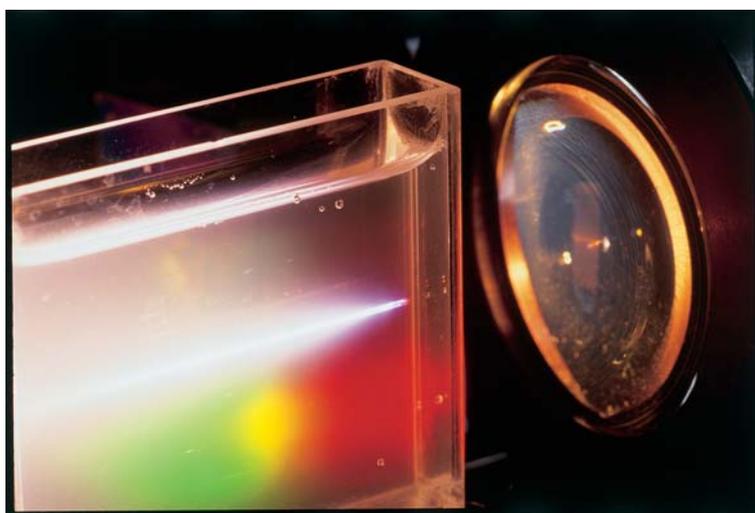


Adaptive Femtosekunden Quantenkontrolle chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase



**Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg**

vorgelegt von
Patrick Niklaus
aus Tett nang

Würzburg 2004

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Gerber
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Geurts
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Gerber
2. Prüfer: Prof. Dr. W. Kinzel
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Liste der Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Publikationen erschienen:

T. Baumert, T. Frohnmeyer, B. Kiefer, P. Niklaus, M. Strehle,
G. Gerber, and A. H. Zewail
Femtosecond transition state dynamics of cis-stilbene,
Appl. Phys. B **72**, 105–108 (2001).

T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber,
Photoselective adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase,
Nature **414**, 57–60 (2001).

T. Brixner, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Generation and characterization of polarization-shaped femtosecond laser pulses,
Appl. Phys. B [Suppl.], **74**, S133–S144 (2002).

T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase,
In D. R. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer and A. M. Weiner (Eds.), *Ultrafast Phenomena XIII*,
Volume 71 of *Springer Series in Chemical Physics*, pp. 481–483,
Springer, Berlin (2001).

T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Femtosecond learning control of quantum dynamics in gases and liquids: technology and applications,
J. Mod. Opt., **50**, 539–560 (2003).

T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Adaptive shaping of femtosecond polarization profiles,
J. Opt. Soc. Am. B, **20**, 878–881 (2003).

T. Brixner, C. Dietl, G. Krampert, P. Niklaus, E. Papastathopoulos, T. Pfeifer, R. Selle, G. Vogt, D. Walter, C. Winterfeldt, and G. Gerber,
Adaptive femtosecond quantum control,
In F. Krausz, G. Korn, P. Corkum, and I. A. Walmsley (Eds.), *Ultrafast Optics IV*,
Volume 95 of *Springer Series in Optical Sciences*, pp. 119–128, Springer, Berlin (2004).

T. Brixner, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Optimal control of molecular femtochemistry,
In *Proceedings of the XVIth International Conference on Laser Spectroscopy*, pp. 85–95,
World Scientific, (2003).

G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber,
Optimal control of photoisomerization,
submitted to *Nature*, (2004)

C. Dietl, E. Papastathopoulos, P. Niklaus, R. Improta, F. Santoro, and G. Gerber,
Femtosecond photoelectron spectroscopy of trans-stilbene above the reaction barrier,
(2004) submitted

Inhaltsverzeichnis

Liste der Veröffentlichungen	iii
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	5
2.1 Femtosekunden-Laserpulse	5
2.1.1 Mathematische Beschreibung	5
2.2 Licht-Materie-Wechselwirkungen in intensiven Laserfeldern	9
2.2.1 Erzeugung von Vibrationswellenpaketen	10
2.2.2 Rabi-Oszillationen	11
2.2.3 Multi-Photonen Absorption	13
2.2.4 Licht-Materie-Wechselwirkung im Hochintensitätsregime: Dressed States	17
2.2.5 Linienverbreiterungsmechanismen	19
2.3 Quanten-Kontrolle der Licht-Materie-Wechselwirkungen	25
2.3.1 Kontrollierbarkeit molekularer Systeme	26
2.3.2 Ein-Parameter Kontroll-Mechanismen	27
2.3.3 Optimale Kontroll-Theorie	29
2.3.4 Adaptive Pulsformung	31
2.3.5 Optimierungsalgorithmen	33
3 Experimenteller Aufbau	37
3.1 Überblick	37
3.2 Das Femtosekunden-Lasersystem	38
3.2.1 Titan-Saphir-Oszillator mit regenerativem Verstärker	38
3.2.2 Pump-Probe Technik	40
3.3 Frequenzkonversion	41
3.3.1 Frequenzverdopplung	41
3.3.2 Selbstphasenmodulation	44
3.4 Manipulation der spektralen Phase	45
3.4.1 Femtosekunden Puls-Formung	45
3.5 Laserpuls-Charakterisierung	50
3.5.1 Autokorrelation	50
3.5.2 Frequency-Resolved Optical Gating (FROG)	52
3.5.3 Spektrale Interferometrie	53
3.5.4 Wigner- und Husimi-Darstellung von fs-Laserpulsen	54

4	Femtochemie in der flüssigen Phase	57
4.1	Einführung	57
4.2	Wechselwirkungen in der flüssigen Phase	58
4.3	Steuerung photochemischer Reaktionen: Spektroskopische Methoden . . .	61
4.3.1	Emissionsspektroskopie	62
4.3.2	Transiente Absorptionsspektroskopie	63
4.4	Zusammenfassung	72
5	Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Kontrolle einer Mehr-Photonen Anregung	73
5.1	Einführung	73
5.2	Adaptive Kontrolle einer Mehr-Photonen Anregung	74
5.2.1	Das molekulare System	74
5.2.2	Experimenteller Aufbau	76
5.2.3	Direkte Optimierung der molekularen Anregung	77
5.2.4	Entfernen der Intensitätsabhängigkeit	81
5.2.5	Kontrollmechanismen	84
5.3	Zusammenfassung	92
6	Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Photochemische Selektivität	95
6.1	Einführung	95
6.2	Photoselektive adaptive Quanten-Kontrolle in der flüssigen Phase	96
6.2.1	Die molekulare Systeme	96
6.2.2	Experimenteller Aufbau	98
6.2.3	Ein-Parameter-Kontrolle	99
6.2.4	Selektive Anregung mit Mehr-Parameter-Kontrolle	102
6.2.5	Kontroll-Mechanismus	104
6.3	Zusammenfassung	107
7	Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Optimierung einer Photoisomerisierungsreaktion	109
7.1	Einführung	109
7.2	Kohärente Kontrolle einer photoinduzierten <i>trans</i> → <i>cis</i> Isomerisierung .	110
7.2.1	Das molekulare System	110
7.2.2	Experimenteller Aufbau	113
7.2.3	Zeitaufgelöste Isomerisierungsreaktion	116
7.2.4	Optimierung der Isomerisierungsausbeute	119
7.3	Zusammenfassung	123
8	Zusammenfassung	125
A	Optimierung einer Katalysator-Aktivierung	129
A.1	Einführung	129
A.2	Experimentelle Durchführung	130
A.2.1	Experimenteller Aufbau	130
A.2.2	Das molekulare System	131

A.2.3 Optimierung der Katalysator-Aktivierung in der Gasphase	132
A.3 Zusammenfassung	135
Literaturverzeichnis	137
Danksagung	161
Lebenslauf	162

Abbildungsverzeichnis

1.1	Makroskopische Kontrolle in der konventionellen Chemie	2
2.1	Erzeugung eines Vibrationswellenpakets	10
2.2	Rabi-Oszillationen	12
2.3	Nichtresonante Multi-Photonen Prozesse	15
2.4	Energieniveau-Diagramm im Hochintensitätsregime	19
2.5	Inhomogene Linienverbreiterung	21
2.6	Entwicklung eines Photonen-Echos	24
2.7	Ein-Parameter Kontroll-Mechanismen	28
2.8	Closed-loop adaptive Kontrolle	32
2.9	Evolutionärer Algorithmus	34
2.10	Parallele Ausführung des evolutionären Algorithmus	35
3.1	Schematischer experimenteller Aufbau	37
3.2	Femtosekunden Lasersystem	39
3.3	Zwei-Farben Pump-Probe Aufbau	40
3.4	Femtosekunden-Pulsformer	46
3.5	Interferometrische Autokorrelation	50
3.6	Frequency-Resolved Optical Gating (FROG)	52
3.7	Spektrale Interferometrie	53
4.1	Schwingungsrelaxation in der flüssigen Phase	59
4.2	Emissions-Spektroskopie	62
4.3	Absorptionsbereiche im UV-VIS-Spektrum	64
4.4	Schematischer Aufbau der UV/VIS-Absorptionsspektroskopie	65
4.5	Weißlicht-Spektrum	66
4.6	Gruppenfrequenzen im IR-Spektralbereich	68
4.7	Schematischer Aufbau der IR-Absorptionsspektroskopie	69
4.8	Spektrum von Signal- und Idler-Puls	70
4.9	Charakterisierung des MIR-Laserpulses	71
5.1	MLCT-Chromophor $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$	75
5.2	MLCT-Anregung im Metall-Ligand (M-L) Chromophor	76
5.3	Potentialenergiediagramm von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$	77
5.4	Experimenteller Aufbau	78
5.5	Evolutionsskurve der Maximierung der Emission von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$	79

5.6	Korrelationsdiagramm zwischen der Emissions- und SHG-Maximierung . . .	80
5.7	Evolutionskurven der Optimierung des Verhältnisses Emission/SHG . . .	82
5.8	Korrelationsdiagramm der Optimierung des Verhältnisses Emission/SHG	83
5.9	Optimale Laserpulsformen in Husimi-Darstellung	85
5.10	Optimale Laserpulsformen einer zweiten Optimierung	86
5.11	Störungstheoretisches Modell für die Zwei-Photonen Anregung	89
6.1	Photochemische Selektivität in der flüssigen Phase	96
6.2	Absorptions- und Emissionsspektrum von DCM	97
6.3	Photochemische Selektivität durch Absorptionswellenlänge	98
6.4	Schematischer experimenteller Aufbau	99
6.5	Ein-Parameter Kontroll-Verfahren	100
6.6	Selektive Anregung mit adaptiver Pulsformung	102
6.7	Optimale Laserpuls-Formen in Husimi-Darstellung	103
6.8	Zweite Optimierung der selektiven molekularen Anregung	104
7.1	Molekulare Struktur von NK88	111
7.2	Potentialdiagramm und Grundzustands-Absorptionsspektrum	112
7.3	Schema des experimentellen Aufbaus	114
7.4	Weißlichtspektrum bei 400nm	115
7.5	Spektral aufgelöste transiente Absorption	117
7.6	Transiente Absorption bei 400 nm und 460 nm	118
7.7	Transiente Absorption bei 360 nm und 520 nm	119
7.8	Evolutionskurven der Optimierung	120
7.9	XFROG-Traces der optimalen 400 nm Laserpulse	122
A.1	Schematischer experimenteller Aufbau	130
A.2	Ziegler-Natta Polymerisierungsreaktion	131
A.3	Massenspektrum von $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	132
A.4	Optimierungsziel der Katalysator-Aktivierung	133
A.5	Massenspektrum mit optimal geformtem Puls	133
A.6	Quantitatives Ergebnis der Optimierung	134

1 Einleitung

Zur Zeit wird kaum ein anderes Thema sowohl von der Öffentlichkeit als auch von der Wirtschaft und Politik so heftig diskutiert wie der hohe Rohölpreis. Die aus diesem Rohstoff erzeugten organischen Chemierohstoffe werden durch Verfahren der Petrochemie und durch weitere nachgeschaltete Verarbeitungsstufen zu Endprodukten (Polymere, Aromastoffe, Pharmazeutika, u.ä.) umgesetzt, die wie keine anderen Materialien unser heutiges Leben prägen. Erdöl ist (langfristig) ein knappes Gut, das eine Reichweite von nur noch wenigen Jahrzehnten hat. Aufgrund des damit weiter steigenden Ölpreises ist eine effizientere Umwandlung von Erdöl in Kraftstoffe und Chemierohstoffe mit weniger teils schädlichen Nebenprodukten ein wichtiges Arbeitsgebiet. Zudem gewinnen angesichts der wenigen Reserven ölundabhängige Wege zu Kraftstoffen und Chemierohstoffen daher zunehmend an Bedeutung. Dieser Wechsel der Rohstoffbasis erfordert eine neuartige Chemie, die tiefgreifende Folgen für die weiterverarbeitende Industrie haben wird. Neben diesem Beispiel der Petrochemie besteht in allen Bereichen der konventionellen Chemie der Wunsch nach effizienteren Synthesemethoden mit weniger Zwischenschritten bzw. der Bildung neuer Substanzen. Bisher liegt die einzige Möglichkeit einer Effizienzsteigerung darin, die Ausbeute der gewünschten Reaktionsprodukte durch Veränderungen des Gleichgewichts der beteiligten Reaktanden und den entstehenden Produkten zu erhöhen, indem die für die jeweilige Reaktion idealen makroskopischen Reaktionsparameter, wie Temperatur, Druck, Konzentration oder pH-Wert, eingestellt werden (siehe Abbildung 1.1). Dabei kann jedoch kein direkter Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der chemischen Reaktionen genommen werden, wie zum Beispiel das Brechen und Bilden von Bindungen zwischen den Atomen.

Ein Grund hierfür war vor allem die fehlende zeitliche Auflösung vorhandener Technologien. Betrachtet man die Dynamik einer chemischen Reaktion, so ist die Zeitskala, auf der die Primärprozesse ablaufen, durch die Bewegung der Atome in ihrem molekularen Verbund vorgegeben. Perioden dieser Schwingungsbewegungen in kleinen Molekülen sind in der Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-14} s zu finden. Sowohl die Kopplung mehrerer Schwingungsmoden in großen Molekülen als auch die Einführung einer Lösungsumgebung erhöhen die Komplexität der chemischen Reaktionen erheblich. Die Entwicklung von Lasern, die Pulse mit Dauern von unter 100 Femtosekunden (fs) ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) generieren, ermöglichten zum ersten Mal den experimentellen Zugang zu dieser „ultraschnellen“ Zeitskala. Ultrakurze Laserpulse werden heutzutage in vielen Bereichen der Chemie, Physik sowie Biologie eingesetzt, um die Dynamik molekularer Primärprozesse, wie z.B. dem Brechen und Bilden von Bindungen in chemischen Reaktionen, in Echtzeit zu verfolgen. Im Bereich der Chemie wird dementsprechend diese zeitaufgelöste Spektroskopie-Technik als „Femtochemie“ bezeichnet.

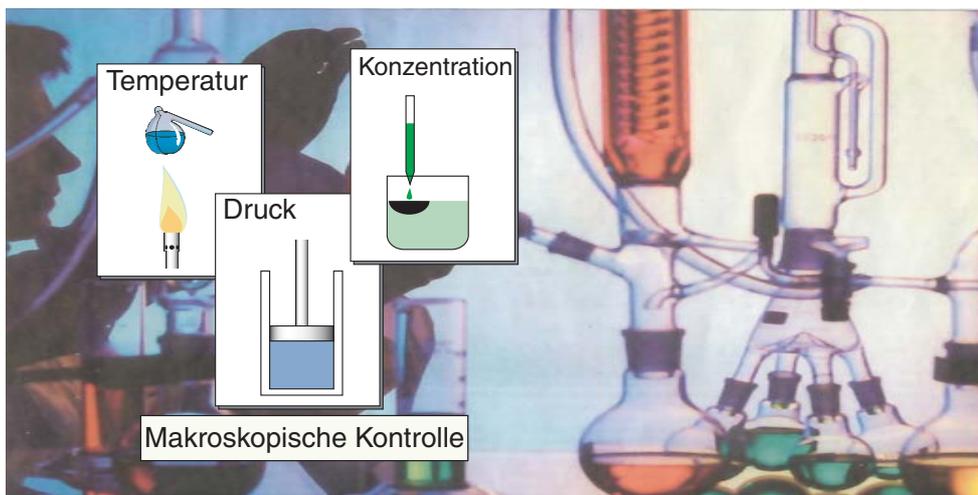


Abbildung 1.1: Makroskopische Kontrolle in der konventionellen Chemie.

Die Femtosekunden-Lasertechnologie bietet neben der zeitaufgelösten Aufklärung der Abfolge von chemischen Reaktionen die Voraussetzung, auch gezielt in den Ablauf der chemischen Reaktion einzugreifen und somit die molekulare Dynamik zu kontrollieren. Dies konnte jedoch, außer in vereinzelt Systemen, mit herkömmlichen Lasern bisher nicht demonstriert werden. Erst die Entwicklung neuartiger theoretischer Vorschläge ermöglichte die Verwirklichung dieser chemischen Kontrolle. Insbesondere erwies sich die Technik der adaptiven Femtosekunden Quantenkontrolle als universal einsetzbares Werkzeug zur Steuerung photochemischer und photophysikalischer Prozesse. In diesem relativ neuen Forschungsgebiet werden speziell geformte Femtosekunden Laserpulse eingesetzt, um die photoinduzierte Reaktion aktiv zu kontrollieren und somit die Verteilung der erzielbaren Reaktionsprodukte zu beeinflussen. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Methoden, die auf makroskopischer Ebene das Reaktionsgleichgewicht in einer chemischen Reaktion ändern, wird bei der Femtosekunden Quantenkontrolle auf mikroskopischer Ebene des untersuchten molekularen Systems die zeitliche Entwicklung der quantenmechanischen Wellenfunktion in den gewünschten Reaktionskanal gelenkt. Mit dieser Methode wäre eine Steigerung der Effizienz bei der Synthese von chemischen Verbindungen bei gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte möglich. Weiterhin wäre es im Hinblick auf das Eingangsbeispiel der Petrochemie denkbar, bestimmte neuartige chemische Reaktionen zu ermöglichen, die auf konventionellem Wege nicht durchführbar sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun Experimente zu der adaptiven Quantenkontrolle von chemische Reaktionen mit optimal geformten Femtosekunden Laserpulsen durchgeführt werden. Dabei sollte insbesondere untersucht werden, ob diese Technik auch in derjenigen Umgebung prinzipiell einsetzbar ist, in der chemische Reaktionen aufgrund der hohen Teilchendichten in der synthetischen Chemie durchgeführt werden: der flüssigen Phase. Dies stellt insofern eine Herausforderung dar, da lange Zeit angenommen wurde, dass diese hohen Teilchendichten in der kondensierten Phase eine erfolgreiche Kontrolle unmöglich machen würden. Sollte in ersten Experimenten dennoch demon-

striert werden, dass eine Kontrolle „einfacher“ Reaktionen in der kondensierten Phase trotz starker Wechselwirkungen mit der Lösungsumgebung möglich ist, so wäre das experimentelle Ziel, eine Steuerung auch komplexer Reaktionen in Lösung erfolgreich durchzuführen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Im Anschluss an diese Einführung werden in Kapitel 2 und Kapitel 3 die erforderlichen theoretischen sowie die experimentellen Grundlagen beschrieben, die für ein Verständnis der durchgeführten Experimente notwendig sind. Das dritte Kapitel gibt eine Übersicht über die verschiedenen experimentellen Techniken zur Gewinnung von Rückkopplungssignalen in der flüssigen Phase, die eine quantitative Aussage über den mit einem geformten Laserpuls erzielten Reaktionsausgang erlauben. Zudem werden die möglichen Wechselwirkungseffekte mit der Lösungsumgebung diskutiert, welche die für die Kontrolle notwendige Kohärenz zerstören. Unter Verwendung von komplex geformten Laserpulsen wird in den Kapiteln 5 und 6 erstmals die Effizienz einer Multi-Photonen-Anregung in komplexen Molekülen in der flüssigen Phase optimiert. Dabei wird die vorherrschende Intensitätsabhängigkeit des Anregungsprozesses im ersten Fall mit Hilfe der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem nichtlinearen Kristall entfernt. In dem Experiment, das in Kapitel 6 vorgestellt wird, ist es gelungen, zwei verschiedene Moleküle selektiv mit geformten Femtosekunden Laserpulsen in einem Multi-Parameter Kontrollschema anzuregen, obwohl alle „einfachen“ Ein-Parameter Kontrollmechanismen bei dieser Aufgabe scheiterten. Das Kapitel 7 beschäftigt sich schließlich mit einem Kontrollexperiment, in dem unter Verwendung der transienten Absorptionsspektroskopie zur Rückkopplung erstmals die Ausbeute und Effizienz einer Photoisomerisierungsreaktion in Lösung gesteuert werden konnte. Im Anhang A wird ein Experiment diskutiert, in dem es in der Gasphase gelungen ist, unter Anwendung von optimal geformten Laserpulsen einen komplexen Metallozen-Katalysator, der in Olefinpolymerisierungen eingesetzt wird, gezielt zu aktivieren. Das achte Kapitel fasst die gewonnenen Ergebnisse zusammen.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden kurz die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der in den späteren Kapiteln diskutierten Experimente zur adaptiven Femtosekunden Quanten-Kontrolle von chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase notwendig sind. Zu Beginn wird der mathematische Formalismus zur Beschreibung von Femtosekunden (fs) Laserpulsen kurz erläutert. Anschließend werden verschiedene Effekte der Laser-Materie Wechselwirkung beschrieben, die in den mit den fs-Laserpulsen erreichbaren hohen Intensitätsbereichen auftreten können und somit bei der Diskussion unserer Experimente berücksichtigt werden müssen. Danach wird das Forschungsgebiet der Quantenkontrolle vorgestellt und die verschiedenen theoretischen Ansätze zur Steuerung verschiedener Licht-Materie Wechselwirkungen kurz umrissen, insbesondere die in unserer Arbeitsgruppe experimentell verwirklichte Methode der adaptiven Pulsformung. Abschließend wird die Funktionsweise des dazu benötigten Optimierungsalgorithmus erläutert.

2.1 Femtosekunden-Laserpulse

Wie in der Einführung erläutert wurde, stellen fs-Laserpulse das perfekte experimentelle „Werkzeug“ dar, um ultraschnelle Prozesse, wie die atomare Dynamik in Molekülen, zeitaufgelöst zu beobachten bzw. aktiv zu steuern. Es wird später in diesem Kapitel beschrieben, wie man für diese Kontrolle photophysikalischer Prozesse geformte fs-Laserpulse verwenden kann. Daher wird zur späteren Beschreibung der Technik der fs-Laserpulsformung und den Experimenten von Kapitel 5–7 zur Kontrolle molekularer Prozesse bzw. photochemischer Reaktionen in der flüssigen Phase der mathematische Formalismus der fs-Laserpulse hier kurz umrissen. Eine ausführliche Beschreibung findet sich zum Beispiel in [1, 2]. Im folgenden werden einige Größen definiert, die zur zeitlichen bzw. spektralen Beschreibung von fs-Laserpulsen geeignet sind und auf die im folgenden zurückgegriffen wird.

2.1.1 Mathematische Beschreibung

Die mathematische Beschreibung geht von dem reellen elektrischen Feld $E(t)$ aus, das den zeitlichen Verlauf eines Laserpulses an einem gegebenen Punkt im Raum definiert. Die elektrischen Felder des Laserpulses $E(t)$ im Zeitraum und $E(\omega)$ im Frequenzraum inklusive der schnellen Oszillationen der Trägerfrequenz, der Amplitude der Einhüllenden

und der Phase sind durch die Fourierbeziehungen

$$E(t) = \mathcal{FT}\{E(\omega)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.1)$$

$$E(\omega) = \mathcal{FT}^{-1}\{E(t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

miteinander verknüpft. Analog zu [1] kann man das reelle elektrische Feld in die komplexen Komponenten $E^+(t)$ und $E^-(t)$ gemäß den Beziehungen

$$E^+(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.3)$$

$$E^-(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 E(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.4)$$

zerlegen. Für diese beiden Komponenten des elektrischen Feldes gilt aufgrund der Symmetrierelation $E(-\omega) = E(\omega)^*$ die Beziehung $E^-(t) = (E^+(t))^*$. Das physikalische Feld lässt sich dann leicht über die Gleichung

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t) = 2 \operatorname{Re} E^+(t) \quad (2.5)$$

aus dem komplexen Feld $E^+(t)$ zurückgewinnen. In Rechnungen bietet die Verwendung von $E^+(t)$ gewisse Vorteile, da $E^+(\omega)$ nur für physikalisch sinnvolle Frequenzen $\omega \geq 0$ von Null verschieden ist. Das komplexe Feld $E^+(t)$ kann in eine zeitliche Einhüllende bzw. Amplitude $A(t)$ und eine zeitliche Phasenfunktion $\Phi(t)$ aufgeteilt werden:

$$E^+(t) = A(t)e^{i\Phi(t)}. \quad (2.6)$$

Die Phasenfunktion $\Phi(t)$ lässt sich in eine Taylor-Reihe um den Zeitpunkt t_0 entwickeln, so dass man die so genannte Chirpentwicklung der Phase im Zeitraum gemäß

$$\Phi(t) = a_0 + a_1(t - t_0) + \frac{1}{2}a_2(t - t_0)^2 + \dots \quad (2.7)$$

erhält, wobei der Faktor $a_0 = \Phi(t_0)$ als die absolute Phase des elektrischen Feldes bezeichnet wird, welche die genaue Position der Lichtschwingung relativ zur Einhüllenden festlegt. Die Größe $a_1 = \Phi'(t)|_{t_0}$ gibt die Trägerfrequenz ω_0 des elektrischen Feldes an. Die weiteren Terme a_n ($n \geq 2$) werden als „Chirp“ ($n - 1$)-ter Ordnung im Zeitraum bezeichnet (aus dem Englischen „to chirp“: zwitschern). Falls $a_2 = \Phi''(t)|_{t_0} > 0$ gegeben ist, so spricht man von einem „Up-Chirp“, da im Verlauf der Zeit die momentane Frequenz anwächst. Analog entspricht $a_2 = \Phi''(t)|_{t_0} < 0$ einem „Down-Chirp“.

Entsprechend der Vorgehensweise im Zeitraum lässt sich auch im Frequenzraum das elektrische Feld $E(\omega)$ durch seine beiden komplexen Komponenten $E^+(\omega)$ und $E^-(\omega)$

darstellen. Analog kann auch $E^+(\omega)$ eindeutig in die reelle spektrale Amplitude $|E^+(\omega)|$ und die spektrale Phase $\Phi(\omega)$ zerlegt werden:

$$E^+(\omega) = |E^+(\omega)| e^{-i\Phi(\omega)} \quad (2.8)$$

Auch im Frequenzraum kann die spektrale Phase in eine Taylorreihe um die Zentralfrequenz ω_0 entwickelt werden und man erhält für $\Phi(\omega)$ die Reihe

$$\Phi(\omega) = b_0 + b_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}b_2(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (2.9)$$

Die Entwicklungskoeffizienten

$$b_n = d^n \Phi(\omega) / d\omega^n |_{\omega=\omega_0}$$

werden dabei als Chirp ($n-1$)-ter Ordnung im Frequenzraum bezeichnet. Der Koeffizient nullter Ordnung b_0 entspricht einer physikalisch unbedeutenden konstanten Phase und der Koeffizient erster Ordnung b_1 einer reinen zeitlichen Verschiebung des Laserpulses relativ zum Zeitnullpunkt $t = t_0$. Falls $b_n = 0$ für alle $n > 1$, so spricht man von im Frequenzraum „ungechirpten“ Pulsen.

Im Hinblick auf die Erzeugung geformter fs-Laserpulse lässt sich eine gezielte Veränderung der Phasenfunktion $\Phi(t)$ im Zeitraum aufgrund der damit verbundenen Änderung des Frequenzspektrums nur schwer realisieren. Allerdings ist eine Manipulation der Phasenfunktion $\Phi(\omega)$ im Frequenzraum relativ einfach zu bewerkstelligen. Bereits der Durchgang ultrakurzer Laserpulse durch dispersive optische Medien verändert die Phasenfunktion $\Phi(\omega)$ deutlich, da die unterschiedlichen spektralen Anteile aufgrund der Materialdispersion verschiedene optische Weglängen zurücklegen. Bei Durchlaufen eines dispersiven Mediums der Länge L mit frequenzabhängigem Brechungsindex $n(\omega)$ verändert sich die Phasenfunktion $\Phi(\omega)$ um einen zusätzlichen Term $\psi(\omega)$ wie folgt:

$$\Phi(\omega) \rightarrow \Phi(\omega) + \psi(\omega) = \Phi(\omega) + \frac{\omega n(\omega)L}{c}, \quad (2.10)$$

wobei c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit darstellt. Diese Beeinflussung der Phasenfunktion durch dispersive Elemente im Strahlengang bedingt einerseits eine unerwünschte Verlängerung der Pulsdauer des fs-Laserpulses. Andererseits kann eine Manipulation der Phase $\Phi(\omega)$ auch kontrolliert durch spezielle Anordnungen dispersiver Elemente eingeführt werden, um bestimmte Veränderungen der Zeitstruktur der Laserpulse zu generieren, da über die Fouriertransformation auch die zeitliche Phasenfunktion $\varphi(t)$ verändert wird. Dies wird zum Einen beim Verstärkungsprozess im fs-Lasersystem (vgl. Abschnitt 3.2.1) als auch bei der Generation komplex geformter Laserpulse in einem Pulsformer (vgl. Abschnitt 3.4.1) ausgenutzt.

Die mit dem Laserpuls verbundene zeitliche Intensität $I(t)$ ist als zeitliche Mittelung von $E^2(t)$ über eine optische Schwingung der Dauer $T = 2\pi/\omega(t)$ definiert [1] durch

$$I(t) = \varepsilon_0 c n \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} E^2(t') dt' = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n A^2(t), \quad (2.11)$$

wobei ε_0 für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und n für den Brechungsindex des optischen Mediums stehen. Analog dazu erhält man durch eine Mittelung im Frequenzraum die spektrale Intensitätsverteilung $I(\omega)$

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0 cn |E^+(\omega)|^2. \quad (2.12)$$

Somit lässt sich die Energie E_p eines einzelnen Laserpulses durch Integration der Intensität über die Zeit sowie über das räumliche Profil des Laserstrahls bestimmen:

$$E_p = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, t) dx dy dt \quad (2.13)$$

Die Pulsdauer τ_p wird in dieser Arbeit über die Halbwertsbreite (FWHM) der zeitlichen Intensität $I(t)$, und die spektrale Bandbreite $\Delta\omega_p$ über die Halbwertsbreite des spektralen Intensitätsverlaufs $I(\omega)$ definiert. Man muss jedoch beachten, dass diese Definition der Halbwertsbreite nur für „einfache“ Pulsformen, die keine komplexen Strukturen aufweisen, sinnvoll ist. Für komplexe Pulsformen ist eine sinnvolle Charakterisierung der Laserpulse nur durch den vollständigen Verlauf von $E^+(t)$ bzw. $E^+(\omega)$ möglich. Da die zeitlichen und spektralen Eigenschaften des elektrischen Felds über die Fourierbeziehungen aus Gl. (2.1) und (2.2) miteinander verbunden sind, können auch die Bandbreite und die Pulsdauer nicht unabhängig voneinander verändert werden. Für die Unschärfebeziehung des so genannten Zeit-Bandbreite-Produkts $\Delta\omega_p\tau_p$ gilt eine untere Grenze

$$\Delta\omega_p\tau_p = 2\pi\Delta\nu_p\tau_p \geq 2\pi c_B, \quad (2.14)$$

wobei c_B eine numerische Konstante darstellt, die in der Größenordnung von 1 liegt und von der Pulsform im Zeit- bzw. Frequenzraum abhängt [1]. Um einen zeitlich kurzen Laserpuls zu erzeugen, benötigt man also ein breites Spektrum. Gilt in der Ungleichung (2.14) das Gleichheitszeichen exakt, so spricht man von einem „bandbreitebegrenztem“ oder „Fourierbegrenztem“ Puls.

Eine wichtige Pulsform stellt der Gaußsche-Laserpuls dar, da er experimentell häufig auftritt und mathematisch einfach zu beschreiben ist. Das elektrische Feld eines Gauß-Pulses ist im Zeit- bzw. Frequenzraum im zeitlich ungechirpten Fall gegeben durch die beiden Beziehungen [1]

$$E^+(t) = \frac{E_0}{2} e^{-2\ln 2 \frac{t^2}{\tau_p^2}} \cdot e^{i\omega_0 t} \quad (2.15)$$

$$E^+(\omega) = \frac{E_0\tau_p}{4\sqrt{\ln 2}} \cdot e^{-\frac{\tau_p^2}{8\ln 2}(\omega-\omega_0)^2}, \quad (2.16)$$

wobei ω_0 die Zentralfrequenz und τ_p die Dauer des Pulses bezeichnet. Dieser zeitliche ungechirpte Puls entspricht hier auch dem spektral ungechirpten und dem bandbreitebegrenzten Puls. Eine Besonderheit von Gaußschen Laserpulsen ist, dass das Einführen von linearem Chirp im Frequenzraum auch im Zeitraum zu linear gechirpten Pulsen führt. Bei einer gegebenen spektralen Bandbreite $\Delta\omega$ steigt die Pulsdauer linear gechirpter

Pulse (τ_p) gegenüber dem ungechirpten Fall (τ_0) um den Faktor [1]

$$\frac{\tau_p}{\tau_0} = \sqrt{1 + \left(4 \ln 2 \cdot \frac{b_2}{\tau_0^2}\right)^2}, \quad (2.17)$$

wobei die Form des Intensitätsverlaufes $I(t)$ erhalten bleibt.

Wird sowohl für das räumliche als auch für das zeitliche Profil des Laserstrahls eine Gauß'sche Verteilung mit Strahltaille w_0 angenommen, so kann man eine Abschätzung für die Größenordnungen des mit unserem Lasersystem erreichbaren Spitzenintensitäten machen. Somit kann die Integration in Gleichung (2.13) explizit durchgeführt werden und man erhält für die Spitzenintensität I_0 den Ausdruck

$$I_0 = \sqrt{\frac{16 \ln 2}{\pi^3}} \frac{E_p}{w_0^2 \tau_p}. \quad (2.18)$$

Das fs-Lasersystem liefert Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm, Pulsenergien von maximal 1 mJ und Pulsdauern von etwa 80 fs (siehe Kap. 3.2.1). Nun kann man zur Abschätzung des Intensitätsbereichs die Spitzenintensität im unfokussierten bzw. im fokussierten Fall betrachten. Bei einer Annahme einer Strahltaille des Laserstrahls ohne Fokussierung von etwa $w_0 = 3$ mm ergibt sich für die Spitzenintensität ein Wert von $I_0 \approx 8 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$. Fokussiert man nun mit einer Linse diesen Strahl des fs-Lasers auf eine Strahltaille im Fokus von etwa $w_0 = 50 \mu\text{m}$, so erhält man eine Spitzenintensität von ca. $I_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Natürlich ist diese Abschätzung sehr ungenau, da die Strahltaillen nicht vermessen wurden, aber für eine Bestimmung der Größenordnung ist sie ausreichend.

2.2 Licht-Materie-Wechselwirkungen in intensiven Laserfeldern

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wurde, können in den Experimenten zur Kontrolle von Licht-Materie-Wechselwirkungen mittels geformter fs-Laserpulse, die in den Kapiteln 5, 6 und 7 diskutiert werden, sehr hohe Laserintensitäten von bis zu 10^{14} W/cm^2 auftreten. Der Gültigkeitsbereich der störungstheoretischen Beschreibung der Wechselwirkung von Molekülen mit Laserpulsen wird bei Intensitäten dieser Größenordnung verlassen und es treten zusätzliche Hochintensitätseffekte auf, deren dynamisches Verhalten vornehmlich von der Intensität der Laserstrahlung abhängt. Im Hinblick auf die durchgeführten Kontrollexperimente mit fs-Laserpulsen können diese zusätzlichen Effekte weitere Kontrollparameter darstellen, die mit Hilfe der Pulsformung ausgenutzt werden können, um das gestellte Optimierungsziel zu erreichen. Neben dieser Möglichkeit bedeutet dies allerdings auch, dass eine Interpretation der erzielten Optimierungsergebnisse sich zumindest für komplexere Systeme sehr schwierig gestaltet. Aufgrund dieser intensitätsabhängigen Einflüsse auf das Optimierungsergebnis ist es oft nicht möglich, den genauen Kontrollmechanismus zu bestimmen.

Im folgenden Abschnitt werden einige wichtige Phänomene dieser Laser-Materie-Wechselwirkung kurz beschrieben. Allerdings soll an dieser Stelle darauf hingewiesen

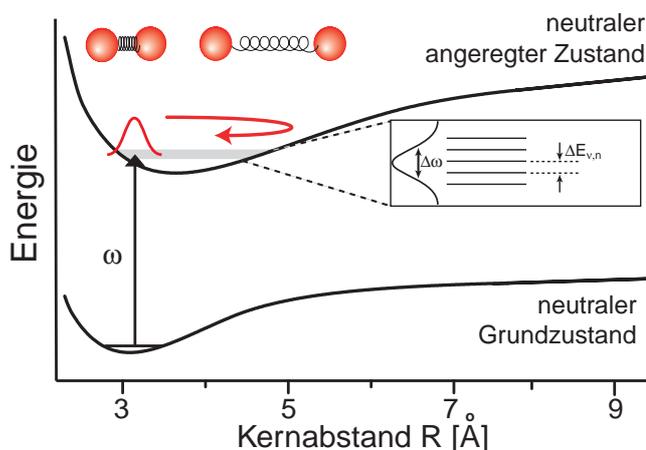


Abbildung 2.1: Erzeugung eines Vibrationswellenpakets durch Absorption eines fs-Laserpulses. Ein Wellenpaket wird durch die kohärente Kopplung mehrerer Vibrationsniveaus innerhalb der Bandbreite des Laserpulses auf der Potentialfläche des angeregten Zustands präpariert. Anschließend kann die Bewegung des Wellenpakets entlang der Reaktionskoordinate mit einem zweiten zeitverzögerten Laserpuls verfolgt werden. Bei einem zweiatomigen Molekül entspricht die Translation des Wellenpakets zwischen den Umkehrpunkten der Potentialkurve der Streckeschwingung der beiden Atome.

werden, dass diese Diskussion keineswegs vollständig ist, da dies den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Zudem wird zur Veranschaulichung der verschiedenen Prozesse zumeist ein Zwei-Niveau-System als vereinfachtes Modell betrachtet. Die Wechselwirkung der intensiven Laserfelder mit größeren Molekülen und insbesondere in der flüssigen Phase erhöht natürlich die Komplexität zusätzlich.

2.2.1 Erzeugung von Vibrationswellenpaketen

Eine Form der Laser-Materie Wechselwirkung, die besonders für die Beschreibung der Quantenkontrolle von Bedeutung ist, ist die Erzeugung eines Vibrationswellenpakets. Dazu wird weniger die hohe Intensität als die spektrale Breite der fs-Laserpulse ausgenutzt. Die Beobachtung der Bewegung eines Wellenpakets, z.B. mittels der Pump-Probe Technik (vgl. Kap. 3.2.2), erlaubt eine sehr anschauliche Beschreibung der Dynamik der molekularen Bewegung in Echtzeit. Die grundlegende Idee bei dieser ultraschnellen molekularen Spektroskopie besteht in der Präparation eines molekularen Wellenpakets, gefolgt von der zeitaufgelösten Messung der Propagation sowie der Dispersion des Wellenpakets. Ein Wellenpaket ist definiert als eine kohärente Superposition von mehreren Energieeigenzuständen eines atomaren oder molekularen Systems. Die Besetzung der Vibrationsniveaus wird hierbei durch die Franck-Condon-Faktoren und die spektrale Breite des Laserpulses bestimmt. Daher muss zur Erzeugung eines Wellenpakets ein Laserpuls mit einer spektralen Breite verwendet werden, die im Vergleich zum Energieabstand der Zustände groß ist (siehe Abbildung 2.1). Die Abstände benachbarter Vibrationsniveaus liegen für kleine Moleküle in der Größenordnung von 10 – 100 meV. Zum Beispiel beträgt der Energieabstand der Vibrationsniveaus im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des Na_2 -Moleküls 13 meV.

Verwendet man fs-Laserpulse im sichtbaren Spektralbereich, so reicht die Bandbreite des Laserpulses aus, um mehrere Vibrationsniveaus kohärent miteinander zu koppeln und somit ein Vibrationswellenpaket auf der angeregten Potentialfläche zu erzeugen. Ein Vibrationswellenpaket im n -ten elektronischen Zustand wird beschrieben durch

$$|\varphi_n(r, t)\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu}(t) e^{-i\frac{E_{\nu,n}}{\hbar}t} |\varphi_{n,\nu}(r)\rangle. \quad (2.19)$$

Nach der Absorption des Laserpulses und der Erzeugung des Wellenpakets im n -ten angeregten Zustand beginnt es im zugehörigen elektronischen Potential entlang der Reaktionskoordinate zu propagieren. Anschaulich entspricht die Bewegung eines Vibrationswellenpakets in einem zweiatomigen Molekül im klassischen Sinn der Schwingungsbewegung der beiden Atomkerne gegeneinander mit der klassischen Periode

$$T = \frac{2\pi\hbar}{\Delta E_{\nu,n}}, \quad (2.20)$$

wobei $\Delta E_{\nu,n}$ dem mittleren Energieabstand der Vibrationsniveaus entspricht. Im Laufe der Bewegung verändert sich die Form des Wellenpakets aufgrund der Dephasierung. Der Anfangszustand des Wellenpakets wird von den Potentialenergieflächen des Grund- und des angeregten Zustands sowie von den Übergangs-Matrix-Elementen der Franck-Condon-Übergänge bestimmt. Dabei spielt die spektrale Verteilung des anregenden Laserpulses eine wichtige Rolle, während die darauf folgende Entwicklung des Wellenpakets durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben wird.

Es existieren verschiedene zeitaufgelöste Methoden, mit denen die Dynamik des Quantenzustands eines angeregten Moleküls beobachtet werden kann. Sie basieren alle auf der Tatsache, dass die Stärke der Wechselwirkung mit einem zweiten Laserpuls von der Form des Wellenpakets und dessen momentaner Position auf der Potentialfläche abhängt (siehe Kap. 3.2.2). Wenn das Experiment in einem Molekularstrahl in der Gasphase durchgeführt wird, so kann ein zeitverzögerter fs-Laserpuls das Wellenpaket aus dem gebundenen angeregten Zustand in einen dissoziativen Zustand transferieren und die entstehenden Fragmente können mit einem Massenspektrometer detektiert werden. Bei Experimenten in der flüssigen Phase kann die Population im angeregten Zustand zum Beispiel durch die Messung des Fluoreszenzsignals, das beim Übergang vom angeregten in einen energetisch tieferen Zustand auftritt, beobachtet werden.

2.2.2 Rabi-Oszillationen

Für geringe Intensitäten des Anregungslasers kann die Absorption in den angeregten Zustand als linearer Prozess angesehen werden. Für höhere Laserintensitäten jedoch sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten des angeregten und des Grundzustands nicht konstant, sondern verändern sich periodisch in der Zeit. Diese so genannte „Rabi-Oszillationszeit“ ist die Zeitskala, innerhalb der die ursprüngliche Population des Grundzustands in den angeregten Zustand transferiert wurde, und ist abhängig von der Intensität des Anregungslasers. Bei einer genügend hohen Intensität des fs-Lasers kann somit die Periodendauer der Rabi-Oszillation die Größenordnung der Laserpulsdauer kommen bzw. sie

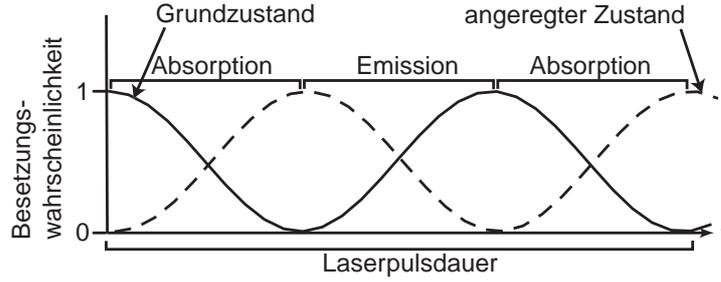


Abbildung 2.2: Vereinfachte Darstellung der Rabi-Oszillationen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten des Grundzustands und des angeregten Zustands oszillieren im Verlauf der Zeit mit der Periode der Rabi-Frequenz Ω_R . Bei genügend hohen Laserintensitäten kann diese Zeitdauer kleiner als die Pulsdauer des fs-Laserpulses werden und somit findet während dieser Dauer abwechselnd ein Umpumpen der Population durch Absorptions- und Emissionsprozesse statt.

noch unterschreiten, so dass eine periodische Änderung der Population innerhalb eines Laserpulses auftreten kann.

