEgativ \rightarrow NEutral \rightarrow POsitiv) entwickelt worden [21]. Ausgehend von negativen Teilchen wird im Pump-Prozess das Elektron entfernt (*detachment*) und ein Wellenpaket im Grundzustand erzeugt, dessen Bewegung wiederum durch den photoionisierenden Probepuls nachgewiesen wird.

Mit Hilfe der fs-Pump-Probe Spektroskopie ist die Wellenpaketdynamik der chemischen

²Bei der Zwei-Photonen-Ionisationsspektroskopie (TPI=*Two Photon Ionisation*) werden die Moleküle aus dem elektronischen Grundzustand durch einen Laser der Energie $h\nu_1$ elektronisch angeregt und mit einem zweiten Laser der Energie $h\nu_2$ ionisiert, wobei die Energie des ersten Lasers $h\nu_1$ durchgestimmt und die Ionenausbeute als Funktion der Laserenergie aufgenommen wird.

Bindung in gebundenen und reaktiven Zuständen in einer Vielzahl von Systemen untersucht worden (siehe zum Beispiel [2, 1, 22, 23, 24]). Die Dynamik einer aufbrechenden chemischen Bindung ließ sich zum Beispiel am ICN-Molekül verfolgen (*“clocking of the chemical bond”* [25]). Zewail und Mitarbeiter konnten zeigen, dass die Wellenpaketdynamik auf einer angeregten dissoziativen Potenzialfläche durch den zweiten zeitversetzten Probepuls dargestellt werden kann [25, 26]. Dabei transferiert der zweite Puls die Population auf eine zweite angeregte Fläche, die ebenfalls dissoziativ ist. Die Frequenz des absorbierten Lichts gibt dann Aufschluss über den Abstand der beiden angeregten Flächen und damit über die Position des auslaufenden Wellenpakets. Ebenso konnte durch eine Vielzahl von Experimenten am NaI die Wellenpaketdynamik an Potenzialkreuzungen zwischen kovalent und ionisch gebundenen Zuständen verfolgt werden [27]. Dabei transferiert der erste Puls die Amplitude von der ionischen auf die kovalente Potenzialkurve. Das Wellenpaket beginnt zu propagieren, aber ein Großteil wird an der Kreuzung mit dem ionischen Zustand reflektiert. Das adiabatische Potenzial wird für größere Kernabstände ionisch und damit gebunden, so dass das Wellenpaket zurück in Richtung Franck-Condon-Region reflektiert wird.

In der folgenden Darstellung wird ein Überblick über die Ergebnisse der fs-Pump-Probe-Spektroskopie zur Wellenpaketdynamik in kleinen Alkaliclustern gegeben. Als Ausgangszustand dient der Grundzustand der Neutralteilchen, während die Dynamik auf elektronisch angeregten Zuständen verläuft und durch den Übergang in den ionischen Zustand detektiert wird [19, 20, 28]. In den letzten 10 Jahren sind in einer Vielzahl von Gruppen Aktivitäten zur fs-Pump-Probe-Spektroskopie unternommen worden. Dieses Gebiet wird heute *“Femtochemistry”* genannt [2, 1].

2.1.3 Wellenpaketdynamik in Alkali-Dimeren

Die Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren ist erstmals am Na_2 mit der fs-Pump-Probe-Spektroskopie untersucht worden [29]. Die Anregung aus dem vibronischen Grundzustand führte zu einer Erzeugung von Wellenpaketen sowohl im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand als auch im angeregten $(2)^1\Pi_g$ Zustand. Die Überlagerung der zwei Wellenpaketpropagationen wurde durch ein transientes Ionensignal mit einer Oszillationsperiode $T_A^{Na_2} \cong 306$ fs gemessen [29]. Rutz et al. konnten zeigen, dass sich das Franck-Condon-Fenster für den Übergang aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand in den ionischen Zustand mit der Wahl der Anregungsenergie vom inneren Umkehrpunkt ($\lambda_0 = 620$ nm) zum äußeren Umkehrpunkt ($\lambda_0 = 642$ nm) verschieben lässt [30]. Dabei wird in beiden Fällen der $(2)^1\Pi_g$ Zustand als resonanter Zwischenzustand ausgenutzt.

Fs-Pump-Probe Spektroskopie an K_2

Im Kaliumdimer sind fs-Pump-Probe-Messungen an allen drei Isotopomeren durchgeführt worden [28]. Bei einer Wellenlänge von $\lambda_0 = 833.7$ nm konnte in Einfarben-Experimenten eine Oszillationsperiode des Wellenpakets im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand von $T_A^{K_2} \cong 500$ fs beobachtet werden [31, 32]. Aufgrund des senkrechten Übergangs befindet sich die Franck-Condon-Region am inneren Umkehrpunkt des $A^1\Sigma_u^+$ -Potenzials, so dass bei der verwendeten Wellenlänge die Vibrationszustände um $v' = 12$ ($v' = 9 - 18$) angeregt wurden. Das erste Maximum des oszillatorischen Ionensignals wird nach $\Delta t = 250$ fs gemessen. Damit findet die günstige Zweiphotonen-Ionisierung am äußeren Umkehrpunkt statt. Das effektive Franck-Condon-Fenster wird durch den resonanten Zwischenzustand $(2)^1\Pi_g$ erzeugt [32].

Interessant ist die **Langzeitdynamik** des Wellenpakets, die für die beiden Isotopomere

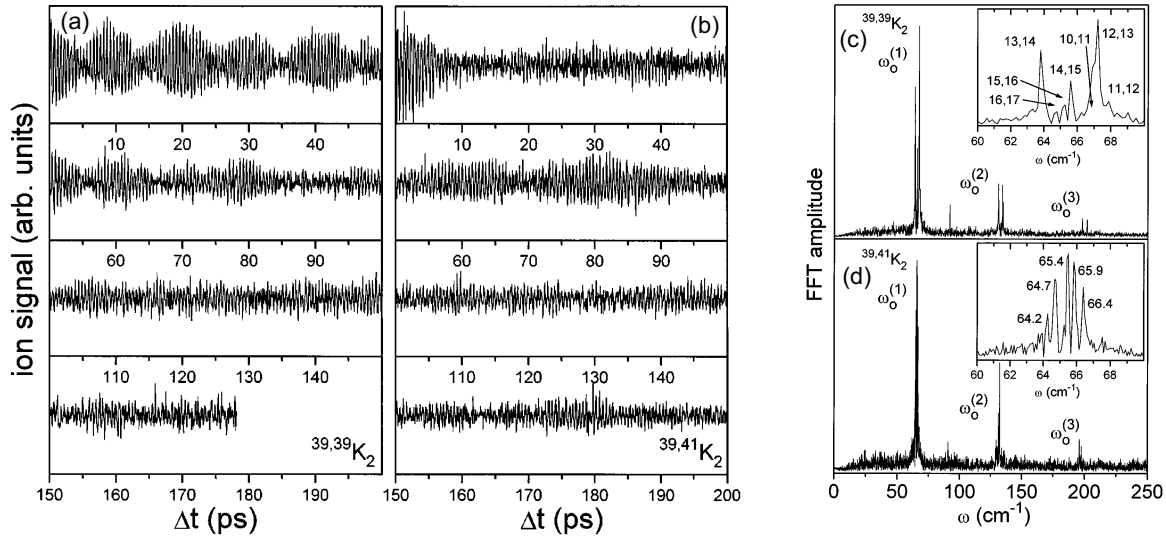


Abbildung 2.2: Die Pump-Probe Spektren zeigen die Langzeitdynamik der beiden Isotomere $^{39,39}\text{K}_2$ (a) und $^{39,41}\text{K}_2$ (b) des Kaliumdimers im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Für $^{39,39}\text{K}_2$ ergibt sich eine regelmäßige Schwebungsstruktur mit einer Periode von $T_{BS} \approx 10$ ps, die auf eine starke Verschiebung der Periode der totalen und partiellen Wiederkehren hindeutet. Für $^{39,41}\text{K}_2$ zeigt sich ein reguläres Dephasierungsmuster des Wellenpakets mit einigen partiellen Wiederkehren. Die totalen Wiederkehren liegen bei 38, 60 und 82 ps. Das FFT-Spektrum der dominanten Frequenzgruppe ω_0^1 des $^{39,39}\text{K}_2$ (c) wird von zwei Frequenzen zu beiden Seiten des Spektrums dominiert, die eine Konsequenz der Verschiebung der Energieniveaus durch die Spin-Bahn-Kopplung sind und für die deutliche Schwebungsstruktur in (a) verantwortlich sind. Das FFT-Spektrum des $^{39,41}\text{K}_2$ (d) zeigt die typische anharmonische Progression der Schwingungsfrequenzen (aus [32]).

