

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Zu den elementarsten Schritten jeder chemischen Reaktion zählt das Brechen vorhandener Bindungen und das Bilden neuer Bindungen. Allerdings ist bis heute die Bindungsknüpfung (bimolekular) im Gegensatz zur Bindungsbrechung (unimolekular) fast gar nicht erforscht. In diesem Zusammenhang ist die grundlegende Arbeit von Marvet und Dantus zu nennen. Ihr Experiment zur Photoassoziation von Molekülen ist als das erste echt bimolekulare Pump–Probe–Experiment anzusehen. Die vorliegende Arbeit ist das entsprechende Gegenstück auf der theoretischen Seite, das heißt, die erste dreidimensionale theoretische Simulation der Photoassoziation mit gepulsten Lasern. Desweiteren konnte erst durch diese Arbeit definitiv geklärt werden, daß bei obigem Experiment das erklärte Ziel der Assoziation erreicht wurde. Grundsätzlich hätte es sich bei den thermischen Bedingungen des Experiments auch um Anregungen von Van–der–Waals–Komplexen (unimolekular) anstatt von Stoßpaaren (bimolekular) handeln können.

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal eine dreidimensionale Rechnung zur Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stoßkomplexen vorgestellt und erfolgreich durchgeführt. Dazu wurde ein bereits existierendes eindimensionales Modell zur Beschreibung der Stabilisierung von Stoßkomplexen bei extrem tiefen Temperaturen [44], bei denen im wesentlichen nur s-Wellenstreuung auftritt, auf drei Dimensionen erweitert. Diese Erweiterung und die Berücksichtigung der Rotationsfreiheitsgrade war für die vollständige Beschreibung der in dieser Arbeit betrachteten Prozesse unabdingbar. Zum einen ist die Berück-

sichtigung der Rotationsfreiheitsgrade eine wesentliche Voraussetzung für das Auftreten von Resonanzzuständen, die in Kapitel 3 eine wichtige Rolle gespielt haben. Zum anderen tritt das Phänomen der Rotations-Kohärenz aus Kapitel 4 nur bei Mitnahme der Rotationsfreiheitsgrade auf.

Die Berechnungen wurden parallel auf zwei verschiedene Arten durchgeführt: numerisch und störungstheoretisch. Dabei wurde gezeigt, daß beide Rechnungen für nicht zu starke Laserfelder eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Der Ansatz mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie hat sich als sehr hilfreich erwiesen, nicht nur weil er vom numerischen Aufwand her viel einfacher zu lösen ist, sondern weil er auch eine viel eingängigere Interpretation der Ergebnisse bietet, die sich einfach mit Franck-Condon- und Hönl-London-Faktoren erklären lassen. Das liegt daran, daß in diesem Ansatz die Berechnungen weitestgehend analytisch durchgeführt werden.

Ein weiterer besonderer Aspekt dieser Arbeit ist, daß als Anfangszustände nicht die sonst häufig verwendeten freien Wellenpakete gewählt werden (vgl. [75]), sondern stationäre Streuwellen, die im Gegensatz zu den Wellenpaketen die physikalisch sinnvollen Randbedingungen entsprechend dem stationären Streuexperiment erfüllen. Außerdem sind die Streuwellen stationäre Zustände, was im Experiment einer zeitlichen Mittelung über einen unendlich langen Zeitraum entspricht. Bei Wellenpaketen hingegen muß der Anfangszeitpunkt der Streuung ebenso wie die Dauer der Streuung noch festgelegt werden. Dies läßt sich zwar in Rechnungen einfach realisieren, nicht aber in Experimenten. Daher sind theoretische Ergebnisse mit stationären Streuwellen viel näher an dem zugehörigen stationären Experiment.

Im Kapitel 2.5 wurden von uns in Anlehnung an die Streutheorie inelastische Wirkungsquerschnitte definiert, die sich als hilfreiche und charakteristische Größe bei der Beschreibung der Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stoßkomplexen herausgestellt haben. Insbesondere ist es damit gut möglich, die konkurrierenden Prozesse der Photoassoziation und der photoinduzierten Beschleunigung zu vergleichen. Schließlich haben wir in unseren Simulationen noch über verschiedene Anfangszustände bzw. Streuparameter gemittelt, um die Bedingungen im Experiment realistisch beschreiben zu können.