Die quantitative Beschreibung der Rabi-Oszillation geht von zwei quantenmechanischen Zuständen $|g\rangle$ und $|f\rangle$ aus, die über ein intensives Laserfeld miteinander gekoppelt sind, so ergibt sich die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ als kohärente Überlagerung der beiden Zustände zu [3]

$$|\Psi(t)\rangle = c_g(t)|g\rangle + c_f(t)|f\rangle, \quad (2.21)$$

wobei das Betragsquadrat von $c_g(t)$ und $c_f(t)$ die Wahrscheinlichkeit angibt, das Zwei-Niveau-System zur Zeit t im Zustand $|g\rangle$ bzw. $|f\rangle$ zu finden. Der Hamilton-Operator $H = H_0 + H_1$ für das System aus zwei Niveaus und der elektromagnetischen Welle setzt sich zusammen aus H_0 , dem Hamilton-Operator für das ungestörte System und H_1 , welches der Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators zwischen Atom/Molekül und kontinuierlichem Laserlicht der Feldstärke $E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t}$ ist. H_0 kann folgendermaßen dargestellt werden

$$H_0 = E_g |g\rangle\langle g| + E_f |f\rangle\langle f|, \quad (2.22)$$

mit den Energieeigenwerten E_i . H_1 lässt sich in der Dipolnäherung mit dem Dipolmoment μ schreiben als

$$H_1 = -\mu E(t) = -(\mu_{g,f} |g\rangle\langle f| + \mu_{f,g} |f\rangle\langle g|) E(t), \quad (2.23)$$

wobei $\mu_{g,f} = \mu_{f,g}^*$ das Matrixelement des elektrischen Dipols beschreibt ($\mu_{g,f}^{\vec{r}} = \langle g | e \vec{r} | f \rangle$). Durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = (H_0 + H_1) |\Psi(t)\rangle, \quad (2.24)$$

kann man die beiden Koeffizienten $c_g(t)$ und $c_f(t)$ bestimmen und es ergeben sich für die jeweiligen Betragsquadrate, d.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände $|g\rangle$

und $|f\rangle$, die folgenden Beziehungen [3]

$$|c_g(t)|^2 = 1 - |c_f(t)|^2 \quad (2.25)$$

$$|c_f(t)|^2 = \frac{(\mu_{f,g}E_0)^2/\hbar^2}{(\mu_{f,g}E_0)^2/\hbar^2 + (\omega_0 - \omega_{fg})^2/4} \sin^2 \left(\sqrt{\frac{(\mu_{f,g}E_0)^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega_0 - \omega_{fg})^2}{4}} t \right) \quad (2.26)$$

mit der Übergangsfrequenz

$$\omega_{fg} = \frac{E_f - E_g}{\hbar}. \quad (2.27)$$

Diese so genannte Rabi-Formel beschreibt bei genügend hohen Laserfeldstärken Oszillationen der Besetzung der beiden gekoppelten Zustände mit einer Frequenz Ω_R , der Rabi-Frequenz, gemäß

$$\Omega_R = \sqrt{\frac{(\mu_{f,g}E_0)^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega_0 - \omega_{fg})^2}{4}}. \quad (2.28)$$

Betrachtet man die Kopplung der beiden Zustände unter der Resonanzbedingung $\omega_0 \simeq \omega_{fg} = (E_f - E_g)/\hbar$, d.h. der Unterschied zwischen der Laserfrequenz und der Übergangsfrequenz ist sehr klein, so reduziert sich der Ausdruck für die Rabi-Frequenz zu

$$\Omega_R = \frac{\mu_{fg}E_0}{\hbar}. \quad (2.29)$$

Man erkennt, dass die Rabi-Frequenz sowohl von der eingestrahnten Laserintensität I_0 gemäß $I_0 = 1/2\epsilon_0 c E_0^2$ sowie von der Größe des Übergangsmatrixelements abhängt. Bei der Verwendung kurzer Laserpulse bestimmt die Rabi-Periodendauer $T_R = 2\pi/\Omega_R$ die Zeitskala, innerhalb der die ursprüngliche Population des Anfangszustands in den gekoppelten höheren Zustand und wieder zurück transferiert wird (siehe Abb. 2.2). Bei genügend hoher Intensität des Lasers wird diese Zeitskala für eine Rabi-Periode vergleichbar mit der Größenordnung der Laserpulsdauer. Im Hochintensitätsregime von fs-Laserpulsen darf somit das wiederholte Umpumpen von Population durch die Rabi-Oszillationen zwischen den gekoppelten Zuständen innerhalb der Pulsdauer nicht mehr vernachlässigt werden, und man verlässt somit den Gültigkeitsbereich der Störungstheorie.

2.2.3 Multi-Photonen Absorption

Ein weiterer nichtlinearer Prozess, bei dem hohe Laserintensitäten benötigt werden und der wesentlich für die Kontrollexperimente aus Kapitel 5 und 6 ist, besteht in der Multi-Photonen Absorption. Dabei können angeregte Zustände in Atomen und Molekülen erreicht werden, indem mehr als ein Photon aus dem Laserfeld absorbiert wird. Man unterscheidet zwischen resonanter und nichtresonanter Multi-Photonen Absorption. Im resonanten Fall findet die Absorption mehrerer Photonen über einen oder mehrere reale Zwischenzustände statt. Bei genügend hohen Intensitäten können diese Zwischenzustände gesättigt werden. Im nichtresonanten Fall dagegen erfolgt der Übergang in

den angeregten Zustand durch die kohärente Absorption der erforderlichen Photonen über virtuelle Niveaus (siehe Abbildung 2.3a). Der Prozess der nichtresonanten Zwei-Photonen-Absorption (TPA, „Two-Photon Absorption“) wurde erstmals 1931 von Maria Göppert-Mayer in einer theoretischen Dissertation behandelt [4]. Eine ausführliche Beschreibung der Zwei-Photonen und Multi-Photonen Prozesse findet man zum Beispiel in [5].

Die nun folgende Beschreibung der Multi-Photonen Anregung orientiert sich stark an den Arbeiten von Silberberg und Mitarbeiter [6, 7]. Zunächst wird wieder zur Veranschaulichung ein Zwei-Niveau System betrachtet, das mit einem schwachen fs-Laserpuls mit elektrischem Feld $E(t)$ wechselwirkt. Hierbei wird angenommen, dass die Laserintensität niedrig genug ist, so dass der Gültigkeitsbereich der Störungstheorie noch nicht verlassen wurde. Bei einem resonanten Ein-Photonen Übergang aus dem elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ der Energie E_g in den angeregten Zustand $|f\rangle$ der Energie E_f erhält man mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung einen Ausdruck für die Amplitude der Wellenfunktion $a_f(t)$ des angeregten Zustands

$$a_f(t) = \frac{\mu_{fg}}{i\hbar} \int_{-\infty}^t E(t_1) e^{i\omega_0 t_1} dt_1, \quad (2.30)$$

wobei μ_{fg} das Dipolmatrixelement und $\omega_0 = (E_f - E_g)/\hbar$ die Frequenz des Übergangs beschreibt. Dabei wurde angenommen, dass die Dauer des elektrischen Felds viel kürzer als die Lebensdauer des angeregten Zustands ist. Die Ein-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand hängt nur von der Energie der Frequenzkomponente des Anregungspulses ab, die in Resonanz zur Frequenz des Übergangs steht. Weder die Phasen noch die Amplituden der anderen spektralen Komponenten beeinflussen somit die Übergangswahrscheinlichkeit.

Falls die Frequenzen des Spektrums des Laserpulses nicht in Resonanz mit Ein-Photonen Übergängen sind, kann bei genügend hoher Lichtintensität ein nichtresonanter Übergang durch die Absorption zweier Lichtquanten über einen virtuellen Zwischenzustand $|n\rangle$ erfolgen. In diesem Fall ist die Gesamtwellenfunktion des Systems nach der Wechselwirkung mit dem Laserpuls gegeben durch

$$|\Psi(t)\rangle = |g\rangle + a_f(t)|f\rangle. \quad (2.31)$$

Die Amplitude der Wellenfunktion im angeregten Zustand $a_f(t)$ berechnet sich mit zeitabhängiger Störungsrechnung zweiter Ordnung zu

$$a_f(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \mu_{fn} \mu_{ng} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_1} E(t_1) E(t_2) \times e^{i\omega_{fn} t_1} e^{i\omega_{ng} t_2} dt_1 dt_2. \quad (2.32)$$

Dabei sind die Größen ω_{fn} und ω_{ng} durch $\omega_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$ definiert und die Summation wird über alle möglichen Zwischenzustände des Systems durchgeführt. Da angenommen wurde, dass die Anregung durch fs-Laserpulse geschieht und die virtuellen Zwischenzustände weit von möglichen Resonanzen entfernt sind, addieren sich die einzelnen Beiträge der verschiedenen Kombinationen zweier Photonen kohärent nur für eine kurze

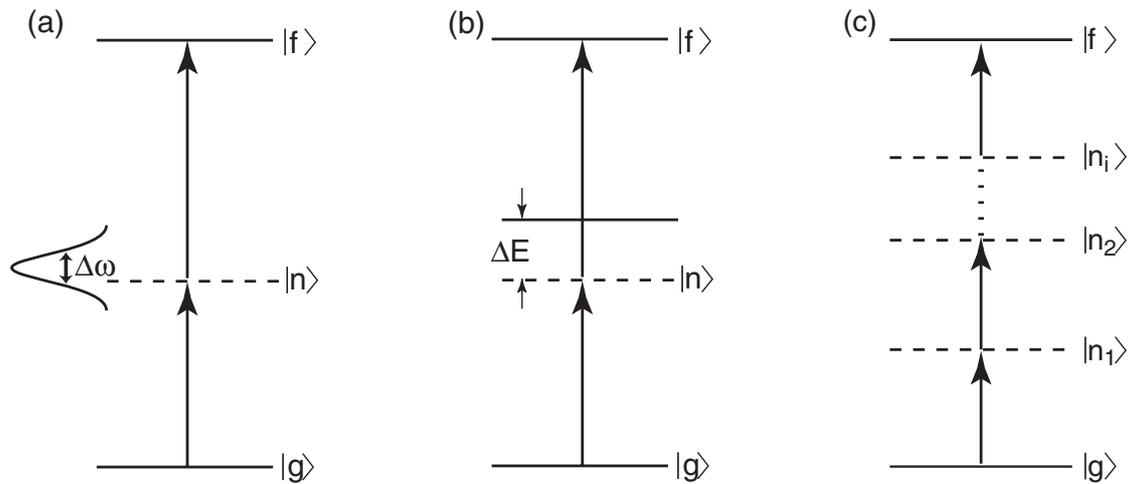


Abbildung 2.3: Schematische Energieniveau-Diagramme von nichtresonanten Multi-Photonen Prozessen. (a) Zwei-Photonen Absorption über ein virtuelles Niveau $|n\rangle$ (gestrichelte Linie). Zusätzlich ist noch eine schematische Darstellung des Spektrums des Anregungslasers eingezeichnet. (b) Der Prozess der Zwei-Photonen Absorption kann durch die Existenz eines realen Zustandes in der Nähe vom virtuellen Niveau unterstützt werden. (c) Multi-Photonen Absorption über mehrere virtuelle Zustände.

Zeit auf. Daher kann die Näherung

$$\sum_n \mu_{fn} \mu_{ng} e^{iE_n(t_2-t_1)/\hbar} \simeq \begin{cases} \langle f | \mu^2 | g \rangle, & |t_1 - t_2| < \bar{\omega}^{-1}, \\ 0, & |t_1 - t_2| \geq \bar{\omega}^{-1} \end{cases} \quad (2.33)$$

durchgeführt werden. In diesem Ausdruck kann die Summe dadurch ersetzt werden, dass die Energien der einzelnen Zwischenzustände durch eine gewichtete „Durchschnitts“-Energie $\hbar\bar{\omega}$ ausgedrückt werden [8]. Die Zwei-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit in den angeregten Zustand $P_{g \rightarrow f}^{(2-Ph)}$ ergibt sich unter Verwendung von Gl. (2.32) und (2.33) somit zu

$$P_{g \rightarrow f}^{(2-Ph)} = |a_f(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^4} \left| \frac{\langle f | \mu^2 | g \rangle}{\bar{\omega}} \right|^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) e^{i\omega_0 t} dt \right|^2. \quad (2.34)$$

Es kann im Rahmen dieser störungstheoretischen Behandlung gezeigt werden [6], dass die Übergangswahrscheinlichkeit einer Zwei-Photonen Anregung bei gegebener Energie und spektraler Bandbreite des Laserpulses für einen bandbreitebegrenzten Laserpuls, d.h. größte Spitzenintensität, maximal ist. Dieser Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt nur, wenn sich keine realen Zustände in der Nähe der virtuellen Zwischenzustände befinden. Falls allerdings doch ein realer Zustände im Abstand ΔE vom virtuellen Niveau existiert (siehe Abbildung 2.3b), so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit des Zwei-Photonen Prozesses proportional zu $1/\Delta E^2$. Je näher also ein realer Zustand zum virtuellen Niveau liegt, desto wahrscheinlicher ist der Prozess der Zwei-Photonen-Absorption [9, 10].

Entsprechend der Vorgehensweise bei der nichtresonanten Zwei-Photonen Absorption kann die Wahrscheinlichkeit für einen N -Photonen Übergang in den angeregten Zustand angegeben werden, wenn alle Übergänge zwischen den virtuellen Zwischenzuständen nichtresonant sind (siehe Abbildung 2.3c). Bei der Wechselwirkung mit einem fs-Laserpuls ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zur resonanten Fourier-Komponente von $E^N(t)$:

$$P_{g \rightarrow f}^{(N-Ph)} \sim \left| \int_{-\infty}^{\infty} E^N(t) e^{i\omega_0 t} dt \right|^2. \quad (2.35)$$

Hilfreich für die Interpretation mancher experimenteller Ergebnisse bei Mehr-Photonen Anregungen ist die Abhängigkeit der Absorptionsrate von der eingestrahlten Intensität des Lichtfelds. Innerhalb der Störungstheorie kann hergeleitet werden [5], dass die Absorptionsrate $W_{g \rightarrow f}^{N-Ph}$ für einen N -Photonenprozess mit der N -ten Potenz der Intensität skaliert:

$$W_{g \rightarrow f}^{N-Ph} = \sigma_{g \rightarrow f}^{N-Ph} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^N, \quad (2.36)$$

wobei $\sigma_{g \rightarrow f}^{N-Ph}$ einen verallgemeinerten Multi-Photonen Querschnitt angibt, der unter Verwendung von Fermi's Goldener Regel berechnet werden kann. Die Gültigkeit dieses Ausdrucks beschränkt sich jedoch auf den Bereich niedriger Intensitäten, in dem die störungstheoretische Behandlung gültig ist. Daher können Messungen von Mehr-Photonen Prozessen als Funktion der Laserintensität nur bedingt Rückschlüsse auf die physikalischen Prozesse erlauben.

Bei der bisherigen Beschreibung wurden nur sehr schmalbandige Energieniveaus betrachtet. Im Falle einer sehr breiten inhomogenen Absorptionslinie ist die Zwei-Photonen Absorption proportional zu einem Integral über die einzelnen Übergänge

$$P_{g \rightarrow f}^{(2-Ph)} \sim \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0) \left| \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t) e^{i\omega_0 t} dt \right|^2 d\omega_0, \quad (2.37)$$

wobei $g(\omega_0)$ die Funktion der Linienform beschreibt. Im Grenzfall einer sehr breiten Linie im Vergleich zur Laserbandbreite ergibt sich aus Gleichung (2.37) der Ausdruck

$$P_{g \rightarrow f}^{(2-Ph)} \sim \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E^2(t_1) E^{*2}(t_2) e^{i\omega_0(t_1-t_2)} dt_1 dt_2 d\omega. \quad (2.38)$$

Es kann gezeigt werden [6], dass diese Gleichung zu $\int_{-\infty}^{\infty} I^2(t) dt$ vereinfacht werden kann, und somit bei inhomogener Verbreiterung der Zwei-Photonen Prozess nur von der Intensität des Anregungspulses abhängt und dessen Phase keinen Einfluss hat.

Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, dass diese Beschreibung der Multi-Photonen Anregung nur bei relativ schwachen fs-Laserpulsen gültig ist

($I_0 < 10^{12} \text{W/cm}^2$). Bei höheren Laserintensitäten verlässt man zum einen den störungstheoretischen Geltungsbereich und zum anderen können verschiedene Hochintensitätseffekte den Multi-Photonen Prozess beeinflussen. In diesem Zusammenhang ist insbesondere eine Verschiebung der Energieniveaus aufgrund des so genannten „AC-Stark-Effekts“ (oder „optischen Stark-Effekts“) zu erwähnen. Dabei werden alle Energieniveaus in einem Atom oder Molekül durch die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Wechselfeld („AC“ von „Alternating Current“) aufgrund der induzierten atomaren Polarization um einen Energiebetrag verschoben, der sowohl von der Intensität als auch der Frequenz des Lichtfelds abhängt. Die Energieverschiebung eines atomaren Niveaus n , die durch ein elektrisches Lichtfeld $E(t)$ verursacht wird, ist gegeben durch den Ausdruck [11]:

$$\Delta E_n = \frac{1}{4} \sum_m \left\{ \frac{|\mu_{mn} \cdot E(t)|^2}{E_n - E_m - \hbar\omega} + \frac{|\mu_{mn} \cdot E(t)|^2}{E_n - E_m + \hbar\omega} \right\}, \quad (2.39)$$

wobei μ_{mn} das Dipolmatrixelement zwischen den Zuständen m und n beschreibt und den einzelnen Zuständen $|m\rangle$ die Energien E_m zugeordnet werden. Diese Verschiebung der verschiedenen Energieniveaus bedingt, dass bei hohen Intensitäten intermediäre Zustände in beziehungsweise aus der Resonanz geschoben werden können und sich die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer Multi-Photonen Anregung dadurch entscheidend verändern kann.

2.2.4 Licht-Materie-Wechselwirkung im Hochintensitätsregime: Dressed States

Geht man nun zu noch intensiveren Laserfeldern über ($\geq 10^{14} \text{W/cm}^2$), wie sie im Fokus eines verstärkten fs-Lasers erzeugt werden können, so darf der Einfluss der Licht-Materie Wechselwirkung nicht mehr als kleine Störung des Quantensystems angesehen werden und man verlässt den Gültigkeitsbereich der Störungsrechnung (vgl. Abschnitt 2.2.3). Bei der Beschreibung von Licht-Materie Wechselwirkungen im Hochintensitätsregime wird ein Quantensystem am besten durch die Einführung von Zuständen der Materie plus Strahlungsfeld charakterisiert, den so genannten „Dressed States“.

Die Diskussion erfolgt dabei im Rahmen des quantisierten elektromagnetischen Feldes. Die Herleitung des quantisierten Hamiltonoperators H_F des elektromagnetischen Felds wird analog zur Quantisierung der Ortskoordinaten und des Impulses eines harmonischen Oszillators durchgeführt [12]. Somit erhält man für den Hamiltonoperator des Strahlungsfeldes den Ausdruck

$$H_F = \sum_k \hbar\omega_k \left(a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \right) = \sum_k \hbar\omega_k \left(N_k + \frac{1}{2} \right), \quad (2.40)$$

mit den Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren a_k^\dagger bzw. a_k und dem Photonenzahl-Operator $N_k = a_k^\dagger a_k$. Die Eigenzustände von H_F sind Produkte der Eigenzustände der einzelnen Moden des harmonischen Oszillators, genannt Photonenzahlzustände. Betrachtet man nun ein Zwei-Niveau-System in einem Strahlungsfeld mit einer Mode, so werden

die zwei Zustände des ungekoppelten Systems (Atom plus Feld) beschrieben durch

$$|G\rangle = |g\rangle|n\rangle \equiv |g, n\rangle, \quad |F\rangle = |f\rangle|n-1\rangle \equiv |f, n-1\rangle. \quad (2.41)$$

$|G\rangle$ und $|F\rangle$ sind dabei Eigenzustände von $H = H_A + H_F$ —dem Hamiltonoperator des Atoms und des Felds ohne gegenseitige Wechselwirkung. In $|I\rangle$ befindet sich das Atom im Zustand $|g\rangle$ und das Strahlungsfeld ist im Zustand $|n\rangle$, d.h. eine einzelne Mode beinhaltet n Photonen. Wenn das Atom in den Zustand $|f\rangle$ angeregt wird, so wird die Zahl der Photonen im Feld um eins reduziert auf $n-1$ und der Zustand des Gesamtsystems befindet sich in $|F\rangle$. Die Eigenenergien betragen jeweils $E_G = -1/2\hbar\omega_0 + n\hbar\omega$ und $E_F = 1/2\hbar\omega_0 + (n-1)\hbar\omega$ mit

$$E_F - E_G = \hbar(\omega_0 - \omega), \quad (2.42)$$

wobei ω_0 durch den Energieabstand des ursprünglichen Zwei-Niveau-Systems $E_f - E_g = \hbar\omega_0$ gegeben ist und ω die Frequenz des Strahlungsfelds beschreibt.

Bei hohen Laserfeldern kann die Wechselwirkung zwischen Atom und Feld nicht mehr als kleine Störung angesehen werden, so dass der Hamiltonoperator H um einen Wechselwirkungsoperator H_{AF} zu $H = H_A + H_F + H_{AF}$ erweitert werden muss. Dieser Wechselwirkungsoperator H_{AF} koppelt nun die beiden Zustände, die nun keine Eigenzustände von H mehr sind, miteinander und verändert ihre Energien. Der Hamiltonoperator H_{AF} besitzt in der Dipolnäherung in der quantenmechanischen Beschreibung die Form

$$H_{AF} = -i \sum_k \left(\frac{\hbar\omega_k}{2\epsilon_0 V} \right)^{1/2} \vec{e} \cdot \vec{\mu} \left[a_k e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} - a_k^\dagger e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)} \right], \quad (2.43)$$

mit dem Volumen des Laserfeldes V und dem Dipol-Operator $\vec{\mu}$. Anstelle von $|G\rangle$ und $|F\rangle$ treten nun als neue Eigenzustände des gesamten Hamiltonoperators die Dressed States $|n\rangle_{+/-}$ mit den Energien $E_{+/-}(n) = (n-1/2)\hbar\omega \pm 1/2\hbar\Omega$ auf, die durch eine Überlagerung der ursprünglichen Zustände $|G\rangle$ und $|F\rangle$ gebildet werden. Dabei ist Ω gerade die Rabi-Frequenz. In Resonanz ($\omega = \omega_0$) gilt für die Zustände $|n\rangle_{+/-}$ die Beziehung

$$|n\rangle_{+/-} = \frac{1}{\sqrt{2}}[|G\rangle \pm |F\rangle]. \quad (2.44)$$

Man erkennt, dass selbst bei Resonanz die Zustände $|n\rangle_+$ und $|n\rangle_-$ nicht entartet sind.

Betrachtet man nun ein weiteres Paar von Zuständen, $|G'\rangle = |g, n+1\rangle$ und $|F'\rangle = |f, n\rangle$, die sich von den Zuständen $|G\rangle$ und $|F\rangle$ um die Absorption eines weiteren Photons der Frequenz ω unterscheiden, so werden die Eigenenergien deren dressed states $|n+1\rangle_{+/-}$ beschrieben durch [12]

$$E_{+/-}(n+1) = [(n+1) - 1/2]\hbar\omega \pm 1/2\hbar\Omega. \quad (2.45)$$

Somit können die Zustände $|n+1\rangle_{+/-}$ als angeregte Zustände hinsichtlich $|n\rangle_{+/-}$ betrachtet werden. Wie in dem Energieniveau-Diagramm von Abbildung 2.4 zu sehen ist, treten aufgrund der Aufspaltung der dressed states in dem Fluoreszenzspektrum von den angeregten Zuständen $|n+1\rangle_{+/-}$ in energetisch niedrigeren Zustände $|n\rangle_{+/-}$ drei Linien auf,

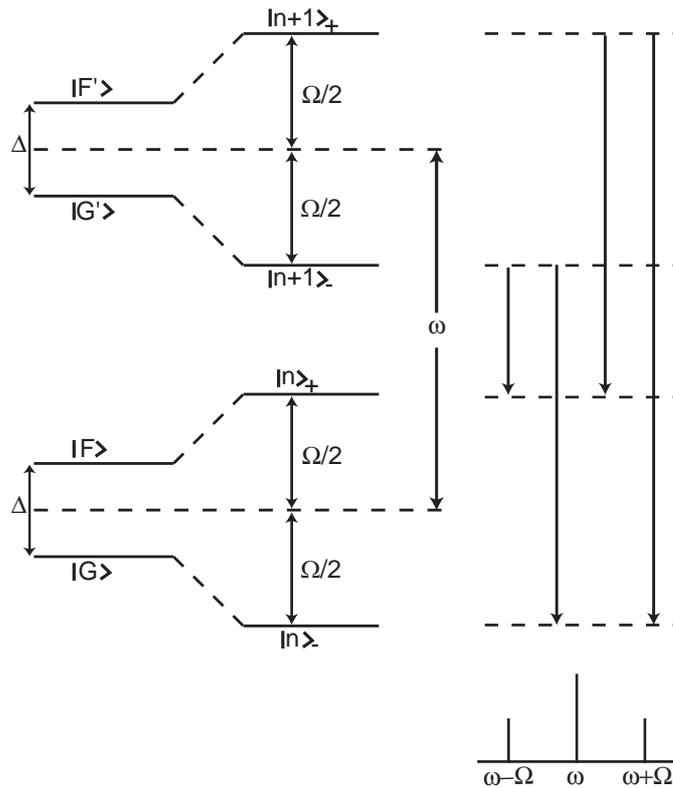


Abbildung 2.4: Energieniveau-Diagramm im Hochintensitätsregime auf der Basis der dressed states. Auch bei Resonanz sind die Zustände $|n\rangle_+$ und $|n\rangle_-$ nicht entartet. Nach Anregung in ein weiteres Paar von Zuständen $|G'\rangle$ und $|F'\rangle$ tritt in diesem Intensitätsbereich im Fluoreszenzspektrum eine Aufspaltung in drei Linien auf: eine zentrale Linie bei der Frequenz ω und zwei Nebenlinien bei $\omega \pm \Omega$. Diese Aufspaltung wird als Rabi-Triplett bezeichnet (aus [12]).

deren Frequenzen sich jeweils um die Rabi-Frequenz Ω unterscheiden. Da die Zentrallinie von zwei Übergängen her rührt, ist deren Intensität erhöht (in Resonanz: Intensitätsverhältnis 1:3:1). Diese Aufspaltung im Fluoreszenz-Spektrum wird als „Rabi-Triplett“ bezeichnet. Die auftretende Änderung der Energie der Dressed States ist für schwache Felder klein gegenüber dem Energieabstand zwischen atomaren Zuständen. Für hohe Felder ($10^{12} - 10^{14} \text{ W/cm}^2$) ist die Aufspaltung jedoch deutlich messbar (Energieabstand zwischen Linien im Rabi-Triplett liegt im Bereich von 100 meV für $I_0 = 1 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^{-2}$).

2.2.5 Linienverbreiterungsmechanismen

In der bisherigen Diskussion wurde immer angenommen, dass alle Atome oder Moleküle in einem Ensemble die gleiche schmalbandige Resonanzfrequenz besitzen. Die schmalstmögliche Breite, die so genannte natürliche Linienbreite, der einzelnen Übergänge wird von der Lebensdauer der spontanen Emission bestimmt. Allerdings existieren weitere Effekte, die zu einer größeren Verbreiterung der Spektrallinien führen. In den meisten Fällen wird die natürliche Linienbreite von diesen Verbreiterungseffekten überdeckt. Die verschiedenen Effekte, die zu einer Verbreiterung beitragen, lassen sich in zwei Gruppen

unterteilen—die zu einer homogenen und die zu einer inhomogenen Linienform führen. Im Falle der homogenen Linienform geht man von identischen Atomen mit identischen Übergangsfrequenzen und Linienbreiten aus. Viel häufiger tritt jedoch die Situation ein, in der eine Verteilung von Resonanzfrequenzen in dem Ensemble vorhanden ist, die zu einer inhomogenen Verbreiterung führt. Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Effekte, die zu den Verbreiterungen der beiden Gruppen führen, kurz beschrieben. Insbesondere in der flüssigen Phase werden Linienverbreiterungen in der Größenordnung von mehreren tausend Wellenzahlen beobachtet, was im Hinblick auf die Kontrollexperimente an Molekülen in einer Lösungsumgebung von Bedeutung ist.

Homogene Linienform

Elastische und inelastische Stöße zwischen Atomen und Molekülen bewirken eine homogene Linienverbreiterung. Diese so genannte „Stoßverbreiterung“ führt zu verbreiterten Spektrallinien, deren Linienform typischerweise einem Lorentz-Profil entspricht. Bei einem elastischen Stoß wird das Atom oder Molekül im absorbierenden oder emittierenden Zustand belassen. Der elastische Stoß führt jedoch zu einer Änderung der Phase der atomaren oder molekularen Oszillatorschwingung. Ist diese Phasenstörung groß genug, so besteht keine Korrelation mehr zwischen der Schwingung vor und nach dem Stoß. Eine Fourier-Transformation dieser unterbrochenen Wellenzüge ergibt eine Linienbreite, die breiter als die natürliche Linienbreite ist. Dagegen bewirken inelastische Stöße eine Verkürzung der effektiven Lebensdauer des angeregten Zustands. Das angeregte Atom oder Molekül kann in den Grundzustand nicht nur durch spontane Emission relaxieren, sondern auch durch einen strahlungslosen Übergang durch die Übertragung der Anregungsenergie auf den Stoßpartner. Die Existenz dieses alternativen Relaxierungskanals verkürzt die Lebensdauer und bedingt dadurch eine Linienverbreiterung. Da die Anzahl der Stöße in einem Gas und die damit verknüpfte Linienverbreiterung vom Druck abhängt, wird dieser Effekt auch als „Druckverbreiterung“ bezeichnet. Die Größenordnung dieser Verbreiterung soll am Beispiel der Natrium-D-Linie veranschaulicht werden. Die natürliche Linienbreite beträgt etwa 10 MHz, während die Linienbreite aufgrund von Stößen in Abhängigkeit des Drucks auf ca. 150 MHz/Torr verbreitert wird.

Der Bereich hoher Lichtintensitäten, der mit fs-Laserpulsen erreicht wird, bedingt eine zusätzliche Möglichkeit der Linienverbreiterung—die „Sättigungsverbreiterung“ (engl. *power broadening*). Dieser Prozess beruht auf der teilweisen Verringerung der Besetzungsdichten der absorbierenden Niveaus durch optisches Pumpen. Mit größer werdender Intensität bewirkt der Pumpstrahl eine teilweise bzw. vollständige Sättigung der Besetzungsdichten der am Übergang beteiligten Niveaus und trägt somit zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Linienprofils bei. Die Sättigung homogen verbreiteter Übergänge führt wieder zu einem Lorentz-Profil, dessen Halbwertsbreite

$$\Delta\omega_S = \omega_0(1 + S_0)^{1/2} \quad (2.46)$$

um den Faktor $(1 + S_0)^{1/2}$ größer ist als die der ungesättigten Linie, wobei S_0 den Sättigungswert in der Linienmitte $\omega = \omega_0$ beschreibt, der als das Verhältnis aus Pumprate zu mittlerer Relaxationsrate definiert ist. Sättigung tritt natürlich auch bei inhomogen verbreiterten Linien auf.

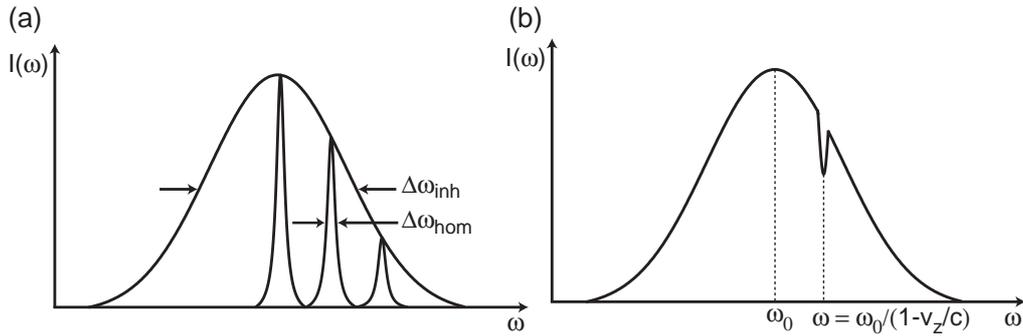


Abbildung 2.5: (a) Inhomogene Linienverbreiterung. Die inhomogen verbreiterte Linie wird gebildet aus einer Überlagerung vieler einzelner homogen verbreiteter Linien, die aufgrund verschiedener Verbreiterungsmechanismen, wie z.B. dem Dopplereffekt, in ihrer Frequenz verschoben sind. Die Linienform entspricht einer Faltung aus Lorentz-Profil und Gauss-Profil. (b) Spektrales Lochbrennen bei einem inhomogen verbreiterten Übergang. Durch die Sättigung eines Übergangs in einem inhomogenen Linienprofil entsteht ein Loch in der Verteilung, das in etwa der homogenen Linienbreite entspricht.

Inhomogene Linienform

Ein inhomogen verbreitertes Spektrum besteht aus einer Superposition von vielen einzelnen homogen verbreiterten Linien, die sich zu einer einzigen breiten Linie vereinigen. Das entstehende Linienprofil ist oft Gauss-förmig und besitzt eine Breite, die viel größer ist als die homogene Linienbreite (siehe Abbildung 2.5a). In der Gasphase ist der wichtigste Mechanismus für eine inhomogene Verbreiterung der Doppler-Effekt. In einem Gas resultiert die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$g(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.47)$$

in einer Verbreiterung der Frequenzen aufgrund der verschiedenen Dopplerverschiebungen, auch wenn die einzelnen Atome in ihrem Ruhesystem die gleiche Übergangsfrequenz besitzen. Die „Dopplerverbreiterung“ bei einer Temperatur T in einem Gas bestehend aus Molekülen der Masse m ist somit

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \left(\frac{8kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.48)$$

wobei $\Delta\omega_D$ die Halbwertsbreite der dopplerverbreiterten Linie definiert. In Gasen bei Raumtemperatur übersteigt die Dopplerbreite im sichtbaren Spektralbereich die natürliche Linienbreite um etwa zwei Größenordnungen und ist in der Regel auch viel breiter als die Stoßverbreiterung. Für das bereits erwähnte Beispiel der Natrium-D-Linie beträgt die Dopplerbreite für $T = 500$ K etwa 1.7 GHz, im Vergleich zur natürlichen Linienbreite von ca. 10 MHz. Die vollständige Linienform der verschiedenen Verbreiterungsmechanismen, die sich aus der Faltung von Lorentz-Profil und Gauß-Profil ergibt, nennt man „Voigt“-Profil.

Linienbreiten in Flüssigkeiten

Beim Übergang in die flüssige Phase stellt sich die Situation deutlich komplexer dar. Molekulare elektronische Absorptions- und Emissionsspektren werden beträchtlich verbreitert, wenn das molekulare System von der Gasphase in die kondensierte Phase transferiert wird. Wegen der großen Dichte sind die mittleren relativen Abstände zwischen den einzelnen Molekülen bzw. die mittlere freie Weglänge klein und die Wechselwirkung untereinander entsprechend groß. Spektren in flüssiger Umgebung weisen selten Strukturen auf einer Energieskala kleiner als etwa 100 cm^{-1} auf. Diese starke Verbreiterung der Spektren in der flüssigen Phase weist darauf hin, dass die einzelnen gelösten Moleküle sich jeweils in einer leicht unterschiedlichen lokalen Lösungsumgebung befinden, da in Flüssigkeiten die Abstände zwischen den Molekülen statistisch verteilt sind. Dies führt zu einer Verteilung der Energiezustände und zu einem über das Ensemble gemittelten Spektrum, das inhomogen verbreitert ist.

Durch inelastische Stöße von angeregten Molekülen mit den Lösungsmittelmolekülen treten zudem strahlungslose Übergänge zu Nachbarniveaus auf, die zu einer Verkürzung der Lebensdauer eines angeregten Zustands führen. Die Zeit zwischen zwei Stößen liegt in der kondensierten Phase auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden, so dass die Übergänge auch stark stoßverbreitert sind und eine homogene Linienbreite aufweisen. Im Falle von angeregten Molekülen kann diese Linienbreite grösser werden als der Abstand zwischen benachbarten Schwingungs-Rotations-Niveaus, so dass ein breites, kontinuierliches Emissions- bzw. Absorptionsspektrum entsteht. Diese molekularen Stöße sind unter anderem auch ein Grund für verschiedene Dephasierungsmechanismen, welche die Kohärenz des angeregten Systems zerstören. Dies wird ausführlicher in Kapitel 4.2 diskutiert.

Eine genaue Beschreibung der Verbreiterungsphänomene in der flüssigen Phase ist jedoch nicht trivial, da die Linienform der Absorption allein nicht ausreicht, um zwischen den jeweiligen Beträgen zur Linienbreite zu unterscheiden, die von dem Chromophor selbst stammen oder von den Lösungsmittelmolekülen induziert sind. Daher wurden verschiedene theoretische Modelle entwickelt, um die Funktion der Linienform $g(t)$ für die spektrale Verbreiterung in der flüssigen Phase zu beschreiben. Eine Fouriertransformation der Funktion $e^{-g(t)}$ ergibt die spektrale Linienform. Das so genannte „Brown'sche Oszillator Modell“ berücksichtigt dabei sowohl den Einfluss des Lösungsmittels auf die gelösten Moleküle als auch die umgekehrte Richtung, sowie die Lösungsmittel-induzierte „Stokes“-Verschiebung (siehe Kap. 4.2) [13, 14]. Es behandelt dabei das Lösungsmittel als eine oder mehrere linear gekoppelte Schwingungsmoden, wobei jede durch eine Modulationsfrequenz Λ charakterisiert ist. Im Falle einer einzelnen, stark überdämpften Mode im Grenzfall hoher Temperaturen ($k_B T \gg \hbar \Lambda$), ergibt sich für die Linienformfunktion $g(t)$ der Ausdruck [15]:

$$g(t) = (2\lambda_S k_B T / \hbar \Lambda^2) [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1] - i(\lambda_S / \Lambda) [e^{-\Lambda t} + \Lambda t - 1], \quad (2.49)$$

wobei der Term λ_S die Stokes-Verschiebung beschreibt. Die Absorptions- und die relaxierten Emissions-Linienformen, die vom Realteil von $g(t)$ abhängen, können in Abhängigkeit von dem Betrag von Λ sowohl ein Lorentz- als auch ein Gauss-Profil aufweisen. Zusätzlich ergibt sich aus dem Imaginärteil von $g(t)$ die Stokes-Verschiebung zwischen Absorption und Emission.

Hochauflösende Spektroskopie-Techniken

Obwohl die inhomogenen Verbreiterungsmechanismen die homogenen Linienbreiten um mehrere Größenordnungen überdecken, existieren verschiedene hochauflösende nichtlineare Spektroskopie-Techniken, die es dennoch ermöglichen die homogene Linienform zu messen. Im folgenden werden zur Veranschaulichung zwei Techniken, die des „Loch-Brennens“ (engl. Hole Burning) und des „Photonen-Echos“ anhand der durch den Doppler-Effekt inhomogen verbreiterten Linie kurz erläutert. Natürlich gibt es noch viele weitere geeignete Methoden, wie die resonante Raman-Streuung, die jedoch den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden. Generell beruhen sie auf dem gleichen Konzept, indem sie einen resonanten Effekt ausnutzen, der unabhängig von inhomogener Verbreiterung ist.

In der so genannten „Sättigungs-Spektroskopie“ wird die Sättigung einer inhomogen verbreiterten Linie verwendet, um Aufschlüsse auf die homogene Linienform zu erhalten. Betrachtet werden soll ein Ensemble von Molekülen im Wechselwirkungsgebiet des Lasers, die eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung aufweisen. Wenn der Laser mit der Frequenz ω in die positive z -Richtung eingestrahlt wird, so wird ein Molekül, das sich entgegen der Strahlrichtung mit der Geschwindigkeit v_z fortbewegt, einer Dopplerverschobenen Frequenz $\omega(1 - v_z/c)$ ausgesetzt. Falls die molekulare Resonanzfrequenz im Ruhesystem ω_0 beträgt, so wird eine Anregung nur für eine bestimmte Gruppe von Molekülen erfolgen, welche die Bedingung $\omega_0 \simeq \omega(1 - v_z/c)$ erfüllen. Wenn der eingestrahelte Laser eine genügend hohe Intensität besitzt, kann der Übergang gesättigt werden. Durch diese Sättigung der Absorption wird unter der Verwendung eines geeigneten Probe-Lasers die inhomogene Linienform ein lokales Minimum, ein so genanntes „Loch“ aufweisen (siehe Abbildung 2.5b). Wenn die Laserfrequenz gerade der Resonanzfrequenz entspricht ($\omega = \omega_0$) werden nur diejenigen Moleküle mit $v_z = 0$ angeregt und ein Loch entsteht genau in der Mitte der inhomogenen Verteilung. Wenn für das „Loch brennen“ und die anschließende Abfrage ein Laser verwendet wird, der eine kleinere Bandbreite als die Linienbreite eines einzelnen Atoms besitzt, so kann die homogene Linienbreite aus dem Lochprofil extrahiert werden. In Flüssigkeiten, in denen sich die verschiedenen lokalen Umgebungen der Moleküle auf einer sehr kurzen Zeitskala ändern können, ist es dennoch möglich Sättigungs-Experimente durchzuführen, wenn sehr kurze Laserpulse (Pikosekunden bis Femtosekunden Pulsdauer) eingesetzt werden. Allerdings gestaltet sich die Interpretation der Ergebnisse entsprechend schwieriger [16, 17].

Eine weit verbreitete kohärente Spektroskopie-Methode, die Messungen der Linienbreite ohne inhomogene Verbreiterung erlaubt, beruht auf der Erzeugung von so genannten „Photon-Echos“ [18, 19]. In einem Photon-Echo Experiment können die homogenen und inhomogenen Beiträge durch das Einstrahlen eines zeitverzögerten Pulses voneinander getrennt werden, was im folgenden kurz erläutert wird. Das Prinzip wird in einer ähnlichen Form als „Spin-Echo“ in der NMR-Spektroskopie eingesetzt. Das Prinzip ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt. Zur Beschreibung eines typischen Photon-Echo Experiments nimmt man an, dass N Atome gleichzeitig durch einen kurzen Laserpuls zur Zeit $t = 0$ aus dem Grundzustand $|g\rangle$ in einen energetisch höher liegenden Zustand $|f\rangle$ angeregt werden. Wenn die Laserstrahlung eine genügend hohe Intensität besitzt, oszilliert jedes resonante Atom zwischen dem Grund- und angeregten

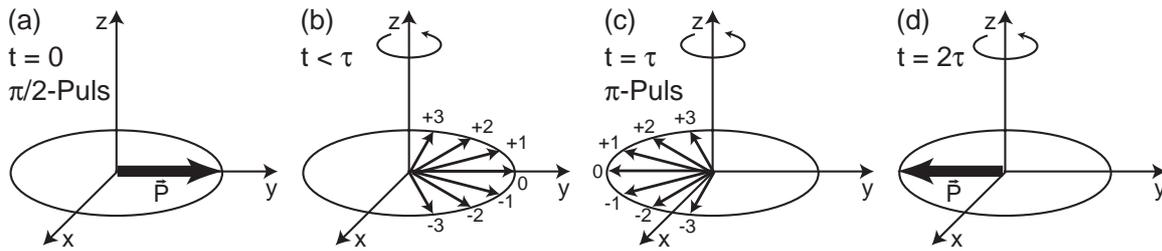


Abbildung 2.6: Entwicklung eines Photonen-Echos. (a) Zur Zeit $t = 0$ regt ein $\pi/2$ -Puls die Atome aus dem Grundzustand an und alle atomaren Dipole sind entlang der z-Achse ausgerichtet. (b) Inhomogene Verbreiterungsmechanismen verursachen eine Auffächerung der einzelnen atomaren Dipole. (c) Zur Zeit $t = \tau$ wird ein π -Puls eingestrahlt, der die Dipole um die x-Achse rotiert, was zu einer Umkehr der relativen Phasen der Dipole führt. (d) Die Bewegung der Dipole verläuft jedoch in die gleiche Richtung wie vor dem π -Puls, so dass zur Zeit $t = 2\tau$ eine Rephasierung der Dipole eintritt und ein Photonen-Echo abgestrahlt wird.

