

Kapitel 1

Einleitung

Es ist ein lang gehegter Traum der Chemie, molekulare Reaktionen beeinflussen und steuern zu können. Das Interesse besteht dabei an der aktiven Beeinflussung des mikroskopischen Vorgangs, der zum Bruch bzw. zur Bildung einer chemischen Bindung führt. In früheren Zeiten konnte lediglich passiv auf eine chemische Reaktion Einfluss genommen werden, indem das Verhältnis von Produkten und Edukten durch die Wahl makroskopischer Steuerparameter wie etwa der Temperatur, des Drucks, des pH-Werts oder der Konzentration verschoben wurde. Diese auf inkohärenten Stößen der Moleküle basierenden makroskopischen Methoden lassen keine direkte Beeinflussung des elementaren Reaktionsprozesses zu. Durch die Steuerung der mikroskopischen Vorgänge in einem Molekül besteht jedoch die berechtigte Hoffnung, dass die Reaktionsprozesse effektiviert und insbesondere die bei konventionellen Reaktionssteuerungen üblichen Nebenprodukte vermieden werden können.

Der Ablauf einer chemischen Reaktion verläuft sehr schnell. Ein Bindungsbruch zum Beispiel - eine Elementarform der chemischen Reaktion - bedeutet, dass sich die Atomkerne des Moleküls gegeneinander bewegen und schließlich voneinander trennen. Diese Dynamik läuft auf der Femtosekunden-Zeitskala ab (1 Femtosekunde [fs] = $1 \cdot 10^{-15}$ s). Die Darstellung und Steuerung dieser dynamischen Prozesse erfordert daher Methoden, die noch "schneller" sind. Diese Anforderung erfüllen fs-Laserpulse, deren Pulsdauern kürzer sind als die Zeit, die die Kerne benötigen, um eine Schwingungsperiode auszuführen. Mit Hilfe der sogenannten fs-Pump-Probe-Spektroskopie konnten in den letzten 10 Jahren die Bewegungsabläufe von zahlreichen molekularen Systemen im Zeitbereich zwischen wenigen Femtosekunden und mehreren Picosekunden (ps) untersucht werden [1]. Die Methode basiert darauf, dass ein kurzer Puls eine lokalisierte nichtstationäre Anregung erzeugt (ein sogenanntes Wellenpaket), dessen Propagation der Schwingung der Atomkerne entspricht und für kurze Zeiten die klassische Bewegung eines Teilchens im Molekülpotenzial beschreibt. Mit einem zweiten Puls kann anschließend wie mit einem Stroboskop die Bewegung auf der Potenzialfläche abgefragt werden. Somit ist es möglich, die Schwingungsdynamik gebundener stabiler Systeme, aber auch den Populationstransfer an kreuzenden und dissoziativen Zuständen nachzuzeichnen. Diese Einblicke in die molekulare Dynamik vor allem des Bindungsbruchs, aber auch der Bindungsbildung eines Moleküls besitzt hochaktuelle Bedeutung für das Verständnis der fundamentalen Prozesse der Energieumverteilung und der elementaren Reaktionsabläufe. Dies spiegelt sich in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an A. Zewail im Jahre 1999 wider. Zewails unter dem Einsatz dieser Methode durchgeführten Arbeiten waren wegweisend und begründeten das neue Gebiet der sogenannten "Femtochemie" (*femtochemistry*) [2].

Allgemein kann eine photoinduzierte Molekülanregung zu einem Bindungsbruch führen, wenn die Potenzialbarriere, die das Molekül zusammenhält, energetisch überwunden wird. In den meisten Fällen wird jedoch die Richtung des steilsten Abfalls auf dem Potenzial eingeschlagen, so dass keine Selektivität erreicht werden kann. In den Anfängen der Laserentwicklung (vor etwa 40 Jahren) setzte man daher auf die hohe Monochromasie der kontinuierlich betriebenen Laser, um selektiv einzelne Bindungen eines Moleküls in Schwingung zu versetzen und durch die hohen Schwingungsamplituden aufzubrechen. Diese sogenannte "modenselektive Chemie" ist allerdings weitgehend gescheitert, da sich die Energie der lokalisierten Anregung in den meisten Fällen aufgrund der Kopplung der verschiedenen Freiheitsgrade sehr rasch in alle Schwingungsmoden des Moleküls verteilt (IVR=*Intramolecular Vibrational energy Redistribution*).