$^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ vollkommen verschieden ist. Wie in Abschnitt 2.1.2 besprochen kommt es aufgrund der Anharmonizität des Potentials bei molekularen Schwingungswellenpaketen mit zunehmender Propagationszeit zu einer Dispersion des Wellenpakets, d.h. das Wellenpaket zerläuft. Als Konsequenz sinkt die Amplitude der Oszillation mit zunehmender Zeit, das heißt die Lokalität des Wellenpakets geht zunächst verloren. Allerdings kann zu den Zeitpunkten, bei denen die Frequenzkomponenten im klassischen Bild wieder phasengleich anschwingen, eine Oszillation wie zu Beginn des Pump-Probe-Spektrums beobachtet werden. Dieses Phänomen wird totale Wiederkehr (*revival*) genannt [33]. Bei einer Wiederkehr des Wellenpakets wird die Wellenfunktion des Systems durch eine Rekonstruktions-Sequenz mit gleichmäßigen lokalisierten Strukturen der Wahrscheinlichkeitsdichte bestimmt. Der Zeitpunkt einer Wiederkehr ist durch [33]

$$T_{rev} = 2T_{osz} \left(\hbar \frac{\partial \omega}{\partial E} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

gegeben, wobei T_{osz} die klassische Schwingungsperiode im anharmonischen Potential $E(\omega)$ angibt. Bei T_{rev} besteht zwischen den verschiedenen Energiekomponenten des Wellenpakets gerade eine Phasenverschiebung von 2π . Darüberhinaus kann für ein Verhältnis $\frac{m}{n}$ natürlicher Zahlen ein Aufteilen des Wellenpakets, sogenannte partielle Wiederkehren (*fractional revivals*), bei [33]

$$T_{frev}^{m,n} = \frac{m}{n} T_{rev} \quad (2.14)$$

beobachtet werden, wobei sich das Wellenpaket in r Anteile gespalten hat. Die einzelnen Anteile des Wellenpakets (die Anzahl beträgt $r = n/2$ für gerade n und $r = n$ für ungerade n) oszillieren dann mit einer Zeitverzögerung von T_{vib}/r zueinander. Vollständige und partielle Wiederkehren wurden zuerst an atomaren Rydberg-Zuständen demonstriert, die mit Laserpulsen von 10 ps Dauer angeregt wurden [34]. In molekularen Systemen sind Wiederkehren bei den Alkali-Dimeren Na_2 [30], K_2 [32] und NaK [35] sowie bei Halogen-Dimeren [36, 37] gemessen worden. Partielle Wiederkehren in molekularen Wellenpaketen konnten zum ersten Mal im B -Zustand des Br_2 -Moleküls demonstriert werden [36].

Die Langzeitdynamik des Wellenpakets im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des K_2 ist in Abbildung 6 für die beiden Isotopomere $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ dargestellt. Für das Isotop $^{39,39}\text{K}_2$ ist eine regelmäßige Schwebungsstruktur mit einer Periode von $T_{BS} \cong 10$ ps zu erkennen, das heißt die erste totale Wiederkehr tritt bereits nach 10 ps ein. Damit kann eine starke Verschiebung der Periode der Wiederkehren zu früheren Zeiten beobachtet werden. Bei Verzögerungszeiten von $T_{frev} \cong 5$ ps ist die doppelte Schwingungsperiode $T_{A,2} \cong 250$ fs zu erkennen, die auf eine partielle Wiederkehr hindeutet. Klassisch betrachtet handelt es sich dabei um zwei separierte Anteile des Wellenpakets, die um π phasenverschoben im Potential oszillieren. Das Isotop $^{39,41}\text{K}_2$ zeigt im Gegensatz dazu ein reguläres Dephasierungsmuster des Wellenpakets mit einigen partiellen Wiederkehren. Totale Wiederkehren können bei 38, 60 und 82 ps identifiziert werden.

Die irreguläre Struktur der Langzeitdynamik in $^{39,39}\text{K}_2$ konnte mit der Spin-Bahn-Kopplung des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands mit dem $b^3\Pi_u$ -Zustand erklärt werden [32], die in dem angewendeten Energiebereich für $v' = 12$ besonders stark ist [38]. Dies zeigt sich auch an den beteiligten Frequenzen der FFT-Analyse, die die Frequenzen des Wellenpakets und damit die Energiedifferenzen des anharmonischen Potentials zeigen. Beide Fourierspektren sind um $\omega_0^1 \approx 65$ cm^{-1} zentriert. Zwei zusätzliche Frequenzkomponenten bei $\omega_0^2 \approx 130$ cm^{-1} und $\omega_0^3 \approx 195$ cm^{-1} deuten auf die kohärente Anregung von Schwingungsniveaus mit $\Delta v' = 2$ und $\Delta v' = 3$ hin. Eine zeitabhängige Frequenzanalyse belegt, dass ω_0^2 ebenfalls mit der doppelten Schwingungsperiode $T_{A,2} \cong 250$ fs der partiellen Wiederkehren T_{frev} zusammenhängt [39].

Die Details der Frequenzgruppe um ω_0^1 zeigen im Fall des $^{39,41}\text{K}_2$ eine regelmäßige Progression. Im Gegensatz dazu ist im Falle des $^{39,39}\text{K}_2$ die Frequenzgruppe um ω_0^1 von zwei starken Frequenzen zu beiden Seiten des Spektrums dominiert, die den Energiedifferenzen (v'_{12}, v'_{13}) und (v'_{13}, v'_{14}) zugeordnet werden können [32]. Aufgrund der starken Störung der Schwingungsniveaus v'_{12} und v'_{13} verschieben sich deren Energieniveaus, so dass die beiden im Zentrum des spektralen Laserprofils befindlichen Energiedifferenzen (v'_{12}, v'_{13}) und (v'_{13}, v'_{14}) an den blauen bzw. roten Rand des Spektrums geschoben werden [32]. Damit ist auch die Schwebungsstruktur des transienten Ionensignals verständlich.