Zustand mit der Rabi-Frequenz, und das Atom absorbiert und emittiert somit abwechselnd Strahlung. Das optische Absorptionsspektrum kann als die Fourier-Transformierte des über das Ensemble gemittelten oszillierenden Dipolmoments angesehen werden, das durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Laserfeld induziert wird. In einem inhomogen verbreiterten System klingen diese Oszillationen infolge der Spanne der vorhandenen Resonanzfrequenzen sehr schnell ab, was zur Verbreiterung der Linie führt. Bei richtig gewählter Intensität und Dauer des Pulses kann man die Gleichbesetzung beider Zustände $|g\rangle$ und $|f\rangle$ erreichen. Da solch ein angepasster Puls die Phase der induzierten Polarisation um $\pi/2$ ändert, wird er „ $\pi/2$ -Puls“ genannt. Bei kohärenter Anregung sind alle induzierten atomaren Dipole in Phase. Aufgrund der verschiedenen Inhomogenitäten, wie z.B. der Dopplerverschiebung, präzedieren die einzelnen atomaren Dipolmomente mit leicht unterschiedlichen Frequenzen. Deshalb entwickeln sich ihre Phasen nach dem $\pi/2$ -Puls im Laufe der Zeit unterschiedlich und sind nach einer Zeit τ , die in etwa der reziproken inhomogenen Breite $\Delta\omega_{inh}$ entspricht, wieder statistisch verteilt, was zu einem Verschwinden des Gesamtdipolmoments führt. Zu dieser Zeit τ wird nun ein zweiter Laserpuls eingestrahlt, dessen Pulsdauer so gewählt ist, dass er die Phase der induzierten Polarisation gerade umkehrt. Dieser „ π -Puls“ bewirkt somit eine Umkehr der Orientierung der atomaren Dipolmomente, während jedoch die Richtung der Präzessionsbewegung erhalten bleibt, so dass nach einer Zeit $t = 2\tau$ alle Atome wieder in Phase sind. Die nun wieder phasengleichen Dipole emittieren einen Lichtpuls, das „Photon-Echo“, dessen Intensität proportional zu N^2 skaliert. Diese Methode des Photon-Echos ermöglicht also eine Aufhebung der inhomogenen Verbreiterung. Der Beitrag des Signalabfalls, der von homogenen Verbreiterungen herrührt, kann jedoch nicht kompensiert werden. Als Einschränkung dieser Technik gilt die Bedingung, dass die Präparation des kohärenten Zustands durch den ersten Puls in einer Zeit geschehen muss, die klein gegenüber der homogenen Relaxationszeit ist. Somit muss einerseits die Laserintensität entsprechend hoch sein, und andererseits die Pulsdauer genügend kurz im Vergleich zur Zeit zwischen zwei Stößen sein, was sich für Flüssigkeiten bei Raumtemperatur experimentell nicht einfach bewerkstelligen lässt (vgl. Kapitel 4.2).

2.3 Quanten-Kontrolle der Licht-Materie-Wechselwirkungen

In dem bisherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass der Forschung mit fs-Laserpulsen eine Technik zur Verfügung steht, die es erlaubt, atomare Prozesse sowie molekulare Dynamik zeitaufgelöst zu beobachten. Als logische Konsequenz aus dieser Möglichkeit bestand der Wunsch, die Abläufe dieser Licht-Materie Wechselwirkungen, insbesondere photoinduzierte chemische Reaktionen, nicht nur beobachten sondern aktiv kontrollieren zu können. Die Entwicklung neuer Methoden zur gezielten und effizienten Herstellung bestimmter Reaktionsprodukte ist ein zentrales Ziel der chemischen Forschung. Insbesondere wäre es ein großer Fortschritt in der synthetischen Chemie, Reaktionen auf molekularer Ebene in der flüssigen Phase aktiv zu steuern, also beispielsweise ausgewählte chemische Bindungen in einem Molekül zu brechen oder zu erzeugen. Die „konventionelle Kontrolle“ chemischer Reaktionen kann aufgeteilt werden in Methoden, welche die thermodynamischen Eigenschaften der Reaktanden und Produkte ausnutzen und jene Methoden, welche die kinetischen Eigenschaften der Reaktionen verwenden. Der erste Fall beschränkt sich auf die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts zwischen den ursprünglichen Reaktanden und den entstehenden Reaktionsprodukten. Diese im allgemeinen indirekte Einflussnahme auf den Reaktionsprozess basiert auf der Variation externer, thermodynamischer Parameter wie Temperatur, Druck, pH-Wert oder Konzentration. Da diese makroskopischen Parameter nur auf statistischen Vorgängen beruhen, werden zur Kontrolle des chemischen Gleichgewichts die Eigenschaften der inkohärenten Stoßprozesse zwischen den beteiligten Molekülen untereinander und mit den Lösungsmittelmolekülen ausgenutzt. Der Reaktionsablauf auf molekularer Ebene, der durch die Entwicklung des quantenmechanischen Wellenpaketes bestimmt ist, wird nicht verändert. Der Zweite Fall der kinetischen Kontrolle betrifft Reaktionen, in denen erhebliche Potentialbarrieren zu den erwünschten Reaktionsprodukten existieren. Daher laufen die Reaktionen zur Bildung der benötigten Produkte zu langsam ab oder konkurrieren mit unerwünschten Nebenprodukten. Die einzige Möglichkeit einer Einflussnahme auf dieser mikroskopischen Ebene zur Überwindung die Reaktionsbarrieren besteht in der Verwendung von geeigneten Katalysatoren, die jedoch speziell auf die chemische Reaktion abgestimmt sein müssen. Daher könnte ein kohärenter Eingriff in die molekulare Wellenpaketdynamik völlig neue Wege in der Kontrolle chemischer Reaktionen eröffnen und eventuell die effiziente und gezielte Synthese auch komplexer chemischer Substanzen bei gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte ermöglichen.

Um diesem Ziel näher zu kommen, weist die Anwendung von geeigneten Lichtquellen interessante Perspektiven auf. Durch entsprechende Photoanregungen der molekularen Reaktanden sollte es möglich sein, Potentialbarrieren zu überwinden oder zu umgehen. Allerdings wird die Einsetzbarkeit dieser photoinduzierten Chemie durch die sehr komplexen Formen der angeregten Potentialflächen (PES, „Potential Energy Surfaces“) der meisten molekularen Substanzen stark eingeschränkt. Da die molekulare Potentialfläche von den Koordinaten aller Atome des Moleküls abhängt und an dem Reaktionsverlauf im allgemeinen mehrere Reaktionskoordinaten beteiligt sind, muss die photoinitierte Reaktion nicht notwendigerweise zum gewünschten Endprodukt hin verlaufen. Mit der

Entwicklung der Lasertechnologie vor 40 Jahren eröffnete sich eine vollkommen neue Perspektive zur Steuerung von chemischen Reaktionen mit Hilfe von Lichtfeldern. Die Idee bestand darin, intensive schmalbandige Laserstrahlung im infraroten Spektralbereich zu verwenden, um selektiv Schwingungsmoden in einer bestimmten chemischen Bindung anzuregen. Indem man die Frequenz der anregenden Laserstrahlung exakt auf die Eigenschwingungsfrequenz der zu spaltenden Bindung einstellt, sollte die auftretende resonante Absorption von Photonen zu hohen Schwingungsamplituden führen und schließlich die zugehörige Bindung aufbrechen [20–24]. Dieses Konzept der so genannten „modenselektiven Chemie“ ist leider nur für einzelne molekulare Systeme erfolgreich, da in der Regel die Kopplung der verschiedenen Schwingungsmoden des angeregten Moleküls die zugeführte Energie rasch umverteilt. Diese intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR, „Intramolecular Vibrational Redistribution“) [25–29] bewirkt, dass bis zum Zeitpunkt des vorgesehenen Bindungsbruchs keine selektive Schwingungsanregung mehr vorhanden ist.

Ein neuer Ansatz zur selektiven Kontrolle chemischer Reaktionen nutzt aufgrund der Kohärenzeigenschaften der Laserstrahlung quantenmechanische Interferenzeffekte aus. Bei dieser so genannten „Quantenkontrolle“ wird versucht, die spektral-zeitlichen Eigenschaften des verwendeten kohärenten Lichtfeldes so zu manipulieren, dass eine gegebene quantenmechanische Wellenfunktion in eine bestimmte Zielwellenfunktion transferiert wird [30–37]. Eine Reihe unterschiedlicher Kontrollmethoden sind in den letzten Jahren sowohl theoretisch als auch experimentell entwickelt worden. Diese Methoden setzen allerdings voraus, dass ein kohärentes Lichtfeld existiert, das eine Kontrolle erlaubt. Nach einer kurzen Diskussion über die Kontrollierbarkeit quantenmechanischer Viel-Teilchen Systeme, werden die den Kontrolltechniken zugrunde liegenden Konzepte in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

2.3.1 Kontrollierbarkeit molekularer Systeme

Die verschiedenen theoretischen Methoden zur aktiven Kontrolle molekularer Dynamik in chemischen Reaktionen, die im Laufe dieses Kapitels noch näher beschrieben werden, benötigen zur Steuerung spezifische elektrische Kontrollfelder, welche zu dem gewünschten Reaktionsergebnis führen. Die Aufgabe der einzelnen Techniken ist es, dieses Kontrollfeld zu finden. Allerdings ist es keineswegs offensichtlich, dass die Annahme eines existierenden Kontrollfeldes für beliebig ausgewählte Anfangs- und Endzustände eines Viel-Teilchen Systems wie eines mehratomigen Moleküls gerechtfertigt ist, da die klassische Mechanik großer Moleküle sehr komplex ist. Es wurde gezeigt, dass die klassische Dynamik mehratomiger Moleküle in bestimmten Energieregimen eine sowohl chaotische wie auch quasiperiodische Bewegung aufweist [38, 39]. Bei einem chaotischen Verhalten wäre bereits eine kleine Unsicherheit in den Parametern, welche den Anfangszustand des Moleküls definieren ausreichend, und eine akkurate Vorhersage über die Entwicklung des Systems unmöglich. Somit wäre auch eine Kontrolle im allgemeinen sehr schwierig, wenn nicht sogar ausgeschlossen. Dies ist aber glücklicherweise nicht der Fall. Sowohl in theoretischen [40, 41] als auch experimentellen Arbeiten [42, 43] konnte gezeigt werden, dass ein elektrisches Feld gefunden werden kann, welches eine Kontrolle der Dynamik eines molekularen Systems erlaubt, selbst wenn die Dynamik des klassischen Systems in

Abwesenheit eines externen Feldes einer chaotischen Dynamik entspricht.

Natürlich muss zur korrekten Darstellung der Dynamik der molekularen Bewegung an Stelle der klassischen Mechanik eine quantenmechanische Beschreibung verwendet werden. Auch dabei konnte in theoretischen Arbeiten demonstriert werden, dass ein Kontrollfeld zur Steuerung der Dynamik eines gebundenen Quantensystems prinzipiell immer existiert, selbst wenn die Bewegung des entsprechenden klassischen Systems chaotisch ist [44–47]. Dies ist allerdings für die chaotische Bewegung ungebundener Quantensysteme, die ein Spektrum sowohl mit diskreten als auch Kontinuumszuständen aufweisen, noch nicht bewiesen. Es kann jedoch angenommen werden, dass quantenmechanische Systeme immer die Existenz von Feldern zulassen, welche die Entwicklung des Zustands eines Systems „bis zu einem gewissen Grad“ kontrollieren können [32]. Dabei existieren im allgemeinen eine große Anzahl lokaler Kontrolloptima, deren Abweichungen vom globalen Optimum jedoch häufig nur sehr gering sind [48].

2.3.2 Ein-Parameter Kontroll-Mechanismen

Zu Beginn des Forschungsgebiets wurde die Quantenkontrolle im wesentlichen durch drei verschiedene theoretische Ansätze für Kontrollschemas geprägt, die im folgenden kurz beschrieben werden (siehe Abbildung 2.7). Obwohl diese Konzepte auf den ersten Blick recht unterschiedlich erscheinen, ist heutzutage klar, dass sie lediglich verschiedene Aspekte einer allgemeinen Vorgehensweise in der kontrollierten Quanten-Interferenz betonen.

Das von Brumer und Shapiro vorgeschlagene Phasen-Kontroll Schema [49, 50] basiert darauf, Interferenzen zwischen verschiedenen lichtinduzierten Reaktionswegen auszunutzen (Abbildung 2.7a). Dies kann erreicht werden, indem man in das Quantensystem simultan zwei kontinuierliche Laserfelder der Frequenzen ω und 3ω einstrahlt, welche die Anfangs- und Endzustände im Energieabstand $3\hbar\omega$ koppeln. Zusätzlich muss die Bedingung erfüllt sein, dass die Endzustände, die den Endkanälen der Reaktion entsprechen, energetisch entartete Eigenzustände des Gesamtsystems sind. Wenn die relative Phase $\Delta\Phi = \Phi_\omega - \Phi_{3\omega}$ zwischen den beiden Laserfeldern verändert wird, so werden auch die Wahrscheinlichkeitsamplituden der beiden möglichen Reaktionspfade (Absorption eines Photons der Frequenz 3ω oder Absorption von drei Photonen der Frequenz ω) zwischen den Grenzfällen konstruktiver und destruktiver Interferenz variieren. Unter Ausnutzung der unterschiedlichen Phasenabhängigkeiten der Interferenzen in den verschiedenen Endkanälen lassen sich durch die geeignete Wahl des Phasenunterschieds die relativen und absoluten Populationen in den entsprechenden Zuständen modulieren [51–55]. Dieses Verfahren wurde experimentell erfolgreich an Atomen [56] und kleinen Molekülen demonstriert [57]. Am Beispiel von HI-Molekülen wurde auch das Verhältnis zwischen den beiden konkurrierenden Reaktionskanälen, der Autoionisation und Prädissoziation, kontrolliert [58]. Diese Experimente zeigen, dass durch die relative Phasenlage zweier Laser der Populationstransfer zwischen verschiedenen Zuständen zumindest in Atomen und kleinen Molekülen beeinflusst werden kann. Bisher ist es jedoch nicht gelungen, diese Kontroll-Methode bei großen molekularen Systemen erfolgreich einzusetzen.

Eine weitere Methode der Quantenkontrolle molekularer Dynamik lässt sich im Zeitraum beschreiben und wurde Tannor, Kosloff und Rice vorgeschlagen [59, 60]. Durch

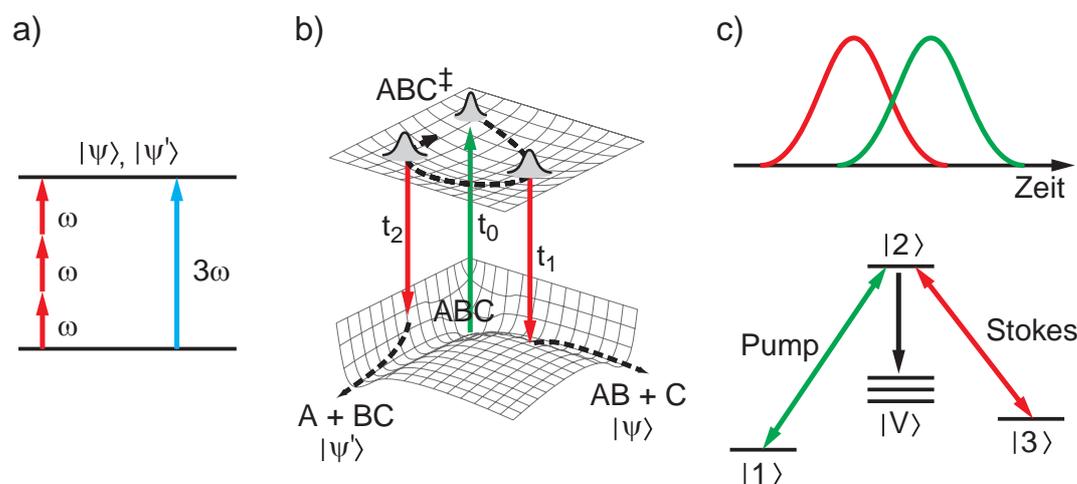


Abbildung 2.7: Ein-Parameter Kontroll-Mechanismen. (a) Brumer–Shapiro Schema. Eine Kontrolle der Population in den energetisch entarteten Endzuständen $|\Psi\rangle$ und $|\Psi'\rangle$ findet statt, wenn die Phasendifferenz der beiden anregenden kontinuierlichen Laser unterschiedlicher Frequenz so eingestellt wird, dass durch konstruktive bzw. destruktive Interferenz die Population im Endzustand verstärkt oder abgeschwächt wird. (b) Tannor–Kosloff–Rice Schema. Ein ultrakurzer Pump-Laserpuls erzeugt ein Wellenpaket auf einer elektronisch angeregten Potentialfläche. Nach einer geeigneten Zeitverzögerung befindet es sich oberhalb eines Dissoziationskanals des Grundzustands. Durch das Einstrahlen eines „Dump“-Laserpulses zu dieser Zeit wird die Population in den gewünschten Dissoziationskanal des Grundzustands transferiert. (c) STIRAP Schema. Darin werden zwei zeitlich abgestimmte Laserwechselwirkungen zum vollständigen adiabatischen Populationstransfer in Dreizustands- Λ -Systemen verwendet. Ein Pump-Laser koppelt Anfangszustand $|1\rangle$ und Zwischenzustand $|2\rangle$, ein „Stokes“-Laser den Zwischenzustand $|2\rangle$ und Endzustand $|3\rangle$. Ein effizienter Transfer von $|1\rangle$ nach $|3\rangle$ wird erzielt, wenn zuerst der Stokes- und dann der zeitlich teilweise überlappende Pumplaser angewandt wird.

die Wechselwirkung eines ultrakurzen Laserpuls mit dem zu untersuchenden molekularen System wird aufgrund der großen spektralen Breite des Pulses durch die kohärente Kopplung mehrerer Schwingungseigenzustände ein Vibrationswellenpaket auf einer elektronisch angeregten Potentialfläche zum Zeitpunkt t_0 erzeugt (Abbildung 2.7b). Das präparierte Wellenpaket ist nicht stationär und beginnt sich auf der angeregten Potentialfläche zu bewegen [61]. Diese zeitliche Propagation des Wellenpakets entspricht einer klassischen Schwingung bestimmter Atome innerhalb des Molekülgerüsts. Die Möglichkeit einer Kontrolle besteht, wenn nach einer gewissen Zeit ein zweiter ultrakurzer Laserpuls mit dem Molekül wechselwirkt. Wird der Zeitunterschied zwischen dem ersten „Pump“-Puls und dem zweiten „Dump“-Puls so gewählt, dass sich das Wellenpaket gerade oberhalb eines bestimmten Reaktionskanals befindet, so wird das Wellenpaket in den entsprechenden dissoziativen Endkanal auf der Grundzustandspotentialfläche transferiert. In dem Beispiel in Abb. 2.7b wird zur Zeit t_1 der Populationstransfer, der zum Reaktionskanal $ABC \rightarrow AB + C$ führt, initiiert, während zur Zeit t_2 der zweite Laserpuls vorwiegend die Produkte A und BC erzeugen wird. Die erste experimentelle Realisierung dieses Kontrollschemas wurde in unserer Arbeitsgruppe am Beispiel der Wellenpaketdy-

namik des diatomigen Moleküls Na_2 durchgeführt [62–64]. Es wurde demonstriert, dass die Ausbeute der Reaktionsprodukte Na_2^+ und Na^+ durch präzises Verändern der Pump-Probe Verzögerungszeit kontrolliert werden kann. Weitere Experimente zur gesteuerten Fragmentation in kleinen Molekülen, in denen die photoinduzierte Fluoreszenz zur Beobachtung der kontrollierten Entwicklung des Wellenpakets diente, konnten in der Gruppe von A. H. Zewail durchgeführt werden [65, 66]. Aber wie auch bei der Brumer-Shapiro-Methode ist die experimentelle Realisierung des Tannor-Kosloff-Rice-Schemas wiederum nur bei Dissoziationsreaktionen kleiner, speziell ausgewählter Modellsysteme gelungen.

Das dritte Kontrollschema wurde von Bergmann und Mitarbeitern entwickelt und experimentell durchgeführt und wird als STIRAP („Stimulated Raman Adiabatic Passage“) bezeichnet [67–69]. Dabei werden zwei zeitlich abgestimmte Laserwechselwirkungen eingesetzt, um einen effizienten Populationstransfer in Dreizustands- Λ -Systemen zu erreichen (Abb. 2.7c). Der „Pump“-Laser koppelt den Anfangszustand $|1\rangle$ und den Zwischenzustand $|2\rangle$, während der so genannte „Stokes“-Laser den Zwischenzustand $|2\rangle$ und den Endzustand $|3\rangle$ miteinander koppelt. Bei geeigneter Intensität der beiden Laser ist es möglich, einen vollständigen Populationstransfer aus dem Anfangs- in den Endzustand zu erzielen, wenn eine kontra-intuitive Pulssequenz verwendet wird, in welcher zuerst der Stokes- und erst dann der zeitlich teilweise überlappende Pumplaser eingestrahlt wird. Zusätzlich kann gezeigt werden, dass somit die transiente Population in dem Zwischenzustand $|2\rangle$ während der ganzen Zeit gleich Null bleibt, wodurch Populationsverluste über dissipative Kanäle aus dem Zwischenzustand $|2\rangle$ in Zustände $|V\rangle$ vermieden werden.

In den beschriebenen Ein-Parameter Kontroll-Methoden wird jeweils nur eine Variable geändert, um das untersuchte System zu kontrollieren. Die Basis der Ein-Parameter Quanten-Kontrolle wird von einer einfachen Manipulation des elektrischen Laserfeldes $E(t)$ gebildet, mit der eine Änderung des experimentellen Ausgangs erreicht werden kann. Für einfache Quantensysteme, in denen der Kontrollmechanismus vorhergesagt werden kann, kann eine erfolgreiche Steuerung mit Hilfe dieser Ein-Parameter-Methoden durchgeführt werden. Im Fall größerer molekularer Systeme mit komplexen multi-dimensionalen Potentialenergieflächen reichen allerdings diese einfachen Methoden in der Regel nicht aus. Aus diesem Grund werden elektrische Feldverläufe benötigt, die exakt an die vorliegende Kontrollaufgabe und das zu kontrollierende Quantensystem angepasst sind.

2.3.3 Optimale Kontroll-Theorie

Bei komplexen Systemen reicht die Verwendung von zwei ultrakurzen Pump- und Dump-Laserpulsen, wie in dem Tannor-Rice-Schema, nicht mehr aus und es sind zeitlich und spektral geformte Laserpulse notwendig, um das Kontrollziel zu erreichen. Im Bezug auf die Kontrolle von chemischen Reaktionen stellt sich die Aufgabe, wie bei gegebener Zielvorgabe der Photoprodukte und der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen die Form des elektrischen Feldes auszusehen hat, um die zeitliche Entwicklung des Systems geeignet zu steuern. Diese Fragestellung der kohärenten Kontrolle von Produktausbeuten einer chemischen Reaktion mit Hilfe von speziell geformten fs-Laserpulsen wurde bereits von Tannor und Rice diskutiert [59]. Sie verwendeten eine Variationsrechnung, um für das Kontrollziel optimale elektrische Feldverläufe zu finden. Rabitz und Mitar-

beiter [70, 71], sowie unabhängig davon Kosloff und Mitarbeiter [72] entwickelten den Formalismus der so genannten „optimalen Kontrolltheorie“ (OCT, „Optimal Control Theory“). Dabei werden elektrische Feldverläufe berechnet, die ein Wellenpaket auch auf komplexen multidimensionalen Potentialflächen in den gewünschten Endkanal steuern. Eine detaillierte Beschreibung des mathematischen Formalismus solcher Berechnungen findet sich in [59, 71–74]. Betrachtet man ein Quantensystem (definiert durch die Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle$), das sich ursprünglich im Zustand $|\psi(t=0)\rangle = |\Psi_0\rangle$ befindet, so besteht der allgemeine Ansatz der optimalen Kontrolltheorie darin, die Amplitude einer bestimmten Wellenfunktion $|\Phi\rangle$ zu einer bestimmten Zeit t_f zu optimieren. Mathematisch ist somit das Ziel, das Funktional

$$J(E(t)) = \langle \Psi(t_f) | P | \Psi(t_f) \rangle \quad (2.50)$$

des elektrischen Feldes $E(t)$ zu maximieren, wobei $P \equiv |\Phi\rangle\langle\Phi|$ einen Projektionsoperator auf den gewünschten Produktzustand darstellt [37]. Diese Maximierung sollte die Zwangsbedingung erfüllen, dass die Wellenfunktion Ψ Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.51)$$

ist. Zusätzlich können noch weitere Zwangsbedingungen, wie z.B. eine konstante Pulsenergie oder eine hinreichend einfache Pulsform mit berücksichtigt werden. All diese Zwangsbedingungen werden mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren in eine Erweiterung des Funktionals J eingearbeitet.

Wegen der ultraschnellen Zeitskala der Atombewegungen erfordert der optimale Kontrollprozess elektrische Felder mit zeitlichen Strukturen entsprechender Kürze, also speziell „geformte“ fs-Laserpulse. Bildlich gesprochen sollen dem Molekül durch den speziell angepassten zeitlichen und spektralen Verlauf eines Laserpulses zu jedem Zeitpunkt der Wellenpaketbewegung auf der komplexen Potentialenergiefläche die für die gewünschten Übergänge notwendigen Lichtfrequenzen angeboten werden. Die Kohärenzbeziehungen zwischen den einzelnen Vibrationsmoden werden so laufend geeignet angepasst. Damit sollte es möglich sein, den Populationstransfer in den gewünschten Produktkanal durch Anpassen der Pulsform zu optimieren. Die Methode der optimalen Kontrolltheorie mit geformten Laserpulsen wurde von einigen Gruppen auf verschiedene Reaktionen kleiner Modellsysteme angewandt und die optimalen elektrischen Feldverläufe theoretisch berechnet [70–72, 75–81].

In den meisten Fällen weisen die berechneten optimalen Laserfelder eine sehr komplexe Struktur auf, so dass die notwendigen Modulationen des elektrischen Feldes des fs-Laserpulses nicht mit einfachen Kontrollparametern eingestellt werden können. Zu Beginn der Multi-Parameter Kontrolltheorie war es somit noch nicht klar, wie solche spezifischen elektrischen Laserfelder experimentell realisiert werden sollen. Neue technologische Entwicklungen auf dem Gebiet der ultraschnellen Optik, vor allem im Anwendungsbe-
reich der Telekommunikation, eröffneten jedoch neue Möglichkeiten. In den Gruppen von Heritage, Weiner und Nelson wurden so genannte fs-Pulsformer entwickelt [82–87], welche die Erzeugung von nahezu beliebig strukturierten Laserpulsen ermöglichten, wie

in Abschnitt 3.4.1 genauer erläutert wird. Trotz dieses technologischen Fortschritts blieben jedoch Schwierigkeiten bestehen, die optimale Kontrolltheorie mit der Pulsformer-Technik in einem Experiment erfolgreich zu kombinieren. Zuerst sind für komplexere molekulare Systeme die Potentialflächen der angeregten Zustände meist nicht genau genug bekannt. Im Fall von Kontrollexperimenten chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase müssten zusätzlich noch die Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen berücksichtigt werden. Somit lassen sich die notwendigen optimalen elektrischen Felder nicht berechnen. Selbst wenn solche Berechnungen erfolgreich wären, besteht eine zweite Schwierigkeit darin, die speziell geformten Laserpulse genau genug reproduzieren zu können und mit der erforderlichen Präzision genau am Ort der Wechselwirkung mit dem Molekül bereitzustellen.

2.3.4 Adaptive Pulsformung

Um das Problem anzugehen, die optimalen Laserfelder in einem Experiment auch für komplexere Moleküle zu finden, wurde von Judson und Rabitz eine neuartige Methode der „Closed-Loop“ Kontrolle vorgestellt [88]. Darin schlugen sie vor, das experimentelle Ergebnis in den Optimierungsprozess mit einzubeziehen. Dazu sollte ein selbstlernender Computeralgorithmus eingesetzt werden, der basierend auf der gemessenen Ausbeute der entstehenden Photoprodukte die Laserpulsformen entsprechend dem Kontrollziel optimiert, deren elektrisches Feld in einem Pulsformer modifiziert wird. Dieses Closed-Loop Kontrollschema ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Nach der Anregung des zu untersuchenden Quantensystems mit geformten ultrakurzen Laserpulsen und dem gemessenen Ergebnis der Laser-Molekül-Wechselwirkung als Rückkopplung verbessert der Optimierungsalgorithmus solange in dieser geschlossenen Lernschleife iterativ die Laserpulsform, bis ein optimales Reaktionsergebnis erreicht wird. Da während der Optimierung die Pulsform ständig an das gestellte Optimierungsziel angepasst wird, spricht man bei dieser Kontrolltechnik auch von „adaptiver“ Pulsformung. Der große Vorteil dieser Kontrollmethode besteht darin, dass der Algorithmus für die Optimierung keinerlei Informationen über die molekularen Potentialflächen oder den zugrunde liegenden Kontrollmechanismus benötigt, da die untersuchten Moleküle selbst die Suche nach dem optimalen Kontrollfeld in der Optimierungsprozedur steuern. Zusätzlich werden auch sämtliche experimentellen Randbedingungen automatisch berücksichtigt, da der Algorithmus die Information über das Reaktionsergebnis, das ein bestimmter geformter Laserpuls erzeugt, direkt an der Stelle des Experiments erhält.

Nachdem die Methode der adaptiven fs-Pulsformung zunächst von Wilson und Mitarbeitern eingesetzt wurde, um die Population des angeregten Zustands eines Farbstoffes zu kontrollieren [89], gelang unserer Gruppe schließlich die gezielte Steuerung der Photoproduktverteilung von molekularen Photodissoziationsreaktionen in der Gasphase [90, 91]. In den Kapiteln 5, 6 und 7 dieser Arbeit werden erste erfolgreiche Experimente zur Kontrolle chemischer Reaktion mit komplex geformten Laserpulsen in der flüssigen Phase vorgestellt. Aber die Technik der optimalen Quantenkontrolle ist nicht nur auf die Steuerung molekularer Systeme beschränkt. Pulsformer wurden in Kombination mit Optimierungsalgorithmen zur automatischen Pulskompression [92–99] sowie zur Kontrolle von zwei-Photonen Übergängen in Atomen [100, 101] eingesetzt. Weitere An-

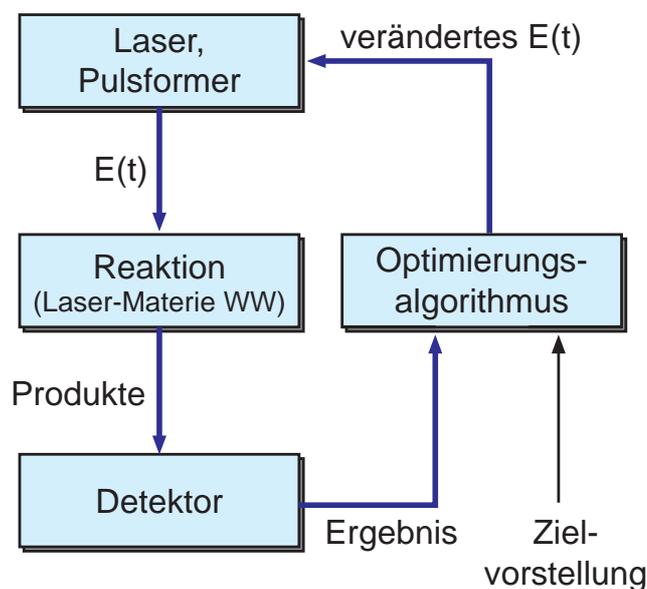


Abbildung 2.8: Closed-loop adaptive Kontrolle. Ein Computer-gesteuerter Pulsformer modifiziert das elektrische Feld $E(t)$ von fs-Laserpulsen. Diese werden an der zu kontrollierenden Reaktion mit einem Quanten-System getestet. Nachdem die Ausbeute der erwünschten Reaktionsprodukte gemessen wurde, verändert nun ein selbstlernender Algorithmus entsprechend dem Rückkopplungssignal iterativ die Laserpulsform. Diese wird abermals am Experiment getestet. Diese Schleife wird so lange durchlaufen, bis ein optimaler Laserpuls gefunden wird, der im Vergleich zu den Zielvorgaben zu einem optimalen Reaktionsergebnis führt (aus [88]).

wendungsgebiete fanden sich sowohl in der Formung von Rydberg Wellenpaketen [102], der Optimierung der Erzeugung hoher Harmonischer [103] als auch der Kontrolle von ultraschnellen Nichtlinearitäten in Halbleitern [104].

Neben dem Ziel, die Anwendbarkeit der Methode der adaptiven Pulsformung sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase an vielen unterschiedlichen Quantensystemen zu demonstrieren, um ein universell einsetzbares Werkzeug zur Kontrolle von chemischen Reaktionen zu entwickeln, gibt es noch weitere mögliche Anwendungen der Quantenkontrolle. Eine wünschenswerte Entwicklung besteht darin, durch die Auswertung der optimierten Laserpulsformen Informationen über das molekulare System zu erhalten. Letztendlich möchte man aus den Optimierungsexperimenten Rückschlüsse auf die molekulare Potentialenergiefläche und der Reaktionsmechanismus ziehen können. Diese Fragestellung wird oft als „Problem der Inversion“ bezeichnet [105–110] und ist immer noch Gegenstand sowohl theoretischer als auch experimenteller Forschungsarbeit. Eine generelle Lösung dieses Problems wurde jedoch bisher noch nicht entwickelt. Aber auch wenn noch kein vollständiger Inversionsalgorithmus verfügbar ist, kann man für bestimmte Systeme aus den optimalen elektrischen Feldern nützliche Informationen über den Reaktionsverlauf erhalten [111–113].

2.3.5 Optimierungsalgorithmen

Einer der Hauptbestandteile der „Closed-Loop“ Quantenkontroll Methode bildet der Optimierungsalgorithmus, der diejenige Laserpulsform finden muss, die zu einem optimalen Reaktionsergebnis führt. Die Suche nach der optimalen Laserpulsform stellt eine große Herausforderung an die Qualität des Optimierungsalgorithmus. Da es aufgrund der unvorstellbar großen Zahl von ca. 10^{422} Einstellungsmöglichkeiten, bedingt durch die in unserem Fall 128 unabhängigen LCD-Pixel, die mit einer Auflösung von jeweils 12 bit angesteuert werden (siehe Kap. 3.4.1), unmöglich ist, alle vom Pulsformer generierbaren Muster einzeln auszutesten, muss ein geeignetes Suchverfahren eingesetzt werden. Eine weitere Anforderung an die Optimierungsstrategie besteht in der Robustheit gegenüber experimentellen Schwankungen. Zusätzlich sollte der Algorithmus möglichst schnell konvergieren, damit die experimentellen Randbedingungen möglichst konstant gehalten werden können.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde für die adaptive Optimierung von fs-Laserpulsen ein evolutionärer Algorithmus verwendet [114, 115]. Diese Art von Algorithmus ist an die Konzepte der natürlichen Evolution angelehnt und wurde in den Ingenieurwissenschaften entwickelt. In der Literatur finden sich auch andere Optimierungsverfahren, wie Monte-Carlo-Methoden [116] oder die Methode der Simulierten Abkühlung („Simulated Annealing“) [117], die allerdings aus den oben genannten Gründen für unsere Experimente nicht geeignet sind. Mit Hilfe eines evolutionären Algorithmus kann ein extrem großer Parameterraum in einem iterativen Verfahren nach dem optimalen Ergebnis durchsucht werden, ohne bestimmte Vorkenntnisse über das zu untersuchende Quantensystem zu benötigen.

Evolutionäre Algorithmen sind global suchende Optimierungsalgorithmen, die sich die biologische Evolution zum Vorbild nehmen, und basieren auf den Thesen der Evolutionstheorie und der Molekulargenetik [116]. Jeder mögliche Laserpuls wird zunächst durch eine „genetische Konfiguration“ charakterisiert. Bedingt durch ihre genetischen Eigenschaften, besitzen in der Natur besser an die Umwelt angepasste Vertreter einer Spezies im Kampf ums Überleben einen Vorteil gegenüber ihren Artgenossen. Dies führt zu einer natürlichen Selektion, die auch als „survival of the fittest“ bezeichnet wird. Genetisch bevorzugte Individuen haben daher verstärkt die Möglichkeit, ihre guten Eigenschaften an die nächste Generation weiter zu vererben. Zusätzlich bieten Kreuzungs- und Mutations-Prozesse des genetischen Codes weitere Möglichkeiten, sich an ein gestelltes Problem besser anzupassen.

In der Literatur finden sich im wesentlichen zwei unterschiedliche Konzepte für evolutionäre Algorithmen, die genetischen Algorithmen (GA) [114] und die Evolutionsstrategien (ES) [115]. Beide beruhen auf einem ähnlichen, der biologischen Evolution nachempfundenen Prinzip, unterscheiden sich jedoch vor allem in der Kodierung der Gene [118]. Genetische Algorithmen verwenden eine binäre Kodierung für die genetische Codierung und Veränderung der Gene im Reproduktionsprozess geschieht vorwiegend durch Kreuzung. Bei den Evolutionsstrategien hingegen werden die Gene in einer Fließkommandarstellung kodiert und durch Mutations-Operationen mit einer sich anpassenden Mutationsweite verändert. Ein weiterer Unterschied besteht in der Selektionsmethode der Individuen für die Reproduktion einer neuen Generation.

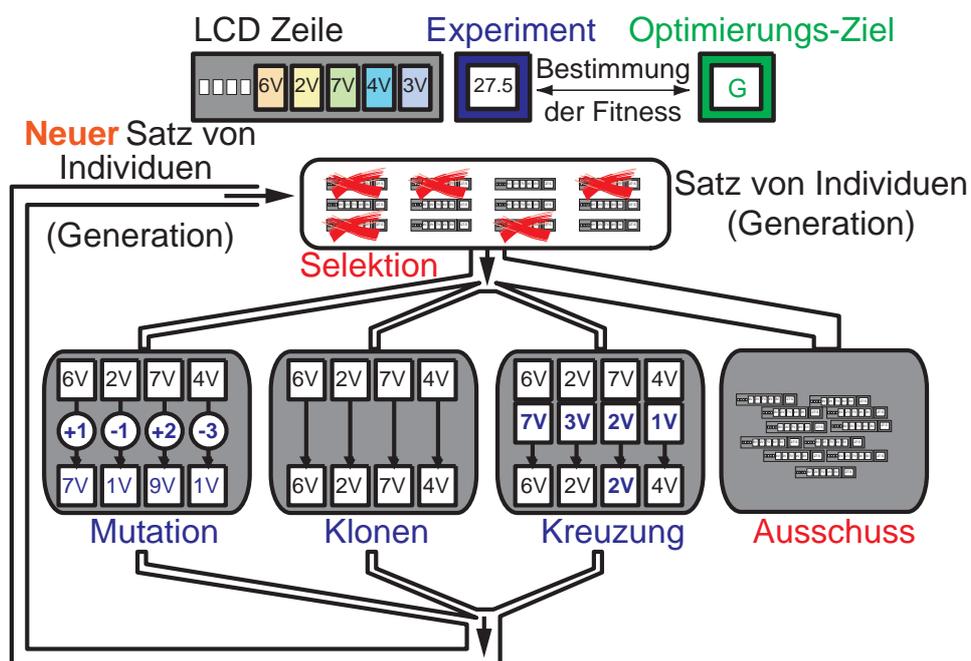


Abbildung 2.9: Evolutionärer Algorithmus. Jedes Individuum einer Generation entspricht genau einer möglichen Laserpulsform. Zu Beginn der Optimierungs-Prozedur wird ein Satz aus zufällig generierten Individuen im Experiment getestet und entsprechend dem Ergebnis jedem Individuum ein Fitness-Wert zugeordnet. Dieser Fitness-Wert bestimmt, ob die Individuen zur Bildung einer neuen Generation zugelassen oder aussortiert werden. Durch Mutation, Klonen und Kreuzung werden die bereits besser an das Optimierungsproblem angepassten Individuen verändert und es entsteht eine neue Generation, die wiederum im Experiment getestet wird. Mehrmaliges Durchlaufen dieser Iterationsschleife führt schließlich zur optimalen Pulsform.

Die in dieser Arbeit verwendete Variante des evolutionären Algorithmus beruht hauptsächlich auf dem Evolutionsstrategie-Ansatz, beinhaltet jedoch auch Elemente von genetischen Algorithmen, insbesondere die Kreuzungsprozedur, und soll im folgenden kurz erläutert werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in der Dissertation von V. Seyfried [119] und der Diplomarbeit von T. Brixner [120].

Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten evolutionären Algorithmus. Die „genetische Codierung“, die jeden Laserpuls charakterisiert, entspricht den Spannungswerten, die an die einzelnen LCD-Pixel im Pulsformer angelegt werden (vgl. Kap. 3.4.1). Zu Beginn der Optimierungsschleife wird ein Satz von 60 „Individuen“ (somit 60 verschiedenen Laser-Pulsformen) zufällig generiert und anschließend im Experiment getestet. Anschließend wird das Ergebnis der Wechselwirkung der einzelnen Pulsformen mit dem Quantensystem mit der vom Experimentator gestellten Kontroll-Aufgabe verglichen und jedem Individuum ein „Fitness“-Wert zugeordnet. Je besser das experimentelle Ergebnis dem Optimierungsziel entspricht, desto höher ist der Fitness-Wert der einzelnen Laser Pulsformen. In einem Selektionsverfahren „überleben“ nur die 10 Individuen mit der größten Fitness und bilden die Basis zur Produktion einer neuen Generation. Die 60 neuen Individuen dieser nächsten Generation bestehen ei-

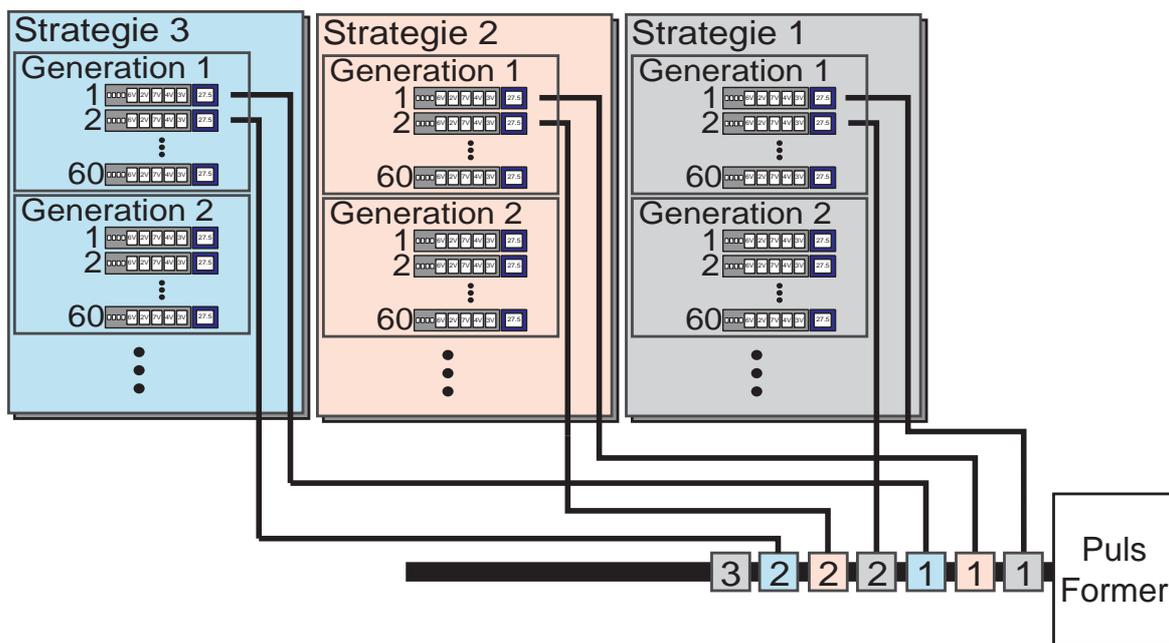


Abbildung 2.10: Parallele Ausführung des evolutionären Algorithmus. Um Optimierungen mit unterschiedlichen Optimierungs-Strategien untereinander vergleichen zu können, müssen für alle Optimierungs-Läufe dieselben experimentellen Randbedingungen herrschen. Daher wurde ein parallel arbeitendes System entwickelt. Nacheinander wird jeweils ein Individuum aus jeder Strategie im Experiment getestet. Sind alle Strategien abgearbeitet, wird jeweils das nächste Individuum getestet.

nerseits aus den Kopien der 10 Besten der vorherigen Generation (Klonen). Die restlichen 50 Individuen werden durch Mutations- und Kreuzungs-Prozeduren aus diesen 10 Überlebenden erzeugt. Bei der Mutation werden die Spannungswerte jedes LCD-Pixels um einen zufälligen Betrag verändert. Die Mutationsweite ist dabei proportional zur vorherigen Mutationsweite dieses Pixels. Dadurch wird einerseits die Mutationsweite selbst optimiert und andererseits wird verhindert, dass die Konvergenz des Algorithmus bei späteren Generationen durch zu große Mutationssprünge beeinträchtigt wird. Bei der Kreuzungs-Prozedur werden zufällig ausgewählte aber korrespondierende Pixel-Spannungswerte zwischen zwei überlebenden Individuen ausgetauscht. Dadurch entstehen zwei komplementäre Nachkommen. Die Individuen geben durch diese Prozeduren ihre guten genetischen Eigenschaften an die neue Generation weiter und sind so im allgemeinen besser an die gestellten Kontroll-Aufgabe angepasst. Somit steigt der im Experiment ermittelte Fitness-Wert der besten Individuen von Generation zu Generation. Die Optimierungsschleife läuft nun solange, bis ein Optimum erreicht wird und damit eine ideal an das Optimierungsproblem angepasste Laserpulsform gefunden wurde. In den Kapiteln 5–7 dieser Arbeit wird dieses Verfahren erstmals zur Steuerung von chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase eingesetzt.