Mit unserem dreidimensionalen Modell ist es gelungen, die Dynamik bimolekularer Reaktionen unter dem Einfluß von Laserpulsen sowohl im elektronischen Grund-

zustand als auch auf mehreren elektronischen Flächen zu rechnen. Dabei wurde die Laserpuls-induzierte Stabilisierung von Stoßkomplexen durch Absorption und durch induzierte Emission untersucht. Außerdem wurden sowohl Untersuchungen zur Wellenpaketdynamik als auch zur selektiven Bevölkering von Eigenzuständen gemacht.

Für den Fall der Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stoßkomplexen durch Absorption haben wir die Quantendynamik der Photoassoziation von Quecksilber in einen elektronisch angeregten Exciplex-Zustand untersucht, wobei wir uns an dem Experiment von Marvet und Dantus orientiert haben, das als das erste Pump-Probe-Experiment zur Assoziation von Molekülen gilt. Dabei sind durch unsere Simulationen drei wichtige Fragen geklärt worden. Erstens konnte eindeutig geklärt werden, daß die im Experiment gemessene Reaktion wirklich bimolekular ist. In Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen [47] haben wir gezeigt, daß die im Experiment beobachteten Spektren hauptsächlich durch Assoziationsprozesse, d.h. durch bimolekulare Reaktionen, und nicht durch pseudobimolekulare Reaktionen mit Van-der-Waals-Anfangszuständen verursacht werden. Damit handelt es sich wirklich um eine neuartige Pump-Probe-Spektroskopie. Zweitens konnten wir zeigen, daß die schnellen Oszillationen im Spektrum von 300 fs durch Quantenschwebungen kohärent überlagerter Vibrationszustände verursacht werden. Diese Schwebungen sind auch nach einer thermischen Mittelung noch zu erkennen. Schließlich konnten wir zeigen, daß die langsame Abnahme im Spektrum durch Quantenschwebungen der Rotationseigenzustände bzw. durch die Dephasierung der einzelnen Partialwellen verursacht wird. Ein Vergleich des experimentellen Spektrums mit unserem simulierten Spektrum zeigt, daß in beiden Fällen die zeitliche Abnahme des Pump-Probe-Signals von der gleichen Größenordnung ist. Die etwas schnellere Dephasierung im Experiment mag an dem verwendeten Hg-Isotopengemisch oder an den Beiträgen weiterer elektronischer Zustände liegen.

Die Stabilisierung von Stoßkomplexen im elektronischen Grundzustand wurde am Beispiel des HCl untersucht. Dabei konnten wir zeigen, daß auf Grund der gegebenen Massenverhältnisse den Resonanzzuständen eine wichtige Rolle bei den Prozessen der photoinduzierten Assoziation und der Beschleunigung zukommt. So haben wir in unseren Simulationsrechnungen mit Hilfe von Sub-Pikosekunden-Laserpulsen Resonanzzustände eines Stoßpaares im elektronischen Grundzustand effektiv manipuliert. Durch Optimierung der Laserpulse war es uns möglich, Quantenzustände selektiv zu bevölkern.

Einerseits konnten wir durch stimulierte Emission bzw. Photoassoziation Moleküle in einem speziellen hoch angeregten Ro-Vibrationszustand präparieren. Andererseits war es uns möglich, durch den umgekehrten Prozeß der photoinduzierten Beschleunigung Streuzustände mit hohen Streuenergien und definierten Quantenzahlen J zu erzeugen. Die von uns vorgeschlagene Kombination aus Resonanzzuständen und optimierten Laserpulsen hat sich als gutes Werkzeug zur Kontrolle von Streuzuständen erwiesen. Auf Grund unserer Simulation eines Molekülstrahl-Experiments, wobei wir über die Geschwindigkeitsverteilung der Streuenergien gemittelt haben, konnten wir ein Experiment vorschlagen, mit dem die gefundenen Phänomene wenigstens prinzipiell meßbar sind.

Ausblick

Für die Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stoßkomplexen durch Absorption (Hg_2) haben wir bereits erste Untersuchungen zur Abhängigkeit der Assoziationswahrscheinlichkeit von der Laserpulsdauer gemacht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Assoziationswahrscheinlichkeit für bestimmte Pulsdauern von ca. 1 fs maximal wird. Dieses Phänomen ist insbesondere auch für Experimentatoren interessant, da die Wahl einer optimalen Pulslänge eine bessere Ausbeute an assoziierten Molekülen verspricht.

Eine wichtige Erweiterung unseres Modells ist sicherlich die Berücksichtigung der Strahlungskopplung zwischen mehreren elektronischen Zuständen [68]. Damit wird der Begriff der Selektivität, der sich bisher nur auf Ro-Vibrationszustände bezog, auch auf elektronische Zustände ausgedehnt. Ferner ist die Erweiterung unseres bisherigen Modells hin zu realistischeren Systemen in einem Lösungsmittel erstrebenswert. Als einfaches Modell für die Assoziation unter dem Einfluß eines Lösungsmittels könnten z.B. die bimolekularen Reaktionen in einer Umgebung von Edelgasclustern betrachtet werden [91].