Fs-Pump-Probe Spektroskopie an NaK

Das gemischte Alkalidimer NaK zeigt im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand eine vergleichbare Wellenpaketdynamik. Erste Messungen von Berg et al. an thermisch besetzten NaK -Molekülen zeigen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 790$ nm eine Oszillationsperiode von $T_A^B \cong 442$ fs [40]. Isotopenspezifische Messungen an im vibrationellen Grundzustand präparierten NaK -Molekülen (Molekularstrahl-Experiment) ergaben eine Schwingungsdauer von $T_A^{23,39} \cong 441$ fs für $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ und $T_A^{23,41} \cong 446$ fs für das seltenere und etwas schwerere Isotop $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [35, 41]. Die Anregung bei $\lambda_{pump} = 766$ nm überspannt die Vibrationsniveaus $8 \leq v' \leq 16$ des $A^1\Sigma_u^+$ Zustands. Das erste Maximum des Ionensignals tritt bei $\Delta t \approx \frac{1}{2}T_{osz} = 220$ fs auf. Damit wird das am inneren Umkehrpunkt erzeugte Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt effektiv

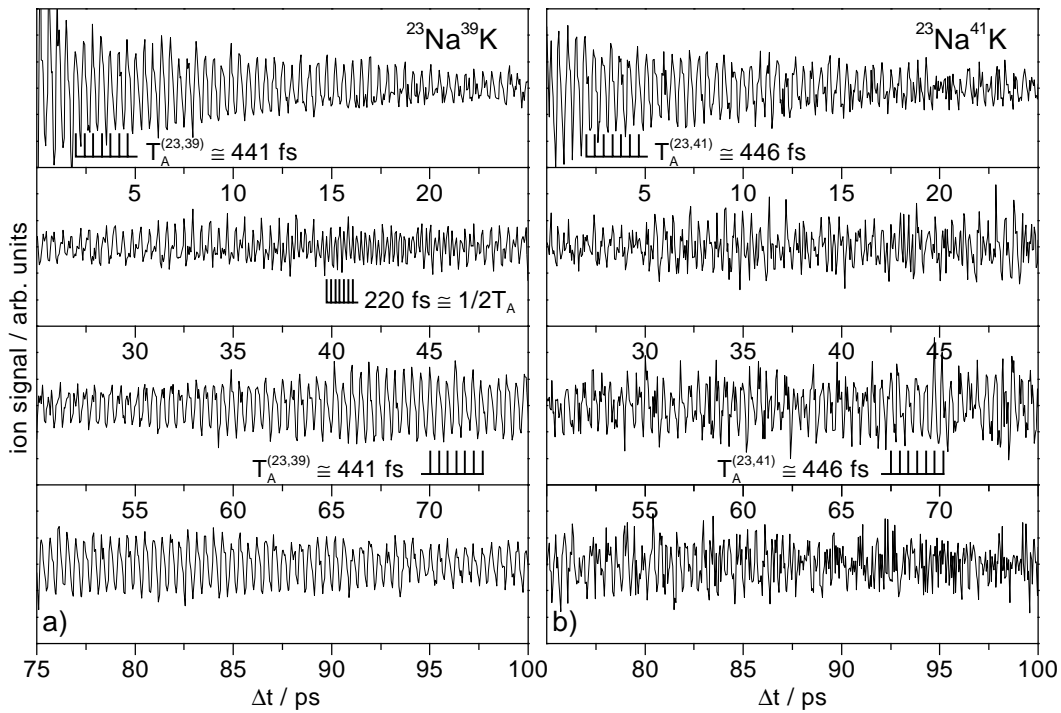


Abbildung 2.3: Pump-Probe Spektren des NaK-Moleküls. Die Langzeitdynamik des $A^1\Sigma_u^+$ Zustands wird für die beiden Isotope $^{23,39}\text{NaK}$ (links) und $^{23,41}\text{NaK}$ gezeigt. Für $^{23,39}\text{NaK}$ sind partielle Wiederkehren bei $T_{frev}^{1,2(23,39)} \approx 75$ ps und $T_{frev}^{1,4(23,39)} \approx 40$ ps erkennbar (aus [35]).

ionisiert [35].

Die Langzeitdynamik des Wellenpakets im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des NaK zeigt ebenfalls ausgeprägte Strukturen totaler und partieller Wiederkehren. Für das Isotop $^{23,39}\text{NaK}$ wird eine Wiederkehr bei $T_{frev}^{1,2(23,39)} \cong 75$ ps gefunden, die nach der obigen Notation mit $n = 2$ als eine partielle Wiederkehr bestehend aus nur einem Wellenpaket ($r = n/2$) identifiziert wurde [35]. Für $T_{frev}^{1,4(23,39)} \cong 40$ ps erscheint die doppelte Schwingungsperiode $\frac{1}{2}T_{vib}^{23,39}$, so dass eine partielle Wiederkehr vorliegt. Aus der Fourieranalyse konnten schwache partielle Wiederkehren bei $T_{frev}^{1,3(23,39)} \cong 25$ ps und $T_{frev}^{2,3(23,39)} \cong 50$ ps identifiziert werden.

2.1.4 Wellenpaketdynamik in Alkali-Trimeren

Ein dreiatomiges Molekül besitzt im Gegensatz zu einem Dimer drei Schwingungsfreiheitsgrade, die sich in den Normalmoden ausdrücken lassen [42]. Ausgehend von einem gleichseitigen Dreieck werden die Normalschwingungen als symmetrische Streckschwingung (Q_s), symmetrische Biegeschwingung (Q_X) und asymmetrische Streckschwingung (Q_Y) bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt die drei Normalschwingungen eines dreiatomigen Moleküls.

In einem Molekül der Gleichgewichtsgeometrie eines gleichseitigen Dreiecks (Symmetriegruppe D_{3h}) sind Q_X und Q_Y energetisch entartet [42]. Durch die vibronische Kopplung zweier elektronisch entarteter Zustände über eine nichttotalsymmetrische Normalschwingung wird die Geometrie des Trimers zu der eines gleichseitigen Dreiecks verzerrt (Jahn-Teller-Effekt, bei nahegelegenen quasi-entarteten Zuständen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt). Die Potentialfläche

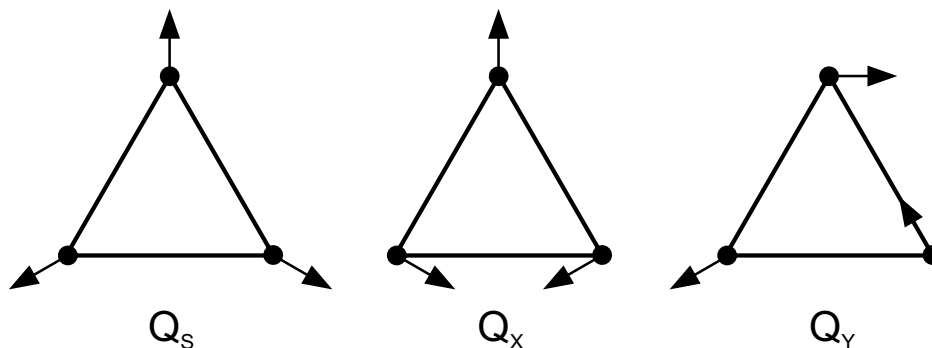


Abbildung 2.4: Normalschwingungen eines dreiatomigen Moleküls. Die symmetrische Streckerschwingung wird mit (Q_s), die symmetrische Biegeschwingung mit (Q_x) und die asymmetrische Streckerschwingung mit (Q_y) bezeichnet.

eines Jahn-Teller- oder Pseudo-Jahn-Teller-gestörten Zustands eines Trimers zeigt in den Koordinaten Q_x und Q_y die Form eines „Mexikanerhutes“. In der Mitte befindet sich ein lokales Maximum mit der „verbotenen“ gleichseitigen Konfiguration. Die vom Trimer eingenommenen Geometrien liegen im ringförmigen Potenzialminimum, in dem auch die gleichschenkligen stumpf- und spitzwinkligen Konfigurationen liegen. Im Grundzustand des Na_3 zum Beispiel liegen in der Potenzialrinne lokale Minima für die gleichschenkligen stumpfwinkligen Geometrien vor, die spitzwinkligen Geometrien sind durch Sattelpunkte gekennzeichnet [43, 44]. Die Bewegung in der Potenzialrinne eines derartigen Potentials wird als Pseudorotation bezeichnet. Zur Beschreibung einer derartigen Bewegung führt man die Pseudorotationskoordinaten $Q_r = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$ und $Q_\varphi = \arctan \frac{Q_y}{Q_x}$ ein. Dabei ist Q_r der radiale und Q_φ der winkelabhängige Anteil der Pseudorotation. Sind die Pseudorotationsmoden Q_r und Q_φ und die symmetrische Streckerschwingung Q_s miteinander gekoppelt, so kann ein Energietransfer (IVR=*Internal Vibrational energy Redistribution*) zwischen den Moden stattfinden.