Oftmals ist man daran interessiert, einzelne experimentelle Ergebnisse aus unterschiedlichen Optimierungsstrategien, z.B. die Maximierung und die Minimierung eines Photoprodukt Verhältnisses, miteinander vergleichen zu können. Dazu müssen allerdings

in beiden Optimierungsläufen identische experimentelle Randbedingungen vorherrschen. Dies ist insbesondere für Kontroll-Experimente in der flüssigen Phase aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (siehe Kap. 4.2) und der nichtlinearen Prozesse zur Erzeugung der Rückkopplungssignale (siehe Kap. 4.3) schwierig über mehrere Stunden einzuhalten.

Daher wurde ein „parallel“ arbeitendes System entwickelt, in dem bis zu zehn verschiedene Optimierungsstrategien in einem einzigen Experiment gleichzeitig bearbeitet werden. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Nacheinander wird jeweils ein Individuum einer Generation aus jeder Strategie nacheinander im Experiment getestet. Sind alle Strategien abgearbeitet, wird jeweils das nächste Individuum dieser Generation getestet. Dieses parallele Abarbeiten der verschiedenen Strategien erlaubt es, mehrere Optimierungsziele unter identischen experimentellen Randbedingungen zu verfolgen und somit die erzielten Ergebnisse quantitativ vergleichen zu können.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Überblick

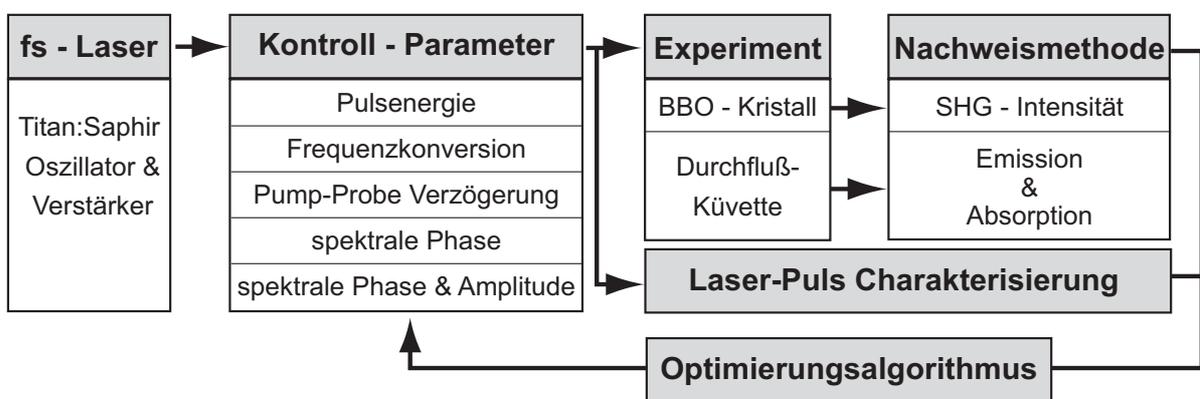


Abbildung 3.1: Experimentelle Übersicht. Der schematische Aufbau zeigt die möglichen Kombinationen der eingesetzten experimentellen Techniken. Femtosekunden (fs) Laserpulse werden in einem Ti:Saphir Oszillator erzeugt und nachverstärkt. Die Pulse können durch verschiedene Kontroll-Parameter, wie Energievariation, Frequenzkonversion oder spektrale Phasenänderung in einem Pulsformer, modifiziert werden. Anschließend treffen sie im Wechselwirkungsgebiet mit dem zu untersuchenden Systems zusammen. Die erzielten Änderungen des Systems können mit verschiedenen Nachweismethoden detektiert werden und bilden die Rückkopplungsinformationen für einen Optimierungsalgorithmus, der iterativ die Kontroll-Parameter optimal an das System anpasst.

Die Steuerung chemischer Reaktionen mit Hilfe der adaptiven Quantenkontrolle benötigt die Kombination mehrerer experimenteller Techniken, die hier kurz beschrieben werden. Eine schematische Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken ist in Abbildung 3.1 skizziert. In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen technologischen Komponenten genauer beschrieben werden.

Eine Kontrolle von photoinduzierten, ultraschnellen Phänomenen erfordert von der eingesetzten Lichtquelle sowohl eine ausreichende Zeitauflösung sowie eine genügend große spektrale Bandbreite, um die Entwicklung des zu untersuchenden Quantensystems beeinflussen und verfolgen zu können. Die erforderliche Zeitauflösung wird von der molekularen Schwingungsbewegung während chemischer Reaktionen vorgegeben, die auf einer Zeitskala von einigen Zehn Femtosekunden bis einigen Pikosekunden stattfindet. Eine große spektrale Bandbreite führt durch eine kohärente Anregung von mehreren Schwingungs-Eigenzuständen zur Erzeugung von Vibrationswellenpaketen, die bei der

kohärenten Kontrolle von chemischen Reaktionen benötigt werden. Eine Lichtquelle, die diese beiden Eigenschaften besitzt, ist ein Femtosekunden Lasersystem (linke Seite des Diagramms in Abb. 3.1), das Laserpulse von unter 100 fs Dauer erzeugen kann (siehe Abschnitt 3.2).

Die Form der erzeugten Vibrationswellenpakete und deren zeitliche Entwicklung kann durch die Änderungen des eingesetzten Laserfeldes beeinflusst werden. Die verschiedenen „Kontroll-Parameter“ zur Manipulation der Laserpulse beinhalten sowohl relativ einfache Ein-Parameter Kontroll-Methoden, wie Veränderung der Pulsenergie, der Anregungswellenlänge oder der Pump-Probe-Verzögerungszeit, als auch komplexere Methoden der Multi-Parameter Kontrolle, in der eine Manipulation der spektralen Phase (Abschnitt 3.4) sowie der Amplitude und Phase des elektrischen Feldes im Frequenzraum zu komplexen Laserpulsformen im Zeitraum führen.

Anschließend wechselwirken diese Laserpulse im Experiment mit dem zu untersuchenden System, z.B. mit einem nichtlinearen Kristall oder gelösten Molekülen in einer Küvette in der flüssigen Phase. Die nächste Stufe in Abbildung 3.1, die Nachweismethode der experimentell erzeugten Produkte, ist eng mit der Art des Kontroll-Experiments verknüpft. Während im Fall des nichtlinearen Kristalls die Erzeugung der zweiten Harmonischen (Abschnitt 3.3.1) als experimentelle Observable zur Quantifizierung der Laser-Materie Wechselwirkung verwendet wurde, kamen zur Kontrolle von molekularen Prozessen in der flüssigen Phase spektroskopische Methoden, wie die Detektion der Emission und der Absorption, zum Einsatz (siehe Kapitel 4.3). Schließlich werden im Falle der Multi-Parameter Kontrolle die im Experiment erzeugten und mit einem geeigneten Nachweisverfahren detektierten Photoprodukte in einem „Closed-Loop“-Schema von einem selbstlernenden Algorithmus (vgl. Kapitel 2.3.5) ausgewertet und entsprechend dem Optimierungsziel iterativ die Pulsform verändert, bis ein Optimum gefunden ist. Parallel zu der experimentellen Durchführung können die veränderten Pulsformen mit Hilfe von verschiedenen Puls-Charakterisierungstechniken vermessen werden (siehe Abschnitt 3.5).

3.2 Das Femtosekunden-Lasersystem

3.2.1 Titan-Saphir-Oszillator mit regenerativem Verstärker

Den schematischen Aufbau des nachverstärkten fs-Lasersystems zeigt Abbildung 3.2. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich in der Dissertation von A. Assion [121] und der Diplomarbeit von M. Strehle [122].

Das Lasermedium des Oszillators, ein Titan-Saphir Kristall, wird von einem Argon-Ionen-Laser (Fa. Coherent Innova 400) im „multi-line“-Betrieb mit 3-4 W kontinuierlich gepumpt. Die Erzeugung der Femtosekunden Laserpulse erfolgt durch die sogenannte Kerrlinsen-Modenkopplung (Kerr-Lense-Modelocking) [123, 124]. Um die Materialdispersion, die bei jedem Resonatorumlauf durch die optischen Komponenten eingeführt wird, zu kompensieren, durchlaufen die Laserpulse vor einem Resonator-Endspiegel eine Prismensequenz (Intra-Cavity Prismenkompressor). Die von diesem Oszillator erzeugten Laserpulse haben eine spektrale Breite von 15–20 nm bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm, was einer Pulsdauer von ca. 60 fs entspricht. Die Pulsenergie beträgt etwa 3 nJ

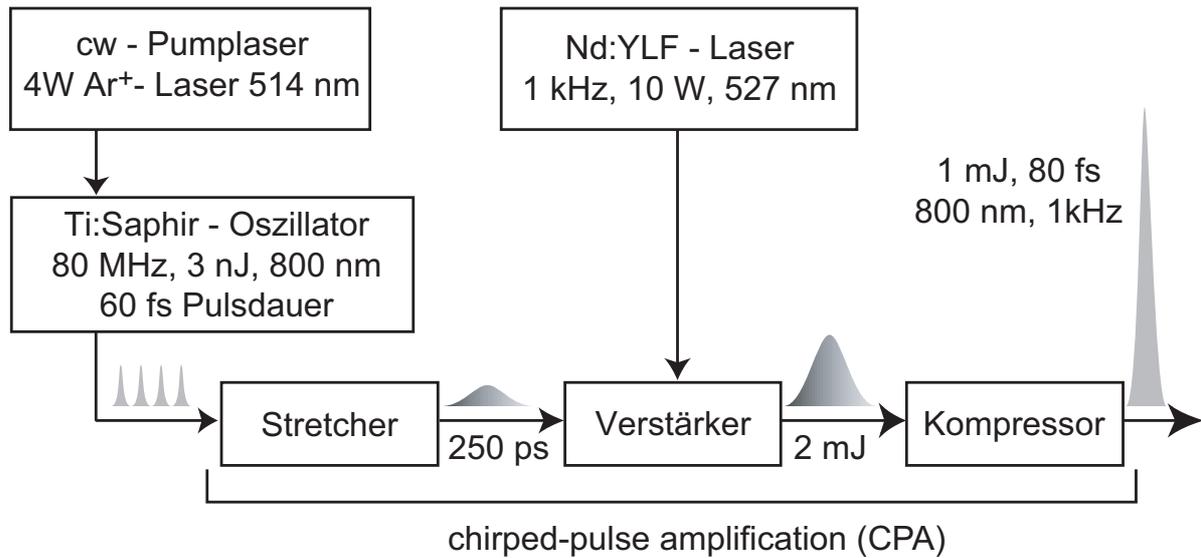


Abbildung 3.2: Chirped-Pulse Amplification (CPA) fs-Lasersystem. Femtosekunden Laser Pulse werden im Ti:Saphir Oszillator bei einer hohen Repetitionsrate erzeugt. Anschließend werden sie durch Einführung eines linearen Chirps im Stretcher zeitlich verlängert, im Verstärker bei einer reduzierten Repetitionsrate um einen Faktor 10^6 hochverstärkt und schließlich im Kompressor auf ca. 80 fs komprimiert.

bei einer Repetitionsrate von 80 MHz. Die Energie der im Oszillator erzeugten Laserpulse ist jedoch zu gering um die meisten Quanten-Kontroll-Experimente durchzuführen oder um nichtlineare optische Prozesse zur Frequenzkonversion zu verwenden. Daher ist es notwendig, die vom Oszillator erzeugten Pulse nachzuverstärken.

Diese Verstärkung erfolgt nach dem Prinzip der „chirped-pulse-amplification“ (CPA) [125,126]. Das kommerzielle Verstärkersystem basiert auf Komponenten der Firma Quantronix, wobei einige in unserer Gruppe modifiziert wurden [121]. Die Oszillator-Pulse werden zunächst in einem so genannten „Stretcher“ mit Hilfe dispersiver Elemente (in unserem Fall einer Gitteranordnung) zeitlich auf etwa 250 ps verbreitert, indem den Pulsen ein linearer „Chirp“ eingeführt wird. Damit wird verhindert, dass die sehr hohe Spitzenintensität verstärkter bandbreitebegrenzter fs-Laserpulse die Zerstörschwelle der optischen Komponenten, insbesondere des Ti:Sa-Kristalls im Oszillator des Verstärkers, überschreitet. Die so „gechirpten“ Pulse werden als „Seed“ in einen regenerativen Verstärker eingekoppelt, der aus einem eigenständigen Titan-Saphir-Resonator besteht. Als Pump-Laser dient ein frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser, der bei einer optischen Leistung von 10 W und mit einer Repetitionsrate von 1 kHz betrieben wird. Mit Hilfe einer Pockelszelle wird synchron zu den ns-Laserpulsen des Nd:YLF-PumpLasers ein Puls aus dem Pulszug des Oszillators in den Verstärker eingekoppelt und nach einigen zehn Umläufen im Verstärker-Resonator wieder ausgekoppelt. Durch diese so genannte regenerative Verstärkung werden die fs-Laserpulse um einen Faktor von ca. 10^5 - 10^6 hochverstärkt und haben so eine maximale Pulsenergie von bis zu 1 mJ bei einer verminderten Repetitionsrate von 1 kHz. Nach der Verstärkung werden in einem „Kompressor“, einer weiteren Gitteranordnung, sowohl der Chirp, der vom Stretcher eingeführt

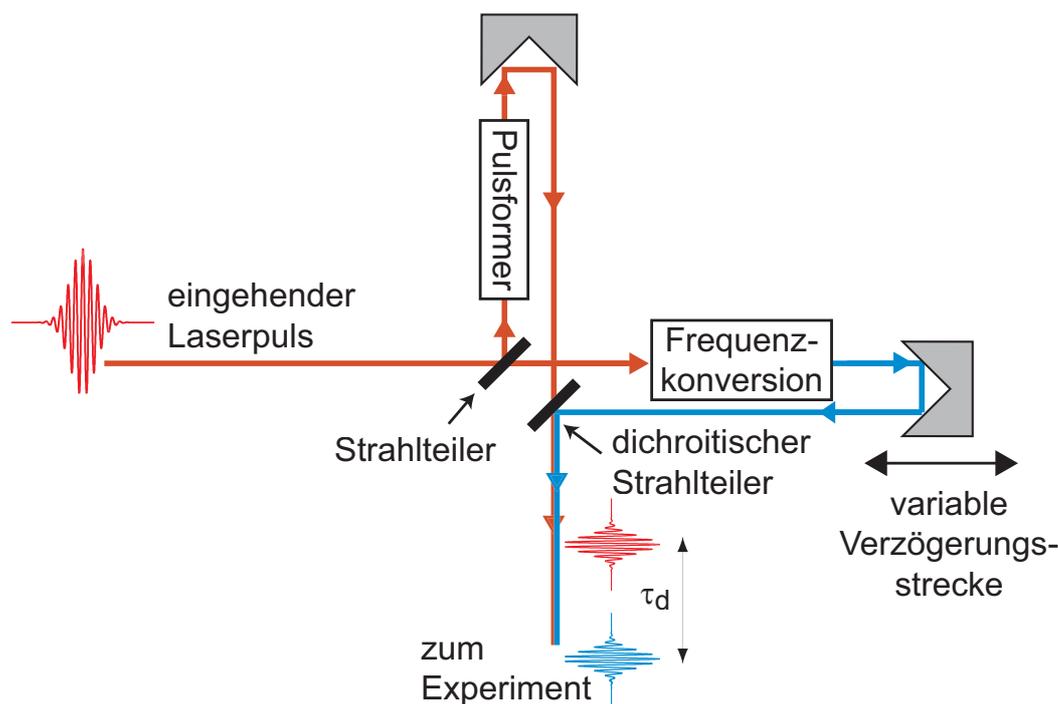


Abbildung 3.3: Zwei-Farben Pump-Probe Aufbau. In einem Mach-Zehnder Interferometer erzeugt ein Strahlteiler zwei identische Kopien des einfallenden 800 nm fs-Laserpulses. In einem Arm des Interferometers (Probe-Puls) kann der Puls durch verschiedene Frequenzkonversionstechniken in seiner Wellenlänge verändert werden. Im anderen Arm (Pump-Puls) durchläuft der Laserpuls einen Pulsformer (siehe Kap.3.4.1). Die zwei Laserpulse werden mit einem zweiten Strahlteiler wieder kollinear vereinigt. Mit einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke in dem zweiten Arm kann der zeitliche Abstand der beiden Laserpulse eingestellt werden.

wurde, als auch zusätzliche Phasenterme, die von den mehrmaligen Umläufen durch optische Elemente im Verstärker-Resonator herrühren, kompensiert. Somit werden für die hochverstärkten Laserpulse wieder ultrakurze Pulsdauern von etwa 80 fs erreicht. Die im Vergleich zu den Oszillator-Pulsen etwas längere Pulsdauer wird im Verstärkungsprozess durch den Effekt des „gain narrowing“, d.h. eine Verringerung der spektralen Bandbreite, verursacht [127]. Zusätzlich lassen sich durch den Kompressor Chirps höherer Ordnungen nicht vollständig kompensieren, was auch zu einer Verbreiterung der Laserpulse führt.

3.2.2 Pump-Probe Technik

Die Standard-Methode zur Untersuchung molekularer Dynamik auf einer Femtosekunden-Zeitskala ist die Pump-Probe-Technik [128,129]. Ein erster fs-Laserpuls (Pump-Laserpuls) präpariert ein quantenmechanisches System in einem transienten Zustand. Mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Probe-Laserpuls wird die kohärente Dynamik abgefragt. Dazu wird die momentane Population im transienten Zustand vom Probe-Laserpuls in einen zugänglichen Nachweiskanal überführt. Zeichnet man diese quantenphysikalische Antwort in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ auf, entsteht ein Abbild der zu untersuchenden Dynamik. Diese kann solange beobachtet werden, bis entweder der tran-

siente Zustand vollständig depopuliert ist oder die Kohärenz der induzierten Dynamik verloren ist.

Abbildung 3.3 zeigt einen Zwei-Farben Pump-Probe Aufbau, der auf einem Mach-Zehnder-Interferometer-Aufbau basiert. Mit einem Strahlteiler wird der Pump- vom Probestrahl getrennt und in den jeweiligen Interferometer-Arm gelenkt. Im Pump-Arm durchläuft der Laserpuls einen Pulsformer, der die Phase des Pulses modulieren kann (siehe Kap.3.4.1). Die Änderung der Probe-Wellenlänge wird durch nichtlineare optische Effekte, wie parametrische Erzeugung oder Weißlichtgeneration, aus der Fundamentalwellenlänge des fs-Lasersystems gewonnen (siehe Kap. 4.3.2). Der Endspiegel eines Armes ist auf einem computergesteuerten Verschiebetisch montiert. Dieser wird von einem Präzisions-Motor angetrieben, der die Position im Mikrometerbereich verändern kann. Mit einem dichroitischen Strahlteiler werden die beiden Strahlen wieder vereinigt und kollinear zum Experiment geführt.

In einer kollinearen Laserstrahl-Geometrie treten zusätzlich zum transienten Signal im Moment des zeitlichen Überlapps der beiden Laserpulse Interferenzeffekte auf, die zu einer Feldüberhöhung führen. Aus diesem Grund wird zum Zeit-Nullpunkt der Pump-Probe Verzögerung ($\tau = 0$) das Signal erhöht. Diese Signalüberhöhung wird auch als „coherent-spike“ bezeichnet.

3.3 Frequenzkonversion

Für die Durchführung der Experimente zur kohärenten Kontrolle von chemischen Reaktionen in Flüssigkeiten (Kapitel 5- 7), insbesondere zur Gewinnung eines geeigneten Rückkopplungssignals (siehe Kapitel 4.3), ist der Wellenlängenbereich des fs-Lasersystems nicht ausreichend. Daher sind in den folgenden Abschnitten kurz die nichtlinearen optischen Prozesse erklärt, mit denen eine Frequenzkonversion zu anderen Wellenlängenbereichen ermöglicht wird. Es sind dies die Erzeugung der zweiten Harmonischen (Second Harmonic Generation–SHG), sowie die Erzeugung eines Frequenzkontinuums durch Selbst-Phasen-Modulation (SPM). Eine ausführliche Behandlung der nichtlinearen Effekte findet man z.B. in [1, 130, 131].

3.3.1 Frequenzverdopplung

Die elektrische Feldstärke $\vec{E}(t)$ einer Lichtwelle, die auf ein dielektrisches Medium fällt, erzeugt durch Ladungsverschiebung in den Atomen induzierte elektrische Dipolmomente $\vec{p}(\vec{E})$. Die Dichte der Dipolmomente wird als dielektrische Polarisation \vec{P} bezeichnet. Für große Lichtfeldstärken treten neben den gewohnten Effekten der linearen Optik wie Reflexion, Absorption und Dispersion auch nichtlineare Effekte auf. Zur Beschreibung dieser nichtlinearen optischen Effekte ist es nützlich, die dielektrische Polarisation durch eine Potenzreihe darzustellen

$$\vec{P}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \vec{P}^{(n)}(t), \quad (3.1)$$

wobei die einzelnen Terme $\vec{P}^{(n)}(t)$ jeweils von der n -ten Ordnung des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ abhängen. Zudem wird die Wirkung auf das Medium als lokal begrenzt angenommen, d.h. die Polarisation an einem Punkt im nichtlinearen Medium wird nur von dem elektrischen Feld an diesem Punkt verursacht. Eine allgemeine Beschreibung dieser Terme in Abhängigkeit von der Antwortfunktion des Mediums $R^{(n)}$, eines $n + 1$ -stufigen Tensors, ergibt sich zu [131]

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n R^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) |\vec{E}(t - \tau_1) \cdots \vec{E}(t - \tau_n), \quad (3.2)$$

wobei der vertikale Strich eine mathematische Kontraktion des Tensors mit den Vektoren des elektrischen Feldes bedeutet. Eine gebräuchlichere Beschreibung der Polarisation erhält man im Frequenz-Raum, in dem die Antwortfunktionen des Mediums als Suszeptibilitäts-Tensoren bezeichnet werden. Mit Hilfe der beiden Fourier-Beziehungen $E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega$ und $\vec{P}^{(n)}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{P}^{(n)}(t) e^{-i\omega t} dt$ wird die Polarisation im Frequenz-Raum beschrieben durch [131]

$$\vec{P}^{(n)}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \chi^{(n)}(-\omega_s; \omega_1, \dots, \omega_n) |\vec{E}(\omega_1) \cdots \vec{E}(\omega_n) \delta(\omega - \omega_s), \quad (3.3)$$

mit der Summen-Frequency

$$\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n \quad (3.4)$$

und dem elektrischen Suszeptibilitäts-Tensor

$$\chi^{(n)}(-\omega_s; \omega_1, \dots, \omega_n) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_n R^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) e^{-i \sum_{j=1}^n \omega_j \tau_j}. \quad (3.5)$$

Dabei wurde die Konvention verwendet, dass die Frequenzen „auslaufender“ Wellen vor, und die „einlaufender“ Wellen hinter dem Semikolon stehen sowie die Vorzeichen so gewählt werden, dass sich die Summe der Frequenzen in der Klammer zu Null addieren.

Im Fall der Frequenzverdopplung erhält man durch Integration der Gleichung (3.3) die frequenzabhängige Polarisation zweiter Ordnung für die verdoppelte Frequenz ω der Fundamentalen Ω

$$\vec{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(-\omega; \Omega, \omega - \Omega) |\vec{E}(\Omega) \vec{E}(\omega - \Omega) d\Omega. \quad (3.6)$$

Weist das System Inversionssymmetrie auf, so sind die Suszeptibilitäten gerader Ordnung gleich Null. Die Frequenzverdopplung kann also nur in anisotropen Medien beobachtet werden, die keine Inversionssymmetrie besitzen ($\chi^{(2)} \neq 0$), wie den nichtlinearen doppelbrechenden Kristallen [1]. Wenn die eingestrahlt Frequenzen weit von optischen

Resonanzen im Medium entfernt ist, ist der Suszeptibilitäts-Tensor in diesem Frequenzbereich konstant ($\chi^{(2)} = \text{const}$) und kann aus dem Integral gezogen werden. Mit der Substitution $\Omega \rightarrow \Omega + \omega/2$ kann Gleichung 3.6 in skalarer Form geschrieben werden

$$P^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \int_{-\infty}^{\infty} E\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) E\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) d\Omega. \quad (3.7)$$

Diese Polarisationskomponente $P^{(2)}(\omega)$, die mit der Oberschwingung des eingestrahnten Feldes oszilliert, strahlt somit neben der Fundamentalfrequenz Ω auch die zweite Harmonische bei $\omega \approx \pm 2\Omega$ ab. Mit diesem Term für die Polarisation zweiter Ordnung erhält man aus der Wellengleichung

$$-\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, \omega)) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\vec{r}, \omega), \quad (3.8)$$

in der Näherung einer sich langsam veränderlichen Einhüllenden („slowly-varying envelope approximation“) [131] zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die Amplitude der Fundamentalwelle [1]

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial t} \right) E_\omega = -i \chi^{(2)} \frac{\omega^2}{2c^2 k_0} E_\omega^* E_{2\omega} e^{-\Delta k z} \quad (3.9)$$

und für die Amplitude der zweiten Harmonischen

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_{g,\text{SHG}}} \frac{\partial}{\partial t} \right) E_{2\omega} = -i \chi^{(2)} \frac{\omega^2}{4c^2 k_{\text{SHG}}} E_\omega^2 e^{-\Delta k z}, \quad (3.10)$$

wobei k_0 und k_{SHG} die zentralen Wellenzahlen und v_g bzw. $v_{g,\text{SHG}}$ die Gruppengeschwindigkeiten der Fundamental- und der zweiten Harmonischen Welle darstellen. Der Faktor $\Delta k = 2k_0 - k_{\text{SHG}}$ beschreibt die Phasenfehlانpassung zwischen den beiden Wellen. Die von den verschiedenen Atomen ausgehenden Wellen können sich allerdings nur dann zu einer makroskopischen Welle addieren, wenn die Phasengeschwindigkeit der erzeugten Oberwellen mit der Phasengeschwindigkeit der erzeugenden Grundwelle übereinstimmt und somit die Impulserhaltung erfüllt ist. Die Angleichung der Phasengeschwindigkeiten ist dann erreicht, wenn die so genannte Phasenanpassungsbedingung $\Delta k = 2k_0 - k_{\text{SHG}} = 0$ erfüllt ist.

Da jedoch für endliche Kristall-Dicken aufgrund von Dispersion im allgemeinen die Bedingung $\Delta k \neq 0$ gilt, verändert sich die spektrale Intensität der zweiten Harmonischen $I_{\text{SHG}}(\omega)$ periodisch als Funktion der Kristall-Dicke L . Wenn man zusätzlich noch die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten der beiden Wellen $\frac{1}{v_{g,\text{SHG}}} - \frac{1}{v_g}$ berücksichtigt, erhält man unter der Annahme vernachlässigbarer Verringerung der Fundamental-Intensität als Lösung der Gleichung 3.10 für die spektrale Intensität der zweiten Harmonischen [1, 131]

$$I_{\text{SHG}}(\omega) = \frac{\varepsilon_0 c n}{4\pi} \left(\frac{\chi^{(2)} \omega_0^2 L}{4c^2 k_{\text{SHG}}} \right)^2 \text{sinc}^2 \left\{ \left[\left(\frac{1}{v_{g,\text{SHG}}} - \frac{1}{v_g} \right) \Omega - \Delta k \right] \frac{L}{2} \right\} \quad (3.11)$$

$$\times \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(\Omega) E(\omega - \Omega) d\Omega \right|^2,$$

worin die sinc Funktion durch $\text{sinc } x = \sin x/x$ definiert ist. Die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten bewirkt im SHG-Prozess eine Frequenz-Filterung, so dass man eine „Akzeptanz-Bandbreite“ definieren kann, in welcher der SHG-Prozess möglich ist.

Für eine effiziente Konversion müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass der *sinc* Term in Gleichung 3.11 so gross wie möglich wird. Da $\text{sinc}(0) = 1$, muss daher das Argument der *sinc*-Funktion minimiert werden. Dies ist für die Phasenanpassungsbedingung $\Delta k = 0$ bzw. $n_\omega = n_{2\omega}$ der Fall, die allerdings in normalen Medien aufgrund der Dispersion nicht erfüllt wird. Eine Möglichkeit zum Erreichen der Phasenanpassung in Kristallen besteht in der Ausnutzung der Doppelbrechung. In doppelbrechenden Kristallen kann durch Verkipfung der optischen Achse des Kristalls der Brechzahlunterschied von ordentlichem (Polarisationsachse der Lichtwelle parallel zur optischen Achse) und außerordentlichem Strahl (Polarisationsachse senkrecht zur optischen Achse) ausgenutzt werden, um die Phasengeschwindigkeit anzupassen, so dass $n_o(\omega_0) = n_e(2\omega_0)$ erfüllt ist. Um den zweiten Term des Arguments der *sinc*-Funktion, die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten ($(1/v_{g,\text{SHG}} - 1/v_g)L/2$), zu verkleinern, müssen sehr dünne Kristalle verwendet werden. Bei genügend kleiner Dicke L , wird die Akzeptanz-Bandbreite des Mediums breiter als das generierte Spektrum der zweiten Harmonischen. Für die Laserpulse des Verstärkersystems ($\lambda = 800$ nm, $\tau_p = 80$ fs) und dem in den Experimenten verwendeten BBO-Kristall (Dicke $100\mu\text{ m}$) sind diese Bedingungen erfüllt, und die SHG-Effizienz kann über die gesamte Bandbreite als konstant angenommen werden. Damit vereinfacht sich der Ausdruck von Gleichung 3.11 zu

$$I_{\text{SHG}}(\omega) \propto S_2(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(\Omega)E(\omega - \Omega) d\Omega \right|^2, \quad (3.12)$$

der bei der Diskussion der Ergebnisse der Kontroll-Experimente in Kapitel 5 und 6 benötigt wird.

3.3.2 Selbstphasenmodulation

Eine weitere Methode zur Erzeugung von neuen Frequenzen stellt die spektrale Verbreiterung des Laserpulses durch die Selbstphasenmodulation dar. Dabei wird ausgenutzt, dass in vielen transparenten Materialien der Brechungsindex nichtlinear von der elektrischen Feldstärke des einfallenden Lichts abhängt. Diesen kann man daher in einen linearen Anteil n_0 und in einen nichtlinearen Anteil n_2 , in den die Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ eingeht, aufteilen [1]

$$n(t) = n_0 + \frac{6\chi^{(3)}}{8\epsilon_0 c n_0^2} I(t) = n_0 + n_2 I(t). \quad (3.13)$$

Betrachtet man nun die Ausbreitung einer ebenen Welle in einem nichtlinearen Medium mit $E(t, z) = E_0 e^{i(\omega_0 t - kz)}$ und $k = \frac{\omega_0}{c} n(t)$, so erhält man für die Momentan-Frequenz als zeitliche Ableitung der Phase den Ausdruck

$$\omega(t) = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \omega_0 - \frac{\omega_0 z}{c} \frac{\partial n(t)}{\partial t}, \quad (3.14)$$

und für die Frequenzänderung

$$\Delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0 = -\frac{\omega_0 n_2 z}{c} \frac{\partial I(t)}{\partial t}. \quad (3.15)$$

Abhängig vom zeitlichen Verlauf der Intensität werden also neue Frequenzen erzeugt. Für positive n_2 -Werte werden somit durch die Selbstphasenmodulation in der ansteigenden Flanke des Intensitätsprofils des Laserpulses neue niedrigere Frequenzen erzeugt und dementsprechend neue höhere Frequenzen in der abfallenden Flanke. Diese Beschreibung gilt allerdings nur für eine instantane Reaktion der nichtlinearen Suszeptibilität auf den Intensitätsverlauf. Für ultrakurze Laserpulse ist diese Näherung allerdings nur bedingt erfüllt, und es müssen weitere Effekte berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 4.3.2), wie z.B. eine steiler werdende Flanke des erzeugten Spektrums („self-steepening“).

3.4 Manipulation der spektralen Phase

3.4.1 Femtosekunden Puls-Formung

Der schematische Aufbau des in den Optimierungsexperimenten verwendeten Pulsformers ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Der genaue Aufbau wurde bereits detailliert in den Arbeiten von V. Seyfried und T. Brixner [119, 120] beschrieben. Der Femtosekunden Pulsformer entspricht dem Design, das von Weiner et al. [83, 84] entworfen und von Nelson et al. [85, 86] weiterentwickelt wurde.

In einem Null-Dispersions-Kompressor [132, 133], einem zur Fourierebene symmetrischen Aufbau von zwei Gitter-Linse-Paaren, wird das Spektrum des fs-Laserpulses so in seine Frequenzkomponenten aufgespalten und anschließend wieder zusammengeführt, dass nach dem Durchgang durch den Aufbau keine Dispersion eingeführt wird. Die spektrale Aufspaltung des Laserpulses erfolgt durch ein holographisches Beugungsgitter (von Spectrogon, 1800 lines/mm). Anschließend durchlaufen die verschiedenen Wellenlängen-Komponenten eine plankonvexe Zylinderlinse ($f = 80$ mm). Sowohl der Abstand zwischen dem Gitter und der Zylinderlinse als auch zwischen der Linse und der Fourierebene entspricht gerade der Brennweite der verwendeten Linse. Dadurch verläuft die Propagation der einzelnen Frequenzkomponenten parallel zueinander und die spektralen Anteile werden räumlich separiert in der Fourierebene scharf abgebildet, wo sich ein kommerziell erhältliches Flüssigkristall-Display (SLM-128-NIR-PHS, Cambridge Research & Instrumentation) befindet. Das Pulsspektrum wird mit einem zweiten identischen Linse-Gitter Paar wieder vereinigt. Die Transmission dieses Aufbaus liegt bei ca. 70 %.

Das Flüssigkristall-Display (LCD) besteht aus 128 Pixeln, die unabhängig voneinander angesteuert werden können. Die Flüssigkristall-Moleküle werden dazu benutzt, die spektralen Eigenschaften des Laserfeldes zu modulieren. Um den Strahldurchmesser des Lasersystems an die Pixelhöhe (2 mm) anzupassen, ist vor dem Pulsformer ein Teleskop eingebaut. Zusätzlich sind zwei $\lambda/2$ -Platten vor und hinter dem LCD eingebaut. Vor der ersten Wellenplatte ist die Polarisation in der horizontalen Richtung ausgerichtet, um die Gittereffizienz für einen maximalen Durchsatz durch den Pulsformer auszunutzen. Die erste $\lambda/2$ -Platte dreht nun die Laserpolarisation aus der Horizontalen um 90° , da die

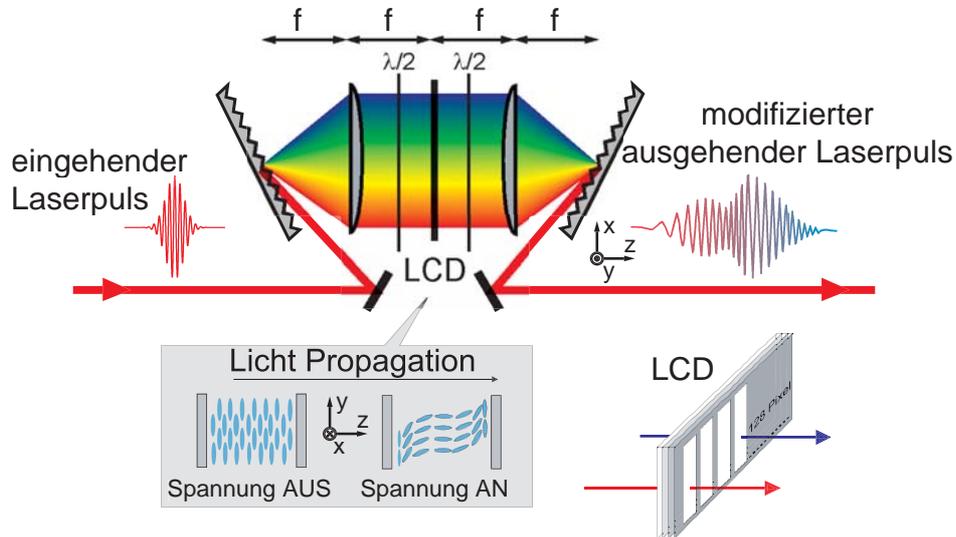


Abbildung 3.4: Femtosekunden-Pulsformer. Der Aufbau des Pulsformers entspricht einem Null-Dispersions-Kompressor in einer $4f$ -Geometrie, in dessen Fourier-Ebene sich ein Flüssigkristall-Display (LCD) mit 128 Pixeln befindet. Der einfallende Laserpuls wird durch ein Gitter spektral aufgespalten und die einzelnen Frequenzkomponenten werden mit einer Zylinderlinse auf die Pixelreihe des LCD fokussiert. Eine zweite Linse und ein weiteres Gitter vereinigen die aufgespaltenen Frequenzkomponenten wieder. Durch Anlegen von elektrischen Spannungen an die einzelnen LCD-Pixel können die langgestreckten Flüssigkristall-Moleküle ihre Orientierung entlang des elektrischen Felds ändern. Dies führt zu einer Änderung des Brechungsindex bzw. der optischen Weglänge für die jeweiligen Frequenzkomponenten und dadurch zu einer Phasenmodulation, die unabhängig für alle 128 Pixel eingestellt werden kann.

Flüssigkristalle für die Phasenmodulierung ein elektrisches Feld benötigen, dessen Polarisationsvektor senkrecht zur lateralen Aufspaltung der spektralen Anteile steht [84]. Eine zweite $\lambda/2$ Platte nach dem LCD dreht die Polarisation wieder zurück, so dass wieder eine maximale Beugungseffizienz des zweiten optischen Gitters erreicht wird.

Die Modulation der spektralen Phase der Laserpulse wird mit dem Flüssigkristall-Display eingeführt, was im folgenden kurz erläutert wird. Das LCD besteht aus einer wenige μm dicken Schicht einer nematisch-flüssigkristallinen Substanz, die zwischen zwei Glasplatten eingebettet ist (vgl. Abbildung 3.4). Diese Schicht ist in 128 Pixel mit einer aktiven Breite von jeweils $97 \mu\text{m}$ und einer Höhe von 2 mm strukturiert. Zwischen zwei benachbarten Pixeln ist jeweils ein Abstand von $3 \mu\text{m}$. Die Orientierung der Hauptachse der langgestreckten Flüssigkristall-Moleküle ist entlang der y -Achse festgelegt.

Legt man an ein Pixel eine elektrische Spannung U an, wird die Orientierung der Flüssigkristall-Moleküle entlang der y - z -Ebene verkippt (vgl. Abbildung 3.4). Dadurch ändert sich der richtungsabhängige Brechungsindex $n_y(U)$ des Mediums entlang der y -Achse in Abhängigkeit der angelegten Spannung für vertikal polarisiertes Licht. Anders

ausgedrückt erfährt Licht, das in die z -Richtung propagiert und dessen Polarisationsrichtung entlang der y -Achse ausgerichtet ist, somit eine Änderung der optischen Weglänge für die Frequenzkomponente, die dieses Pixel passiert. Wenn eine Spannung U an ein Pixel der Dicke d angelegt wird, so führt dies zu einer zusätzlichen Phasenverzögerung $\Delta\Phi(U)$ der Frequenzkomponente ω im Vergleich zum spannungslosen Fall von

$$\Delta\Phi(U) = \frac{[n_y(U) - n_y(0)]\omega d}{c}. \quad (3.16)$$

Für 128 verschiedene enge Frequenzbereiche des einfallenden Laserstrahls kann die optische Weglänge separat eingestellt werden, wodurch eine reine Modulation der frequenzabhängigen Phase möglich ist. Die spektrale Amplitude des einfallenden Laserpulses bleibt bei diesem Aufbau im wesentlichen unverändert, wenn die Laserwellenlänge weit genug von dem Absorptionsbereich der Flüssigkristalle im UV (ab ca. 450 nm) entfernt ist.

Eine quantitative Phasenmodulation erfordert eine genaue Kalibrierung des LCD. Dazu sind zwei verschiedene Kalibrierungen nötig, die experimentell mit dem Pulsformer durchgeführt werden. Zum einen muss jede Frequenzkomponente einer bestimmten Pixelnummer zugeordnet werden (Wellenlängen-Kalibrierung) und zum anderen muss festgestellt werden, welche Spannung U angelegt werden muss, um bei gegebener Wellenlänge λ eine definierte Phasendifferenz $\Delta\Phi(U)$ einzuführen (Spannungskalibrierung) [84, 119, 120].

Zusätzlich sind einige Einschränkungen bei dem verwendeten Pulsformer-Design zu beachten. Die erste Einschränkung betrifft die maximale Phasenmodulation, die eingeführt werden kann [120]. Die Phasenverzögerung $\Delta\Phi$ eines Pixels wird durch die maximale Auslenkung der Flüssigkristall-Moleküle, die bei der höchstmöglichen Spannung vorliegt, und durch die endliche Länge des Pixels begrenzt. Bei dem vorhandenen LCD kann ein Bereich von $[0, 2\pi]$ für alle Wellenlängen problemlos eingestellt werden, so dass alle Phasen modulo 2π verwirklicht werden können. Dies bedeutet, dass Phasensprünge von 2π zwischen benachbarten Pixeln auftreten können.

Eine weitere Einschränkung entsteht durch auftretende Diskretisierungseffekte. Da das LCD mit einer endlichen Anzahl von Pixeln arbeitet, weist die eingeführte Phasenfunktion Sprünge an den Pixelgrenzen auf. Diese Pixelierung der Phasenfunktion führt zu Vor- und Nachpulsen mit geringerer Intensität als der Hauptpuls [84, 86, 119]. Diese Satellitenpulse sind zeitlich vom Hauptpuls um $2\pi/\delta\omega = 4$ ps getrennt, wobei $\delta\omega$ den Frequenzbereich eines LCD Pixels beschreibt. Dadurch ist für den hier verwendeten Pulsformer ein Zeitfenster von 4 ps vorgegeben, in dem der Puls uneingeschränkt geformt werden kann, ohne Interferenzeffekte mit den Satellitenpulsen zu erzeugen. Ein längeres Zeitfenster kann durch eine größere Pixelanzahl erreicht werden, da dadurch der Wert von $\delta\omega$ verringert wird [134]. Eine ausführliche Diskussion über den Ursprung und die Auswirkungen der Diskretisierungseffekte findet man in [119, 120].

Der kommerzielle Controller des LCD (SLM-ELT-128, Cambridge Research & Instrumentation) erlaubt das Anlegen von Spannungen im Bereich von 0 V bis 10 V an die einzelnen Pixel mit einer Genauigkeit von 12 bit, was eine Anzahl von $(2^{12})^{128} = 10^{462}$ möglichen Pulsformer-Einstellungen ermöglicht. Da sich die Flüssigkristall-Moleküle nach Einschalten der Spannungen umorientieren müssen, kann die Datenaufnahme erst nach einer

Wartezeit von ≈ 150 ms erfolgen, was in dem Computerprogramm des Optimierungsalgorithmus berücksichtigt werden muss.

Die hier beschriebene Realisierung des Pulsformers beschränkt sich auf eine reine Phasenformung. Verwendet man ein zweites Flüssigkristalldisplay, so können sowohl die Phase als auch die Amplitude moduliert werden [135, 136]. Eine ähnliche Anordnung kann auch dazu verwendet werden, anstelle der Amplitude den Polarisationszustand des elektrischen Feldes innerhalb eines einzelnen Pulses beliebig zu formen [137, 138]. In diesem Pulsformer werden zwei LCD-Schichten direkt hintereinander eingebaut, wobei die Pixelzeilen um 90° zueinander gedreht sind. Dieses „Sandwich“-Display wird dann so in dem Null-Dispersions-Kompressor platziert, dass die beiden Zeilen $\pm 45^\circ$ zur Einfallsebene des Lasers verdreht sind.

Neben dem in dieser Arbeit eingesetzten LCD-basierenden Pulsformer existieren noch weitere Pulsformer-Arten, welche die spektrale Phase oder Amplitude einzelner Frequenzkomponenten der Laserpulse mit Hilfe unterschiedlicher Methoden beeinflussen. Dazu zählen Pulsformer, die auf der Basis von akusto-optischen Modulatoren (AOM) [139, 140], akusto-optischen programmierbaren dispersiven Filtern (AO-PDF bzw. Dazzler) [141, 142] oder verformbaren Spiegeln [96, 143] arbeiten. Eine Übersicht über die verschiedenen Pulsformer-Techniken sowie einen ausführlichen Vergleich zwischen den einzelnen Modulationstechniken findet sich in [87].