Einen Ausweg stellt die Kohärenz des Laserlichts dar, die vom Laser auf das Molekül übertragen werden kann und zu kohärenten Bewegungen des Moleküls führt. Die vom fs-Puls erzeugte Anregungsenergie eines Wellenpakets kann trotz Modenkopplung und Fragmentationsverzweigungen lokalisiert bleiben und sogar an spezifischen Orten der potenziellen Energiefläche lokalisiert werden. Dabei können aufgrund der Kohärenz des Laserlichts quantenmechanische Interferenzen konstruktiver und destruktiver Natur entlang des Wegs ausgenutzt werden, um einen gewählten Endzustand selektiv zu besetzen. Diese sogenannte "Quantenkontrolle" basiert auf dem Konzept, dass der zeitliche Phasen- und Amplitudenverlauf von fs-Pulsen dem speziellen Problem angepasst wird, indem die quantenmechanische Wellenfunktion in die Zielwellenfunktion des gewünschten Endzustands überführt wird. Ermöglicht wird dieser Ansatz einerseits durch die Entwicklung von Pulsformungs-Techniken, die seit einigen Jahren die nahezu willkürliche Formung von fs-Pulsen erlauben [3], andererseits durch die Entwicklung von theoretischen Simulationsverfahren zur Bestimmung der benötigten Pulsformen [4].

Für die meisten Systeme lassen sich die komplex modulierten Felder jedoch nur annähernd bestimmen und auch nur annähernd experimentell umsetzen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt, diese für die jeweiligen Systeme spezifisch und komplex modulierten Steuerpulse experimentell zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, dass der Laser die benötigte Pulsform in einem selbstlernenden Optimierungsverfahren selbständig findet [5]. Dabei wird die Formung der fs-Pulse durch einen selbstimplementierten evolutionären Optimierungsalgorithmus gesteuert, so dass in einer geschlossenen Rückkopplungsschleife (*closed loop*) die für den jeweiligen Prozess optimale Pulsform iterativ bestimmt werden kann.

Mit Hilfe dieser rückkopplungsgesteuerten Optimierung von fs-Pulsformen wird die lichtinduzierte Steuerung chemischer Reaktionen möglich. Optimal geformten Pulse vermögen eine hohe Selektivität der Bindungsbrechung zu erzielen, was insbesondere für große Komplexmoleküle von fundamentaler Bedeutung ist [6]. Allerdings findet diese Steuerung ohne jedes Wissen über den mikroskopischen Steuerungsprozess statt. Die Informationen über die photoinduzierte Wechselwirkung ist in der optimierten Pulsform kodiert. Darüber hinaus trägt die optimierte Pulsform intrinsische Informationen über die quantenmechanische Struktur des gesteuerten Systems. Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, können daher die optimierten Pulsformen analysiert werden (*problem of inversion*). Für große Moleküle sind jedoch die Pulsformen derart komplex, dass ein interpretatorischer Zugang unmöglich wird. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals die Steuerung der fragmentativen und nicht-fragmentativen Moleküldynamik an den Modellsystemen der kleinen Alkalicluster vorgestellt, deren optimierte Pulsformen Charakteristika der dynamischen Eigenschaften der jeweiligen Moleküle zeigen

und somit einer Interpretation zugänglich sind.