Das meistuntersuchte Alkali-Trimer ist das Na_3 , dessen Zustände A, A', B, B', C und D mit der resonanten Zweiphotonen-Ionisationsspektroskopie (TPI) [46, 47] und der eigens dafür entwickelten Depletionsspektroskopie [48] an Molekularstrahlen untersucht wurden. Während die Lebensdauern für die ersten drei Zustände 60 ns, 14 ns und 7 ns betragen, sind der C- und der D-Zustand prädissoziativ. Die zeitabhängige fs-Pump-Probe-Spektroskopie ($\Delta t_{\text{Puls}} \approx 120$ fs) erlaubt die Beobachtung einer kohärenten Wellenpaketdynamik am B-Zustand des Na_3 mit einer Periode von $T_s = 320$ fs [49], die bis zu einem Bereich von etwa 4 ps aufgelöst werden konnte (siehe Abbildung 2.5). Im Fourierspektrum erscheint eine einzelne Frequenzkomponente, die der symmetrischen Streckerschwingung (Q_s) des B-Zustandes zugeordnet wurde. Quantenmechanische Simulationsrechnungen konnten die selektive Modenanregung reproduzieren [50].

Eine pulsformabhängige Modenselektivität kann durch die Anregung des Na_3 mit ps-Pulsen erreicht werden. Bei einer transform-limitierten Pulslänge von 1.25 ps wird eine Oszillationsperiode des Ionensignals von $T \approx 3$ ps gefunden [51], die der Pseudorotation des Na_3 im B Zustand zugeordnet [51] und als Superposition von asymmetrischer Streckerschwingung und Biegeschwingung betrachtet werden kann [52]. Damit ist die Situation eines Trimers grundsätzlich von der eines einmodigen Dimers zu unterscheiden. Die Kopplung der verschiedenen

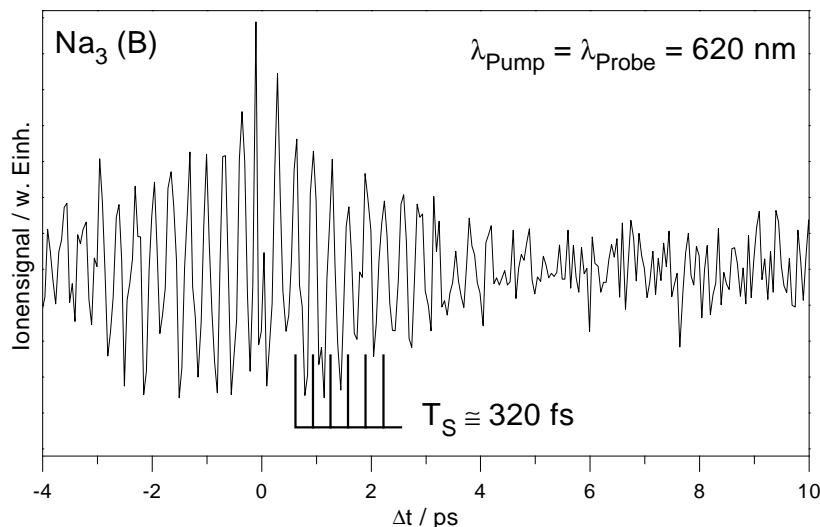


Abbildung 2.5: Pump-Probe-Spektrum des Na_3 -B-Zustands. Eine Oszillationsperiode von $T_s = 320$ fs wird gefunden (aus [45]).

Schwingungsmoden eines Trimers kann als Prototyp des Phänomens der internen Energieumverteilung zwischen den Schwingungsmoden (IVR) betrachtet werden.

Wellenpaketedynamik konnte ebenso im Falle des Kalium-Trimers detektiert werden (siehe Abbildung 2.7). Bei einer Wellenlänge von 798 nm ergab sich eine Schwingungsperiode von $T_{K_3} \cong 450$ fs, die einem starken exponentiellen Abfall des Ionensignals innerhalb weniger ps überlagert ist [53]. Mit der stationären cw-Spektroskopie konnte dieser theoretisch vorhergesagte Zustand nicht detektiert werden. Das Fourierspektrum zeigt drei Frequenzen bei 64, 82 und 108 cm^{-1} , die der symmetrischen und antisymmetrischen Biegeschwingung des angeregten Zustands sowie der symmetrischen Streckschwingung des K_3 -Grundzustandes zugeordnet wurden [53]. Eine Pseudorotation wurde nicht gefunden. Bei $\lambda_{\text{pump}} = 820$ nm beträgt die Oszillationsperiode 500 fs (nicht gezeigt). Das Fourierspektrum enthält 4 Frequenzen, die sowohl dem Grund- als auch dem angeregten Zustand zugesprochen wurden.

Bei den gemischten Alkali-Trimeren konnte bisher nur im Falle des Na_2K eine Wellenpaketoszillation beobachtet werden. Einfarben-Pump-Probe Messungen mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda_0 = 770$ nm fanden eine Oszillationsperiode von $T_{\text{Na}_2\text{K}} \cong 500$ fs [54]. Das entsprechende Fourierspektrum enthält zwei dominante Frequenzen bei 18 und 67.4 cm^{-1} .

Photodissoziation kleiner Alkalicluster

Die meisten angeregten Zustände der Alkali-Trimere und größerer Cluster sind prädissoziativ. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Dissoziation, bei der ein Molekül in einen elektronischen Zustand angeregt wird, der mehr Energie besitzt als die separierten Fragmente, kann bei der Prädissoziation eine Fragmentation noch vor der Dissoziationsgrenze stattfinden, woraus sich der Name ableitet. In Abbildung 2.6 ist das Anregungsschema eines angeregten prädissoziativen Zustands gezeigt, der sich durch die Kreuzung (*inter system crossing*) mit einem dissoziativen Zustand auszeichnet, in den ein Übergang stattfinden kann. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs ist in der Nähe des Kreuzungspunkts am größten, da dort

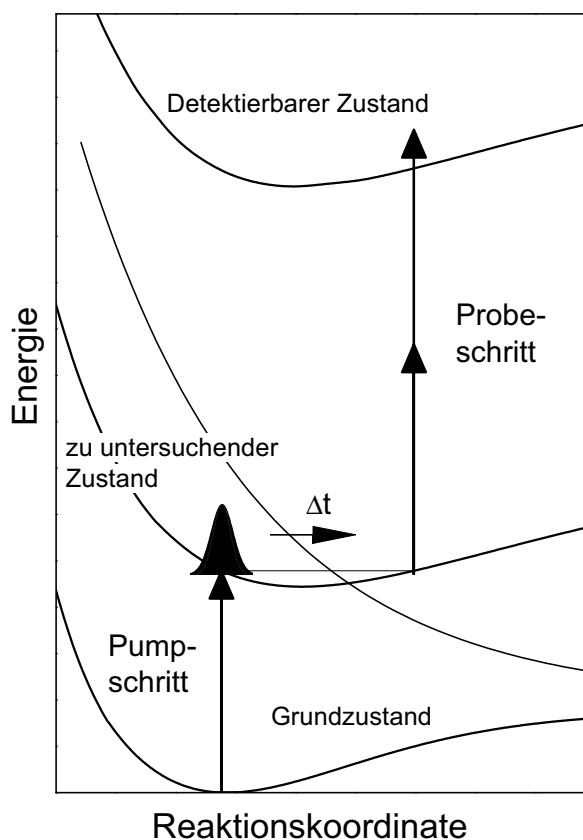


Abbildung 2.6: Potentialschema eines angeregten prädissoziativen Zustands. Das von einem Pumpimpuls erzeugte Wellenpaket kann aufgrund der Kopplung des gebundenen mit einem nicht-gebundenen Zustand in den dissoziativen Kanal laufen. Der Probestimpuls fragt die Population im gebundenen Zustand ab.

die Kernkonfiguration beider Zustände gleich ist. Der koppelnde Zustand kann repulsiv sein, oder gebunden mit einer niedrigeren Dissoziationsgrenze.