Der AOM-Pulsformer ähnelt in seinem experimentellen Aufbau dem in dieser Arbeit verwendeten LCD-Aufbau. Auch hier wird der Laserpuls in einem Null-Dispersions-Kompressor zunächst von einem Gitter spektral aufgespalten und die einzelnen Frequenzkomponenten anschließend von einem zweiten Gitter wieder zusammengeführt. In der Fourier-Ebene des Null-Dispersions-Kompressors ist nun jedoch statt des LCD's ein AOM-Kristall (typischerweise TeO_2) platziert. An diesen Kristall wird eine mit einer Radiofrequenz (RF, ca. 100 – 200 MHz) modulierte Spannung angelegt, die mit einem piezoelektrischen Element in eine akustische Welle konvertiert wird. Diese akustische Welle breitet sich in dem AOM-Kristall aus und erzeugt darin ein Gitter des Brechungsindex durch den photoelastischen Effekt. Wenn die räumlich aufgespaltenen Frequenzkomponenten des einfallenden Laserstrahls an diesem Gitter gebeugt werden, können diese je nach Form des angelegten RF-Signals in ihrer Amplitude und Phase moduliert werden. Ein Vorteil des AOM-Pulsformers gegenüber dem LCD-Modulator besteht in der möglichen Komplexität des Pulsformungsprozesses, welche definiert ist als die Anzahl der unabhängigen Variationen, die dem Spektrum aufgeprägt werden können. Wie bereits erwähnt, treten aufgrund der durch die endliche Anzahl von LCD-Pixeln bedingten Diskretisierungseffekte zusätzliche zeitlich verschobene Satellitenpulse auf. Ein weiterer Vorteil des AOM-Modulators liegt in der einfacheren Handhabung. Die für einen LCD-Pulsformer notwendigen Kalibrierungen (Wellenlängen-Kalibrierung und Spannungskalibrierung) entfallen. Allerdings ist diese Pulsformer-Art auch in einigen Eigenschaften gegenüber einem LCD-basierenden Pulsformer unterlegen. Während bei einem LCD-Modulator ein einmal eingestellter Brechungsindex nach der Umorientierung der Flüssigkristall-Moleküle stabil bleibt, und somit die maximale Repetitionsrate der Laserpulse keiner Beschränkung unterliegt, ist dies für den AOM-Pulsformer nicht der Fall. Eine höhere Repetitionsrate, z.B. bei einem Ti:Sa Oszillator (80 MHz), liegt im gleichen Frequenz-Bereich wie die akustische Welle, und dadurch würden aufein-

anderfolgende Pulse eine unterschiedliche Modulation erfahren. Daher eignet sich ein akusto-optischer Modulator nur für verstärkte Lasersysteme mit einer reduzierten Repetitionsrate von in der Regel 1–100 kHz. Das Hauptproblem der AOM-Pulsformer liegt jedoch in der im Bezug auf einen LCD-basierenden Pulsformer verringerten Transmission des Modulators. Die Effizienz der Beugung an dem AOM-Kristall beträgt nur etwa 10%, so dass im Vergleich zu LCD-basierenden Geräten nur ein Transmissionsverhältnis von ca. 1:10 erreicht wird [87].

Auch im Fall des akusto-optischen dispersiven Filters (AO-PDF) wird durch Anlegen einer Radiofrequenz in einem doppelbrechenden Kristall (LiNbO_3 , PbMoO_4 oder TeO_2) eine akustische Welle erzeugt, die sich in dem Kristall mit Schallgeschwindigkeit ausbreitet. Diese gibt räumlich die zeitliche Struktur des RF-signals wieder. Die Möglichkeit einer Variation der einzelnen Frequenzkomponenten entsteht dadurch, dass die verschiedenen Frequenzen des Laserpulses an unterschiedlichen Positionen des Kristalls entlang der Propagationsrichtung der Laserstrahlung (ordentlicher Strahl) mit der akustischen Welle wechselwirken. Bei Erfüllung der Bragg-Bedingung zwischen optischer und akustischer Welle erfolgt eine Drehung der Polarisationsrichtung dieser Frequenzkomponente, die sich nun als außerordentlicher Strahl durch den Kristall fortbewegt, und durch den unterschiedlichen Brechungsindex eine zeitliche Verzögerung gegenüber den anderen Frequenzen erfährt. Somit kann je nach Form des akustischen Signals verschiedene Phasenmodulationen des Laserpulses nach dem Durchgang durch den Kristall eingestellt werden. Neben der relativ hohen Transmission von bis zu 50% besteht der Hauptvorteil des AO-PDF-Pulsformers in seiner kompakten Form, da er keine spektrale Aufspaltung durch dispersive Elemente, wie Gitter oder Prismen, benötigt. Somit eignet er sich sehr gut zum Einbau in ein CPA-Verstärkersystem, um eine Verbreiterung der Laserpulse durch Materialdispersion und Chirps höherer Ordnung, die durch die optischen Elemente des Lasersystems eingeführt werden, zu kompensieren. Allerdings ist die Komplexität der erzeugbaren Pulsformen im Vergleich zu einem LCD-Pulsformer beschränkt.

Eine weitere Technik zur Pulsformung besteht in der Verwendung eines verformbaren Spiegels (DM, „deformable mirror“). Der einfallende Laserstrahl wird wiederum in einem Null-Dispersions Kompressor spektral aufgespalten und trifft in der Fourier-Ebene auf eine goldbeschichtete SiN-Membran, an deren Rückseite eine bestimmte Anzahl von Kontroll-Elektroden angebracht ist. Durch Anlegen einer Spannung an eine dieser Elektroden kann die Membran durch den elektrostatischen Effekt an dieser Stelle verformt werden. Durchläuft der an dem DM reflektierte Strahl den dispersiven Aufbau wieder in der entgegengesetzten Richtung, so wird durch die unterschiedliche Weglänge der einzelnen Frequenzkomponenten eine spektrale Phasenmodulation des Laserpulses erreicht. Auch hier gestaltet sich der optische Aufbau relativ einfach und ein verformbarer Spiegel kann in ein bestehendes Lasersystem eingebaut werden, z.B. in den Stretcher eines CPA-Systems. Aufgrund der begrenzten Anzahl von Elektroden und der gegenseitigen Beeinflussung benachbarter Auslenkungen der Membran können nur glatte Phasenänderungen eingestellt werden, so dass auch hier die Komplexität der erzeugbaren Pulsformen eingeschränkt ist. Diese Einschränkung kann durch die Verwendung eines so genannten „Micro-Mirror Arrays“ umgangen werden, bei dem viele Einzelspiegel ($40 \times 40 \mu\text{m}$) unabhängig voneinander ausgelenkt werden können [144].

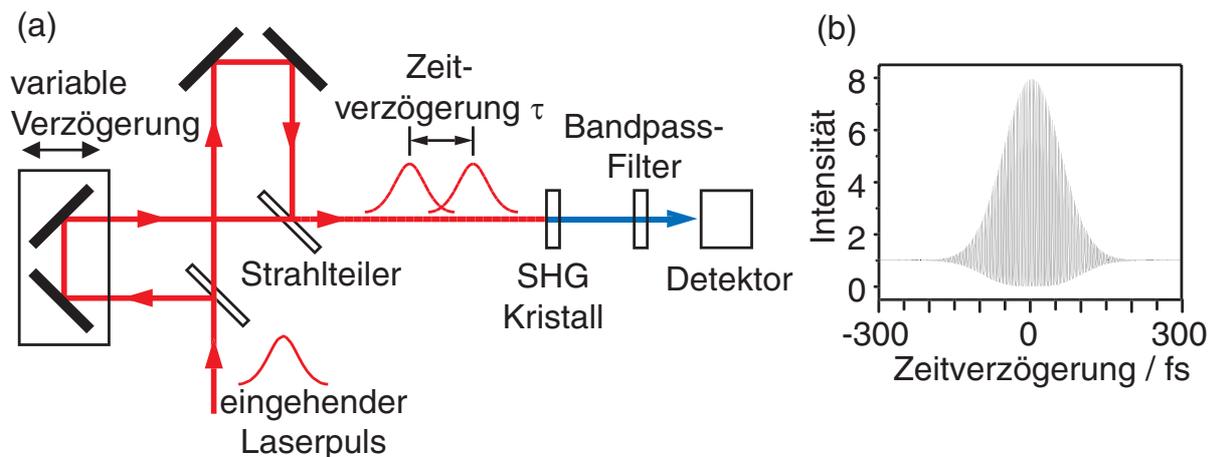


Abbildung 3.5: Interferometrische Autokorrelation. (a) Schematischer Aufbau. Die mit einem Strahlteiler erzeugte Kopie des zu vermessenden Laserpulses wird über eine variable Verzögerungsstrecke zeitlich versetzt. Anschließend werden die Pulse in einem nichtlinearen Kristall frequenzverdoppelt. Ein Bandpass-Filter blockiert die Fundamentalwellenlänge. Die SHG-Ausbeute der beiden Laserpulse wird als Funktion der Zeitverzögerung detektiert. (b) Interferometrische Autokorrelationsaufnahme eines bandbreitebegrenzten 800 nm Laserpulses mit einer Pulsdauer von 80 fs. Die Kurve zeigt sehr gut die theoretisch erwartete Überhöhung von 8 zu 1 für $\tau = 0$.

3.5 Laserpuls-Charakterisierung

Im Kapitel 3.4.1 wurde gezeigt, wie komplex geformte fs-Laserpulse erzeugt werden können. Neben der Generation dieser Pulse ist es jedoch für die Interpretation der Ergebnisse essentiell, dass die erzeugte Pulsform mit geeigneten experimentellen Laserpuls-Charakterisierungs Methoden hinreichend genau bestimmt wird. Einen Überblick über die verwendeten Methoden zur Charakterisierung von fs-Laserpulsen, wie Autokorrelation, FROG und spektrale Interferometrie, gibt das folgende Kapitel.

3.5.1 Autokorrelation

Eine häufig verwendete Technik zur Charakterisierung von fs-Laserpulsen ist die Autokorrelation zweiter Ordnung. Konventionelle Charakterisierungsmethoden einer zeitlichen Pulsstruktur, z.B. mit einer Photodiode, können nicht die nötige Zeitauflösung bieten, um das zeitliche Intensitätsprofil von fs-Laserpulsen aufzulösen. Daher kann die Vermessung der fs-Laserpulse nur durch den Puls selbst in optischen Korrelationsverfahren wie Autokorrelation und Kreuzkorrelation erfolgen, indem man die nötige zeitliche Auflösung indirekt durch eine räumliche Änderung der optischen Weglängen erreicht. Ein schematischer Aufbau eines kollinearen Autokorrelators ist in Abbildung 3.5a dargestellt. In einer Mach-Zehnder-Interferometer Anordnung werden aus dem zu charakterisierenden Laserpuls zwei identische Pulse mit variablem Zeitabstand τ erzeugt. Diese elektrischen Felder $E(t)$ und $E(t - \tau)$ werden zeitlich überlagert und erzeugen

in einem nachfolgenden nichtlinearen optischen Kristall die Zweite Harmonische (vgl. Kap. 3.3.1). Anschließend wird die Fundamentalwellenlänge mit einem Bandpass-Filter aus dem Strahl entfernt. Detektiert man die erzeugte Energie der frequenzverdoppelten Laserpulse mit einem Photodetektor, so erhält man die interferometrische Korrelationsfunktion zweiter Ordnung $G_2(\tau)$ [1, 145]

$$G_2(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} [E(t) + E(t - \tau)]^4 dt. \quad (3.17)$$

Wird die Zeitverzögerung τ im Experiment nur langsam verändert, dann reicht die Zeitkonstante des Detektors aus, die entstehende Interferenzstruktur aufzulösen. Im Falle einer vollständigen zeitlichen Überlagerung der beiden Einzelpulse ($\tau = 0$) erhält man eine Spitzenintensität von

$$G_2(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt (2E(t))^4 = 16 \int_{-\infty}^{+\infty} dt (E(t))^4. \quad (3.18)$$

Überlappen die beiden Laserpulse nicht mehr ($\tau \simeq \pm\infty$), so treten keine Interferenzen mehr auf und der Detektor misst nur noch die Summe der SHG-Signale von den beiden Interferometer-Armen. Dieser Untergrund von $G_2(\tau)$ berechnet sich zu

$$G_2(\tau \rightarrow \infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt (E(t))^4 + \int_{-\infty}^{+\infty} dt (E(t + \tau))^4 = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt (E(t))^4 \quad (3.19)$$

Eine interferometrische Autokorrelation eines bandbreitebegrenzten Laserpulses mit einer Dauer von 80 fs und einer Zentralwellenlänge von 800 nm ist in Abb. 3.5b dargestellt. Man sieht deutlich die achtfache Signalüberhöhung bei maximaler Amplitude der Autokorrelationsfunktion im Vergleich zu der Amplitude für große Verzögerungszeiten.

Falls man die beiden Strahlen in dem Autokorrelator-Aufbau nicht-kollinear rekombiniert, sondern unter einem Winkel in dem nichtlinearen Kristall überlappen lässt, so erhält man die Intensitätsautokorrelation, eine häufig verwendete Variante der interferometrischen Autokorrelation. Entscheidend für die Erzeugung des Autokorrelationssignals ist nun lediglich die Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes $I(t)$, da über die optischen Interferenzen der elektrischen Felder gemittelt wird. Mathematisch ist die Intensitätsautokorrelation gegeben durch [1]

$$A_c(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau) dt. \quad (3.20)$$

Unserem Labor stand ein kommerzieller Intensitätsautokorrelator der Firma APE (APE Pulsecheck) zur Verfügung. Die Intensitätsautokorrelation eignet sich allerdings nur als Maß für die zeitliche Dauer der ultrakurzen Laserpulse und nicht zur vollständigen Charakterisierung, da viele Informationen über die Pulsform verloren gehen und keinerlei Information über die Phasenfunktion des Laserpulses erhalten werden kann. Eine vollständige Analyse in Amplitude und Phase der Laserpulse ist jedoch mit neuen Techniken möglich, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

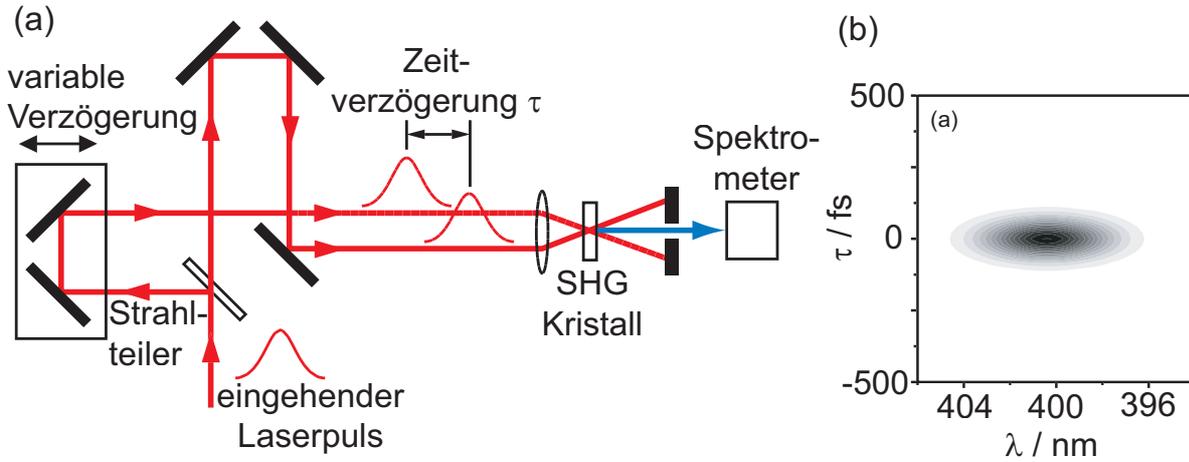


Abbildung 3.6: SHG Frequency-Resolved Optical Gating (SHG-FROG). (a) Schematischer Aufbau. Der zu vermessende Laserpuls wird in zwei identische Pulse aufgeteilt und diese nicht-kollinear in einen SHG Kristall fokussiert. Die spektrale Verteilung der frequenzverdoppelten Laserpulse wird als Funktion der Verzögerungszeit der beiden Pulse aufgezeichnet. Eine Auswertung der FROG-Trace erlaubt eine vollständige Charakterisierung der Intensitäten $I(t)$ und $I(\omega)$ und der Phasen $\varphi(t)$ und $\Phi(\omega)$. (b) Simulierte SHG-FROG Trace eines bandbreitebegrenzten Laserpulses.

3.5.2 Frequency-Resolved Optical Gating (FROG)

Eine vollständige Charakterisierung der fs-Laserpulse in Amplitude und Phase ermöglicht die Technik des „Frequency Resolved Optical Gating“ (FROG) [146–149], in der die Intensitätsautokorrelation eines Laserpulses spektral aufgelöst gemessen wird. Es existieren verschiedene Varianten der FROG-Technik [150], aber in diesem Abschnitt wird nur der FROG-Typ beschrieben, der in unserem Labor vorhanden war und auf der Erzeugung der Zweiten Harmonischen beruht (SHG-FROG) [151, 152].

Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.6a dargestellt. Der SHG-FROG besteht aus einer nicht-kollinearen Autokorrelations-Anordnung, in der die beiden Pulse in einem nichtlinearen Kristall die Zweite Harmonische erzeugen. Anschließend wird das Spektrum des resultierenden frequenzverdoppelten Pulses als Funktion der Verzögerungszeit τ der beiden 800 nm-Pulse mit einem Spektrometer (OSA) gemessen, und man erhält eine so genannte FROG-Trace

$$I_{\text{FROG}}(\tau, \omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{sig}}(\tau, t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (3.21)$$

mit

$$\begin{aligned} E_{\text{sig}}(\tau, t) &= E^+(t)E^+(t - \tau) \\ &= A(t)A(t - \tau)e^{i[\Phi(t) + \Phi(t - \tau)]}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

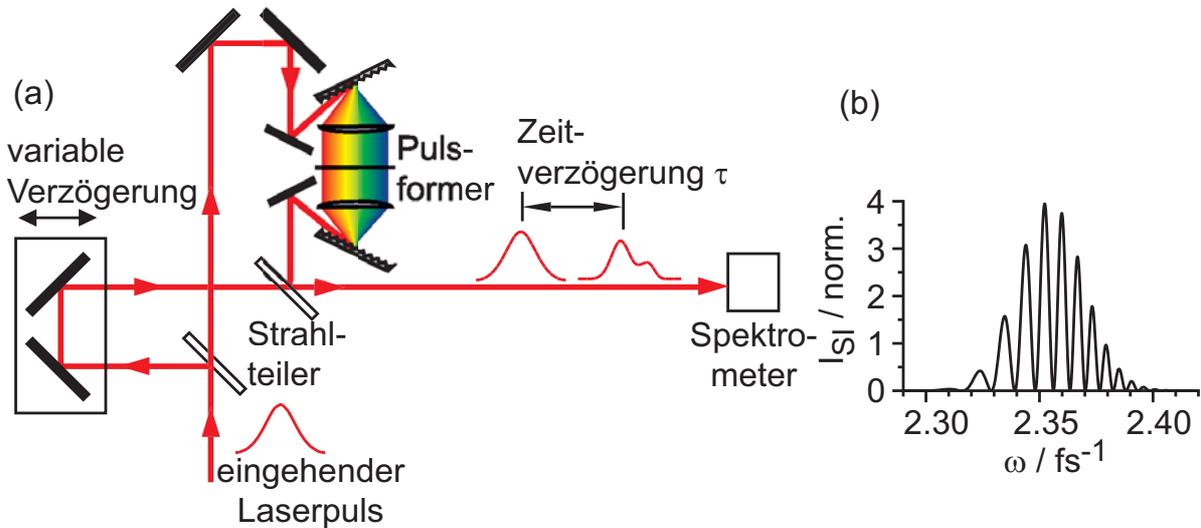


Abbildung 3.7: Spektrale Interferometrie. (a) Schematischer Aufbau. Der zu charakterisierende Laserpuls (z.B. moduliert in einem Pulsformer) hat zu einem Referenzpuls einen festen zeitlichen Abstand τ . Sowohl das spektrale Interferenzmuster beider Laserpulse als auch die Spektren der einzelnen Laserpulse werden mit einem Spektrometer gemessen. Aus diesen drei Spektren lässt sich analytisch die relative spektrale Phasenfunktion berechnen. Wird mit Hilfe von FROG noch der kurze Referenzpuls vollständig charakterisiert, kann die absolute Phasenfunktion des zu charakterisierenden Laserpulses berechnet werden. (b) Interferenz-Spektrum eines linear gechirpten Laserpulses.

Eine berechnete SHG-FROG-Trace eines bandbreitebegrenzten 800 nm Pulses ist in Abbildung 3.6b gezeigt.

Die gewünschte Information über das elektrische Feld $E^+(t)$ in Amplitude und Phase erhält man durch Analyse der FROG-Traces mit einem iterativen Algorithmus [153–156]. Der Algorithmus rekonstruiert nach erfolgreicher Konvergenz sowohl die Intensitäten $I(t)$ und $I(\omega)$, sowie die Phasen $\Phi(t)$ und $\Phi(\omega)$. Im Falle des SHG-FROG ist allerdings aufgrund der zeitlichen Symmetrieeigenschaft der Autokorrelationsfunktion das Vorzeichen der Phase $\Phi(\omega)$ nicht eindeutig bestimmt [120].

Obwohl die FROG-Technik eine vollständige Charakterisierung der fs-Laserpulse ermöglicht, ist sie für komplex phasenmodulierte Laserpulse weniger geeignet. Da mit zunehmender Komplexität der Laserpulse der iterative Algorithmus zur Rekonstruktion der Phasenfunktion immer schlechter konvergiert, werden die ermittelten Amplituden- und Phasenverläufe nicht mehr ausreichend genau ermittelt. Eine nicht-iterative Charakterisierungstechnik, die auch für komplex geformte Laserpulse angewendet werden kann, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

3.5.3 Spektrale Interferometrie

Der schematische Aufbau der spektralen Interferometrie (SI) [157–159] ist in Abbildung 3.7a skizziert. Der Aufbau ähnelt wiederum einem Interferometer zur Autokor-

relationsmessung, nur befindet sich der Pulsformer nicht mehr vor dem Interferometer sondern ist nach dem ersten Strahlteiler in einen der Interferometer-Arme eingebaut. Bei der spektralen Interferometrie wird ein kurzer ungeformter Referenzpuls mit elektrischem Feld $E_0^+(t)$ mit dem zu charakterisierenden (geformten) Laserpuls ($E^+(t)$) überlagert. Die beiden Pulse haben einen festen zeitlichen Abstand τ zueinander, der so eingestellt wird, dass sie zeitlich nicht überlappen. Das entstehende Interferenzmuster wird mit einem Spektrometer und CCD-Kamera detektiert und ist proportional zu

$$I_{\text{SI}}(\omega) = |E_0^+(\omega) + E^+(\omega)e^{-i\omega\tau}|^2. \quad (3.23)$$

Das berechnete Interferenzmuster eines linear gechirpten Laserpulses ist in Abbildung 3.7b gezeigt. Für einen ungeformten Laserpuls beträgt die Periode der Interferenzstreifen $2\pi/\tau$. Im Fall eines geformten Laserpulses ändert sie sich aber entsprechend der vom Pulsformer eingeführten Phase. Bei dem in Abb. 3.7b dargestellten linear gechirpten Puls sieht man deutlich, wie der Abstand der Maxima mit zunehmender Frequenz abnimmt.

Neben dem spektralen Interferenzmuster beider Laserpulse wird zusätzlich noch durch Blockieren des jeweils anderen Interferometer-Arms das Spektrum sowohl des zu analysierenden Pulses als auch des Referenzpulses aufgenommen. Aus diesen drei Spektren lässt sich eine quantitative Analyse durch eine Fourier-Transform-Methode [159–161] durchführen, und man erhält die gesuchte Phaseninformation $\Phi(\omega)$.

3.5.4 Wigner- und Husimi-Darstellung von fs-Laserpulsen

Für eine intuitive Interpretation der meist komplex geformten Laserpulse ist eine geeignete Art der Darstellung erforderlich, die über eine rein zeitliche bzw. rein spektrale Beschreibung hinausgeht, und die Möglichkeit bietet, das „momentane Spektrum“ zu erfassen.

Aus einer FROG-Trace kann zwar die elektrische Feldverteilung $E(\omega, t)$ vollständig bestimmt werden. Allerdings zeigt eine FROG-Trace nicht den zeit- bzw frequenzabhängigen Intensitätsverlauf, sondern nur eine frequenz aufgelöste Autokorrelation. Eine Integration über die Frequenzen zu einem gegebenen Delay spiegelt lediglich den Wert einer zeitlichen Autokorrelation, eine Integration über die Zeitachse den Wert der Autokorrelation des Spektrums wider.

Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten einer Darstellung der spektral-zeitlichen Charakteristika von fs-Laser-Feldern eingeführt. Die erste Methode zur Darstellung von Laserpulsen ist die Wigner-Distribution, die ursprünglich für die Phasenraum Formulierung in der Quantenmechanik entwickelt wurde [162]. Analog zu Ort und Impuls in der Quantenmechanik kann die Wigner-Distribution für Zeit und Frequenz in der Quantenoptik angewandt werden, da in beiden Fällen die Variablen kanonisch konjugiert sind [163, 164].

Mathematisch ist die Wigner-Distributions-Funktion (WDF) $W(E^+; t, \omega)$ für einen fs-Laserpuls mit elektrischem Feld E^+ im Frequenzraum definiert über [163–168]

$$W(E^+; t, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E^+(\omega + \Omega) [E^+(\omega - \Omega)]^* e^{i2\Omega t} d\Omega, \quad (3.24)$$

oder äquivalent im Zeitraum über

$$W(E^+; t, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E^+(t + \tau) [E^+(t - \tau)]^* e^{-i2\omega\tau} d\tau. \quad (3.25)$$

Die Wigner-Distribution ist immer reellwertig, kann aber sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Natürlich ist es aufgrund der Heisenberg'schen Unschärfere-lation nicht möglich, Zeit und Frequenz gleichzeitig beliebig genau anzugeben. Daher hat ein einzelner Wert der Wigner-Distributions-Funktion keine direkt messbare physikali-sche Bedeutung. Man kann allerdings ein „Momentanspektrum“ aus der WDF (mit ent-sprechender Unschärfe) gewinnen, indem man über ein kleines Flächenstück der WDF, aufgespannt durch die Zeit- und Frequenzintervalle σ_t and σ_ω , integriert. Wenn dieses Flächenstück größer ist als der durch die Unschärfere-lation vorgegebene Wert, so ist das Integral die Wahrscheinlichkeit dafür, im aufintegrierten Zeitintervall die Frequen-zen aus dem aufintegrierten Frequenzintervall zu finden. Anders ausgedrückt beschreibt $W(E^+; t, \omega)$ eine „Wahrscheinlichkeitsdichte“, ein Photon in einem Intervall von σ_t um die Zeit t zu finden, das Frequenzen in einem Intervall σ_ω um die Frequenz ω besitzt. Das Ergebnis dieser Integration ist immer positiv. Wählt man als Integrationsfläche ein Rechteck, so erhält man im Grenzfall eines entlang der Zeitachse infinitesimal schmalen Rechtecks, d.h. $\sigma_t \rightarrow 0$,

$$I(t) = 2\varepsilon_0 cn \int_{-\infty}^{\infty} W(E^+; t, \omega) d\omega \quad (3.26)$$

das zeitliche Intensitätsprofil $I(t)$. Entsprechend gilt für den Grenzfall eines infinitesimal schmalen Rechtecks mit der (unendlich) langen Seite parallel zur Zeitachse ($\sigma_\omega \rightarrow 0$)

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0 cn \int_{-\infty}^{\infty} W(E^+; t, \omega) dt, \quad (3.27)$$

und die Integration liefert das Laserspektrum $I(\omega)$.

Für „einfache“ Pulsformen ist die WDF „direkt“ interpretierbar, ohne dass die In-tegration explizit durchgeführt werden muss. Bei bandbreitebegrenzten bzw. linear ge-chirpten Pulsen ist der zeitliche Verlauf der Frequenzen unmittelbar einsichtig und die WDF ist stets positiv. Für komplexere Pulsformen ist das aufgrund der möglichen negati-ven Werte der Wigner-Distribution nicht mehr möglich. Um eine nicht-negative Darstel-lung des Laserpulses zu erhalten, werden durch eine Gauß'sche Glättung kleine Variatio-nen in der Wigner-Verteilung weggemittelt, ohne dass relevante Informationen verloren gehen. Diese Glättung wird durch eine zwei-dimensionale Faltung der Wigner-Funktion $W(E^+; t, \omega)$ mit zwei Gauß-Funktionen erreicht. Diese so genannte Husimi-Distribution ist mathematisch definiert über [163, 164, 169–171]

$$H(E^+; t, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W(E^+; \tau, \Omega) \exp \left[-\frac{4 \ln 2}{\sigma_t^2} (t - \tau)^2 - \frac{4 \ln 2}{\sigma_\omega^2} (\omega - \Omega)^2 \right] d\tau d\Omega, \quad (3.28)$$

wobei die Breiten der Gauss-Funktionen σ_t und σ_ω die Unschärferelation $\sigma_t\sigma_\omega = 4 \ln 2$ erfüllen müssen.

Trotz der Glättung enthält die Husimi-Distribution $H(E^+; t, \omega)$ die gleichen Informationen wie ihre zugehörige Wigner-Distribution [170]. Durch entsprechende Wahl der Gauss-Breiten kann die relative Auflösung der Frequenz gegenüber der Zeit festgelegt werden. Bei einem direkten Vergleich mehrerer Husimi-Darstellungen muss daher darauf geachtet werden, dass jeweils die gleichen Parameter für die Gauss-Glättung gewählt wurden.

4 Femtochemie in der flüssigen Phase

4.1 Einführung

In unserer Arbeitsgruppe wurde in mehreren Experimenten demonstriert, dass die Methode der adaptiven Pulsformung erfolgreich zur Steuerung von chemischen Reaktionen in der Gasphase eingesetzt werden kann. Dabei wurden sowohl Photodissoziationsreaktionen von komplexen Organometallen [90, 91] und Polyhalogeniden [172], die Multi-Photonen Ionisation von atomarem Kalzium [112] als auch die chemische Konversion von Milchsäure in Ethanol [173] erfolgreich kontrolliert. Diese Technik eröffnet erstmals die Möglichkeit, in den Ablauf chemischer Reaktionen bereits auf molekularer Ebene einzugreifen und damit die Produktausbeuten auch in komplexen Systemen gezielt zu manipulieren. Eine Steigerung der Effizienz bei der Synthese von chemischen Verbindungen bei gleichzeitiger Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte wäre ein großer Fortschritt in der chemischen Industrie. Um jedoch die Technik der adaptiven Pulsformung als eine verbreitete Methode der chemischen Synthese zu etablieren, muss die Einsetzbarkeit auch in der flüssigen Phase gezeigt werden, in der durch die höhere Teilchendichte bimolekulare Reaktionen wahrscheinlicher sind als in der Gasphase. Eine hohe Teilchendichte würde auch eine Herstellung von makroskopischen Mengen einer chemischen Substanz mit geformten Laserpulsen erlauben. Allerdings bestehen in der kondensierten Phase im Hinblick auf den Einsatz der adaptiven Quanten-Kontrolle einige experimentelle Herausforderungen.

Von prinzipiellem Interesse ist dabei, wie sich die molekulare Wellenpaketdynamik wegen möglicher Wechselwirkungsprozesse mit dem umgebenden Lösungsmittel ändert. Für die meisten molekularen Systeme bedingt eine Lösungsumgebung einen starken Anstieg der Komplexität in der zeitabhängigen Energieverteilung nach einer Anregung mit Licht. Desweiteren wird im allgemeinen die Zeit reduziert, in der die Schwingungskohärenz in einem molekularen System erhalten bleibt, da die Zeitskala, auf der die Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und den Lösungsmittelmolekülen statt finden, im Vergleich zur Gasphase viel kleiner ist. Da das Prinzip der Quanten-Kontrolle auf der Manipulation von Interferenz-Phänomenen beruht, setzt eine Realisierung der photochemischen Kontrolle in der flüssigen Phase voraus, dass diese Technik in der Lage ist die Schwierigkeiten zu überwinden, die durch die schnelle Dephasierung entstehen. Die verschiedenen Wechselwirkungs- und Relaxationsprozesse, die zwischen den gelösten Molekülen und ihrer Umgebung auftreten können, werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Eine erfolgreiche Demonstration eines Kontroll-Experiments in der kondensierten Phase sollte jedoch einen Hinweis auf die Frage geben, welche Arten von Dynamik im angeregten Zustand trotz Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel einer

Kontrolle zugänglich sind. Zusätzlich könnte es unter Zuhilfenahme neuester theoretischen Methoden bald möglich sein, aus den gefundenen optimierten elektrischen Feldern Informationen über die zeitabhängige molekulare Dynamik während einer chemischen Reaktion in Lösung zu erhalten.

Es entstehen aber auch experimentelle Herausforderungen, vor allem bei der Wahl eines geeigneten Rückkopplungssignals für den evolutionären Algorithmus. Die durch eine bestimmte Laserpulsform erzeugten Photoprodukte müssen schnell und quantitativ nachgewiesen werden, da die Optimierungsschleife diese Ergebnisse für die Generation des nächsten Iterationsschritts benötigt. Da die in der Gasphase eingesetzte Ionen- oder Elektronen-Flugzeitspektrometrie nicht in der flüssigen Phase anwendbar ist, erscheinen Methoden der optischen Spektroskopie hierfür am geeignetsten. Zu den möglichen spektroskopischen Methoden, die mit der adaptiven Pulsformung kombiniert werden können und die in Abschnitt 4.3 näher beschrieben werden, zählen die Emissionsspektroskopie sowie die transiente Absorptionsspektroskopie in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen.

4.2 Wechselwirkungen in der flüssigen Phase

Die sehr kurzen Zeitabstände zwischen Stößen von den gelösten Molekülen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen (10^{-12} bis 10^{-13} s) bedingt somit eine sehr kurze Zeitskala der grundlegenden Relaxationsprozesse der Energie und Dephasierung in der flüssigen Phase. Für die kohärente Kontrolle sind insbesondere die Prozesse relevant, die zu einer Schwingungsrelaxation des mit einem Laserpuls angeregten molekularen Systems führen. Neben dieser Schwingungsrelaxation existieren noch weitere Wechselwirkungsprozesse mit der Lösungsmittelumgebung, die an dieser Stelle allerdings nur kurz angesprochen werden sollen. Eine ausführliche Beschreibung der Relaxationsprozesse in Flüssigkeiten und Lösungen wurde von G. R. Fleming veröffentlicht [174].

Nach der kohärenten Anregung von molekularen Schwingungszuständen erfolgt die Schwingungsrelaxation. Dazu sind in der kondensierten Phase zwei Konzepte für die Beschreibung der Schwingungsrelaxation nötig. Diese Relaxation wird durch äußere Störungen der Lösungsmittelmoleküle, welche auf die Amplitude und Phase der Schwingungen einwirken, verursacht und wird daher durch eine Rate des Verlusts der Phasenkorrelation (Dephasierung) und einer Rate der Energiedissipation charakterisiert. Der so genannte „reine“ Dephasierungsprozess ist ein quasi-elastischer Prozess, in dem die Wechselwirkung mit der Lösungsmittelumgebung die Phasenkohärenz des Systems zerstört, aber nicht den Quantenzustand ändert, in dem sich das zu untersuchende System befindet. In einem vereinfachten Modell können die verschiedenen Mechanismen als voneinander unabhängig angesehen werden, so dass sich die Beiträge der reinen Dephasierungsprozesse (beschrieben durch die Zeitkonstante T_{2i}^*) und der Energieumverteilung (beschrieben durch die Populations Zeitkonstante T_1) getrennt zu der reziproken Dephasierungszeit T_2 summieren zu [174]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \sum_i \frac{1}{T_{2i}^*}. \quad (4.1)$$

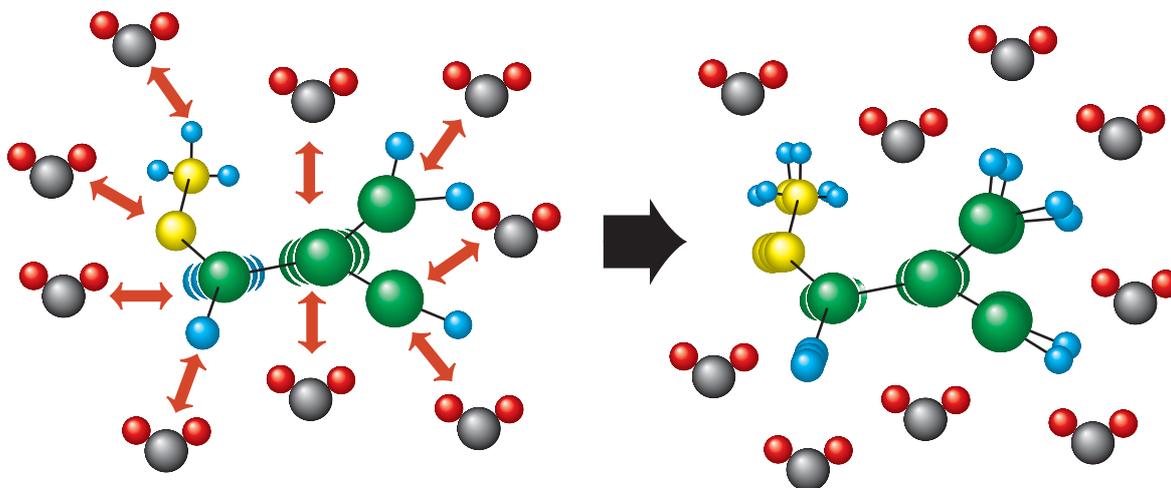


Abbildung 4.1: Schwingungsrelaxation in der flüssigen Phase. Durch Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen wird sowohl die Amplitude als auch die Phase der angeregten Schwingung beeinflusst. Diese Wechselwirkungen mit der Umgebung führt einerseits zu einer Umverteilung der Schwingungsenergie in andere Moden und andererseits zu einem Verlust der Phasenkorrelation des molekularen Ensembles.

Der Faktor 2 in Gleichung (4.1) resultiert daraus, dass T_2 und T_2^* jeweils das Abklingen einer Amplitude beschreiben, während T_1 einen Populationszerfall repräsentiert.

Zu den verschiedenen reinen Dephasierungsprozessen (mit Zeitkonstanten T_{2i}^*) aufgrund der intermolekularen Wechselwirkung gehören unter anderem eine nicht-resonante Dephasierung, induziert durch die Translationsbewegung der Moleküle (Schwingungs-Translationskopplung), sowie eine nicht-resonante Dephasierung, die durch die Umorientierungsbewegung der Moleküle ausgelöst wird (Schwingungs-Rotationskopplung) [175, 176]. Die intermolekulare Wechselwirkung wird dabei zur Vereinfachung nur durch Kollisionen zwischen jeweils zwei Molekülen beschrieben. Allerdings sind die relativen Beiträge der verschiedenen Relaxationskanäle im allgemeinen nicht genau bekannt und theoretische Modelle stimmen noch nicht vollständig mit den experimentellen Ergebnissen überein [175]. Es konnte in verschiedenen Experimenten gezeigt werden, dass die Dephasierungszeiten T_2 für unterschiedliche Flüssigkeiten zwischen 1 ps und 10 ps betragen [174].

Im Falle der Energierelaxation von Schwingungszuständen in der flüssigen Phase muss zwischen der intramolekularen Relaxation und der intermolekularen Wechselwirkung unterschieden werden, in der Energie vom angeregten Molekül zum Lösungsmittel oder von den angeregten Lösungsmittelmolekülen zum gelösten Molekül transferiert wird. Allerdings soll darauf hingewiesen werden, dass auch der intramolekulare Prozess, bei dem die Schwingungsenergie im Molekül verbleibt, die umgebenden Moleküle berücksichtigt, d.h. er ist auch stoßinduziert. Dabei wird die Energie, die in einen Schwingungszustand von dem Laser deponiert wird, durch interne Konversion auf andere Schwingungsmoden mit der Populationsrate $1/T_1$ verteilt. In größeren Molekülen wird dieser Schwingungstransfer als intramolekulare Schwingungsenergie Umverteilung bezeichnet („IVR“, Intramolecular Vibrational Redistribution). Dieses „interne Aufheizen“ des Mo-

leküls aufgrund der intramolekularen Vibrationsrelaxation läuft in der flüssigen Phase auf einer Zeitskala ab, die im Bereich von wenigen Pikosekunden liegt (z.B. Coumarin 7: < 2 ps [177]), während die intermolekulare Relaxation eine Größenordnung von etwa 10 ps benötigt. Der Unterschied in den Zeitskalen zwischen dem schnellen intramolekularen Prozess und der langsameren intermolekularen Relaxation ist natürlich auch stark von dem molekularen System und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig, aber es wird angenommen, dass dies ein allgemeines Phänomen für große Moleküle in flüssiger Umgebung ist [177].

Eine weitere Wechselwirkung, die bei den Emissionsexperimenten der Kapitel 5 und 6 eine Rolle spielt, besteht in der Lösungsmittelrelaxation. Nach einer elektronischen Anregung erfahren die Werte des permanenten Dipolmoments und der Polarisierbarkeit eines Moleküls eine merkliche Änderung. Die folgende Umorientierung der den neu geformten angeregten Zustand umgebenden Lösungsmittelmoleküle führt zu der so genannten „Stokes“-Verschiebung in den Emissionsspektren. Die Größe der Stokes-Verschiebung hängt einerseits stark von dem angeregten Molekül, andererseits aber auch von der Art des Lösungsmittels ab [174]. Für polare Lösungsmittel wurden größere Verschiebungen beobachtet. Für die Zeitskala dieser Umorientierung, die zu der „Stokes“-Verschiebung führt, wurde experimentell ein Wert von einigen zehn Pikosekunden ermittelt [178].

Die Einführung einer Lösungsumgebung beeinflusst zudem die elektronische Relaxation eines Moleküls im angeregten Zustand, wie zum Beispiel die strahlungslose Restrukturierung des Molekülgerüsts in einer Isomerisierungsreaktion. Eine solche Reaktion ist Gegenstand des Kontroll-experiments von Kapitel 7. Eine der Hauptreaktionskoordinaten einer Isomerisierungsreaktion besteht meist in einer Drehung um eine Doppelbindung (*cis* – *trans* Isomerisierung). Diese Drehbewegung des Molekülgerüsts wird von der Viskosität des Lösungsmittels behindert, was man mit einer Art erhöhten „Reibung“ vergleichen kann. In einer Darstellung des energetischen Potentialverlaufs erhöht das Lösungsmittel eine mögliche Potentialbarriere auf der angeregten Energiefläche, welche die Bewegung des Wellenpakets entlang der Reaktionskoordinate einschränkt [179]. Neben der Viskosität können noch weitere Eigenschaften des Lösungsmittels die Isomerisierungsrate beeinflussen. Experimentelle Untersuchungen ergaben, dass die Höhe der Energiebarriere auch stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt [180].

Im Hinblick auf eine mögliche Kontrolle einer chemischen Reaktion zwischen zwei verschiedenen Molekülen in Lösung muss beachtet werden, dass auch diese schnellen bimolekularen Reaktionen stark von dem Lösungsmittel beeinflusst werden. In diesen Reaktionen kann das Lösungsmittel die Translationsbewegung der Reaktanden behindern, so dass eine räumliche Nichtgleichgewichtsverteilung entsteht. Diese Verteilung kann zu erheblichen Abweichungen des Reaktionsverlaufs und der Ausbeute der chemischen Reaktion von denjenigen Werten führen, die bei einer Gleichgewichtsverteilung zu erwarten wären. Dieser Effekt des Lösungsmittels auf die Bewegung der gelösten Moleküle wird auch als „Cage“-Effekt (aus dem Englischen „Cage“:Käfig) bezeichnet [181].

Somit wurde gezeigt, dass die Einführung einer Lösungsumgebung über verschiedene Prozesse die Komplexität der zeit-abhängigen Umverteilung der Energie in molekularen Systemen stark erhöht sowie einen Mechanismus für den Verlust der Schwingungskohärenz darstellt. Um nun die kohärente Kontrolle einer chemischen Reaktion auch in der flüssigen Phase erfolgreich realisieren zu können, müssen diese Schwierig-

keiten überwunden werden. Zur Zeit scheint die Technik der adaptiven Pulsformung mit einem selbstlernenden Algorithmus die erfolgversprechenste Methode zu sein, dieses schwierige physikalische Problem für Reaktionen komplexer Moleküle in der flüssigen Phase anzugehen. Neben dieser Frage der theoretischen Durchführbarkeit eines Kontroll-experiments in der flüssigen Phase bleibt noch die Aufgabe bestehen, welche Art von Rückkopplungssignalen in einer Flüssigkeit verwendbar sind, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

4.3 Steuerung photochemischer Reaktionen: Spektroskopische Methoden

Für die adaptive Pulsformung in der flüssigen Phase muss ein geeignetes Rückkopplungssignal gefunden werden, welches die von jeder einzelnen Laserpulsform erzeugten Photoprodukte schnell und vor allem quantitativ noch während der Optimierung nachweisen kann. Am geeignetsten erscheinen für die Steuerung photochemischer Reaktionen in der kondensierten Phase Methoden der optischen Spektroskopie, um die erzeugten Produkte der photoinduzierten Reaktion zu bestimmen.

