

Kapitel 11

Kurzzusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter molekularer Prozesse in Modellsystemen, wie dem organometallischen Molekül $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und Alkali Systemen. Die Kontrollexperimente wurden unter Anwendung des Schemas der adaptiven Rückkopplungsschleife durchgeführt. Die Analyse der optimalen Pulsformen hat gezeigt, daß intrinsische Informationen über den Kontrollprozess selbst gewonnen werden können.

Um die Molekulardynamik der dargestellten Systeme mittels Pump-Probe Spektroskopie zu analysieren, wurden einige experimentelle Aufbauten für die beiden Femtosekundenlasersysteme FS I und FS II konstruiert. Besondere Aufmerksamkeit wurde den beiden Lasersystemen gewidmet, um einen optimalen täglichen Betrieb zu erzielen.

Die Wellenpaketdynamik auf elektronisch angeregten Zuständen des $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde mit Hilfe von Femtosekundenpulsen untersucht. Die Pump-Probe Experimente zusammen mit der *ab initio* quantenmechanischen Analyse aus der Arbeitsgruppe Manz haben erstmalig den Ionisierungsmechanismus erklärt, der von der optimalen Pulsform für die Maximierung des $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ Ionensignals durchgeführt worden ist. Das optimierte Laserfeld vermeidet intelligent jeden Fragmentationskanal und nur der Ionisationspfad wird favorisiert. Die Lebensdauer des organometallischen Moleküls und seiner Ionenfragmente wurden von den Pump-Probe Spektren extrahiert. Oszillationen des Muttermoleküls von einer Periode von $T_{osc} \sim 85$ fs wurden aufgelöst. Dieses dynamische Verhalten spiegelt sich auch in dem Pump-Probe Spektrum des ersten Fragmentions, $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$, wieder. Bei höheren Peakintensitäten des Pump Pulses zeigen die zeitaufgelösten Messungen eine unterschiedliche Struktur, die mit der Dynamik in ionischen Zustände assoziiert werden könnten. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden

durchgeführt, um die Aussage zu unterstützen, daß bei niedrigen Laserintensitäten die ultraschnellen Prozesse auf elektronisch angeregten Zuständen stattfinden. Ein Interpretationsversuch des optimalen Pulses für die Photoionisierung des ersten Fragmentes $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ wurde ebenfalls vorgeschlagen.

Eine Methode zur Erzeugung von Natriumfluorid-Clustern in Molekularstrahlen wurde entwickelt. Für das Na_2F Trimer wurde mit Hilfe der Pump-Probe Spektroskopie die geometrische Veränderung zwischen linearer und gewinkelter Struktur mit einer Periode von ~ 185 fs erfolgreich aufgelöst. Dieses findet nach dem Bindungsbruch zwischen den beiden Natriumatomen statt. Ein Pump-Probe Aufbau bestehend aus zwei optischen parametrischen Verstärker wurde erstellt. Die zwei Laser wurden in dem von der Theorie vorausgesagten Wellenlängenintervall durchgestimmt. Die Experimente stimmen mit *ab initio* Simulationen der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký überein. Dieses Experiment war der erste Schritt in der Untersuchung der ultraschnellen intramolekularen Prozesse an nicht-stöchiometrischen Natriumfluorid-Clustern.

Charakteristische Bewegungen von Wellenpaketen wurden vorgeschlagen als ein Erklärungsversuch für die optimierte Dynamik in NaK. Dabei wurde die Zentralwellenlänge des Lasers in dem 760–790 nm spektralen Bereich durchgestimmt. Dieses ist einem "Laserscan" der Potentialenergieflächen ähnlich. Die gemessenen Optimierungsfaktoren haben eine qualitative Interpretation des entsprechenden Ionisierungspfads während des Kontrollprozesses ermöglicht. Die optimalen Pulse enthalten Informationen über die Ausbreitung des Wellenpakets beim Ionisierungspfad über Schwingungsperioden und über die Potentialenergieflächen. In fast allen Experimenten zeigen die optimalen Pulse eine Tripelpulsstruktur, wobei der stärkste Subpuls sich mittig befindet. Dieses hat es uns ermöglicht, die Anzahl der Subpulse zu verfolgen, deren relativen zeitlichen Abstand und deren Intensitäten, die für den Optimierungsprozess benötigt werden. Ein Schema des Ionisierungspfades wurde vorgeschlagen, um die Eigenschaften der Pulsformen zu entschlüsseln. Das vorgeschlagene Schema stimmt mit dem theoretischen Modell für den Ionisierungsmechanismus überein [153].

Darüber hinaus hat eine während dieser Arbeit entwickelte Technik die Steuerung des Isotopenionisierungsverhältnisses ermöglicht [164]. Diese Vorgehensweise wurde für die Kaliumdimer Isotope gezeigt. Das Verhältnis $\mathfrak{R} = I(^{39,39}\text{K}_2^+)/I(^{39,41}\text{K}_2^+)$ wurde maximiert, bzw. minimiert, wobei ein überraschend hoher Gesamtfaktor von 141 zwischen Maximierung und Minimierung erreicht wurde. Die Zentrallaserwellenlänge lag bei 833 nm. Informationen über den gewählten Ionisierungspfad, wobei drei elektronisch angeregte Zustände partizipieren (der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$, der elektronisch

angeregte Zustand $A^1\Sigma_u^+$ und der höher liegende angeregte Zustand $2^1\Pi_g$) konnten von den Spektren der optimierten Pulse extrahiert werden. Die optimierten Pulsspektren haben es ermöglicht, über den optimierten Prozess (die Übergänge, die vom Grundzustand bis zum Ionenzustand involviert sind) zu lernen. Die Untersuchungen wurden um einen Vergleich zwischen Phasen- und Amplitudenmodulation mit reiner Phasen-, bzw. reiner Amplitudenmodulation erweitert. Da das Wellenpaket sich in der Zeit nicht ausbreiten kann, kann das Amplitudenmodulationsexperiment als eingeschränkte Optimierung betrachtet werden. In dem Amplitudenmodulationsexperiment fehlen einige niedrigliegende Frequenzlinien. Dieses ist dadurch bedingt, daß die Anregungspfade während der Amplitudenmodulation unterschiedlich sind. Erfolgreiche Optimierungen wurden auch beobachtet, wenn nur die Phase moduliert ist. Hierbei wurde die Frequenzmodulation verhindert; die Selektivität kann über konstruktive/destruktive Interferenzen zwischen Wellenpaketen und über eine optimale Zeitevolution der Wellenpakete auf den beteiligten elektronischen angeregten Zuständen erreicht werden. Auch bei einer Änderung der Zentralwellenlänge, konnte das Isotopenverhältnis gesteuert werden. Allerdings sind die Gesamtoptimierungsfaktoren zwischen Maximierung und Minimierung niedriger als bei 833 nm. Die Peaks der optimalen Spektren bei anderen Wellenlängen (820 nm und 810 nm) entsprechen ebenfalls einzelnen elektronischen Übergängen. Die Steuerung des Isotopenverhältnisses für K_2 könnte als ein neuer spektroskopischer Ansatz angesehen werden von eindeutigen Frequenzmustern auf einer Femtosekundenzeitskala, aufgrund der Überlagerung der Spektralkomponenten.