Die Lebensdauer in prädissoziativen angeregten Zuständen hängt stark von der Schwingungsanregung des elektronischen Zustands ab. Die Zerfallszeiten des angeregten C-Zustands des Na_3 etwa betragen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zwischen $\tau_{frag} = 1.12$ ns und 12 ps in einem Energieintervall zwischen 2.58 und 2.64 eV [55]. Während die Anregung des mit $\nu = 0$ bezeichneten Schwingungszustands im Zeitbereich des Strahlungsübergangs liegt, sinkt die Lebensdauer mit steigender Energie um etwa einen Faktor 100. Im energetisch höherliegenden D-Zustand liegen die Zerfallszeiten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zwischen 260 und 640 fs [56]. Beim Kalium-Trimer K_3 wurde bereits erwähnt, dass der Wellenpaketoszillation ein exponentieller Abfall überlagert ist. Dieser Abfall des Ionensignals zeigt abhängig von der Anregungswellenlänge Zeitkonstanten zwischen 4 und 7 ps. Da ein strahlender Zerfall des Trimers im Zeitbereich von ns verläuft, kann die Abnahme des Ionensignals nur durch Prädissoziation oder durch die Kreuzung mit anderen gebundenen Zuständen erklärt werden, von denen aus keine Ionisation möglich ist ("optisch dunkel"). Letzterer Fall sollte allerdings direkt als deutliche Modulation der beobachteten Wellenpaketpropagation erkennbar sein [57]. Dies wurde nicht gefunden. Im Bereich zwischen 1,5 und 1,67 eV zeigen alle Pump-Probe Spektren einen Abfall des Ionensignals. Die aus den Kurven gewonnenen Zerfallszeiten τ_{frag} zeigen innerhalb des untersuchten Energiebereichs ein deutliches Minimum von etwa $\tau_{frag,min} = 4$ ps bei einer Anregungsenergie von 1,58 eV (entspricht 790 nm). Die bei dieser Anregungsenergie vorliegende erhöhte Fragmentationswahrscheinlichkeit ist noch nicht vollständig verstanden worden. Die Abhängigkeit der Prädissoziation von der Schwingungs-

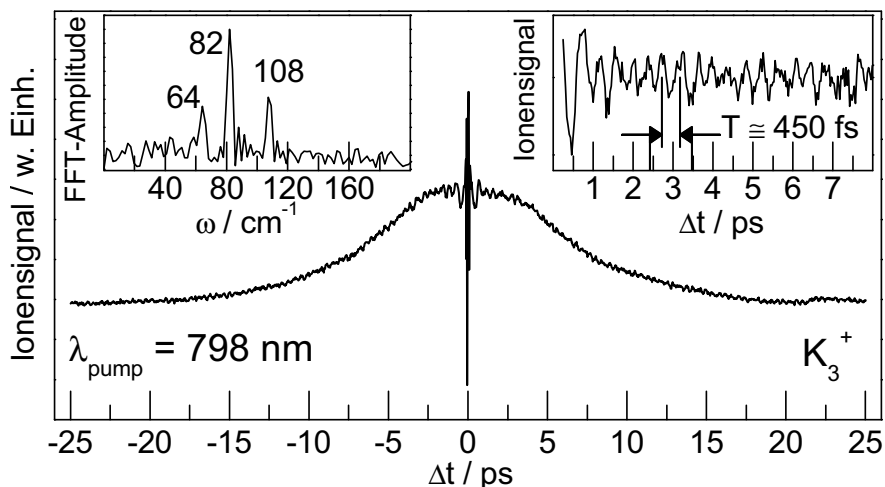


Abbildung 2.7: Pump-Probe-Spektrum des K_3 bei $\lambda = 798$ nm. Dem exponentiellen Abfall ist eine Wellenpaketoszillation mit einer Periode von $T = 450$ fs überlagert. Das FFT-Spektrum (linker Einschub) enthält drei Frequenzen bei 64, 82 und 108 cm^{-1} [53].

anregung wird für größere Cluster immer bedeutsamer, so dass die vibronischen Kopplungen die dynamischen Prozesse zunehmend dominieren.

Mit zunehmender Größe der Alkali-Cluster nimmt die Fragmentationswahrscheinlichkeit zu. Allgemein kann man sagen, dass nicht-dissoziative elektronische Anregungen für freie Metallcluster, die größer sind als die Trimere, bisher nicht beobachtet wurden [58]. Die fs-Pump-Probe-Spektroskopie der elektronischen Übergänge größerer Aggregate zeigt die zunehmende Anzahl an verschiedenen Dissoziationskanälen. Für die Kaliumcluster K_n mit $3 \leq n \leq 9$ wurden für zunehmende Clustergrößen abnehmende Fragmentationszeiten zwischen 9.5 ps und 0.39 ps ermittelt [59]. Dabei musste eine sequenzielle Fragmentation in Zwischenkanäle berücksichtigt werden, aus denen heraus eine weitere Fragmentation erfolgen konnte. Mit Hilfe eines Fragmentationsmodells [59] konnte so durch einen Fit an die experimentellen Daten die direkte Fragmentationszeit der jeweiligen Cluster (sogenannte τ_1 -Zeit) gewonnen werden. Berücksichtigt wurden in diesem Fragmentationsmodell neben der direkten Fragmentation mit der gesuchten Fragmentationszeit τ_1 (sogenannte Typ-I-Fragmentation) jene Fragmentationsprozesse, die die beobachteten Kanäle nur zeitweise bevölkern (Typ-II-Fragmentation). Dabei wird die Fragmentationszeit der größeren Cluster τ_m genannt, während die weitere Fragmentation durch τ_2 bestimmt wird. Für $n=8$ findet sich bei Anregungsenergien von $E=2$ eV und $E=2.94$ eV ein Minimum der Lebensdauer, was den Erwartungen durch das Jellium-Modell widerspricht [60]. Allerdings konnte für $E=1.47$ eV eine erhöhte Stabilität für $n=8$ gefunden werden. Daraus wird deutlich, dass der Anteil der ionischen Fragmentation eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen kann, die bisher nicht getrennt von der neutralen Fragmentation betrachtet werden konnte.