In dem folgenden Abschnitt werden einige spektroskopische Methoden vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Experimenten zur adaptiven Kontrolle von chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase eingesetzt wurden (siehe Kapitel 5, 6 und 7), bzw. für die ein Versuchsaufbau für weitere Experimente aufgebaut und getestet wurde. Neben der Emissions-Spektroskopie (Abschnitt 4.3.1), die zur Steuerung einer molekularen Multi-Photonen-Anregung als Rückkopplungstechnik diente, werden transiente Absorptionsspektroskopiemethoden in verschiedenen Spektralbereichen diskutiert, die sensitiv auf die Photoprodukte der Licht-Materie Wechselwirkungen sind (Abschnitt 4.3.2). Da diese Absorptionsmessungen auch in Kombination mit der Femtosekunden-Pump-Probe-Technik eingesetzt werden können, ist es möglich, neben den Endprodukten einer chemischen Reaktion auch die transienten Zwischenzustände zu detektieren. Die transiente Absorptionsspektroskopie im UV/VIS Bereich ermöglichte in einem Experiment zur Kontrolle einer Photoisomierungsreaktion eine quantitative Bestimmung des Mengenverhältnisses der beiden Isomere (siehe Kapitel 7).

Neben den hier vorgestellten Spektroskopie-Methoden existieren natürlich noch weitere Techniken, die sich auch für die Rückkopplung in einem adaptiven Quanten-Kontroll-Experiment eignen würden. Dazu zählen zum Beispiel die Raman-Spektroskopie [130] oder die Vierwellenmischungs-Spektroskopie [182–184]. Insbesondere die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS, Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) ist für Anwendungen in Kontroll-Experimenten als Rückkopplungssignal gut geeignet, da das CARS-Signal sehr viel intensiver als das Signal der spontanen Raman-Streuung ist und es außerdem in eine durch die Phasenanpassungsbedingung definierte Raumrichtung abgestrahlt wird. Allerdings ist die experimentelle Realisierung nicht einfach, da drei Laserstrahlen mit oft unterschiedlichen Wellenlängen räumlich und zeitlich im Wechselwirkungsgebiet überlagert werden müssen. In Experimenten zur kohärenten Kontrolle wurde die fs-CARS-Methode zur selektiven Erzeugung von Vibrations-Wellenpaketen in zweiatomigen Molekülen [185–188] und polyatomaren Ketten [189, 190] eingesetzt.

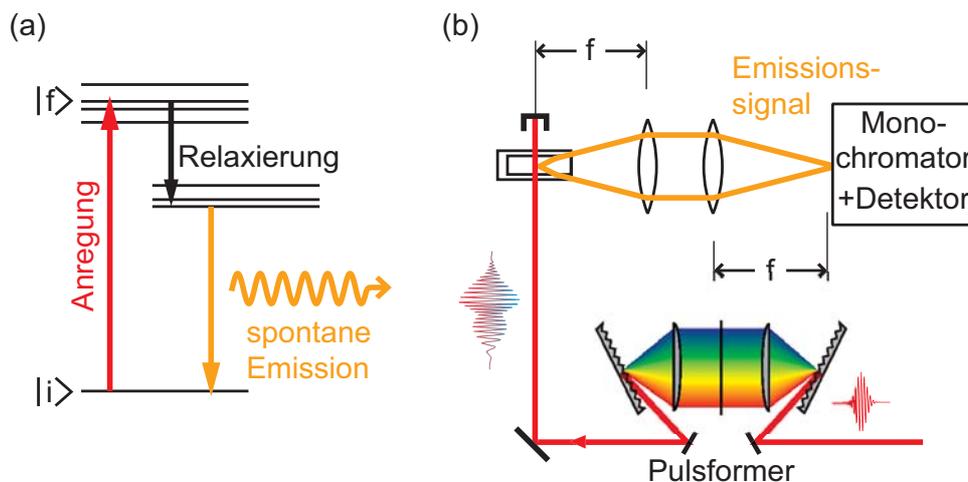


Abbildung 4.2: Emissions-Spektroskopie. (a) Nach einer Photoanregung in den elektronisch angeregten Zustand relaxiert das System durch verschiedene Prozesse in den niedrigsten angeregten Zustand, von wo aus die Population durch spontane Emission in den Grundzustand transferiert wird. (b) In dem schematischen experimentellen Aufbau regt ein unfokussierter, geformter Laserpuls die gelösten Moleküle in einer Durchfluss-Küvette an. Das entstehende Emissions-Licht wird mit zwei Linsen auf den Eintritts-Spalt eines Monochromators abgebildet und das Emissionssignal detektiert.

Als Rückkopplungssignal in einem adaptiven Kontroll-Experiment diente die Raman-Spektroskopie zur Steuerung molekularer Anregung sowohl in der flüssigen Phase [191] als auch Gas-Phase [192].

4.3.1 Emissionsspektroskopie

Das Prinzip der für die Emissionsspektroskopie relevanten Energieniveaus und elektronischen Übergänge ist in Abbildung 4.2a gezeigt. Durch die Absorption eines Photons werden in den Molekülen eine Vielzahl von Schwingungsniveaus angeregt. Anschließend relaxieren die angeregten Moleküle in das niedrigste Schwingungsniveau des niedrigsten angeregten Zustands. Wenn dieser Zustand bevölkert ist, kann ein Übergang durch spontane Emission in eines der Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands entsprechend den Franck-Condon-Faktoren stattfinden. Die dabei emittierten Photonen können dann durch eine Photodiode oder Photomultiplier detektiert werden. Der Vorteil dieser Technik ist die einfache Realisierung. Es wird nur ein Laser benötigt, der die gelösten Moleküle anregt. Diese in vielen Anwendungen eingesetzte Technik wird auch laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) genannt [128–130]. Ein schematischer experimenteller Aufbau ist in Abbildung 4.2b dargestellt. Der Laserstrahl tritt mit den gelösten Molekülen in einem geeigneten Probengefäß in Wechselwirkung. Die emittierte Strahlung liegt häufig im sichtbaren Spektralbereich und kann mit einem Monochromator und einem Photomultiplier einfach nachgewiesen werden. Dazu wird die emittierte Strahlung mit einem Linsenpaar senkrecht zum Pump-Strahl gesammelt und auf den Eintrittspalt des Monochromators abgebildet. Es können jedoch weitere Prozesse auftreten, die

das Emissionssignal beeinflussen. Nach der elektronischen Anregung orientieren sich in Lösungen bei Raumtemperatur zusätzlich die Lösungsmittel-Moleküle in einen Gleichgewichtszustand um, der zu der veränderten molekularen Polarität der gelösten angeregten Moleküle passt. Diese Umordnung der Lösungsmittel-Moleküle findet auch wieder nach dem Emissionsschritt in den Grundzustand statt. Zusätzlich können die angeregten Moleküle durch weitere Prozesse Energie verlieren. Dazu zählt die strahlungslose interne Konversion in einen niedrigeren elektronischen Zustand oder ein „intersystem-crossing“ in einen langlebigen Triplett-Zustand.

Die Emissions-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit allerdings nicht dazu verwendet, um in einem Kontroll-Experiment die entstandenen Photoprodukte einer chemischen Reaktion nachzuweisen. Vielmehr wurde die Emissionsausbeute als Maß für die vom Anregungslaser transferierte Population in den angeregten Zustand verwendet. Wie in Kapitel 5 erläutert wird, würde eine Veränderung des Emissionssignals nach dem Anregungsschritt mit geformten Laserpulsen eine erfolgreiche Kontrolle des elektronischen Populationstransfers trotz Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bedeuten.

4.3.2 Transiente Absorptionsspektroskopie

Die transiente Absorptionsspektroskopie ist eine weit verbreitete Form der Pump-Probe Technik. Dabei wird ausgenutzt, dass verschiedene molekulare Substanzen Licht in für sie charakteristischen Wellenlängen-Bereichen absorbieren [130]. Dadurch ist es möglich, die entstandenen Produkte einer chemischen Reaktion anhand ihrer Absorptionsspektren in den unterschiedlichen Spektralbereichen, wie dem ultravioletten, dem sichtbaren oder infraroten Spektralbereich, zu identifizieren. Die Frequenz des absorbierten Photons wird durch die Energiedifferenz zwischen einem besetzten und einem unbesetzten molekularen Zustand bei dem licht-induzierten Übergang festgelegt. Die Stärke dieser Übergänge wird dabei sowohl durch die Übergangs-Matrixelemente als auch durch die spektroskopischen Auswahlregeln bestimmt. In dem ultravioletten/sichtbaren (UV/VIS) Spektralbereich sind elektronische Anregungen die maßgeblichen Übergänge, während in der IR-Absorptionsspektroskopie molekulare Schwingungen angeregt werden.

Die Absorption von Licht in einem Medium der Dicke d kann durch das Lambert-Beer Gesetz beschrieben werden [193]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times e^{-\alpha d}, \quad (4.2)$$

wobei α als Absorptionskoeffizient bezeichnet wird, der auch von der Konzentration abhängt. Diese Beziehung ist jedoch nur für den stationären Fall gültig. Bei der transienten Absorptionsspektroskopie ist man aber daran interessiert, die Dynamik der chemischen Reaktion aufzulösen. Der Pump-Laserpuls regt die Moleküle an und die entstehenden Photoprodukte können mit einem zeitverzögerten Probe-Laserpuls detektiert werden. Die erzeugten Photoprodukte weisen somit ein sich zeitlich veränderndes Absorptionsspektrum auf. Im Falle eines einfachen Zwei-Niveau-Systems kann aus der Rategleichung für den Bevölkerungstransfer die Zeitabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten $\alpha(t)$ hergeleitet werden [1]

$$\alpha(\Delta t) = \alpha_0 + \Delta\alpha \times e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}, \quad (4.3)$$

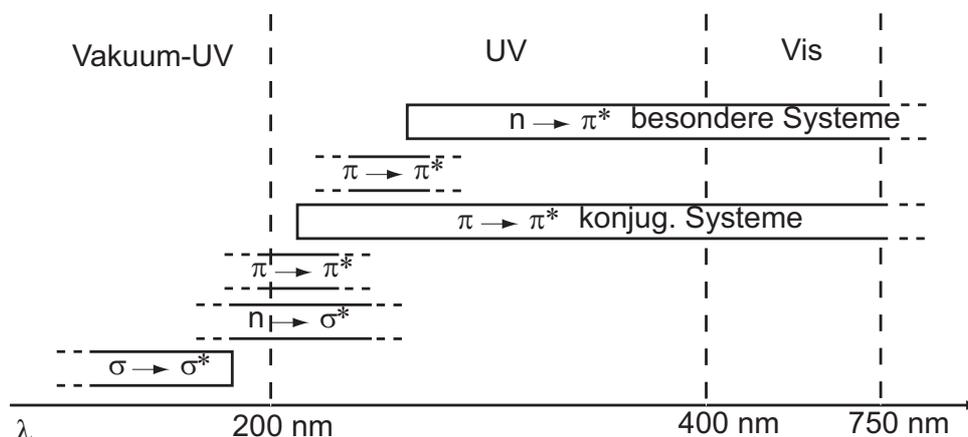


Abbildung 4.3: Absorptionsbereiche im UV-VIS-Spektrum für verschiedene elektronische Übergänge (aus [194]).

wobei $\Delta\alpha$ die Absorptionsänderung durch den Pump-Puls, Δt die Pump-Probe-Verzögerungszeit und τ die Lebensdauer des absorbierenden Übergangs beschreibt. Allerdings ist diese Beschreibung stark vereinfacht, so dass in einem Experiment auch die Möglichkeit der Anregung von Vibrations- und Rotationszuständen sowie weitere Relaxierungsprozesse berücksichtigt werden müssen.

Je nach Fragestellung der angestrebten Optimierung und Eigenschaften der zu untersuchenden Moleküle muss ein geeigneter Probe-Laserpuls gewählt werden. Im folgenden werden Methoden zur Erzeugung der Probe-Laserpulse in verschiedenen Spektralbereichen sowie ihre Eignung zur Identifizierung der Photoprodukte in Experimenten zur Kontrolle von chemischen Reaktionen beschrieben.

Transiente UV/VIS Absorptionsspektroskopie

Der Bereich des nahen Ultravioletten (UV) erstreckt sich etwa von 200 nm bis 450 nm, der sichtbare Spektralbereich (VIS) von der oberen UV-Grenze bis etwa 750 nm. Wenn Licht einer geeigneten Frequenz in diesem UV/VIS-Frequenzbereich eingestrahlt wird, finden elektronische Übergänge statt. Da die elektronische Struktur und die quantenmechanischen Wellenfunktionen spezifisch für jedes Molekül sind, sollte es im Prinzip möglich sein, verschiedene Substanzen aufgrund ihrer Absorptionsspektren zu unterscheiden, da die Position der Absorptionsbande von der Art des elektronischen Übergangs abhängt (siehe Abbildung 4.3). Daher ist die transiente UV/VIS-Absorptionsspektroskopie eine geeignete Methode die molekulare Dynamik bei chemischen Reaktionen, wie Photodissoziations- oder Isomerisierungsreaktionen, zu beobachten, da somit die Verschiebung von Absorptionsbanden oder das Auftreten neuer Absorptionsbereiche zeitaufgelöst detektiert werden kann.

Ausgehend von den 800 nm fs-Laserpulsen, die uns vom Lasersystem zur Verfügung stehen, gibt es verschiedene Methoden einen Probe-Laserpuls im UV/VIS-Spektralbereich zu erzeugen. Es können optisch parametrische Prozesse eingesetzt werden, um diesen Spektralbereich zu erschließen. Optisch parametrische Oszillatoren (OPO) und optisch parametrische Verstärker (OPA) haben eine sehr hohe Konversionseffizienz, wodurch

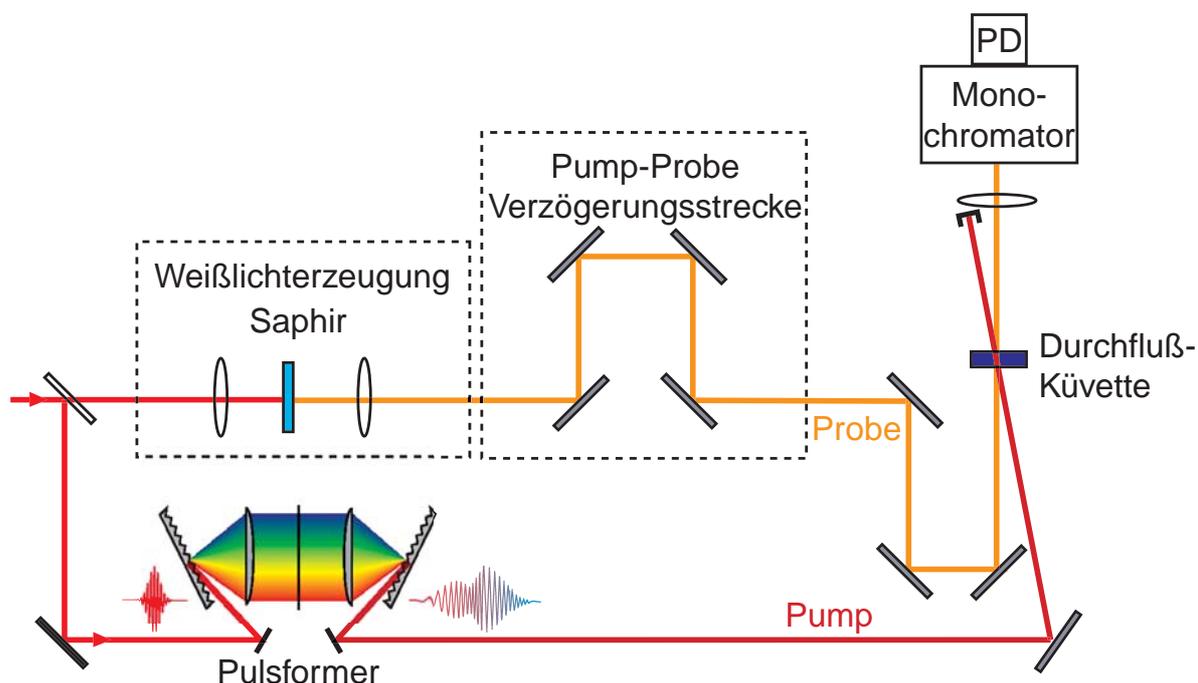


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der UV/VIS-Absorptionsspektroskopie. Die Weißlichterzeugung erfolgt durch Selbst-Phasen-Modulation und stimulierter Raman-Streuung in einem dünnen Saphir-Plättchen. Der zeitliche Unterschied zwischen Pump- und Probe-Puls wird mit einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke eingestellt. Die beiden Pulse werden unter einem kleinen Winkel zur räumlichen Überlagerung in der zu untersuchenden Lösung gebracht. Das Probenvolumen in der Quarz-Küvette wird mit einer peristaltischen Pumpe kontinuierlich ausgetauscht. Der Pump-Strahl wird hinter der Probe geblockt. Die relevante Absorptionswellenlänge wird durch einen Monochromator spektral herausgefiltert und mit einer Photodiode detektiert.

intensive Laserpulse mit Pulsenergien bis zu $100 \mu\text{J}$ und kurzen Pulsdauern von wenigen zehn Femtosekunden generiert werden können [195, 196]. Allerdings muss für eine Änderung des Spektralbereichs oftmals eine Neujustage des gesamten Versuchsaufbaus durchgeführt werden. Zudem gestaltet sich eine Messung der Absorptionsänderung von zwei verschiedenen Photoprodukten mit Hilfe von zwei OPAs erzeugten unterschiedlichen Wellenlängen als schwierig.

Daher ist es wünschenswert, Laserpulse mit einem sehr breiten Spektrum, das sich über mehrere 100 nm erstreckt, zur Verfügung zu haben, um Absorptionsänderungen über einen großen Spektralbereich im Experiment gleichzeitig verfolgen zu können. Dazu bietet sich die so genannte Kontinuums-Erzeugung an. Die Erzeugung eines Weißlichtkontinuums kann durch die Fokussierung hochintensiver fs-Laserpulse in ein transparentes Medium geschehen (z.B. Flüssigkeiten, Glas) [197].

In Abbildung 4.4 ist ein typischer experimenteller Aufbau zur transienten UV/VIS-Absorptionsspektroskopie dargestellt. Zur Weißlichterzeugung des Probe-Pulses wird ein intensiver, unmodulierter Laserpuls in ein Saphir-Plättchen fokussiert. Der Probe-Puls kann anschließend auf einem computergesteuerten Verschiebetisch in der Zeit dem

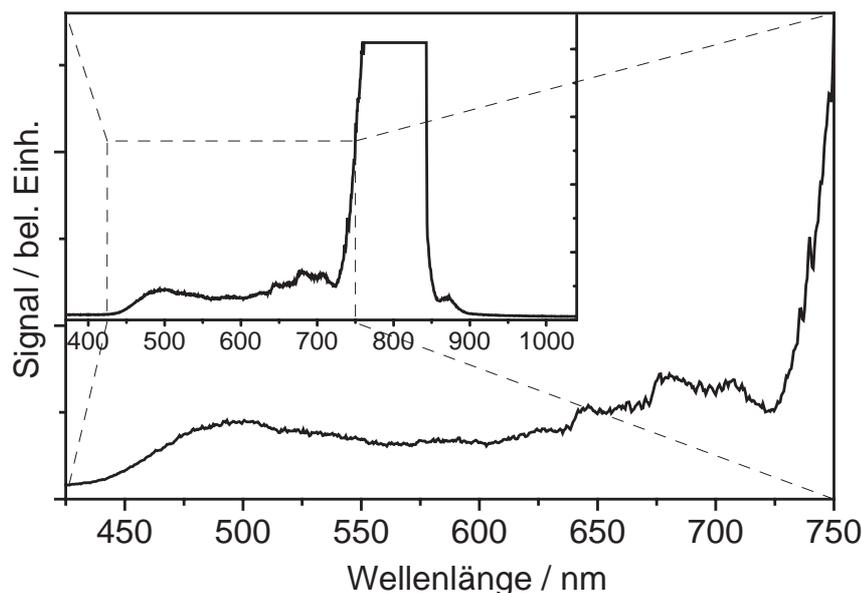


Abbildung 4.5: Weißlicht-Spektrum. Dazu wurde ein 800 nm Laserpuls mit einer Pulsdauer von ca. 100 fs in ein Saphirplättchen fokussiert. Man erkennt ein verbreitertes Spektrum über den gesamten sichtbaren Spektralbereich bis ca. 450 nm. Die gezeigten Daten wurden mit einem Gitterspektrometer und einer Photodiode gemessen und sind nicht auf die Gittereffizienz und den Arbeitsbereich des Detektors korrigiert. Die Form des kontinuierlichen Bereichs ist allerdings stark intensitätsabhängig. Im Bereich um 800 nm wird der Detektor gesättigt und das Spektrum deshalb abgeschnitten.

Pump-Puls gegenüber verzögert werden. Nachdem der geformte Laserpuls die Reaktion in der Lösung ausgelöst hat, fragt der Probe-Puls zu verschiedenen Zeiten die Dynamik des Systems ab. Der gewünschte Absorptionsbereich wird mit einem Monochromator herausgefiltert und die Absorptionsänderungen detektiert. Der Erzeugungsprozess des Frequenzkontinuums beruht im wesentlichen auf dem Effekt der Selbst-Phasen-Modulation (SPM, siehe Abschnitt 3.3.2) sowie stimulierter Raman-Streuung. Eine detaillierte Theorie der Weißlicht-Erzeugung ist in [198] beschrieben. Die erreichbare spektrale Breite des Weißlichtspektrums ist stark materialabhängig [198]. Im Fall von Saphir sind Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von ca. 100 fs in der Lage, ein kontinuierliches Spektrum über den gesamten sichtbaren bis in den nahen ultravioletten Spektralbereich zu erzeugen. Ein solches Weißlichtspektrum ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Das Ausbleiben eines kontinuierlichen Spektrums auf der langwelligen Seite der Anregungswellenlänge liegt in der schnell abfallenden Empfindlichkeit der Photodiode begründet.

Allerdings kann der Prozess der Selbst-Phasen-Modulation allein nicht die zum Teil recht komplexen Charakteristika des Weißlichtspektrums erklären. Dazu müssen weitere Mechanismen in Betracht gezogen werden, wie ionisations-induzierte Selbstphasenmodulation, Vier-Wellen-Mischung sowie Verstärkung der SPM durch „Self-Steepening“ [199]. Zusätzlich sind aufgrund des Prozesses der Selbst-Phasen-Modulation die verschiedenen Frequenzkomponenten innerhalb des spektral verbreiterten Pulses zeitlich nicht

gleichmäßig verteilt. Der Weißlichtpuls ist daher stark gechirpt und nicht bandbreitebegrenzt [200, 201]. Die Polarisation des Frequenzkontinuums wird jedoch dabei durch die verschiedenen Erzeugungsprozesse nicht zerstört und somit hat der Weißlichtpuls dieselbe Polarisation wie der erzeugende Laserpuls. Für das Experiment in Kapitel 7 müssen allerdings Probe-Wellenlängen im UV-Bereich verwendet werden, in dem die Weißlichtintensität selbst bei einer günstigen Wahl des Erzeugungsmediums nicht mehr ausreichend ist. Daher bietet es sich an, die Wellenlänge des Lasers zur Erzeugung des Weißlichtkontinuums zu verändern (z.B. Verwendung der zweiten Harmonischen). Dabei muss aber beachtet werden, dass die spektrale Breite des erzeugten Weißlichtkontinuums mit abnehmender Wellenlänge des Lasers ebenfalls abnimmt [198]. Somit steht ein Probe-Puls zur Verfügung, der für transiente Absorptionmessungen im gesamten UV/VIS-Spektralbereich geeignet ist.

Allerdings ist diese transiente Absorptionsspektroskopie-Methode als Rückkopplungssignal in einem Kontroll-Experiment zur Steuerung chemischer Reaktionen nur bedingt einsetzbar, da im allgemeinen die UV/VIS Absorptionsbanden großer Moleküle sehr breit und unstrukturiert sind und sich für verschiedene Moleküle zum Teil auch überlagern. Daher ist eine genaue Zuordnung der gemessenen Absorptionsspektren zu den vom modulierten Pump-Laserpuls erzeugten Photoprodukten sehr schwierig. Zudem sind oft die Absorptionsspektren kurzlebiger Zwischen- und Endprodukte nur unzureichend bekannt. Deshalb müssen für eine erfolgreiche Steuerung einer chemischen Reaktion mit dieser Detektionsmethode der Photoprodukte bestimmte Anforderungen an das zu untersuchende System gestellt werden (siehe Kapitel 7).

Transiente IR-Absorptionsspektroskopie

Eine weitere spektroskopische Technik ist die Infrarot (IR)-Absorptionsspektroskopie. Im Gegensatz zur UV/VIS-Spektroskopie bewirkt hier die Absorption eines Photons keinen elektronischen Übergang, sondern es werden Schwingungsmoden in dem Molekül angeregt. Die IR-Schwingungsspektren verschiedener Moleküle sind im allgemeinen einfacher voneinander zu trennen, da die Absorptionsbanden im IR-Spektralbereich strukturierter und schärfer als in dem UV/VIS-Spektralbereich sind und spezifisch einer Substanz zugeordnet werden können (siehe Abbildung 4.6). Die Position dieser Schwingungsbanden im IR-Spektrum verändert sich, wenn eine bestimmte Bindung innerhalb des Moleküls gebrochen wird, da die einzelnen Frequenzen der verschiedenen Molekülschwingungen stark von der molekularen Struktur abhängen. Damit eignet sich diese Methode sehr gut zur Identifizierung der Photoprodukte von chemischen Reaktionen in einem adaptiven Kontroll-Experiment in der flüssigen Phase. In dem so genannten „Fingerprint“-Bereich zwischen etwa 3000cm^{-1} und 1000cm^{-1} , dessen Absorptionsbanden den Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts des Moleküls zugeordnet werden, ist insbesondere der Bereich zwischen 1900cm^{-1} und 2100cm^{-1} interessant, da hier die Absorptionsbanden der Carbonyl-Streckschwingung ($\text{C}=\text{O}$) liegen.

Im Vergleich zur Spektroskopie im sichtbaren Spektralbereich, ist allerdings die Erzeugung und Detektion von fs-Laserpulsen im Bereich zwischen $2\text{ }\mu\text{m}$ und $13\text{ }\mu\text{m}$ recht aufwändig (siehe Abbildung 4.7). Durch die Verwendung eines optisch-parametrischen Verstärkers und anschließender Differenzfrequenzmischung der Signal- und Idler-Pulse

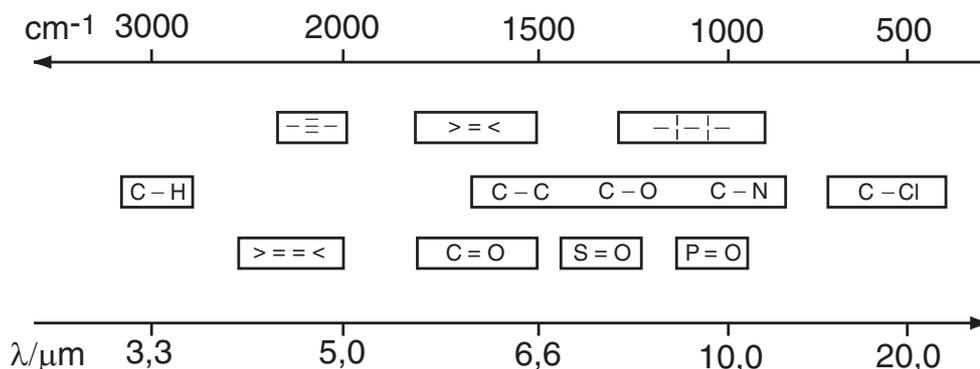


Abbildung 4.6: Schwingungsfrequenzen im IR-Spektralbereich der verschiedenen aktiven Gruppen organischer Moleküle. In dem so genannten „Fingerprint“-Gebiet zwischen etwa 3000cm^{-1} und 1000cm^{-1} (Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts), erstreckt sich der Bereich der Absorptionsbanden der Carbonyl-Streckschwingung ($\text{C}=\text{O}$) zwischen 1900cm^{-1} und 2100cm^{-1} . Aus [193].

in einem nichtlinearen Kristall kann breitbandige Strahlung im mittleren IR-Bereich (MIR) generiert werden [202–205]. In unserem experimentellen Aufbau wird ein AgGaS_2 -Kristall ($\theta=39.0^\circ$, $\varphi=45.0^\circ$, Dicke = 1 mm) zur Differenzfrequenzmischung zwischen dem Signal- und Idler-Puls verwendet. Durch Drehung der Kristall-Achse im OPA (TOPAS: Travelling wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence, Excel-Technology) und somit einer Veränderung der Phasenanpassungsbedingung können die Zentralwellenlängen der Signal-Pulse in einem Wellenlängenbereich von 1200nm bis 1600nm und der Idler-Pulse in einem Bereich von 1600nm bis 2400nm durchgestimmt werden. Damit steht eine breitbandige Strahlungsquelle im MIR-Spektralbereich zwischen 3000nm und 7000nm zur Verfügung. Als Beispiel sind in Abbildung 4.8 die Spektren des Signal-Pulses bei einer Zentralwellenlänge von 1390nm und des zugehörigen Idler-Pulses bei einer Zentralwellenlänge von 1880nm gezeigt.

Um den Laufzeitunterschied zwischen Signal und Idler durch die unterschiedlichen optischen Weglängen in den durchlaufenen Materialien zu kompensieren, wurde hinter dem TOPAS ein Mach-Zehnder-Interferometer aufgebaut. Somit kann der Gangunterschied zwischen den beiden Pulse verändert und eine zeitliche Überlagerung in dem AgGaS_2 -Kristall gewährleistet werden. Das entsprechende Differenzfrequenzspektrum im mittleren IR-Bereich ist in Abbildung 4.9a zu sehen. Der IR-Laserpuls besitzt bei einer Zentralwellenlänge von ca. 5300nm eine spektrale Halbwertsbreite von etwa 400nm. Die Technologie zur Detektion von IR-Strahlung ist aufwendig und vor allem sehr teuer, da herkömmliche Photodioden oder Photomultiplier nicht geeignet sind. Es gibt nur wenige Halbleitermaterialien, deren Bandlücke klein genug ist, um für diesen Spektralbereich empfindlich zu sein. Das am häufigsten verwendete Material für den Wellenlängenbereich oberhalb von $5\mu\text{m}$ ist Quecksilber-Cadmium-Tellurid (HgCdTe). Um die bei Raumtemperatur stattfindenden thermischen Übergänge im Halbleitermaterial zu unterdrücken, müssen diese Detektoren mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die IR-Laserpulse werden nach dem Durchgang durch die Probenflüssigkeit in einem IR-Spektrometer

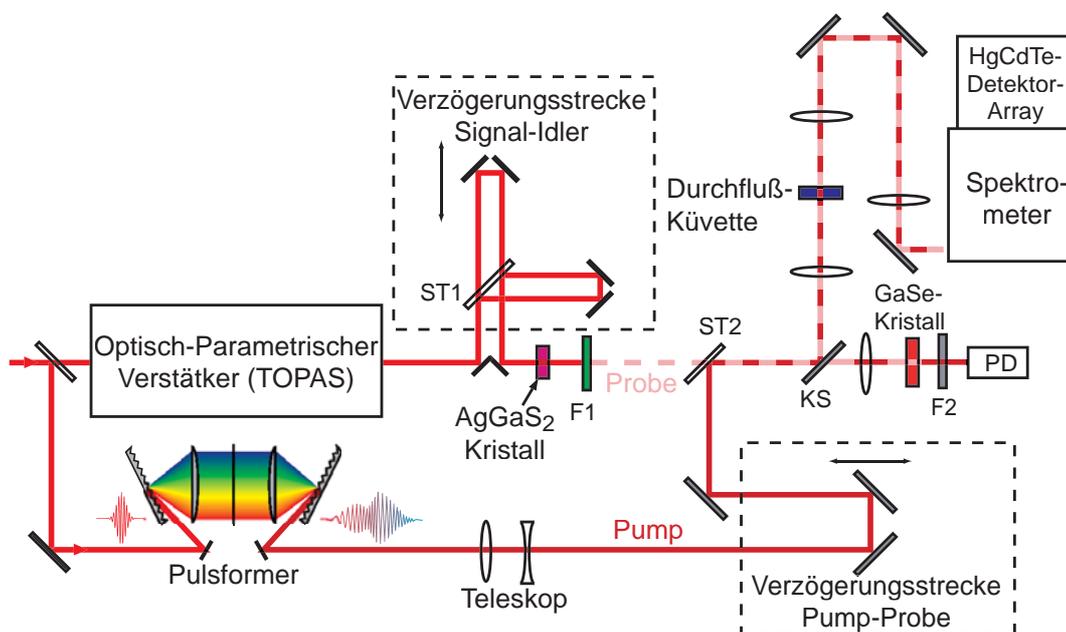


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der IR-Absorptionsspektroskopie. In einem optisch-parametrischen Verstärker (TOPAS) werden aus den 800 nm Eingangspulsen durch parametrische Erzeugung zwei Pulse im nahen Infrarot (Signal und Idler) erzeugt. Diese Pulse generieren anschließend in einem $AgGaS_2$ -Kristall durch Differenzfrequenzmischung einen Laserpuls im mittleren IR-Spektralbereich. Die detektierten Absorptionsänderungen der verschiedenen Schwingungsbanden in der gelösten Substanz können in einem Optimierungsexperiment als Rückkopplungssignal dazu dienen, die entstandenen Photoprodukte quantitativ nachzuweisen.

(Chromex 250IS/SM Spectrograph/Monochromator, Wellenlängenbereich: 170nm bis 10000nm) spektral aufgespalten und mit einem HgCdTe-Element (Infrared Associates MCT 12-32) detektiert. Dies besteht aus einem eindimensionalen Spalten-Array mit 32 Pixeln. Das Spektrometer kann in zwei Modi betrieben werden, dem Spectrograph- oder dem Monochromator-Modus. Die gezeigten Spektren in Abb. 4.8 und 4.9a wurden im Monochromator-Modus aufgenommen, wobei nur ein Pixel in der Mitte des Arrays ausgelesen wurde und das IR-Spektrum durch Drehung des Gitters über das Detektorelement gerastert wurde. Um jedoch in einem Optimierungs-Experiment eine Verschiebung oder eine Intensitätsänderung einer Absorptionsbande nach einem einzelnen Laserschuss (Repetitionsrate des Verstärker-Lasersystems 1kHz) beobachten zu können, muss das gesamte Spektrum gleichzeitig aufgenommen werden. Dazu wird das Spektrometer im Spectrograph-Modus betrieben, worin das ganze Spektrum auf die 32-Pixel Detektor-Zeile abgebildet wird. Die vom Detektor aufgenommenen Signale werden zuerst hochverstärkt und in einer speziell dafür angefertigten Sample-And-Hold Einheit für jedes Pixel aufintegriert. Anschließend werden die Analogsignale von einer 64 Kanal Analog-Digital Konvertierungskarte (National Instruments Corporation PCI-6033E) ausgelesen.

Der weitere experimentelle Aufbau entspricht dem eines Pump-Probe-Experiments. Über eine Verzögerungsstrecke, die sich der einfacheren Justage wegen im Pump-Arm be-

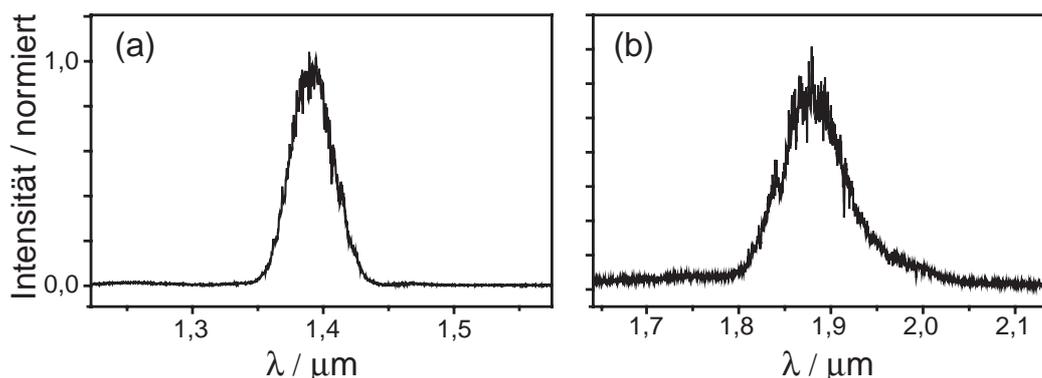


Abbildung 4.8: Spektrum des Signal-Pulses bei einer Zentralwellenlänge von 1390nm und des zugehörigen Idler-Pulses bei einer Zentralwellenlänge von 1880nm, generiert durch parametrische Erzeugung und Verstärkung aus dem 800nm Laserpuls des Verstärkersystems im optisch parametrischen Verstärker (TOPAS).

findet, kann der zeitliche Abstand zwischen dem geformten 800nm Pump-Puls und dem IR-Probe-Puls verändert werden (siehe Abbildung 4.7). Über einen speziellen Strahlteiler lassen sich der Pump-Puls und der IR-Probe-Puls kollinear in eine Küvette fokussieren, in der die gelöste Substanz wiederum mit einer peristaltischen Pumpe kontinuierlich ausgewechselt wird. Neben der räumlichen Überlagerung muss für ein Pump-Probe-Experiment auch noch die zeitliche Überlagerung der beiden Laserpulse definiert sein. Dies kann bei den hier verwendeten Pump- und Probe-Wellenlängen sehr effektiv durch die Messung der Absorptionsänderung in einem Silizium-Plättchen durchgeführt werden [206, 202]. Silizium ist unter normalen Umständen transparent für Licht im MIR-Bereich. Photonen im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich werden jedoch von Silizium absorbiert, da sie auf einer sehr schnellen Zeitskala Elektron-Loch-Paare erzeugen ($\ll 100$ fs [207]). Durch diese freien Ladungsträger wird die Intensität eines anschließend transmittierten MIR-Lichts durch Absorption stark abgeschwächt. Ist die Pump-Probe Verzögerungszeit also so eingestellt, dass der 800nm Pump-Puls zeitlich vor dem MIR Probe-Puls das Si-Plättchen trifft, ist das Silizium für den MIR-Puls nicht mehr transparent. Das resultierende Pump-Probe Signal entspricht somit einer Stufenfunktion (siehe Abbildung 4.9b), da die Lebensdauer der freien Ladungsträger einige Nanosekunden beträgt [206].

Neben der spektralen Charakterisierung des MIR-Laserpulses muss auch die Pulsdauer bestimmt werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann die Pulsdauer anhand des Anstiegs der Stufenfunktion aus Abbildung 4.9b bestimmt werden [202, 206, 208]. Da die Erzeugung der freien Ladungsträger auf einer viel kürzeren Zeitskala als die zeitliche Breite des MIR-Laserpulses stattfindet, folgt der MIR-Absorptionsanstieg dem Zeit-Integral des Anregungs-Pulses (800nm) gefaltet mit dem MIR-Probe-Puls. Wenn man die Pulsbreite des Pump-Pulses bestimmt hat (z.B. mit einem Autokorrelator), kann man aus einem Gauss-Fit des Stufenanstiegs die Pulsbreite des IR-Pulses bestimmen. In unserem Fall ergab sich für eine Pulsbreite des Pump-Pulses von 100fs eine Halbwertsbreite des IR-Pulses von ca. 280fs.

Eine weitere Möglichkeit für die Bestimmung der Pulsdauer besteht in der kollinea-

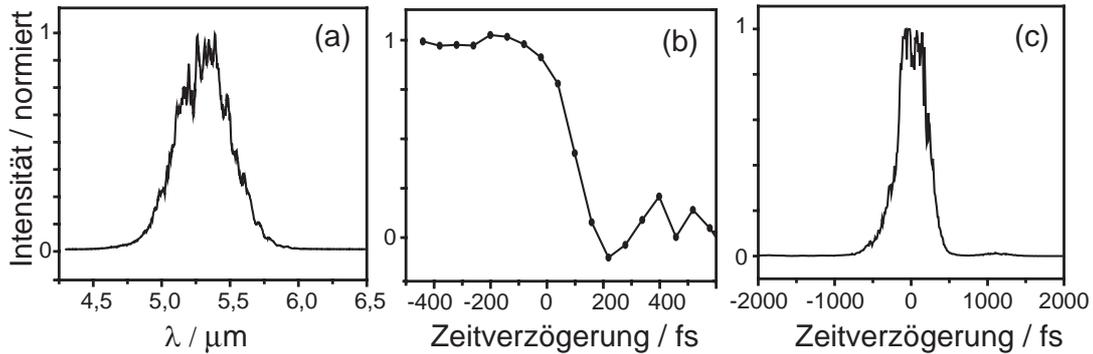


Abbildung 4.9: Charakterisierung des MIR-Laserpulses. (a) Spektrum des durch Differenzfrequenzmischung erzeugten Laserpulses bei einer Zentralwellenlänge von 5300nm und mit einer spektralen Halbwertsbreite (FWHM) von etwa 400nm. (b) Bestimmung der zeitlichen Überlagerung von Pump- und Probe-Puls anhand der IR-Absorptionsänderung in einem Silizium-Plättchen durch Erzeugung freier Ladungsträger. Die Pulsdauer des IR-Pulses kann entweder durch einen Fit an den Anstieg der Absorptionsänderung in (b) oder durch die Messung des Kreuzkorrelations-Signals (c) zwischen dem 800nm-Puls und dem IR-Puls in einem GaSe-Kristall erfolgen. In beiden Fällen erhält man eine Pulsdauer des Probe-Pulses von etwa 300 fs.

ren Kreuzkorrelation zwischen dem 800nm-Pump-Puls und dem MIR-Probe-Puls. Dazu wird in einem nichtlinearen Kristall durch Summenfrequenz-Mischung ein Puls im sichtbaren Spektralbereich erzeugt. Ein solcher Kreuzkorrelationsaufbau kann sehr gut in den bestehenden Pump-Probe-Aufbau integriert werden, da die wesentlichen Elemente darin schon enthalten sind. In Abbildung 4.9c ist das gemessene Kreuzkorrelationssignal des 800nm-Pump-Pulses mit dem IR-Puls in einem GaSe-Kristall (0.3 mm Dicke) dargestellt. Man erkennt, dass das Pulsprofil bei kleinen Pump-Probe-Verzögerungszeiten von einer Gauss-Form abweicht und abgeflacht erscheint. Diese Abweichung kann mit der Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten (GVM-Group Velocity Mismatch) im nichtlinearen Kristall erklärt werden [209]. Zudem bedingt die Gruppengeschwindigkeits Dispersion (GVD-Group Velocity Dispersion) der beiden Pulse eine leichte Asymmetrie des Kreuzkorrelationssignals. Unter Berücksichtigung dieser Abweichungen erhält man durch einen Gauss-Fit an das Kreuzkorrelationssignal eine Pulsdauer des IR-Pulses von ca. 300 fs, was qualitativ mit dem Ergebnis aus dem Anstieg der Absorptionsänderung im Si-Plättchen übereinstimmt.

Somit steht ein vollständig charakterisierter experimenteller Aufbau zur transienten IR-Absorptionsspektroskopie zur Verfügung. Durch die Verwendung eines HgCdTe-Zeilendetektors lassen sich mit einem IR-Probepuls verschiedene Reaktionsprodukte gleichzeitig detektieren. In Kombination mit der Technik der adaptiven Pulsformung zeigt dies, dass fs-IR-Laserpulse eine geeignete Möglichkeit zur Detektion der Reaktionsprodukte in Experimenten zur Steuerung von chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase darstellen. Zur Zeit werden Pump-Probe-Experimente von chemischen Reaktionen in unserem Labor mit dieser spektroskopischen Technik durchgeführt. Bei Erfolg soll diese Technik als Rückkopplungssignal in einem Optimierungs-Experiment eingesetzt werden.

4.4 Zusammenfassung

Eine Erweiterung der Technik der kohärenten Quantenkontrolle auf die kondensierte Phase würde einen wichtigen Schritt in Richtung einer breiten Anwendbarkeit zur Steuerung von chemischen Reaktionen mit Hilfe optimal geformter fs-Laserpuls darstellen. Die größere Teilchendichte im Vergleich zur Gasphase würde es ermöglichen, „richtige“ chemische Reaktionen, wie bimolekulare Reaktionen, zu steuern, da Stöße zwischen verschiedenen Molekülen aufgrund der größeren Teilchendichte wahrscheinlicher werden. In diesem Kapitel wurde allerdings erläutert, dass diese höheren Teilchendichten auch Nachteile in Form von schnellen Wechselwirkungsprozessen mit der Lösungsumgebung verursachen. Da jedoch das Prinzip der Quanten-Kontrolle auf dem Bestehen der Schwingungskohärenz des angeregten Moleküls beruht, könnte eine zu schnelle Dephasierung aufgrund der Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen zu einer Beeinträchtigung der Kontrollierbarkeit der Reaktion führen. Zudem erhöht die Flüssigkeitsumgebung die Komplexität des zu kontrollierenden molekularen Systems erheblich. Die einzige Kontroll-Methode, die angesichts dieser grundsätzlichen Probleme für komplexe Reaktionen erfolgversprechend erscheint, ist die Technik der adaptiven Pulsformung, da der rückkopplungsgesteuerte evolutionäre Algorithmus keine Informationen über die komplexen Wechselwirkungen benötigt und sich sofort an sich verändernde experimentelle Randbedingungen anpassen kann.