Kleine Alkalicluster sind ideale Modellsysteme, um die elementaren Prozesse der photoinduzierten Steuerung durch optimierte fs-Laserpulse zu untersuchen, da die verschiedenen Reaktionsabläufe noch klar unterscheidbar sind. In den einfachen Alkalidimeren und -trimeren existieren bereits eine Vielzahl von gebundenen und prädissoziativen Zuständen, die zu Verzweigungen der Fragmentkanäle führen und gezielt mit herkömmlichen Lasersystemen angeregt werden können. Die mehr oder minder rasch abklingenden Signalverläufe sind häufig von einer Wellenpaketdynamik überlagert, die eine für das betrachtete System charakteristische oszillatorische Signatur zeigt. Dabei hängt der Verlauf der Kernbewegung sensibel von der Wahl der Anfangsbedingungen wie beispielsweise der Wellenlänge oder der Pulsform des Anregungslasers ab. Durch die progressive Vergrößerung der Alkalicluster kann die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Systemkomplexität langsam erhöht werden, um sich derart dem Verständnis der komplexeren Systeme zu nähern. Aus der Interpretation der optimierten Pulsform erhält man nicht nur Informationen über das komplexe Wechselspiel der multiphotonischen Anregungen von Molekülen. Vielmehr können aufgrund der "blinden" Suche, die ohne jedes Vorwissen über das System verläuft, nichtintuitive Lösungen zum Aufdecken von neuen photoinduzierten Wechselwirkungsprozessen führen.

Aufgrund des massenselektiven Nachweises wird die Fragmentation über den ionischen Zustand des Fragments gesteuert. Steuerungsmessungen zur dissoziativen Ionisierung sind bisher im wesentlichen an großen Komplexmolekülen durchgeführt worden (zum Beispiel in der Gruppe von G. Gerber [6, 7]). Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der massenselektiven Steuerung von Alkaliclustern streben eine Trennung der Fragmentations- und der Ionisierungsprozesse an. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Untersuchung der multiphotonischen transienten Ionisierungsoptimierung. Es wird gezeigt, dass optimierte fs-Pulsformen die transiente Multiphotonenionisierung in diesen Modellsystemen erheblich effektivieren können, und dass in den resultierenden Pulsformen Charakteristika der Wellenpaketdynamik erscheinen, deren Steuerung die Ionenausbeute maximiert.

Häufig können die frei optimierten Pulsformen sehr komplexe Strukturen annehmen. Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Reduktion der Pulsform-Komplexität. Am Beispiel der transienten Dreiphotonenionisierung von Alkalidimeren wird die Steuerung der nicht-dissoziativen Wellenpaketdynamik durch eine parametrische Optimierung der sinusförmigen Phasenmodulation vorgestellt. Durch die Wahl der Parameter-Kombinationen lässt sich der Zusammenhang von Suchraum-Dimensionalität und optimierter Pulsform ermitteln, der weitere Rückschlüsse auf die optimierten photoinduzierten Steuerungsprozesse verspricht.

Die vorliegende Arbeit untergliedert sich in folgende Kapitel:

In Kapitel 2 werden die Grundlagen zur Beschreibung von Analyse und Steuerung molekuldynamischer Prozesse dargestellt. Zunächst wird auf die Erzeugung und Entwicklung von molekularen Wellenpaketen sowie auf die experimentellen Methoden zur Detektion dieser Wellenpakete eingegangen. Es folgt eine Diskussion der Wellenpaketdynamik in gebundenen und dissoziativen Zuständen am Beispiel kleiner Natrium- und Kaliumcluster. Der abschließende Teil dieses Kapitels erläutert die verschiedenen Konzepte zur selektiven Steuerung reaktiver Moleküldynamik.

Das dritte Kapitel stellt in knapper Form den apparativen Aufbau und das verwendete Lasersystem dar. Die Alkalicluster im definierten Grundzustand werden in einer Molekularstrahl-Apparatur erzeugt, die seit einiger Zeit in unserer Arbeitsgruppe existiert. Das verwendete Lasersystem ist ebenfalls in der Arbeitsgruppe seit einiger Zeit erfolgreich im Einsatz. Dabei

handelt es sich um ein kommerzielles fs-Oszillatorsystem. Auf die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten apparativen Modifikationen sowohl zur Clustererzeugung als auch zur experimentellen Ansteuerung und Meßwerterfassung wird eingegangen.