Mit Hilfe der Variation einzelner Pulsparameter konnte in einigen Fällen eine Steuerung der Wellenpaketdynamik in den kleinen Alkaliclustern erreicht werden. Im Kaliumdimer konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von der Leistung des Pumpimpulses entweder wie oben beschrieben ein Wellenpaket im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand oder ein Wellenpaket im neutra-

len Grundzustand angeregt und abgefragt werden konnte [61]. Dabei konnte die Erzeugung des Wellenpakets im Grundzustand bei hohen Pumpleistungen mit der resonant impulsiven Raman-Streuung (RISRS = *Resonant impulsive stimulated Raman scattering*) erklärt werden. Es konnte ebenso gezeigt werden, dass der Nachweis des Grundzustandswellenpakets durch eine effektive Dreiphotonen-Ionisierung am äußeren Umkehrpunkt stattfindet, wobei der angeregte $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand als resonanter Zwischenzustand ausgenutzt wird [61]. Weiterhin konnte am Beispiel des Na_3 demonstriert werden, dass eine einfache Formung des Pumpulses durch die Erzeugung eines negativ linearen Chirps (siehe Kapitel 4.1) dazu führen kann, dass selektiv entweder der angeregte B-Zustand oder der Grundzustand populiert wird [62, 63]. Während ein transform-limitierter Pumpuls zu einem oszillatorischen Ionensignal mit der bekannten Periode des B-Zustands von $T_B^{Na_3} = 320$ fs führt (siehe oben), erscheint bei einem linear gechirpten Puls der Pulslänge von etwa 400 fs eine Periode von $T_X^{Na_3} = 230$ fs, die dem Grundzustand des Na_3 zugeordnet werden kann. Die später erscheinenden roten Frequenzkomponenten des negativen Chirps können die Population im angeregten Zustand wieder zurück auf die Grundzustandsfläche transferieren (*dump*), so dass ein Wellenpaket im Grundzustand entsteht, dessen Dynamik anschließend zweiphotonisch abgefragt werden kann. Im folgenden Kapitel wird eine Einführung in die Theorie der Quantenkontrolle gegeben, die verschiedene Steuerungsmechanismen der molekularen Dynamik und insbesondere der chemischen Reaktion beinhaltet.

2.2 Steuerung molekularer Reaktionsdynamik

Mit der Entwicklung der experimentellen Möglichkeiten, die molekulare Dynamik in Echtzeit nachzuzeichnen, ist auch die Möglichkeit erwachsen, steuernd in die molekulare Dynamik einzugreifen. Damit ist der alte Traum der Chemie wieder auf die Tagesordnung gerückt worden, chemische Reaktionsabläufe auf molekularer Ebene aktiv zu steuern. Zunächst wurde versucht, die hohe Monochromasie kontinuierlich betriebener Laser zur selektiven Anregung einer einzelnen molekularen Bindung und damit zur Bildung des gewünschten chemischen Produkts auszunutzen. Dieser einfache Zugang wird allerdings meist durch die rasche intramolekulare Energieumverteilung (IVR) verhindert, die insbesondere in größeren Molekülen dafür sorgt, dass sich die in einer lokalen Mode deponierte Energie innerhalb kürzester Zeit über das gesamte Molekül verteilt, so dass die Selektivität der Anregung sofort wieder verloren geht [64]. Später erkannte man, dass die Kohärenz des Laserlichts besser geeignet ist, um steuernd auf die Dynamik der molekularen Systeme einzuwirken. Es kam zur Entwicklung einer Reihe von theoretischen Kontrollschemata.

In Verallgemeinerung der oben beschriebenen fs-Pump-Probe-Methode wurde ein sogenanntes Pump-Dump oder Pump-Control-Schema entwickelt, bei dem der Zeitabstand der Pulse zu einer gezielten Steuerung der Reaktion genutzt werden kann [65, 66]. Dieses Konzept wird in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt. Eine andere Methode nutzt die quantenmechanischen Interferenzen aus, um selektiv Produkte zu erzeugen [67, 68], und wird in Abschnitt 2.2.2 erklärt.

Ein hoher Populationstransfer kann auch mit der sogenannten STIRAP-Methode (*STImulated Raman Adiabatic Passage*) nach Bergmann erhalten werden [69]. In der ursprünglichen Formulierung werden zwei zeitlich abgestimmte Laserwechselwirkungen für den Populationstransfer in Dreizustands- Λ -Systemen benutzt. Ein sogenannter „Pump“-Laser koppelt den Anfangszustand $|1\rangle$ und den Zwischenzustand $|2\rangle$, während Zwischenzustand $|2\rangle$ und End-

zustand $|3\rangle$ durch einen sogenannten ‘‘Stokes‘‘-Laser gekoppelt werden. Bei entsprechender Intensität der beiden Laser ist es möglich, effizienten Transfer von $|1\rangle$ nach $|3\rangle$ zu erzielen, indem zuerst der Stokes- und dann erst der (zeitlich teilweise überlappende) Pumplaser angewendet werden. Eine genauere Analyse zeigt, dass hierdurch die Population in $|2\rangle$ während der ganzen Zeit gleich Null bleibt. Damit können Verluste $|V\rangle$ über dissipative Kanäle aus dem Zwischenzustand heraus vermieden werden.

Die Verallgemeinerung aller bisherigen Kontroll-Strategien stellt die Theorie der Optimalen Kontrolle (OCT=*Optimal Control Theory*) dar. Unter Verwendung von Optimierungsverfahren werden Laserpulsformen bestimmt, die das System optimal in den Zielzustand treiben. In Abschnitt 2.2.3 wird dieser Ansatz vorgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Methode der adaptiven Rückkopplungsoptimierung mit einer experimentell geschlossenen Schleife ist die logische Weiterentwicklung dieser Theorie [5] und wird in Kapitel 5 erläutert.

2.2.1 Pump-Dump-Kontrollschema

Es wird der einfache Fall eines hypothetischen dreiatomigen Moleküls ABC betrachtet. Das Minimum der Grundzustandsfläche korrespondiert mit der stabilen Konfiguration des Moleküls, während zwei Fragmentkanäle existieren, die A+BC und AB+C beschreiben. Gesucht wird das zeitabhängige elektrische Feld, das beginnend bei einem definierten Anfangszustand ($v = 0$) das Wellenpaket in einen der beiden Kanäle steuert. In der ursprünglichen Idee von Tannor und Rice wird der Fall betrachtet, dass eine einzelne angeregte Potenzialfläche existiert, mit deren Hilfe das Wellenpaket die selektiven Produktkanäle erreicht [66]. Dabei wird ausgenutzt, dass in vielen Fällen die funktionale Form von Grund- und angeregtem Zustand verschieden sind. Als einfacher Lösungsansatz wird eine Sequenz von zwei zeitversetzten fs-Pulsen gewählt. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in zweiter Ordnung Störungstheorie (Gleichung 2.12) sieht in der allgemeinen Formulierung eine Wechselwirkung zweiter Ordnung des elektrischen Feldes mit dem Übergangsdipolmoment zwischen Grund- und angeregtem Zustand μ_{ab} vor, d.h. [70]

$$\psi^{(2)}(x, t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} e^{-\frac{i}{\hbar}H_a(t-t')} \{-\mu_{ab}E(t')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t'')} \{-\mu_{ba}E(t'')\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_a t''} \psi_a(x, 0) dt' dt''. \quad (2.15)$$

Der erster Laserpuls erzeugt im angeregten Zustand ein Wellenpaket, das in der Regel aufgrund der geänderten Kernkoordinaten im Potenzial propagieren wird. Die Wechselwirkung zweiter Ordnung mit dem elektrischen Feld kann nun einen Teil der Amplitude des angeregten Zustands durch stimulierte Emission zurück auf die Grundzustandsfläche $|a\rangle$ transferieren (*dump*). Die Entwicklung des somit erzeugten Wellenpakets im Grundzustand $|a\rangle$ wird dann durch H_a bestimmt. Wie kann mit diesem Prozess Selektivität erreicht werden?

Das Schema beruht auf der Korrespondenz zwischen der Dynamik eines Wellenpakets und der klassischen Trajektorie (Ehrenfest-Theorem). Das Zeitintervall Δt zwischen den beiden Pulsen bestimmt die Zeit der Wellenpaketpropagation im angeregten Zustand. Angefangen am Condon-Punkt vertikal über dem Grundzustandsminimum wird das Wellenpaket zweidimensionale Lissajous-Bewegungen ausführen und sich in Abhängigkeit von der Zeit sowohl über dem einen als auch über dem anderen Ausgang der Grundzustandsfläche befinden. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips wird das Wellenpaket mit derselben Position und demselben Impuls in den Grundzustand transferiert, so dass durch die Wahl des Zeitintervalls Δt

das Wellenpaket selektiv in einen der beiden Dissoziationskanäle transferiert werden kann. Quantendynamische Simulationen in einem harmonischen Oszillator-Potenzial zeigen, dass die Gaußförmigen Wellenpakete ebenfalls Lissajous-Bewegungen ausführen [70].