Dazu bedarf es allerdings eines geeigneten Rückkopplungssignals, das sensitiv auf die gebildeten Photoprodukte ist und eine quantitative Aussage über die Effektivität des geformten Laserpulses erlaubt. In diesem Kapitel wurden verschiedene optische Methoden vorgeschlagen, die sich für eine Detektion der Reaktionsprodukte in Experimenten zur Steuerung von chemischen Reaktionen in kondensierter Phase eignen. Neben der Emissionsspektroskopie sind dies vornehmlich optische Absorptionsspektroskopie Methoden, zum einen im sichtbaren bzw. ultravioletten und zum anderen im infraroten Spektralbereich.

Mit Hilfe dieser Rückkopplungsmethoden und dem fs-Pulsformer werden in den folgenden Kapiteln verschiedene Experimente zur kohärenten Kontrolle von photoinduzierten Prozessen in der flüssigen Phase vorgestellt. Diese erfolgreichen experimentellen Beispiele demonstrieren, dass eine Steuerung chemischer Prozesse komplexer Moleküle mit geformten Laserpuls trotz der Wechselwirkungen mit der Lösungsumgebung dennoch möglich ist.

5 Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Kontrolle einer Mehr-Photonen Anregung

5.1 Einführung

Bisher war es noch nicht gelungen, den Einsatzbereich der adaptiven Pulsformungstechnik zur Steuerung von chemischen Reaktionen auch auf die kondensierte Phase zu erweitern. Allerdings wurden in den Gruppen von Wilson und Shank bereits frühzeitig nach der Entwicklung der optischen Quanten-Kontrolle eine Reihe von Experimenten [210–213] und theoretische Untersuchungen [214,215] zur Manipulation des Bevölkerungstransfers in angeregte Zustände von Molekülen in Lösung durchgeführt. In diesen Experimenten wurden komplexe Chromophore mit linear gec chirpten fs-Laserpulsen in einer Ein-Photonen Absorption angeregt. Der Kontroll-Mechanismus besteht in der Fähigkeit des elektrischen Feldes von linear gec chirpten fs-Laserpulsen, der ultraschnellen Wellenpaketdynamik auf der Potentialfläche des angeregten Zustands des molekularen Systems zu folgen. Die Ergebnisse dieser Kontrollexperimente zeigten, dass Laserpulse, denen ein Down-Chirp (blaue Frequenzen sind zeitlich vor den roten Frequenzen) aufgeprägt wurde, zu einer verringerten Population im angeregten Zustand führen. Dieser Effekt kann mit Hilfe einer Einzel-Puls Variante des „Pump–Dump“-Mechanismus beschrieben werden. Nach der Anregung des Systems mit den blauen Frequenzen des gec chirpten Pulses bewirkt eine Wechselwirkung mit den roten Frequenzen des Laserpulses einen Populationstransfer wieder zurück in den Grundzustand, wenn sich das Wellenpaket auf der Potentialfläche des angeregten Zustands zu kleineren Energieabständen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand hin bewegt. Im Gegensatz dazu verbessern Laserpulse mit einem Up-Chirp (rote Frequenzen vor blauen Frequenzen) den Populationstransfer im Vergleich zu dem Ergebnis, das unter Verwendung von bandbreitbegrenzten Laserpulsen erzielt wurde.

Neben diesen Kontroll-Experimenten mit relativ einfachen Pulsformen und ohne den Einsatz einer Optimierungsschleife, demonstrierten Bardeen et al. [89] das erste adaptive Kontroll-Experiment zur Manipulation der Bevölkerung molekularer angeregter Zustände mit geformten fs-Laserpulsen in der flüssigen Phase. Sie verwendeten einen Pulsformer basierend auf einem akusto-optischen Modulator (AOM) zur Optimierung des Populationstransfers aus dem Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand in dem organischen Farbstoff-Molekül IR125. Ein genetischer Algorithmus op-

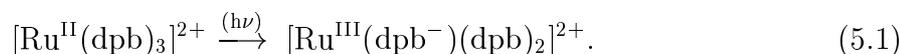
timierte fünf unabhängige Puls-Parameter: die Pulsenergie, die Zentralwellenlänge, die spektrale Breite, den linearen Chirp sowie den kubischen Term der spektralen Phasenfunktion (quadratischer Chirp). Mit dem gemessenen Emissionssignal und der einstellbaren Pulsenergie als Rückkopplungssignal, wurden sowohl die Effizienz (Verhältnis aus Emissionsausbeute und Laserpulsenergie) als auch die Effektivität (absolute Emissionsausbeute) optimiert. In Übereinstimmung mit den Ein-Parameter Kontroll-Experimenten wiesen die optimalen Pulse bei der Optimierung der Effektivität einen starken linearen Up-Chirp auf.

Wie schon in Kapitel 4 erläutert wurde, existieren eine Reihe von experimentellen Ansätzen zur adaptiven Kontrolle von Licht–Materie Wechselwirkungen in der flüssigen Phase. Diese hängen einerseits von der Wahl des Kontrollziels (z.B. das Aufbrechen einer bestimmten Bindung oder ein effektiver Populationstransfer) als auch von der Art des möglichen Rückkopplungssignals für den Optimierungsalgorithmus ab. Für das in diesem Kapitel vorgestellte Kontroll-Experiment in der flüssigen Phase entschieden wir uns für ein molekulares System, bei dem die einfach zu realisierende Emissions-Spektroskopie als Rückkopplungssignal eingesetzt werden kann. Da das emittierte Licht nach der Photoanregung selbst ein Maß für die Effektivität des Populationstransfers in den emittierenden Zustand ist (vgl. das oben beschriebene Experiment von Bardeen et al. [89]), benötigt man nur einen Laserstrahl—den geformten fs-Laserpuls für den Anregungsschritt.

5.2 Adaptive Kontrolle einer Mehr-Photonen Anregung

5.2.1 Das molekularen System

Für das in diesem Kapitel beschriebene Kontroll-Experiment [111] wurde als molekulares System der in Methanol gelöste „Metal-to-Ligand Charge-Transfer“-Komplex (MLCT) $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$, wobei dpb für 4,4' – Diphenyl – 2,2' – Bipyridin steht [216], ausgewählt. Allgemein bewirkt eine MLCT-Anregung in einem Metall-Ligand (M-L) Chromophor die formale Oxidation des Metall-Zentrums und eine Reduktion des Liganden



Bei diesem Metal-to-Ligand Charge-Transfer wird ein Elektron, das ursprünglich in dem d -Orbital des Metalls lokalisiert war, in ein antibindendes π^* -Orbital eines dpb-Liganden transferiert [217].

Das Molekül $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$ (Strukturformel siehe Abb. 5.1b) gehört zur Gruppe der Ruthenium(II) Polypyridyl MLCT-Komplexverbindungen, die in den letzten 30 Jahren eine große Rolle in der Entwicklung der photophysikalischen anorganischen Chemie gespielt haben. Es sind relativ viele Untersuchungen und Anwendungen in der Literatur für Verbindungen dieser Molekül-Gruppe bekannt, unter anderem die Erforschung der Elektron-Transfer Kinetik mit unterschiedlichen Methoden [219–223] sowie die Verwendung in photochemischen Systemen für die direkte Konversion and Speicherung von Solar-Energie [224, 225]. Im Fall des Moleküls $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$ selbst wurden sowohl

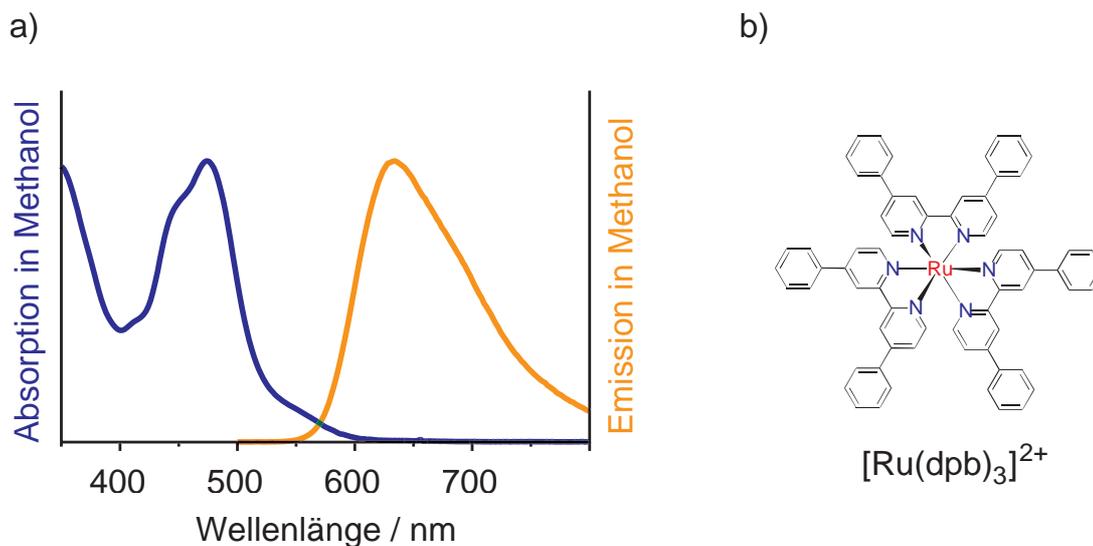


Abbildung 5.1: MLCT-Chromophor $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$. (a) Normiertes Absorptionsspektrum (blaue Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) des Chromophors $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ gelöst in Methanol, aufgenommen bei Raumtemperatur (298 K). (b) Strukturformel des Moleküls $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ (aus [218]).

die photophysikalischen Eigenschaften [216, 219, 226] als auch die ultraschnelle Dynamik des Elektronen-Transfers [227] ausgiebig untersucht.

Eine Reihe von Eigenschaften machen diesen Chromophor zu einem geeigneten Kandidaten für ein Quanten-Kontroll Experiment in der kondensierten Phase. In Abbildung 5.1a ist das normierte Absorptions- (blaue Linie) und das Emissionsspektrum (rote Linie) einer Methanollösung von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$ bei Raumtemperatur dargestellt. Das Molekül weist ein starkes MLCT-Absorptionsband im sichtbaren Spektralbereich auf, das um 475nm zentriert ist. Ein weiteres Absorptionsband liegt bei kürzeren Wellenlängen < 350 nm [219], das vorwiegend von Intraliganden (IL)-Übergänge aus besetzten π in unbesetzte π^* -Orbitale des dpb-Liganden herrührt [219]. Da in unserem Experiment Laser-Pulse bei einer Wellenlänge von 800nm verwendet werden, benötigt die Anregung der Moleküle mindestens eine Zwei-Photonen Absorption. Aus dem Absorptions-Spektrum in Abbildung 5.1a ist ersichtlich, dass eine Multi-Photonen Absorption von zwei 800nm-Photonen zu einer Anregung im höher-energetischen Bereich des MLCT-Bandes führt. Obwohl Liganden-Feld Zustände in dem Energie-Bereich um 400nm existieren, wird dennoch angenommen, dass die molekulare Absorption durch Ladungstransfer-Anregung dominiert wird [228].

Nach dem ersten Franck-Condon Übergang in das ¹MLCT Band findet eine schnelle und effiziente strahlungslose Schwingungsrelaxation in den ³MLCT Zustand innerhalb von 200 fs statt [217, 227, 229]. Zusätzlich wird eine Dynamik auf einer Pikosekunden-Zeitskala beobachtet, die mit einer strukturellen Geometrieänderung der Liganden in Verbindung gebracht wird (siehe Abbildung 5.2), welche gleichzeitig mit der Delokalisierung des Elektrons erfolgt [227]. Aus dem langlebigen Triplett-Zustand ³MLCT (Lebensdauer ca. 1 μ s bei Raumtemperatur in polaren Lösungsmitteln [216]) heraus emit-

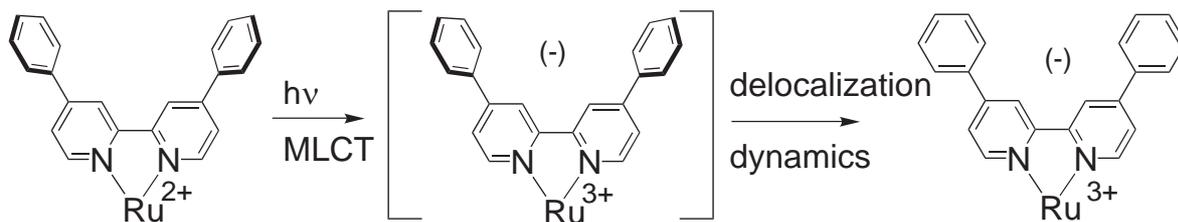


Abbildung 5.2: MLCT-Anregung in einem Metall-Ligand (M-L) Chromophor. Nach dem ersten Franck-Condon Übergang in das $^1\text{MLCT}$ Band wird unter anderem eine strukturelle Geometrieänderung der Liganden beobachtet.

tiert der Komplex mit einer relativ großen Quantenausbeute [216,219], wobei das breite und strukturlose Emissionsband (zentriert um 620 nm) somit deutlich von der Absorptionsbande getrennt ist (vgl. Abbildung 5.1a). Ein vereinfachtes Potentialenergiediagramm von $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die elektronische Anregung von $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ in das $^1\text{MLCT}$ -Band erfolgt in einem Zwei-Photonen Prozess mit dem geformten 800 nm Laserpuls. Nach schnellem „Intersystem-Crossing“ (ISC) und Schwingungsrelaxation in den Grundzustand von $^3\text{MLCT}$, geht das Chromophor durch spontane Emission in den elektronischen Grundzustand über. Die relative Emissions-Ausbeute aus dem $^3\text{MLCT}$ -Zustand ist daher ein Maß für die in den angeregten Zustand transferierte Population und dient als Rückkopplungssignal in der adaptiven Optimierung.

5.2.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5.4 skizziert. Die fs-Laserpulse (100fs, 800nm, $250\mu\text{J}$) werden in einem Pulsformer phasenmoduliert (siehe Kap. 3.4.1) und in einer Küvette mit einer Methanol-Lösung des emittierenden Chromophors zur Wechselwirkung gebracht. Um sicherzustellen, dass während der gesamten Optimierung identische experimentelle Bedingungen herrschen, wurde eine Durchfluss-Küvette (Quartz, 2mm Dicke) und eine peristaltische Pumpe verwendet, um die Substanz im Laser-Wechselwirkungsgebiet bei Raumtemperatur kontinuierlich auszutauschen. Somit konnte eine photoinduzierte Degenerierung des Moleküls verhindert werden. Die Konzentration der Probensubstanz betrug $\approx 1 \times 10^{-4}\text{M}$. Der Laserstrahl zur Anregung des Chromophors wurde unfokussiert in die Probe eingestrahlt. Der Durchmesser des Strahls betrug 2mm und die Pulsenergie $200\mu\text{J}$, was im Fall eines ungeformten Laserpulses einer Spitzenintensität von ca. $2 \times 10^{11}\text{W}/\text{cm}^2$ entspricht. Die entstehende Emission bei 620nm wird unter einem Winkel von ca. 90 Grad mit zwei Linsen ($f = 150\text{mm}$) auf den Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet. Dieser ist auf das Maximum der Emissionsbande (620nm) eingestellt und wirkt als spektraler Filter (um gestreutes Pumplicht zu entfernen). Das Emissionssignal wird anschließend mit einem Photomultiplier (PMT) detektiert. Die Emissionsausbeute wird in einem Boxcar-Integrator auf einer Mikrosekunden Zeitskala aufintegriert und dient als Rückkopplungssignal für den Optimierungsalgorithmus. Das Emissionssignal jeder Pulsform wird über 1000 Laserschüsse gemittelt.

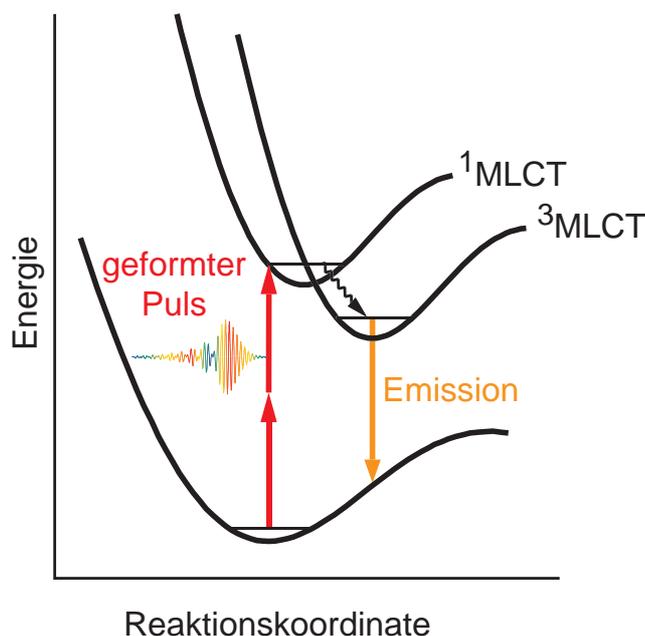


Abbildung 5.3: Vereinfachtes Potentialenergiediagramm von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$. Durch eine nicht-resonante Zwei-Photonen Absorption von geformten 800nm Laserpulsen wird der Komplex in das $^1\text{MLCT}$ -Band angeregt. Nach einer strahlungslosen Schwingungsrelaxation in den Grundzustand von $^3\text{MLCT}$ erfolgt eine spontane Emission des Chromophors in den Grundzustand. Aus der gemessenen Emissionsausbeute kann man auf den ursprünglichen Populationstransfer in den angeregten Zustand schließen. Sie ist daher ein Maß für die Effizienz des Anregungsschritts und dient in dem Optimierungsexperiment als Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus.

Da für die molekulare Anregung mindestens zwei 800nm-Photonen benötigt werden und der Strahl die Probe unfokussiert durchläuft, ist die relative Absorption des Pump-Lichts in der Flüssigkeit vernachlässigbar. Daher tritt Pump-Depletion in diesem Experiment nicht auf. Aufgrund der verwendeten spektralen Laser-Bandbreite ist auch eine mögliche zeitliche Verbreiterung der Pulse durch Material-Dispersion in der Probe nicht von Bedeutung.

Vor der Wechselwirkung mit der Substanz wird noch ein Teil des phasenmodulierten 800nm Laserpulses mit einem Strahlteiler (BS) abgetrennt ($R = 4\%$) und in einem nicht-linearen BBO-Kristall mit einer Dicke von $100\ \mu\text{m}$ frequenzverdoppelt. Das resultierende 400nm Licht wird mit einem Bandkantenfilter (BG 40) von der Fundamentalwellenlänge getrennt und mit einer Photodiode (PD) detektiert. Die gemessene SHG-Ausbeute der geformten Laserpulse dient ebenfalls als Rückkopplungssignal für den Algorithmus.

5.2.3 Direkte Optimierung der molekularen Anregung

Ein Ziel der Erforschung der Ruthenium(II) MLCT Chromophore in der anorganischen photophysikalischen Chemie bestand darin, den langlebigen angeregten Triplett-Zustand $^3\text{MLCT}$ zur Aktivierung von Reaktionen in der Redox-Photochemie zu verwenden. Da-

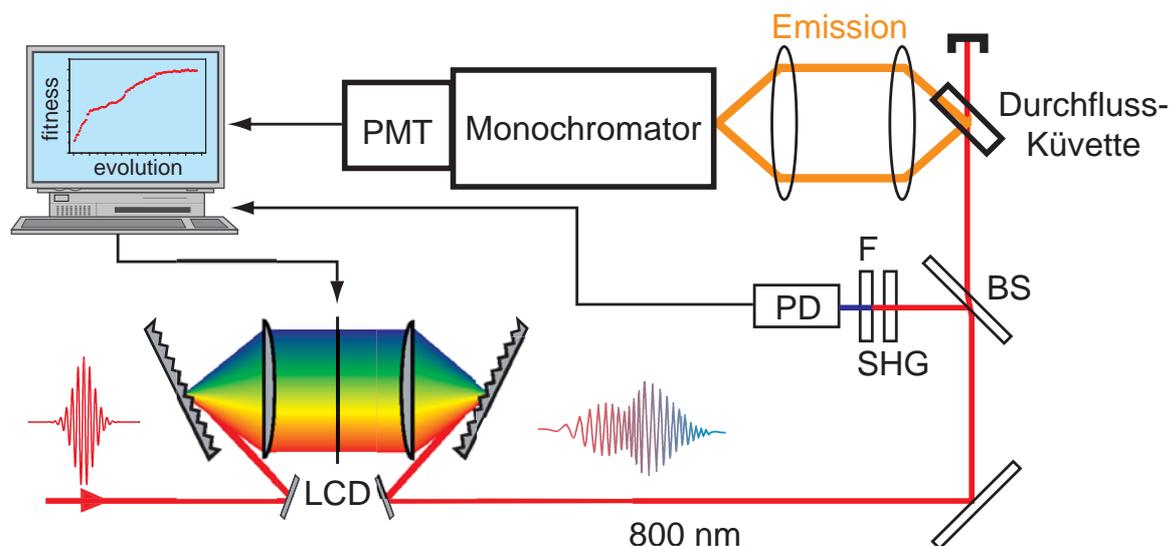


Abbildung 5.4: Schematischer experimenteller Aufbau. Die phasenmodulierten fs-Laserpulse werden unfokussiert in eine Durchfluss-Küvette mit einer Methanol-Lösung des emittierenden Chromophors $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ eingestrahlt. Die entstehende Emission wird senkrecht zum Anregungslaser auf den Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet und mit einem Photomultiplier (PMT) detektiert. Die Emissionsausbeute wird als Rückkopplungssignal für den Optimierungsalgorithmus verwendet. Ein kleiner Teil des geformten 800nm Lichts wird von einem Strahlteiler (BS) abgespalten und in einem nichtlinearen BBO-Kristall frequenzverdoppelt (SHG). Die mit einer Photodiode (PD) gemessene SHG-Ausbeute der geformten Laserpulse wird auch zur Rückkopplung für den Optimierungsalgorithmus verwendet.

her wäre es für diese Anwendung sehr interessant, ob mit Hilfe der Technik der adaptiven Pulsformung geformte Laserpulse gefunden werden, die diesen angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustand spezifisch und effizient präparieren können. Wie im vorigen Abschnitt schon erläutert, wird als Maß für die Effizienz des Anregungsschritts die Intensität der erzeugten Emission bei 620 nm als Rückkopplungssignal in einer Optimierungsschleife verwendet. Das Ziel dieses ersten Experiments unserer Gruppe zur kohärenten Kontrolle in kondensierter Phase war die Maximierung der absoluten Emissions-Ausbeute von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ nach Anregung mit phasenmodulierten 800nm-Laserpulsen. Sollte mit dieser Methode eine Erhöhung des Emissionssignals mit geformten Laserpulsen im Vergleich zur Emissionsausbeute, die mit ungeformten Laserpulsen erreicht wird, möglich sein, so wäre diese Optimierung einer Zwei-Photonen Anregung die erste Demonstration eines Kontroll-Experiments in der flüssigen Phase, das nicht mit der Manipulation einzelner Pulsparameter (wie Pulsenergie, Wellenlänge oder Chirp) durchgeführt wurde.

Zusätzlich wurde in einer weiteren, unabhängigen Optimierung mit dem evolutionären Algorithmus die von geformten Pulsen in einem dünnen BBO-Kristall erzeugte SHG-Intensität maximiert. Während dieser SHG-Optimierung wurden neben den erzielten SHG-Ausbeuten zusätzlich noch für die beste Pulsform jeder Generation in dieser Optimierung die Emissionsausbeute aufgenommen. In früheren Experimenten zur Maximierung der SHG-Ausbeute in nichtlinearen Kristallen wurde bereits demonstriert, dass die optimale Pulsform ein bandbreitebegrenzter Laserpuls ist, und der die höchste

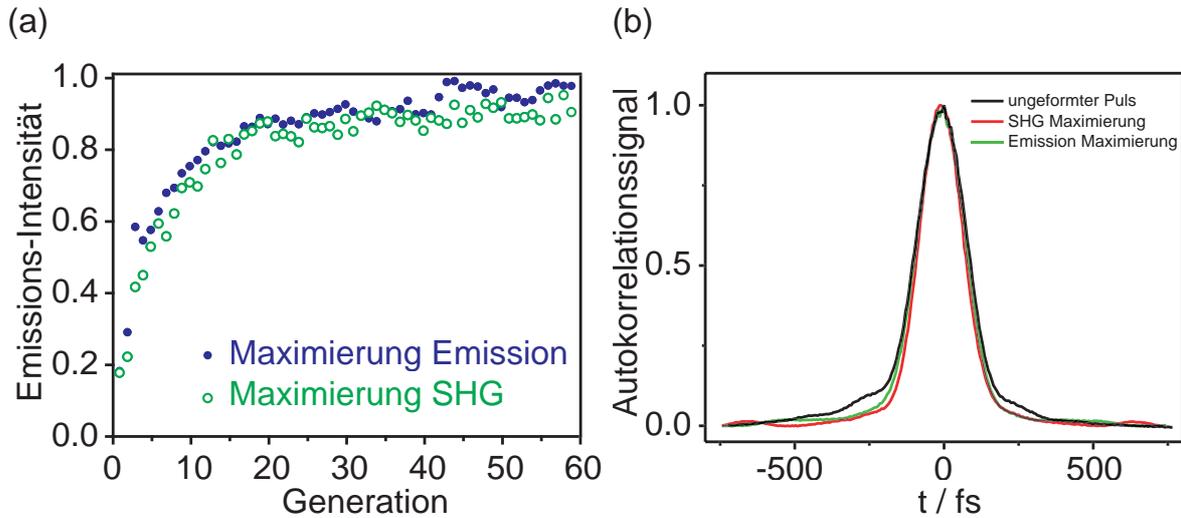


Abbildung 5.5: (a) Evolutionskurve der Maximierung der Emission von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ (gefüllte Kreise) sowie der Maximierung der SHG-Ausbeute im nichtlinearen Kristall (offene Kreise). Für beide Optimierungsziele ist für jede Generation die Emissionsintensität gezeigt, die für die jeweils besten Individuen gemessen wurde. Man erkennt, dass die optimale Pulsform der SHG-Optimierung (bandbreitebegrenzter Puls) eine ähnliche Emissionsausbeute erzeugt, wie die optimale Pulsform der direkten Emissions-Maximierung. (b) Intensitäts-Autokorrelationen eines ungeformten Pulses (schwarze Linie) und der optimierten Pulse der SHG-Maximierung (rote Linie) sowie der Emissions-Maximierung (grüne Linie). Der optimale Puls für beide Optimierungsziele ist ein bandbreitebegrenzter Puls.

Spitzenintensität besitzt [92–99]. Daher ist ein Vergleich zwischen der Optimierung dieses rein intensitätsabhängigen Prozesses und der Optimierung einer molekulspezifischen Zwei-Photonen Anregung möglich. Sollten die beiden unterschiedlichen Optimierungsziele in einem ähnlichen Emissionssignal resultieren, so wäre gezeigt, dass die Zwei-Photonen Anregung auch nur von der Spitzenintensität des Anregungslasers abhängt. Damit würde die Multi-Parameter Kontrolle auf eine triviale Variation der Laserintensität reduziert.

Die Evolution der erzeugten Emissionsintensität bei der direkten Maximierung des Anregungsschritts (gefüllte Kreise) ist in Abbildung 5.5a als Funktion der Generationen des evolutionären Algorithmus aufgetragen. Zusätzlich sind in Abbildung 5.5a auch die erzielten Emissionswerte der zweiten Optimierung, der Maximierung der SHG-Ausbeute in dem nichtlinearen BBO-Kristall, in den Graphen eingezeichnet (offene Kreise). Somit repräsentieren in diesem Fall die Datenpunkte der SHG-Optimierung (offene Kreise) hierbei nicht das Rückkopplungssignal der zweiten Optimierung (SHG-Intensität), sondern das mit den jeweiligen Pulsformen erzeugte Emissionssignal. Für beide Optimierungen entsprechen die Datenpunkte dem Wert der erzielten Emissionsintensität, der mit dem besten Individuum jeder Generation erzielt wurde. Im Fall der Maximierung des Emissionssignals beginnt die Evolutionskurve bei relativ geringen Werten, da in der ersten Generation die 60 individuellen Laserpulse mit zufälligen Phasenfunktionen moduliert werden und somit eine sehr geringe Spitzenintensität aufweisen. Aber im Laufe der Op-

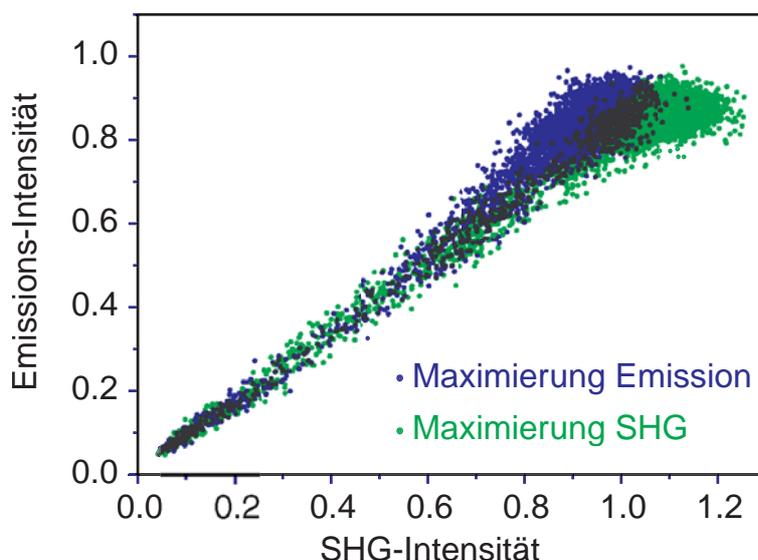


Abbildung 5.6: Korrelationsdiagramm zwischen der Emissions- und SHG-Maximierung. Die Werte der beiden Observablen, Emissionssignal und SHG-Ausbeute, sind für alle getesteten Laserpulsformen während der Maximierung der Emission (blaue Punkte) und des SHG-Signals (grüne Punkte) gezeigt. Man erkennt eine klare Korrelation der Datenpunkte, da sowohl die Zwei-Photonen Anregung als auch die Frequenzverdopplung intensitätsabhängig sind.

timierung verbessert der evolutionäre Algorithmus iterativ die Laserfelder im Vergleich zur Ausgangs-Population und die resultierende Emissionsausbeute steigt stetig an bis nach etwa 60 Generation ein Optimum gefunden ist.

Bei einem Vergleich dieser Optimierung mit dem Ergebnis der Maximierung des SHG-Signals (Abbildung 5.5) ist ersichtlich, dass die Evolutionskurve bei der Emissions-Maximierung sehr ähnlich zu der Evolution der gemessenen Emissions-Ausbeute bei der SHG-Maximierung ist. Deshalb resultieren die Emissions-Intensitäten, die am Ende der SHG-Optimierung gemessen werden (offen Kreise), von Laserpulsen mit einer maximal möglichen Spitzenintensität. Die Ähnlichkeit der beiden Evolutionskurven in Abbildung 5.5 legt daher den Schluss nahe, dass auch der molekulare Anregungsschritt und damit die Erzeugung des Emissions-Signals nichtlinear von der Spitzenintensität abhängt, und dass ein ungechirpter bandbreitebegrenzter Laserpuls optimal für die Maximierung der Emission ist. Diese Vermutung wurde durch die Charakterisierung der optimalen Pulsform bestätigt (Intensitäts-Autokorrelationen in Abbildung 5.5b). Ein Grund für die leichte Abweichung der Laserpulsform, die eine maximale Emissionsausbeute liefert, von einem bandbreitebegrenzten Laserpuls liegt darin, dass der Pulsformer die zeitliche Verbreiterung der Laserpulses aufgrund der Transmission durch das Küvettenmaterial und das Lösungsmittel kompensieren muss. Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, dass die erzielte Kontrolle nicht molekulspezifisch, sondern allein durch eine reine Variation der Intensität der Anregungslaserpulse erreichbar ist.

Die dominante Intensitätsabhängigkeit der beiden Prozesse ist für alle getesteten Pulsformen in einem Korrelationsdiagramm in Abbildung 5.6 dargestellt. Darin sind die Werte der beiden Observablen, Emissionssignal und SHG-Ausbeute, während der Maxi-

mierung der Emission (blaue Punkte) und des SHG-Signals (grüne Punkte) aufgetragen. Man erkennt für beide Optimierungen eine klare Korrelation der Datenpunkte. Im Laufe der Evolution werden viele verschiedene Laserpuls-Intensitäten (bedingt durch komplexe Pulsformen) erreicht, aber nur die Laserpulse, die ein maximales SHG-Signal liefern (und somit mit der kürzest möglichen Pulsdauer), sind auch optimal für eine maximale Emissions-Ausbeute.

Diese Erkenntnisse zur Maximierung der Emission von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ unterscheiden sich von den anfangs erwähnten Ergebnissen, die in den Gruppen von Shank und Wilson für emittierende Farbstoff-Moleküle in der flüssigen Phase gefunden wurden. Im Gegensatz zu unserem Experiment konnte dort der angeregte Zustand durch eine Ein-Photon Absorption erreicht werden und die Population in diesem Zustand durch die Einführung eines positiven linearen Chirps erhöht werden [89, 211, 213]. Das Optimierungsergebnis unseres Experiments mit einem bandbreitebegrenzten Laserpuls als optimale Pulsform ist jedoch nicht unerwartet [230], da bei 800nm Laserpulsen mindestens eine Zwei-Photonen Absorption nötig ist um das Molekül $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ anzuregen. Dieser Multi-Photonen Prozess verläuft am effizientesten mit der maximal möglichen Laser-Intensität. Somit ist der optimale Puls sehr ähnlich zu der Pulsform, welche die maximale SHG-Ausbeute liefert, da auch die Erzeugung der zweiten Harmonischen ein intensitätsabhängiger Zwei-Photonen Prozess ist.

5.2.4 Entfernen der Intensitätsabhängigkeit

Das Ergebnis des eben beschriebenen Experiments zeigte, dass die optimale Pulsform zur elektronischen Anregung eines Charge-Transfer Chromophors in Lösung, die mit Hilfe der adaptiven Pulsformungstechnik gefunden wurde, derjenigen Pulsform stark ähnelt, welche die beste SHG-Ausbeute in einem nichtlinearen Kristall erzielt. Diese Ähnlichkeit wurde vom evolutionären Algorithmus gefunden, obwohl die photophysikalischen Mechanismen, die für die beiden Prozesse verantwortlich sind, deutlich unterschiedlich sind. Dies ist jedoch kein Fehler der adaptiven Quanten-Kontroll Technik. Vielmehr war die Wahl der Optimierungsziele, Maximierung des SHG-Signals oder Maximierung der Emissions-Ausbeute, nicht dazu geeignet, nach Unterschieden zwischen den beiden Prozessen zu suchen. Der vom Optimierungsalgorithmus gefundene beste Puls war nur an die dominierende Intensitätsabhängigkeit des Zwei-Photonen Übergangs angepasst und nicht an die spezifischen molekularen Eigenschaften.

Die Frage ist nun, ob die adaptive Pulsformung auch in der Lage ist, komplexe elektrische Feldverläufe zu finden, die zwischen den beiden Prozessen der Anregung von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ und der Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem nichtlinearen Kristall unterscheiden können. Zu diesem Zweck wurden zwei neue Optimierungsziele untersucht: die Maximierung und Minimierung des Verhältnisses aus Emissions-Signal zu SHG-Signal. Die Bildung des Verhältnisses als Rückkopplungssignal wurde deshalb gewählt, da der dominierende Faktor der Intensitätsabhängigkeit sowohl im Zähler als auch im Nenner vorhanden ist und sich somit gegenseitig aufheben sollte. Falls die Mechanismen, die zur Emission bzw. zur SHG führen, identisch sind, sollte eine Optimierung ihres Verhältnisses unmöglich sein. Wenn jedoch Laserpulsformen gefunden werden können, die dieses Verhältnis maximieren oder minimieren, dann ist gezeigt,

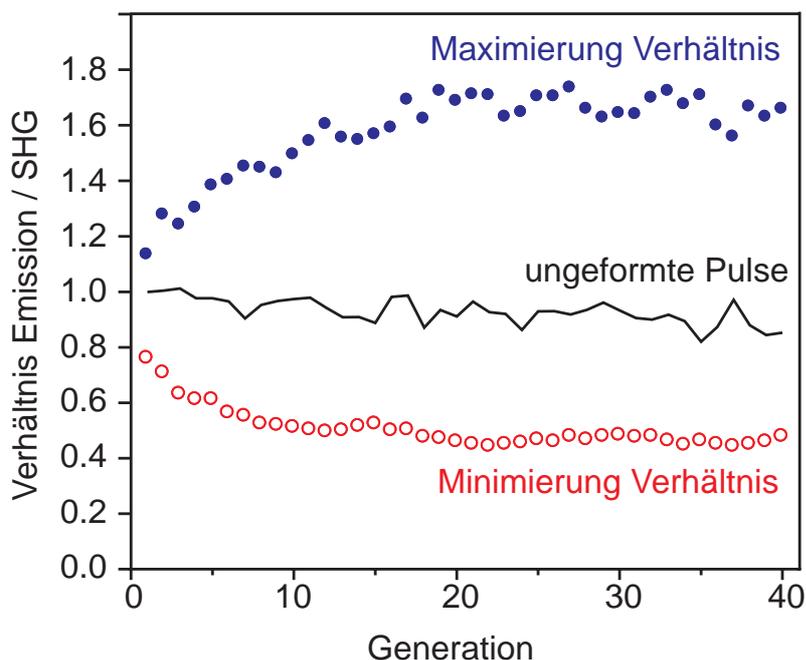


Abbildung 5.7: Evolutionskurven der Optimierung des Verhältnisses von Emission zu SHG-Signal. Dargestellt sind die gemittelten Werte der 10 besten Individuen jeder Generation sowohl für die Maximierung des Verhältnisses Emission/SHG (blaue Kreise) als auch für die Minimierung (rote Kreise). Zum Vergleich ist noch der Wert des Verhältnisses während den Optimierungen gezeigt, der mit kurzen, ungeformten Laserpulsen erreicht wird (schwarze Linie).

dass der Anregungsprozess in dem Molekül nicht ein reiner Zwei-Photonen-Prozess wie die SHG-Erzeugung ist, sondern dass sich die explizite Form der Phasenfunktion an die spezifischen elektronischen und Schwingungs-Eigenschaften des Moleküls anpassen kann.

Abbildung 5.7 zeigt die Entwicklung der Fitnessfunktion für die beiden Optimierungsziele Maximierung (blaue Kreise) und Minimierung (rote Kreise) des Verhältnisses aus Emissionssignal zu SHG-Ausbeute. Die Datenpunkte entsprechen diesmal dem gemittelten Verhältnis-Wert der 10 besten Individuen jeder Generation. Eine klare Optimierung gegenüber dem Wert, der in der Anfangsgeneration mit zufällig gewählten Pulsformen erzielt wird, ist bei beiden Optimierungszielen zu erkennen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.7 zusätzlich das Verhältnis, das ein kurzer und unmodulierter Laserpuls während der gesamten Optimierung erzeugt, mit eingezeichnet (schwarze Linie). Die erfolgreichen Optimierungen in beide Richtungen zeigen daher, dass der evolutionäre Algorithmus in der Lage ist, spezielle Pulsformen zu finden, die zwischen den beiden intensitätsabhängigen Mechanismen unterscheiden können. Die erzielten Werte des Verhältnisses im Vergleich zum Wert vom ungeformten Referenzpuls machen deutlich, dass für beide Optimierungsziele (Maximierung und Minimierung des Emissions/SHG-Verhältnisses) kurze, intensive Laserpulse nicht ausreichen um optimale Bedingungen zu erreichen. Es wurden vielmehr komplexe Pulsformen gefunden, die spezifisch an das molekulare System angepasst sind.

Durch die Wahl des Verhältnisses von Emissions- zu SHG-Signal als Optimierungs-

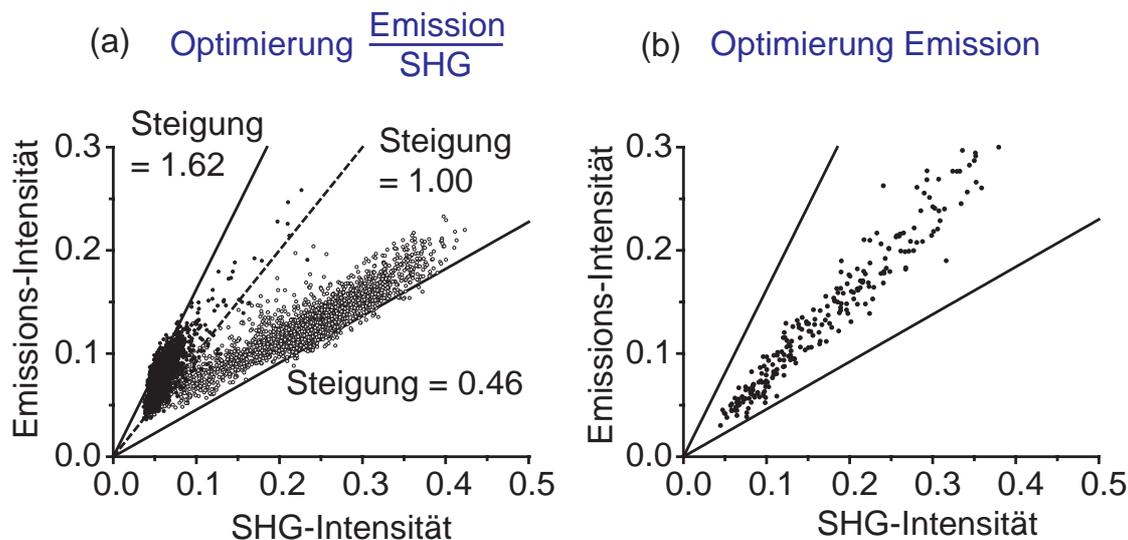


Abbildung 5.8: (a) Korrelationsdiagramm der Optimierung des Verhältnisses $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ Emission/SHG. Das Emissionssignal ist für jede während der Maximierung (gefüllte Kreise) und Minimierung (offene Kreise) des Verhältnisses $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ -Emission/SHG generierte Laserpulsform in Abhängigkeit des erzeugten SHG-Signals aufgetragen. Die Steigungen der beiden durchgezogenen Geraden repräsentieren das maximale und minimale Verhältnis der Emissions- zu SHG-Ausbeute, das am Ende der jeweiligen Optimierung erreicht wurde. Die gestrichelte Gerade stellt das Verhältnis mit ungeformten Laserpulsen dar. (b) Zum Vergleich sind die erreichten Werte der beiden Observablen in der reinen Emissions-Maximierung für alle individuellen Laserpulsformen im gleichen Bereich wie die Verteilung des optimierten Verhältnisses eingezeichnet.

kriterium suchte der evolutionäre Algorithmus nach Pulsformen, die je nach Optimierungsziel (Maximierung oder Minimierung) eine der beiden Observablen auf Kosten der anderen bevorzugen. Daher ist es wie schon bei der direkten Maximierung des Emissionssignals hilfreich, den gesamten Datensatz in einem Korrelationsdiagramm zwischen beiden Observablen zu veranschaulichen. Abbildung 5.8a zeigt das Korrelationsdiagramm zwischen Emissions-Signal und SHG-Ausbeute für beide Optimierungsstrategien. Wie schon in Abbildung 5.6 repräsentiert ein Punkt jeweils die experimentellen Messgrößen für ein einzelnes Individuum (Pulsform) während der Optimierung. Die Werte der gemessenen Emissionssignale sind für alle getesteten Pulsformen aller Generationen gegenüber den erzielten Werten des SHG-Signals sowohl für Maximierung (gefüllte Kreise) als auch für die Minimierung (offene Kreise) des Verhältnisses aufgetragen. Man erkennt zwei getrennte Verteilungen der Datenpunkte. Dies deutet darauf hin, dass der Algorithmus je nach Optimierungsziel unterschiedliche Bereiche des hochdimensionalen Suchraums nach geeigneten Pulsformen durchsucht. Diese Tatsache stützt die Vorstellung, dass sich die Mechanismen, die bei der molekularen Zwei-Photonen Anregung bzw. der Erzeugung der zweiten Harmonischen beteiligt sind, tatsächlich voneinander trennen lassen. Im Fall der Maximierung findet der Algorithmus Pulsformen, die zu relativ geringer SHG- und Emissions-Ausbeute führen. Eine Vielzahl unterschiedlicher Pulsformen mit gleicher SHG-Ausbeute führt zu einem unterschiedlichen Emissions-Signal. Bei

der Minimierung des Verhältnisses nimmt das Emissions-Signal mit zunehmender Laserintensität (und damit zunehmender SHG-Ausbeute) zu. Trotzdem werden Pulsformen gefunden, die ein minimales Verhältnis bei SHG-Intensitäten zwischen 0,2 und 0,3 erzeugen (vgl. Abbildung 5.8a). Um die Ergebnisse, die am Ende der Optimierungen aus Abbildung 5.7 erzielt wurden, mit den Korrelationsdiagrammen zu vergleichen, wurden Ursprungs-Geraden eingezeichnet, deren Steigungen jeweils einem spezifischen Emissions/SHG Verhältnis entsprechen. Die Steigungen der beiden durchgezogenen Geraden betragen für das maximale Verhältnis der Emissions- zu SHG-Ausbeute 1.62 und für das minimale Verhältnis 0.46. Die gestrichelte Gerade mit einer Steigung von 1.00 stellt das Verhältnis mit ungeformten Laserpulsen dar.