Für die weitere Zukunft wird die Frage interessant sein, ob die Phänomene, die wir bei der photoinduzierten Assoziation bzw. Beschleunigung von Atomen (HCl und Hg_2) beobachtet haben, auch bei großen Molekülen zu beobachten sind. Prinzipiell spricht zunächst nichts dagegen, daß beide Prozesse auch bei Molekülen möglich sind. Es ist

sogar zu erwarten, daß auf Grund der höheren Zustandsdichte der Moleküle die Effizienz größer sein wird als bei Atomen. Problematisch dürfte es dagegen werden, die in dieser Arbeit beobachteten Phänomene, zumindest mit den beschriebenen Methoden, auch bei Molekülen so deutlich zu erkennen. Durch die höhere Zustandsdichte der Moleküle wird es schwerer, einen einzelnen Ro-Vibrationszustand selektiv zu bevölkern. Die Verwendung von Laserpulsen impliziert eine Energieunschärfe, mit der zwangsläufig mehrere Zustände bevölkert werden. Bei Molekülen werden die Probleme erwartungsgemäß noch größer sein als bei Atomen. Allerdings ist es ja auch nicht zwingend notwendig, einen einzelnen Eigenzustand zu bevölkern. Schon bei der Behandlung des Hg_2 war die Zustandsdichte so groß, daß wir nicht versucht haben, einen einzelnen Eigenzustand zu populieren. Trotzdem oder gerade deswegen war es gut möglich, die Wellenpaketdynamik des Hg_2 -Excimers anhand einer Überlagerung weniger Eigenzustände zu untersuchen, was auch bei Molekülen denkbar wäre. Erschwerend kommen bei Molekülen die vielen anderen internen Freiheitsgrade hinzu, die ein rasches Zerfallen eines einmal präparierten Zustandes begünstigen (intramolecular vibrational redistribution). Allerdings gibt es auch bei Molekülen, auf Grund schwacher Kopplungen zwischen den internen Freiheitsgraden, Zustände, die für hinreichend lange Zeit stabil sind, so daß sie für quantendynamische Untersuchungen interessant werden.

Sicher ist es auch eine große Herausforderung, unsere Untersuchungen zu resonanten Streuzuständen auf schwerere Atome bzw. große Moleküle zu übertragen, da auf Grund der großen reduzierten Masse die Resonanzbedingung jeweils für eine ganze Reihe von Partialwellen erfüllt ist. Das bedeutet, man kann mit dem Laserpuls nicht wie bei $\text{H}+\text{Cl}$ eine einzelne Partialwelle herausgreifen. Bei Molekülen kommt zusätzlich hinzu, daß die Resonanzzustände durch die Kopplung an die internen Freiheitsgrade sehr schnell zerfallen, so daß nur wenig Zeit zu deren Manipulation bleibt. Bei unseren Untersuchungen haben wir die Konkurrenz zwischen photoinduzierter Assoziation und Beschleunigung durch Ausnutzung der Resonanzzustände kontrollieren können. Dies war möglich durch die Kombination aus Resonanzzuständen und optimierten Laserpulsen, was sich als sehr effektiv herausgestellt hat. Ob dies auch in einem Experiment möglich ist, hängt sowohl bei Atomen als auch bei Molekülen im wesentlichen davon ab, wie genau bzw. wie scharf die Verteilung der Streuenergie festgelegt werden kann. Wenn die Streuenergie in einem Molekülstrahlexperiment genau genug festgelegt werden kann, ist es durchaus denkbar, daß es auch bei Molekülen möglich sein wird, Resonanzeffekte zu beobachten bzw. die

Konkurrenz zwischen photoinduzierter Assoziation und Beschleunigung zu kontrollieren. Diese Möglichkeit könnte dann einen völlig neuen Weg zur Isotopentrennung eröffnen. Zum Beispiel könnte man durch Optimierung des Photoassoziations-Prozesses von DCI die Isotope H und D trennen. Auf methodischer Seite gibt es leistungsfähigere Verfahren zur Optimierung von Laserpulsen, als wir sie verwendet haben. Eine Kombination aus "Optimal Control" [92] und Molekülstrahlen wäre zum Beispiel ein vielversprechender Ansatz, unsere Untersuchungen auf Moleküle zu erweitern.