Das Wellenpaket wird also über den Umweg des angeregten Zustands selektiv über eine der beiden Dissoziations-Barrieren „gehoben“, die den Ausgang im Grundzustandspotenzial versperrt [70], wobei die Selektivität durch den einfachen ”Kontrollknopf“ des Zeitabstandes der zwei Laserpulse erlangt wird. Dieses Schema bietet die Möglichkeit, die Auswirkungen einer Pulssequenz auf die Steuerung zu interpretieren. Der Erfolg ist allerdings begrenzt; selbst mit der besten Wahl des Zeitabstands und der Zentralfrequenz der Pulse kann nur teilweise Selektivität erreicht werden.

Eine experimentelle Realisierung der Pump-Dump-Steuerung ist die bimolekulare Reaktion $\text{Xe} + \text{I}_2 \rightarrow \text{XeI} + \text{I}$. Die Produktausbeute des XeI zeigt eine oszillatorische Abhängigkeit von dem Abstand der beiden Pulse, die auf die Wellenpaketdynamik des I_2 -Edukts zurückgeführt werden konnte. Der Kontrollpuls kann, eingestrahlt zum richtigen Zeitpunkt, das Wellenpaket über die Barriere der Reaktion mit dem Xenonatom heben und somit die Reaktion auslösen [71]. Ein verallgemeinertes experimentelles Beispiel des Pump-Control-Schemas ist die Ionisierung von Na_2 [72]. Die konkurrierenden Prozesse der Ionisierung in Na_2^+ und der dissoziativen Ionisierung in $\text{Na}^+ + \text{Na}$ nach Photoanregung konnten durch die Wahl des Zeitabstands der beiden Pulse variiert werden. Während das molekulare Ion durch die Absorption zweier Probe-Photonen am inneren Umkehrpunkt des im angeregten A-Zustand erzeugten Wellenpakets entsteht, kann die Population im höher angeregten $2^1\Pi_g$ Zustand am äußeren Umkehrpunkt in einen autoionisierenden Neutralzustand transferiert werden [29].

Zur Erhöhung der Effizienz dieses konzeptionell einfachen Kontrollschemas konnte als weiterer Kontrollparameter die relative Phase zwischen zwei ultrakurzen Pulsen ausgenutzt werden [73]. In einem Experiment von Scherer et al. wurden zwei phasengekoppelte Pulse verwendet, um im angeregten Zustand von I_2 die Zustandspopulation zu steuern [74]. Der zweite Puls erzeugt ein weiteres Wellenpaket im selben Zustand, die nun interferieren können. Ob die Interferenz konstruktiv oder destruktiv ist, hängt nun neben der Zeitdifferenz auch von der Phasendifferenz der beiden Pulse und der konkreten Entwicklung des ersten Wellenpakets auf der angeregten Potentialfläche ab. Der Erfolg des Experiments garantiert, dass eine Zustandspopulation mit zeitlich lokalisierten Interferenzen gesteuert werden kann.

Der Pump-Dump-Ansatz ist besonders geeignet als Startpunkt für das Design komplex geformter Pulse, die eine weitere Effektivierung der Selektivität versprechen. Es sollte hier angemerkt werden, dass bereits in der ersten Veröffentlichung die Autoren Tannor und Rice auf die Bedeutung der optimal geformten Laserpulse zur Effektivierung des Pump-Dump-Prozesses eingehen [66]. Mit Hilfe der Variationsrechnung wurde die optimale Form des stimulierenden Dump-Pulses berechnet, die sich als Faltung des Pumpimpulses mit der Dynamik auf der angeregten Potenzialenergiefläche herausstellte.

2.2.2 Brumer-Shapiro-Schema

Ein zentraler Grundsatz des Feynman’schen Quantenmechanik-Ansatzes ist die Miteinbeziehung quantenmechanischer Interferenzen, die sich aus der Überlagerung mehrerer Pfade zu ein und demselben Endzustand ergeben. Brumer und Shapiro haben sich dieses Prinzip zunutze gemacht, um Selektivität einer Fragmentation oder allgemein einer Zustandsbesetzung zu erreichen [67]. Das System muss einen Anfangszustand, eventuell Zwischenzustände und mindestens zwei verschiedene Endzustände (Produktzustände) besitzen, wenn die Produktse-

lektivität gesteuert werden soll. Die Anregung erfolgt aus einem definierten Ausgangszustand über zwei unabhängige Wege in die entarteten Produktzustände. Das System kann beispielsweise aus zwei verschiedenen dissoziativen elektronischen Endzuständen bestehen, die sowohl über eine einphotonische, als auch über eine dreiphotonische Anregung erreicht werden können [68]. Damit sind zwei verschiedene Anregungspfade gegeben, die denselben Anfangszustand mit zwei entarteten Endzuständen verknüpfen und somit interferieren können. Die Frequenzen der beiden monochromatischen Laser betragen $\omega_1 = 3 \cdot \omega_2$. Wird die relative Phase zwischen den beiden Lasern verschoben, kann konstruktive und destruktive Interferenz eingestellt und damit eine Kontrolle der Produktkonzentrationen erreicht werden [75]. Diese Steuerung ist möglich, da die Reaktionswahrscheinlichkeit proportional zum Betragsquadrat der Summe der Übergangsamplituden für die beiden Anregungspfade ist. Es werden also die Übergangsamplituden addiert, und nicht einfach die Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Prozesse. Diese Übergangsamplituden (oder Matrixelemente der Anfangs- und Endzustand verbindenden Operatoren) tragen unterschiedliche Phasen und können daher interferieren, womit die Größe der jeweiligen Reaktionswahrscheinlichkeit bestimmt wird. Das Prinzip dieses Ansatzes kann mit Youngs Doppelspalt-Experiment verglichen werden. Im Gegensatz zu einem einzelnen Spalt wird beim Doppelspalt ein oszillatorisches Beugungsmuster gefunden, das von der Interferenz der von beiden Spalten ausgehenden Wellen herrührt.

Die experimentelle Bestätigung des Brumer-Shapiro-Ansatzes konnten Gordon und Mitarbeiter erbringen [76]. Dabei wird die Interferenz zwischen einem einphotonischen und einem dreiphotonischen Übergang genutzt, um das Verhältnis von Autoionisierung und Photodissoziation in DI zu steuern. Die Dissoziation erzeugt ein D-Atom im Grundzustand und ein elektronisch angeregtes I*-Atom, das zum Nachweis anschließend einphotonisch ionisiert wird. Die Ionensignale von DI⁺ und I⁺ zeigen eine sinusförmige Abhängigkeit von der Phasendifferenz der beiden Laser. Es wird eine konstante Phasenlage zwischen den beiden Oszillationen von 150° gefunden, die eine Steuerung der Konzentrationsverhältnisses der beiden Produkte erlaubt. Die Photoionisation von H₂S konnte ebenfalls mit derselben Methode gesteuert werden [77]. Eine detaillierte Diskussion dieser Steuerungsexperimente findet sich in [78].