Ein Schwerpunkt der experimentellen Arbeit stellt die Erzeugung und Charakterisierung von komplexen Pulsformen dar, die in Kapitel 4 erläutert werden. Die Darstellung beginnt mit einem theoretischen Zugang zur Beschreibung ultrakurzer geformter Laserpulse. Die experimentellen Möglichkeiten der fs-Pulsformung werden unter besonderem Gewicht auf die verwendeten Flüssigkristall-Modulatoren erklärt. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der geformten fs-Pulse, die besonders wichtig für die Interpretation der Steuerungsprozesse ist. Die Vermessung der XFROG-Spur erlaubt eine Bestimmung des gekoppelten Zeit-Frequenz-Verhaltens und des Phasenverlaufs der Pulsform. Zum Abschluss werden ausgewählte Beispiele komplex modulierter Pulsformen vorgestellt.

Kapitel 5 erläutert die Methode der adaptiven Rückkopplungs-Optimierung, die als zentrales Element den auf evolutionären Strategien basierenden Optimierungsalgorithmus beinhaltet. Als eine rein optische Anwendung der Rückkopplungs-Optimierung werden die Ergebnisse der Rekompensation dispersionsverbreiteter fs-Pulse dargestellt, die sich besonders gut als Methodentest eignen. Diese Anwendung stellt ebenso eine vollautomatisierte Bereinigung unerwünschter Phasenmodulationen dar, die ein fs-Puls zum Beispiel aufgrund der Dispersion erhält. Zum Abschluss wird das Verhalten des Optimierungsalgorithmus unter Signalrauschen getestet.

Die Steuerungsexperimente zur Modellfragmentation $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{NaK}$ stellt Kapitel 6 anhand der Maximierung des NaK^+ -Ionensignals vor. Um den Anteil der reinen Ionisierung $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ getrennt von der Fragmentation zu behandeln, beginnt die Darstellung mit den Experimenten zur Optimierung der transienten Dreiphotonenionisierung $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$. Sukzessive wird zunächst das prädissoziative Trimer und anschließend die größeren Cluster zugelassen und deren Fragmentation in NaK optimiert. In einem weiteren Abschnitt werden die Ergebnisse der freien Optimierung mit den Ein-Parameter-Optimierungen verglichen, bei denen Eigenschaften gezielt geformter fs-Pulse wie zum Beispiel der lineare Chirp oder Pulsabstände und Phasendifferenzen einer Pulssequenz einzeln variiert werden. Zum Abschluss werden die Ergebnisse zweier parametrischer Optimierungen diskutiert.

In Kapitel 7 wird der Einfluss der Pulsform-Komplexität auf das Ergebnis der Steuerung am Beispiel der transienten Dreiphotonenionisierung des Modellsystems K_2 untersucht. Die Dimensionalität des Suchraums wird mit einer Parametrisierung der spektralen Phase sukzessive eingeschränkt und mit der Komplexität der optimierten Pulsform verglichen. Die Ergebnisse für das schwerere Isotop $^{39,41}\text{K}_2$ werden ebenfalls diskutiert.

Im Mittelpunkt des achten Kapitels stehen die Steuerungsexperimente am prädissoziativen Trimer Na_2K , das gegenüber den Dimeren ein System mit zusätzlichen Freiheitsgraden und damit erhöhter Komplexität darstellt. Die Steuerung ergibt deutlich größere Ionen-Ausbeuten bei zunehmender Komplexität der optimierten Pulsformen. Besonders der Einfluss einzelner Pulseigenschaften zeigt ausgeprägte Abhängigkeiten.

Kapitel 9 fasst die Arbeit zusammen und macht Vorschläge für weiterführende Forschungsbemühungen.