Es ist interessant zu erwähnen, dass die Pump-Dump-Steuerung ebenfalls im Lichte dieses Interferenz-Ansatzes verstanden werden kann. Die zahlreichen Zwischenzustände sind durch die Schwingungsniveaus des angeregten Zustands gegeben. Die Steuerung der Phase, die festlegt, wie jedes Niveau zum Endzustand beiträgt, wird durch die Zeitverzögerung zwischen dem Anregungspuls und dem stimulierenden Dumpimpuls erreicht. Da jeder Puls eine Vielzahl von Frequenzen enthält, gibt es eine unendliche Zahl von Frequenzkomponenten, die zu demselben Endzustand führen und daher interferieren können. Die Zeitverzögerung der Pulse steuert die relative Phase zwischen diesen Anregungspfaden, und regelt damit konstruktive oder destruktive Interferenz. Die durch das Brumer-Shapiro-Schema gegebene Interpretation zeigt zwei Bedeutsamkeiten der Kohärenten Kontrolle auf: Erstens muss für eine Steuerung der Produktselektivität eine Entartung im Dissoziationskontinuum vorliegen. Zweitens erlaubt eine einphotonische Wechselwirkung mit dem Licht, unabhängig etwa von der Form des Pulses, keine Kontrolle über die Endprodukte: Mindestens zwei Wechselwirkungen mit dem Feld sind notwendig, um die interferierenden Anregungspfade zu erhalten. Dieses sogenannte Brumer-Shapiro-Theorem [79] ist auch bekannt als „Des-Kaisers-neue-Kleider-Theorem“ (*the emperor's new clothes theorem*).

2.2.3 Optimal-Control-Theorie

Die Hauptschwierigkeit der bisher beschriebenen Kontroll-Strategien liegt darin, dass sie sich nur dann einsetzen lassen, wenn im untersuchten molekularen System Zustände existieren, die den Gebrauch des jeweiligen Kontrollschemas unterstützen [80], was in vielen Fällen a priori nicht vorausgesetzt werden kann. So treten zum Beispiel im Brumer-Shapiro-Schema Probleme auf, wenn über den gleichen transienten Zwischenzustand verschiedene Endprodukte gebildet werden. Es ist dann zwar möglich, die über diesen Zwischenzustand ablaufenden Prozesse zu maximieren oder zu minimieren. Es ist jedoch nicht möglich, die verschiedenen Endprodukte gegeneinander zu kontrollieren. Im Tannor-Kossloff-Rice-Schema wird das Molekül durch den Pumpuls zum Schwingen angeregt. Ob allerdings innerhalb der Zeit, in der die intramolekulare Energieumverteilung noch keine Rolle spielt, tatsächlich eine Konfiguration erreicht wird, die den gewünschten Prozess ermöglicht, kann zumindest in komplexeren Molekülen weder vorhergesagt noch erwartet werden. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass im Pump-Dump-Ansatz bereits die Möglichkeit der flexibleren Anpassung der Pulsform an das konkrete Problem mitgedacht wurde. Da der Pump-Dump-Ansatz und das Brumer-Shapiro-Schema lediglich die zwei Seiten derselben Medaille sind (Zeitraum versus Frequenzraum), liegt es nahe, nach Pulsformen zu fragen, die die beiden Konzepte auf eine dem jeweiligen System angepasste Weise ausnutzen.

Der am weitesten verbreitete Ansatz zum Auffinden dieser Pulsform ist die *Optimal Control*-Theorie (OCT), die erstmals von Rabitz und Mitarbeitern [4, 80] sowie später durch Tannor, Kosloff und Rice [81] auf die Steuerung quantendynamischer Prozesse angewendet wurde. Dabei wird das elektrische Feld eines ultrakurzen Laserpulses gezielt so dem Molekül angepasst, dass die Reaktion vom Anfangs- bis zum Endzustand getrieben werden kann. Durch die Anwendung der Optimal-Control-Theorie können geeignete Laserfelder gefunden werden, die optimal in die molekulardynamischen Prozesse eingreifen. Dabei findet der effektive Transfer in den gewünschten Endzustand zum einen durch konstruktive Interferenzen in den gewünschten Produktkanal und destruktive Interferenzen in ungewollte Zustände entlang des Wegs zum Zielzustand statt [82]. Auf der anderen Seite greift das Laserfeld in die komplex-dynamischen Prozesse des Moleküls ein. Die anschauliche Idee dabei ist, dass der geeignet geformte Laserpuls einem oder mehreren Atomen des Moleküls derart einen "Kick" versetzt, dass sich die im Molekül entstehenden Schwingungen gerade so ausbreiten, dass nach kurzer Zeit die gesamte Vibrationsenergie in einer einzelnen Bindung des Moleküls lokalisiert ist und die so selektiv angeregte Bindung brechen kann. Im Potenzialbild wird das Molekül durch den Laserpuls auf eine höherliegende elektronische Potenzialfläche gehoben. Eine Dissoziation ist im Prinzip immer möglich, wenn die Potenzialfläche des angeregten Zustands einen für das Schwingungswellenpaket energetisch erlaubten Ausgang besitzt. Tatsächlich kommt es allerdings nur dann zu einer Dissoziation, wenn das Wellenpaket den Ausgang auch findet, bevor es durch intramolekulare Dissipationsprozesse oder durch Stoß des Moleküls mit Nachbarmolekülen zerstört wird [83]. Nicht-dissoziative Bindungsänderungen wie etwa Photoisomerisierungsprozesse liessen sich ebenfalls mit OCT steuern [84].

Wie wird das optimale Laserfeld gefunden? Das Ziel des *Optimal-Control*-Verfahrens ist ein Laserfeld, das einen maximalen Überlapp der propagierenden Wellenfunktion mit dem Zielzustand ϕ_f am Ende einer Wechselwirkungszeit T herstellt [4, 85]. Dabei müssen einige Randbedingungen erfüllt sein: Einerseits sollte die Laserintensität möglichst niedrig gehalten werden. Andererseits muss die Wellenfunktion des Systems ψ_i der Schrödingergleichung

genügen. Die Ausbeute lässt sich dann als folgendes Funktional³ schreiben [81, 86, 87]

$$\begin{aligned}
 J[\psi_i, \psi_f, E(t)] = & |\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle|^2 - \alpha_0 \int_0^T dt \frac{|E(t)|^2}{s(t)} - \\
 & - 2\text{Re} \left[\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle \cdot \int_0^T dt \langle \psi_f(t) | \left(i(H_0 - \mu E(t)) + \frac{\partial}{\partial t} \right) | \psi_i(t) \rangle \right].
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Um die optimierten Pulsformen realistischer zu gestalten, können zusätzliche Randbedingungen in das Funktional eingebaut werden, wie zum Beispiel die Formfunktion $s(t)$, die die Pulseinhüllende dazu zwingt, mit Null Amplitude zu beginnen und zu enden [87]. Zur Extremwertbestimmung wird eine Variation von J durchgeführt, und zwar in Bezug auf die Wellenfunktion des Systems ψ_i , in Bezug auf den sogenannten Lagrange-Multiplikator $\psi_f(t)$ und in Bezug auf das elektrische Feld $E(t)$. Man erhält einen Set von drei gekoppelten Differentialgleichungen, die iterativ gelöst werden müssen. Jede Iteration ergibt ein neues elektrisches Testfeld $E_{it}(t)$, das den Wert des Funktionals erhöht. Dies wird solange durchgeführt, bis Selbstkonsistenz (*self-consistency*) erreicht ist. OCT wird mittlerweile vielerorts eingesetzt, um Pulse für die vielfältigsten Steuerungsprozesse zu formen (siehe zum Beispiel [88], und auch [89] für einen Überblick mit vielen Beispielen.). Für weiterführende Darstellungen zur Theorie der molekulardynamischen Steuerung sei auf [89] und [90] verwiesen. Einen detaillierten historischen Überblick über das Thema gibt [23].

³Funktional, da es eine Funktion des elektrischen Feldes $E(t)$ ist.