Zum Vergleich sind in Abbildung 5.8b nochmals die gemessenen Werte der beiden Observablen in der reinen Emissions-Maximierung für alle einzelnen, getesteten Laserpulsformen (blaue Punkte in Abbildung 5.6) im gleichen Achsenbereich wie das Korrelationsdiagramm der optimierten Verhältnisse aufgetragen. Man erkennt, dass die Datenpunkte aus der Maximierung des reinen Emissions-Signals genau zwischen den beiden Verteilungen der Maximierung und Minimierung des Verhältnisses liegen. Wie oben bereits erläutert, stieg während dieser Optimierung der absoluten Emissionsausbeute die Laserintensität von einem geringen Wert aufgrund der zufällig gewählten Pulsform stetig an, bis ein bandbreitebegrenzter Puls gefunden wurde. Bei dieser Intensitätsvariation wird ein anderer Bereich des Variablen-Suchraums nach optimalen Pulsformen durchsucht als bei der Maximierung und der Minimierung des Emissions/SHG Verhältnisses (Abbildung 5.8a).

Diese Tatsache belegt, dass die optimalen Laserfelder aus den Optimierungen des Verhältnisses nicht reine Ergebnisse einer trivialen Intensitätsvariation sind. Es genügt nicht, nur eine niedrige Spitzenintensität (durch zufällig gewählte Phasenmodulation) oder eine hohe Spitzenintensität (durch einen bandbreitebegrenzten Laserpuls) einzustrahlen. Vielmehr ist für eine Maximierung und Minimierung des Verhältnisses eine spezifische Pulsform notwendig, die genau an die molekularen Eigenschaften des Systems angepasst ist. Damit ist das Kontrollziel der optimierten Zwei-Photonenanregung eines komplexen Moleküls in der flüssigen Phase unter Ausnutzung der molekularen Eigenschaften erreicht worden. Dieses Ergebnis ist nicht mit einfachen Ein-Parameter Kontrollmechanismen möglich, sondern erfordert einen hochdimensionalen Suchraum.

5.2.5 Kontrollmechanismen

Die Optimalen Laserpulse

Die elektrischen Feldverläufe der zu einem maximalen bzw. minimalen Emission/SHG Verhältnis führenden Laserpulse sind in der Husimi-Darstellung (vgl. Abschnitt 3.5.4) in Abbildung 5.9a bzw. 5.9c abgebildet. Zum Vergleich ist noch ein bandbreitebegrenzter Laserpuls eingefügt (Abbildung 5.9b). Alle Husimi-Darstellungen wurden aus dem gemessenen Laserspektrum und der durch den Pulsformer eingeführten spektralen Phasenfunktion berechnet. Es ist deutlich zu sehen, dass der optimale Laserpuls, der zu einer Maximierung des Verhältnisses führt (Abbildung 5.9a), eine sehr komplexe Struktur besitzt. Der optimale Laserpuls, der das minimale Verhältnis ergibt (Abbildung 5.9c), hat

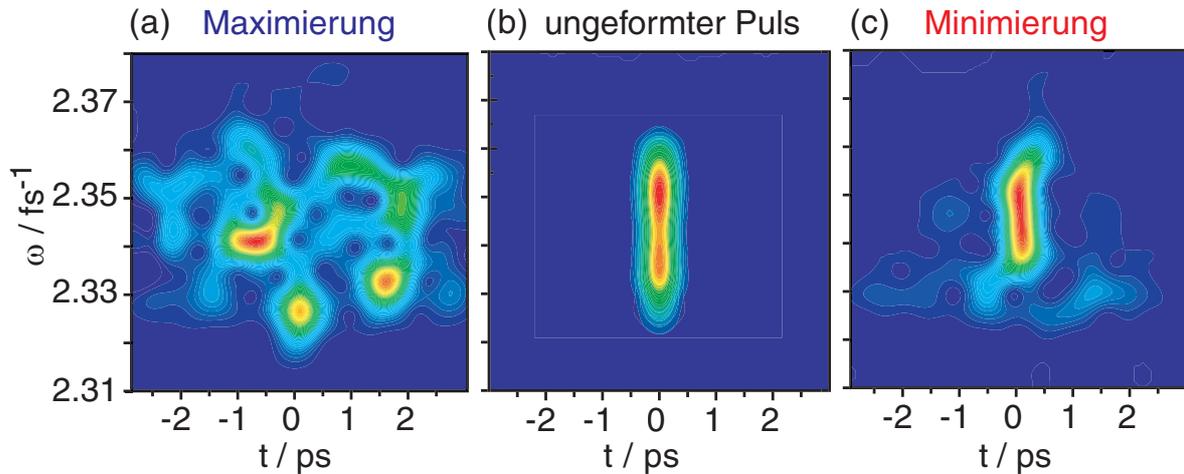


Abbildung 5.9: Elektrische Feldverläufe in Husimi-Darstellung der zu einem maximalen (a) und minimalen (c) Emission/SHG-Verhältnis führenden optimalen Laserpulse. Zum Vergleich ist der Feldverlauf eines unmodulierten Laserpulses mit dargestellt (b). Alle Berechnungen zur Erstellung der Husimi-Diagramme wurden mit den experimentell gemessenen Laserspektren und der Phasenkalibrierung des Pulsformers durchgeführt.

im Vergleich dazu eine einfachere Struktur, wobei aber dennoch deutliche Unterschiede zu dem ungeformten Laserpuls (Abbildung 5.9b) bestehen. Eine direkte Interpretation der optimalen Pulsformen hinsichtlich des genauen Kontroll-Mechanismus ist aufgrund der Komplexität des Ladungstransfer Systems in einer flüssigen Umgebung noch nicht möglich. Im nächsten Abschnitt sollen jedoch einige Ansätze zur Erklärung des Kontrollvorgangs diskutiert werden.

An dieser Stelle sollen nur einige Merkmale der optimalen Pulsformen angeführt werden, die aus den Husimi-Darstellungen ersichtlich sind. Im Fall der Maximierung des Verhältnisses von $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ -Emission/SHG-Signal ist die optimale Pulsstruktur durch mehrere Einzelpulse unterschiedlicher Frequenz und zeitlicher Anordnung gegeben, die offensichtlich für die Zwei-Photonen Anregung des Moleküls notwendig sind. Die komplizierte Form der Husimi-Transformierten macht daher deutlich, dass durch die Optimierung des Emission/SHG-Verhältnisses das elektrische Feld sensitiv auf die elektronische und Schwingungsstruktur des molekularen Ladungstransfersystems ist. Als weiterer Beleg dafür weisen die elektrischen Felder der Maximierung und der Minimierung zueinander komplementäre Komponenten im Frequenzraum auf. Im Fall der Verhältnis-Minimierung (Abb. 5.9c) erkennt man deutlich, dass der Teil des Spektrums mit größeren Frequenzen nur wenig verändert wird und somit eine erhebliche zeitliche Intensität bestehen bleibt. Dies ist wichtig, um das SHG-Signal im Nenner des Verhältnisses zu erhöhen. Ein völlig unmodulierter kurzer Laserpuls ist jedoch nicht dazu geeignet, das Verhältnis zu minimieren, wie das Kontrollsignal (durchgezogene Kurve) in Abbildung 5.7 zeigt. Ein Unterschied zu dem bandbreitebegrenzten Laserpuls aus Abbildung 5.9b ist im Frequenzbereich zwischen 2.330 fs^{-1} und 2.335 fs^{-1} sichtbar (mit A' gekennzeichnet), wo nur noch eine geringe Intensität erkennbar ist. Im Gegensatz dazu weist das optimierte Feld nach der Maximierung des Verhältnisses (Abbildung 5.9a) eine sehr intensive Puls-

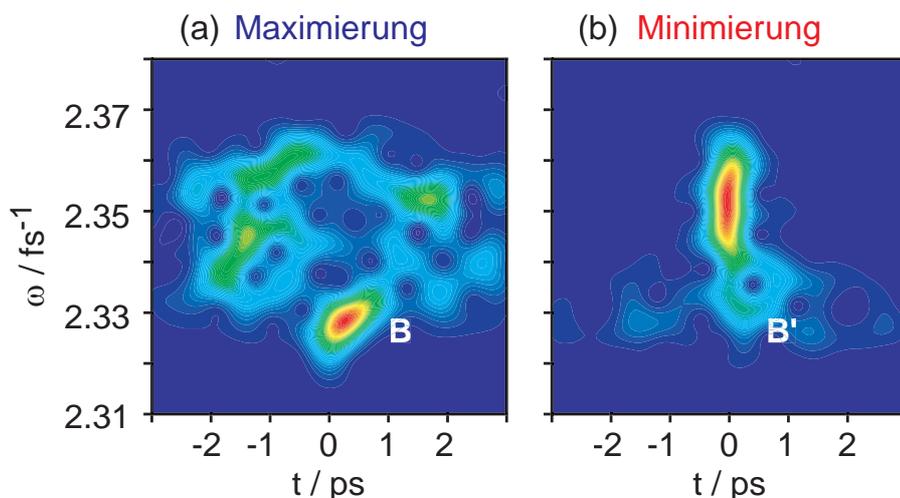


Abbildung 5.10: Optimale Laserpulsformen einer zweiten Optimierung. (a)-(b) Zum Vergleich mit den Ergebnissen, die in der ersten Optimierung erzielt wurden, sind in (c)-(d) die optimalen Laserfelder einer zweiten, unabhängigen Optimierung des gleichen Tages jeweils für die Maximierung und Minimierung des Verhältnisses in der Husimi-Darstellung gezeigt.

komponente in demselben Frequenzbereich auf (mit A gekennzeichnet). Daher besteht die Möglichkeit, dass diese Frequenzkomponente zwischen 2.330 fs^{-1} und 2.335 fs^{-1} eine besondere Rolle bei der Mehr-Photonen Anregung in den ${}^1\text{MLCT}$ -Zustand spielt.

Diese Ergebnisse werden nun mit einem zweiten, unabhängigen Optimierungsversuch beider Strategien verglichen, der am selben Tag durchgeführt wurde, um ähnliche experimentelle Bedingungen zu gewährleisten. Die Evolutionskurven und die Korrelationsdiagramme sind vergleichbar mit denen aus Abbildung 5.7 bzw. 5.8 und werden deshalb hier nicht gezeigt. Der evolutionäre Algorithmus findet jedoch wieder komplexe Pulsformen, die das Verhältnis von Emission/SHG sowohl erhöhen als auch erniedrigen können und somit in der Lage sind zwischen den beiden Prozessen der Ladungstransferanregung und der SHG in einem nichtlinearen Kristall zu unterscheiden. Die optimalen Feldverläufe sind für die Verhältnis-Maximierung in Abbildung 5.10c und für die Verhältnis-Minimierung in Abbildung 5.10d in der Husimi-Darstellung abgebildet. Obwohl diese Pulsformen der zweiten Optimierung nicht identisch zu den ersten sind (Abbildung 5.9a und c), stimmen einige Puls-Merkmale mit den in der ersten Optimierung erhaltenen qualitativ überein.

Das elektrische Feld der Maximierung (Abb. 5.10c) zeigt auch hier mehrere Gebiete im Zeit- und Frequenzraum, auf welche die Pulsenergie verteilt ist. Eine Besonderheit ist diesmal, dass die meiste Intensität in einem einzelnen Frequenz-Bereich zwischen 2.325 fs^{-1} und 2.335 fs^{-1} konzentriert ist (mit B gekennzeichnet). Der optimale Laserpuls der Verhältnis-Minimierung (Abb. 5.10d) ist der Pulsform des ersten Optimierungsversuchs (Abb. 5.10c) sehr ähnlich. Der größte Unterschied besteht darin, dass sich die Intensität nicht ganz bis zu den niedrigeren Frequenzen erstreckt, wie das beim ersten optimalen Puls der Fall war. Insgesamt kann man jedoch sagen, dass die beiden Pulsformen der Maximierung und der Minimierung die gleichen komplementären Merkmale aufweisen (z.B. die Auslöschung der Intensität im unteren Frequenzbereich B'), die schon

vorher für die erste Optimierung diskutiert wurden. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass beide Optimierungs-Durchläufe mit zufällig geformten Laserpulsen gestartet wurden und keine Einschränkungen des Suchraums existierten. Diese Ähnlichkeiten zwischen den Ergebnissen der beiden voneinander unabhängigen Optimierungs-Experimenten sind ein guter Beweis dafür, dass sich die vom Algorithmus gefundenen elektrischen Feldverläufe durch die Eliminierung der dominierenden Intensitätsabhängigkeit durch eine geeignete Wahl der Fitness-Funktion an die Eigenschaften des molekularen Systems anpassen können. Dieses Ergebnis zeigt, dass sich der Prozess der Multi-Photonen-Anregung in $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ von einem SHG-Prozess in einem nichtlinearen Kristall unterscheidet.

Interpretation der Kontrollmechanismen

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, wie der evolutionäre Algorithmus die Unterschiede zwischen einer molekularen Anregung und der Erzeugung der zweiten Harmonischen ausnutzen kann, um das Verhältnis von dem Emissions-Signal zur SHG-Ausbeute in beide Richtungen zu verändern. Allerdings wurde nicht geklärt, ob dies aufgrund der Phasenstruktur der Laserpulse durch die Änderung des Reaktionsprozesses im Molekül, der SHG-Intensität oder durch die Änderung beider Möglichkeiten erfolgt. Im folgenden wird ein vereinfachtes störungstheoretisches Modell zum Kontrollmechanismus vorgestellt. Zusätzliche Effekte und ein Interpretations-Modell werden im Anschluss diskutiert.

Zuerst wird der Prozess der Zwei-Photonen Absorption (TPA) analog zur Diskussion in Kapitel 2.2.3 behandelt. Darin wird zeitabhängige Störungstheorie zweiter Ordnung angewandt, um einen Ausdruck für die Amplitude $a_f(t)$ der Wellenfunktion zu finden, die im Endzustand $|f\rangle$ nach der Zeit t über die Zwischenzustände $|n\rangle$ erreicht wird:

$$a_f(t) \approx -\frac{1}{\hbar^2} \sum_n \langle f|\mu|n\rangle \langle n|\mu|g\rangle \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t'} E(t') E(t'') e^{i\omega_{fn}t'} e^{i\omega_{ng}t''} dt'' dt', \quad (5.2)$$

wobei $\langle f|\mu|n\rangle$ und $\langle n|\mu|g\rangle$ jeweils die Dipol-Matrix-Elemente zwischen Endzustand und Zwischenzuständen bzw. den Zwischenzuständen und Grundzustand darstellen. Die zugehörigen Energieabstände sind gegeben durch $\hbar\omega_{fn} = E_f - E_n$ und $\hbar\omega_{ng} = E_n - E_g$. Dabei bezeichnen E_f , E_n und E_g jeweils die Energien der End-, Zwischen- und Grundzustände (siehe auch Abbildung 5.11).

Die Population des Endzustands $p_{\text{TPA}}(\omega)$ am Ende des Zwei-Photonen Absorptionsprozesses, gleichbedeutend mit der Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand $|g\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ bei der Übergangsfrequenz ω , kann als das Produkt zweier Terme geschrieben werden [6, 7],

$$p_{\text{TPA}}(\omega) = g_{\text{TPA}}(\omega) S_2(\omega), \quad (5.3)$$

worin $g_{\text{TPA}}(\omega)$ und $S_2(\omega)$ definiert sind durch

$$g_{\text{TPA}}(\omega) = \frac{1}{\hbar^4} \left| \sum_n \frac{\langle f|\mu|n\rangle\langle n|\mu|g\rangle}{\omega_{ng} - \omega/2} \right|^2, \quad (5.4)$$

$$S_2(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(\Omega)E(\omega - \Omega) d\Omega \right|^2. \quad (5.5)$$

Dabei entspricht der gesamte Energieabstand des Übergangs $|g\rangle \rightarrow |f\rangle$ der Bedingung

$$\hbar\omega = E_f - E_g. \quad (5.6)$$

Der erste Term $g_{\text{TPA}}(\omega)$ hängt nur von den Eigenschaften des molekularen Quantensystems und der Übergangsfrequenz ω ab (linke Seite in Abb. 5.11), während der zweite Term $S_2(\omega)$ nur von den Eigenschaften des elektrischen Feldes $E(\omega)$ abhängt (rechte Seite in Abb. 5.11). Der Faktor $S_2(\omega)$ bestimmt, welche Übergangsfrequenzen in der Zwei-Photonen Absorption möglich sind. Die Möglichkeit einer Kontrolle des Prozesses in diesem störungstheoretischen Modell entsteht dadurch, dass die frequenzabhängige Phase $\phi(\omega)$ des komplexen elektrischen Feldes im Spektralraum $E(\omega)$ mit dem Pulsformer verändert werden kann. Dies führt zu unterschiedlichen Formen von $S_2(\omega)$, selbst wenn das Laserspektrum $|E(\omega)|^2$ durch die reine Phasenmodulation des Pulsformers unverändert bleibt.

Wenn die Anregung in eine Vielzahl von Endzuständen stattfindet, deren (spektrale) Zustandsdichte durch $\varrho(\omega)$ gegeben ist, so kann die gesamte Population des angeregten Zustands p_{TPA} durch das Integral über die Anregungswahrscheinlichkeiten in die einzelnen Unterniveaus erhalten werden:

$$p_{\text{TPA}} \approx \int g_{\text{TPA}}(\omega)\varrho(\omega)S_2(\omega) d\omega. \quad (5.7)$$

Diese Population im angeregten Zustand wird nach verschiedenen Relaxationsmechanismen über spontane Emission in den Grundzustand transferiert. Falls alle Unterniveaus zu dieser Emission mit der gleichen Quantenausbeute beitragen, dann ist das detektierte Emissions-Signal proportional zu p_{TPA} . Natürlich ist diese störungstheoretische Beschreibung stark vereinfacht und zusätzliche Effekte, die in diesem Modell nicht berücksichtigt sind, werden später diskutiert. Tatsächlich werden die Experimente in Kapitel 6 zeigen, dass dieses störungstheoretische Modell nicht mehr ausreicht, um nicht-triviale Wellenpaket-Dynamik im angeregten Zustand in der flüssigen Phase zu beschreiben.

Die oben erläuterte Darstellung der Zwei-Photonen Absorption wird nun mit der nichtresonanten Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem dünnen nichtlinearen Kristall verglichen (siehe Kap. 3.3.1). Bei vernachlässigbarer Pump-Depletion kann die Intensität der zweiten Harmonischen $I_{\text{SHG}}(\omega)$ bei der Frequenz ω durch Gleichung (3.11) gegeben. Vereinfachend kann man sie auch als Produkt zweier Terme beschrieben werden [1, 231],

$$I_{\text{SHG}}(\omega) = g_{\text{SHG}}(\omega)S_2(\omega), \quad (5.8)$$

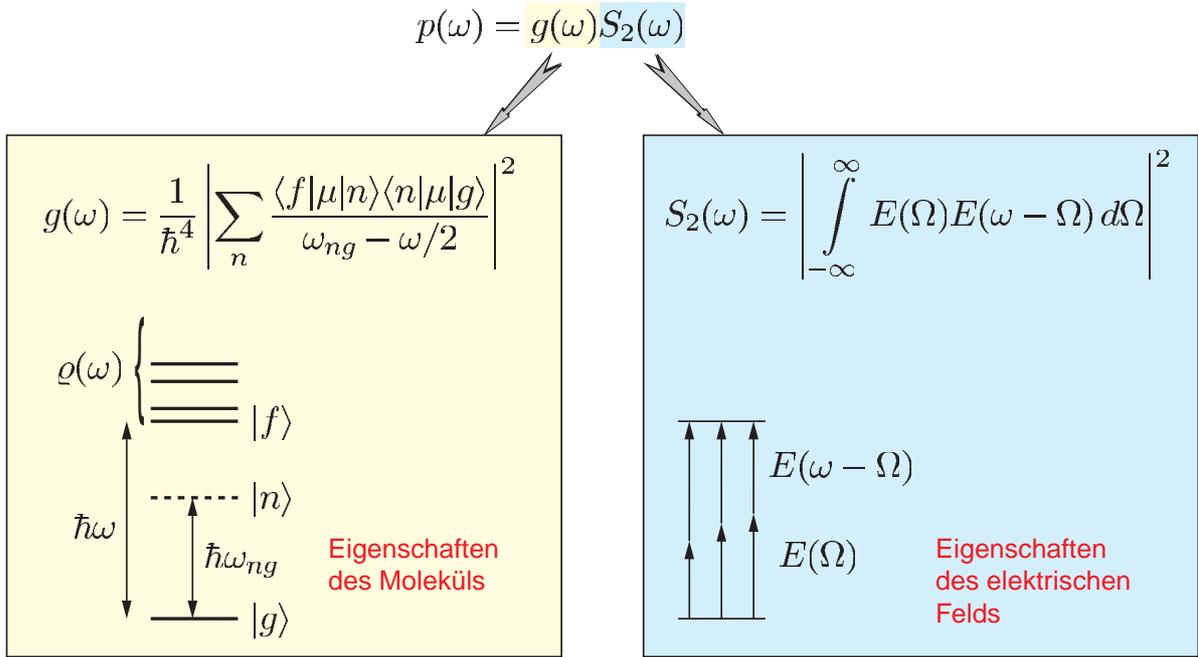


Abbildung 5.11: Störungstheoretisches Modell für die Zwei-Photonen Anregung. Die Anregungswahrscheinlichkeit $p_{TPA}(\omega)$ bei der Übergangs-Frequenz ω ist gegeben durch das Produkt zweier Terme, wobei $g_{TPA}(\omega)$ nur von molekularen Eigenschaften (linke Seite) und $S_2(\omega)$ nur von den Eigenschaften des elektrischen Felds (rechte Seite) abhängt.

wobei $S_2(\omega)$ wiederum durch Gleichung (5.5) gegeben ist. Der erste Term ist definiert durch

$$g_{\text{SHG}}(\omega) \propto (\chi^{(2)}L)^2 \times \text{sinc}^2\{[(v_2^{-1} - v_1^{-1})(\omega - 2\omega_0) - \Delta k]L/2\}. \quad (5.9)$$

Darin steht $\chi^{(2)}$ für die Suszeptibilität zweiter Ordnung, L für die Kristall-Länge, $\Delta k = 2k_1 - k_2$ für die Phasen-Fehlanpassung zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen, ω_0 für die Zentralfrequenz der Fundamentalen und v_2 und v_1 jeweils für die Gruppengeschwindigkeit der zweiten Harmonischen- und der Fundamental-Pulse (vgl. Kap. 3.3.1). Die spektral aufintegrierte SHG-Intensität

$$I_{\text{SHG}} = \int I_{\text{SHG}}(\omega) d\omega \quad (5.10)$$

ist dann die Observable in dem Experiment.

Man erkennt an den Gleichungen (5.3) und (5.8), dass die Prozesse TPA und SHG für eine gegebene Übergangsfrequenz ω formell in ihrer Abhängigkeit vom elektrischen Feld zueinander äquivalent sind. Sowohl die TPA als auch die SHG kann somit in derselben Weise manipuliert werden, indem man $S_2(\omega)$ durch konstruktive oder destruktive Interferenz verändert. Dies geschieht als Folge der verschiedenen Kombinationen $E(\Omega)E(\Omega - \omega)$ der Frequenzkomponenten im Spektrum, die zusammen ω ergeben. Diese Effekte wurden theoretisch berechnet [232] und experimentell sowohl für TPA in atomarem Cäsium-Gas [6, 100] als auch in einem Vergleich zwischen TPA in atomarem Rubidium und der

SHG in einem dünnen KDP-Kristall [232] bestätigt. Innerhalb der Einschränkungen des hier verwendeten Modells der Zwei-Photonen Absorption, kann somit das Verhältnis aus der Population im angeregten Zustand eines spezifischen Unterniveaus bei einer Übergangsfrequenz ω und der SHG-Intensität bei der Summenfrequenz ω als der Quotient von Gleichung (5.3) und (5.8) geschrieben werden,

$$\frac{p_{\text{TPA}}(\omega)}{I_{\text{SHG}}(\omega)} = \frac{g_{\text{TPA}}(\omega)}{g_{\text{SHG}}(\omega)}. \quad (5.11)$$

In diesem störungstheoretischem Modell ist das Verhältnis unabhängig von den Eigenschaften des elektrischen Feldes $S_2(\omega)$ und kann somit nicht mit geformten Pulsen kontrolliert werden.

Allerdings sind für die experimentellen Observablen des in diesem Kapitel beschriebenen Experiments die integrierten Größen, die durch die Gleichungen (5.7) und (5.10) definiert sind, von Bedeutung. Zudem kann bei den herrschenden experimentellen Bedingungen der Vorfaktor $g_{\text{SHG}}(\omega)$ über den durch die Bandbreite des Lasersystems vorgegebenen Frequenzbereich als konstant angenommen werden. Bei einer Wellenlänge von 800nm beträgt die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten für BBO unter Typ-I Phasenanpassung 187fs/mm [1]. Bei unserem fs-Verstärkersystem ($\Delta\omega = 0.035\text{fs}^{-1}$) erstreckt sich die Variation der relativen SHG-Effizienz zwischen 1 bei der Zentralfrequenz und 0.96 in den äußeren Spektralbereichen und kann deshalb vernachlässigt werden. Das in dem Optimierungsexperiment verwendete Rückkopplungssignal, das Verhältnis von Emissions-Intensität zu SHG-Ausbeute, wird somit beschrieben durch

$$\frac{p_{\text{TPA}}}{I_{\text{SHG}}} = \frac{\int g_{\text{TPA}}(\omega)\varrho(\omega)S_2(\omega) d\omega}{\int S_2(\omega) d\omega}. \quad (5.12)$$

In diesem Fall kann der Wert des Verhältnisses durch Manipulation von $S_2(\omega)$ verändert werden. An dieser Stelle muss das Ergebnis hervorgehoben werden, dass der Prozess der Quanten-Kontrolle (der durch die Veränderung des Emission/SHG Verhältnisses dargestellt wird) auf den molekularen Eigenschaften beruht, die im Term $g_{\text{TPA}}(\omega)\varrho(\omega)$ enthalten sind, und nicht auf dem SHG Prozess (der unter unseren experimentellen Bedingungen keinen frequenzabhängigen Faktor $g_{\text{SHG}}(\omega)$ besitzt). Bei der Optimierung des Emission/SHG Verhältnisses werden somit die spezifischen Eigenschaften des molekularen Systems ausgenutzt, und die dominante Intensitätsabhängigkeit des Multi-Photonen Anregungsschritts entfernt.

Zuerst wird der Fall betrachtet, dass $g_{\text{TPA}}(\omega)\varrho(\omega)$ hohe Werte für einen bestimmten Bereich von Übergangsfrequenzen besitzt, und kleinere Werte außerhalb dieses Bereichs. Solch ein Verhalten kann zum Beispiel durch die Franck-Condon Faktoren verursacht werden, die durch die Dipol-Matrix-Elemente in Gleichung (5.4) festgelegt werden. Die Maximierung des Emission/SHG Verhältnisses würde $S_2(\omega)$ dann auf solche Weise verändern, dass der Wert von $S_2(\omega)$ hoch im Bereich von $\omega \in [\omega_1, \omega_2]$ ist und niedrig außerhalb davon. Entsprechend Gleichung (5.12) würde dies im Vergleich zu einem bandbreitebegrenzten Laserpuls (bei dem $S_2^+(\omega)$ für alle Frequenzen maximal ist) nur zu einer geringfügigen Abnahme der Zwei-Photonen Anregungswahrscheinlichkeit des Moleküls führen. Auf der anderen Seite würden die niedrigeren $S_2(\omega)$ Intensitäten außerhalb des Bereichs $\omega \in [\omega_1, \omega_2]$ in einer verminderten integrierten SHG Intensität

resultieren, da zu der Erzeugung der zweiten Harmonischen alle Frequenzen gleichermaßen beitragen. Folglich hebt die Optimierung des Emission/SHG Verhältnisses die wichtigen Übergangsfrequenzen des molekularen Anregungsprozesses hervor.

Die Minimierung des Emission/SHG Verhältnisses verringert dementsprechend den Wert von $S_2(\omega)$ in dem Bereich $\omega \in [\omega_1, \omega_2]$ und erzeugt einen höheren Wert außerhalb dieses Frequenzintervalls. Die Minimierung sollte daher zum Maximierungs-Experiment komplementäre Ergebnisse liefern. Dies wäre in Übereinstimmung mit den „komplementären“ Merkmalen, die in den Husimi-Darstellungen in Abbildung 5.10 beobachtet wurden. Es ist jedoch bei diesen Interpretations-Versuchen zu beachten, dass die Husimi-Transformierte das elektrische Feld der Fundamentalfrequenz darstellt, während die TPA und SHG das Faltungsintegral wie in Gleichung (5.5) eingeht. Es soll betont werden, dass man selbst in diesem vereinfachten Modell die Informationen, die in den optimalen Pulsformen enthalten sind, nicht aus dem linearen Absorptionsspektrum erhalten kann, da $g_{\text{TPA}}(\omega)$ in Gleichung (5.4) und der Term für die direkte Ein-Photonen Absorption unterschiedlich sind.

Mit dem hier vorgestellten Modell kann man nochmals bei der Maximierung des absoluten Emissions-Signals (Abbildung 5.5) die Tatsache betrachten, warum diese Optimierung in einem bandbreitebegrenzten Laserpuls als beste Pulsform endet, welche die spezifischen Eigenschaften des Moleküls außer Acht lässt. In Gleichung (5.7) sieht man, dass alle möglichen Übergänge in die einzelnen Unterniveaus zu dem integrierten Emissions-Signal beitragen. In diesem Fall ist es das Beste, wenn ein möglichst großes $S_2(\omega)$ Spektrum bei allen Übergangsfrequenzen vorhanden ist (was auf einen bandbreitebegrenzten Laserpuls zutrifft). Dies gilt auch falls die Beiträge von den Übergängen außerhalb des Bereichs $\omega \in [\omega_1, \omega_2]$ kleiner sind als von den Übergängen innerhalb dieses Intervalls.

Wenn man diese Diskussion betrachtet, kann man die ursprüngliche Aussage bestätigen, dass die Optimierung des Emission/SHG Verhältnisses zu einer Entfernung der dominanten Intensitätsabhängigkeit des Emissions-Signals führt. In dem Optimierungsprozess werden die Laserfelder an die optischen Eigenschaften des Moleküls angepasst, indem nur bestimmte Übergänge „bestehen bleiben“. Dieses allgemeine Ergebnis bleibt auch für Systeme gültig, für die das beschriebene Modell des molekularen Anregungsschritts zu vereinfacht ist. Aufgrund der elektronischen Komplexität des $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ Chromophors und den Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen ist zu erwarten, dass zusätzliche Effekte zu der Abhängigkeit des p_{TPA} Terms vom elektrischen Feld beitragen können.

Zuerst müssen nicht alle Schwingungsniveaus des angeregten Zustands notwendigerweise in derselben Weise zu dem später beobachteten Emissions-Signal beitragen. Zusätzlich verändert sich der Franck-Condon Zustand des Moleküls als Funktion der Zeit. Falls die Population des angeregten Zustands durch die Wechselwirkung mit zusätzlichen 800nm Photonen (entweder durch Absorption von besetzten, angeregten Zuständen oder stimulierte Emission) beeinflusst werden kann, reicht es nicht aus die optimalen Laserfelder lediglich anhand des Faktors $S_2(\omega)$ zu diskutieren, da er nicht eindeutig einer bestimmten Pulsform zugeordnet werden kann. Vielmehr gewinnt die genaue „zeitliche Anordnung“ der möglichen Anregungsfrequenzen, die dem Molekül angeboten werden, an Bedeutung [233]. Zu den möglichen dynamischen Mechanismen des Systems zählen

das Verhalten des Lösungsmittels auf den entstehenden Dipol [217, 226], ultraschnelles „Intersystem-Crossing“ [217, 227] sowie eine elektronische und strukturelle Umverteilung, die mit der Delokalisierung des Elektrons im angeregten Ladungs-Transfer Zustand verbunden ist [216, 234]. Während all diesen Prozessen können in dem angeregten System weitere Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld stattfinden. Es sind auch Hochfeld-Effekte, wie die dynamische Stark-Verschiebung der Energieniveaus, möglich [11]. Diese Energieverschiebungen können während der Bewegung des Wellenpakets im angeregten Zustand bestimmte Niveaus in oder außer Resonanz mit bestimmten Frequenzen des Laserfeldes bringen. Dies resultiert in vergrößerten oder verkleinerten Übergangswahrscheinlichkeiten in diese und andere Zustände.

Eine Komplikation, die bei „konventionellen“ photoinduzierten Prozessen in der flüssigen Phase auftritt, ist die inhomogene Verbreiterung. Im Prinzip sind spektroskopische Methoden höherer Ordnung, so wie die Photon-Echo-Technik, in der Lage zwischen homogenen und inhomogenen Beiträgen zu unterscheiden. Dies geschieht durch die Verwendung von bestimmten zeitlich angeordneten Laserpuls-Sequenzen spezifischer Zentralfrequenzen. In den hier beschriebenen Experimenten zeigen die optimalen elektrischen Felder der Maximierung des Emission/SHG Verhältnisses auch komplexe Strukturen mit spezifischen Merkmalen, wie in den Husimi-Darstellungen (vgl. Abb. 5.9) zu sehen ist. Es ist möglich, dass die einzelnen Stellen hoher Intensität in der Pulsstruktur verschiedenen, unabhängig voneinander erreichbaren Zuständen innerhalb des inhomogenen Ensembles entsprechen. Jeder dieser Zustände könnte effektiv durch die Laser-Intensitäten bevölkert werden, die bei den bestimmten Übergangs-Frequenzen zugänglich sind. Um dies zu erreichen, sind hohe Intensitätswerte in bestimmten Bereichen in der Zeit-Frequenz-Ebene notwendig (d.h. die einzelnen Pulsmaxima in der Husimi-Darstellung des optimalen Pulses). Gleichzeitig reduziert eine Verteilung dieser Maxima über eine große Fläche im Phasenraum die SHG-Intensität, was zu einem hohen Emission/SHG Verhältnis führt. Im Sinne der Terminologie molekularer Systeme kann man sagen, dass die SHG einem homogen verbreiterten Zustand entspricht und deshalb für eine hohe Effizienz eine an einer Stelle in der Husimi-Transformierten lokalisierte Intensität benötigt. In dieser Beschreibung würde die Methode der adaptiven Pulsformung (in Verbindung mit der SHG-Ausbeute als „Referenz“-Signal) es ermöglichen, einzelne homogene spektrale Komponenten auf eine neuartige Art voneinander zu trennen. Experimente mit ähnlichen Ergebnissen für Raman-Übergänge wurden von Silberberg und Mitarbeitern vorgestellt [235–237]. Sie verwendeten fs-Pulsformungs-Techniken, um selektiv einzelne Raman-Niveaus anzusprechen, obwohl diese vollständig innerhalb des Spektrums des breitbandigen fs-Anregungslasers lagen.

5.3 Zusammenfassung

Die Erweiterung der Technologie der adaptiven Pulsformung auf die kondensierte Phase stellt einen wichtigen Schritt in Richtung ihrer breiten Anwendbarkeit zur Steuerung von chemischen Reaktionen dar. In diesem Kapitel wurde die Kontrolle einer Multi-Photonen Ladungstransfer Anregung einer Ru(II)-Komplexverbindung in Lösung vorgestellt, die erstmals mit Hilfe der adaptiven fs-Pulsformung in einem 128-Parameter Suchraum

durchgeführt wurde. Eine direkte Maximierung der Emissions-Ausbeute aus dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand ($^3\text{MLCT}$) führt zu einem bandbreitebegrenzten Laserpuls mit maximaler Spitzenintensität, da dann die absolute Übergangswahrscheinlichkeit bei einem Multi-Photonen Anregungsprozess in spektral breite Endzustände am höchsten ist. Diese Tatsache kann interessantere Vorgänge überdecken. Die triviale Intensitätsabhängigkeit kann durch die Verwendung eines erweiterten Rückkopplungssignals entfernt werden. Dabei wird das Verhältnis aus dem Signal der molekularen Reaktion (in unserem Fall die Emission) und einem rein optischen Signal gleicher nichtlinearer Ordnung (in unserem Fall die Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem dünnen BBO-Kristall) als Rückkopplung für den evolutionären Algorithmus gebildet. Durch die Maximierung und Minimierung des Emission/SHG Verhältnisses nutzen die optimalen Pulsformen die Unterschiede in den Mechanismen aus, die jeweils zu den Werten des Zählers bzw. des Nenners führen. Der Algorithmus erforscht unterschiedliche Bereiche des Parameter-Raums, der von den beiden Observablen aufgespannt wird, und die optimalen Pulsformen für die beiden unterschiedlichen Optimierungsstrategien weisen eine deutlich komplexere Struktur als ein bandbreitebegrenzter Puls auf und konnten qualitativ in einer weiteren Optimierung reproduziert werden.

Da eine Kontrolle des Emission/SHG Verhältnisses möglich ist, hat der Algorithmus elektrische Felder gefunden, die an die elektronischen Eigenschaften des Moleküls in der flüssigen Phase angepasst sind. Wäre die Anregung in $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ ein reiner Zwei-Photonen-Prozess, dann könnte das Verhältnis aus Emissions-Signal und SHG-Ausbeute nicht optimiert werden. Eine präzise Interpretation der beteiligten Mechanismen erfordert zusätzliche Untersuchungen, aber einige vereinfachte Interpretationsansätze sind vorhanden.

Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, dass in diesem Experiment eine Kontrolle eines komplexen Quantensystems auch dann möglich ist, wenn starke Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel herrschen. Eine funktionierende Quantenkontrolle in der flüssigen Phase galt lange Zeit aufgrund der schnellen Dephasierungsmechanismen als nicht durchführbar. Es mag sogar mit der adaptiven Pulsformung möglich sein, einzelne Unter-Ensembles innerhalb inhomogen verbreiteter Übergängen anzusprechen. Auch wenn die genauen Kontroll-Mechanismen zur Zeit noch nicht bekannt sind, wurde jedoch demonstriert, dass die Optimierung des Emission/SHG Verhältnisses es ermöglicht, Wege bei der Zwei-Photonen Anregung zu finden, die optimal an die spezifischen molekularen Eigenschaften angepasst sind.

6 Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Photochemische Selektivität

6.1 Einführung

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die adaptive fs-Pulsformung hervorragend zur Kontrolle von komplexen Quantensystemen in der flüssigen Phase geeignet ist. Dass die Anwendung dieser Methode nicht nur speziell auf dieses Molekül beschränkt ist, sondern universell eingesetzt werden kann, wurde in einem Experiment von Jung und Mitarbeiter gezeigt [238]. Sie wendeten in einem ähnlichen Versuchsaufbau auch die Technik der adaptiven Pulsformung mit dem Emission/SHG Verhältnis als Rückkopplungssignal bei dem Laserfarbstoff DCM in der flüssigen Phase an und konnten ebenfalls das Verhältnis optimieren. Kürzlich wurde auch die adaptive Kontrolle der Zwei-Photonen Anregung mit geformten Laserpulsen in einem Protein (GFP–Green Fluorescent Protein) demonstriert. Darin wurde versucht das Verhältnis aus der Fluoreszenz und der Erzeugung der zweiten Harmonischen zu erhöhen um ein schnelles Ausbleichen der Protein-Moleküle bei hohen Laserintensitäten zu verhindern [239]. In vielen biologischen Anwendungen, wie der Zwei-Photonen Mikroskopie, wird das GFP als „Marker“-Molekül für die Untersuchung lebender Zellen eingesetzt.

Allerdings haben sich sowohl das im vorigen Kapitel vorgestellte Experiment als auch alle anderen Kontrollversuche an molekularen Systemen in der Literatur bisher darauf konzentriert, das Ergebnis von unimolekularen Reaktionen zu kontrollieren. Auf der anderen Seite wurde einer selektiven Kontrolle von Mischungen unterschiedlicher Molekül-Arten beinahe keine Beachtung geschenkt. Die Experimente, die in diesem Kapitel behandelt werden, beschäftigen sich mit der simultanen und selektiven Multiphotonen-Anregung von zwei verschiedenen elektronisch und strukturell komplexen Farbstoff-Molekülen in der flüssigen Phase [240]. Die Fragestellung des Experiments war nun, ob und wie kohärente Laserpulse dazu verwendet werden können, um selektiv eine spezielle Molekülart (aber nicht die andere) der beiden Substanzen in Lösung anzuregen (siehe Abbildung 6.1).

Dies könnte für eine Reihe von Anwendungen nützlich sein, wie zum Beispiel in der Multiphotonen-Mikroskopie, der chemischen Analyse oder auch bei der Präparation von spezifischen Edukten in lichtinduzierten bimolekularen Reaktion. Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 5, kann erwartet werden, dass mit Hilfe der adaptiven Pulsformung eine molekulspezifische Anregung möglich sein sollte.

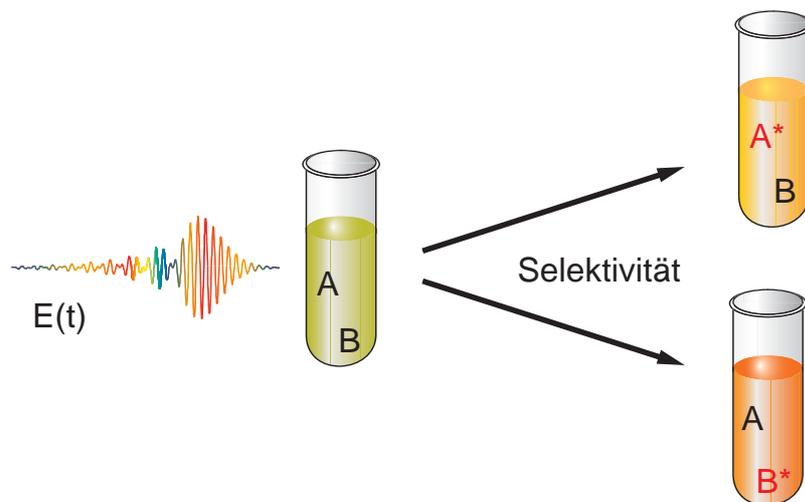


Abbildung 6.1: Photochemische Selektivität in der flüssigen Phase. Ziel des Experiments ist eine simultane aber selektive Multi-Photonen Anregung von zwei unterschiedlichen komplexen Molekülen in der flüssigen Phase. Mit Hilfe der adaptiven fs-Pulsformung sollen komplexe Laserfelder gefunden werden, die trotz Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine Molekülspezifische elektronische Anregung einer der beiden Substanzen erreichen.

6.2 Photoselektive adaptive Quanten-Kontrolle in der flüssigen Phase

6.2.1 Die molekularen Systeme

In diesem Experiment zur photoselektiven Anregung zweier molekularer Substanzen mit geformten Laserpulsen wurde neben dem bereits in Kapitel 5 untersuchten Molekül $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{dpb}=4,4'$ -diphenyl-2,2'-bipyridine) das Farbstoff-Molekül DCM (4-dicyanomethylene-2-methyl-6-*p*-dimethylaminostyryl-4H-pyran) aufgrund seines ähnlichen Absorptionsspektrums ausgewählt.

Der Farbstoff DCM (Strukturformel siehe Abb. 6.2b) gehört zur Klasse der Merocyanine und wurde intensiv mit verschiedenen zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden untersucht [241–248]. DCM kann als eine Stilben-artige Verbindung betrachtet werden, bei der jeweils ein Wasserstoffatom an den beiden Phenylringen durch eine starke Elektronen Donor-Gruppe, Di-Methyl-Amine ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), und eine starke Elektronen Akzeptor-Gruppe, Di-Cyano-Methyl ($=\text{C}(\text{CN})_2$), substituiert wurden. In diesen Molekülen, die eine Donor- und Akzeptor-Gruppe enthalten, kann die elektronische Anregung zu einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT–intramolecular charge-transfer) von der Donor- zur Akzeptor-Gruppe führen [247, 248]. Da die Energiebarriere im Grundzustand für eine thermale *trans* \rightarrow *cis* Isomerisierung relativ hoch ist [248], bestehen Lösungen von DCM nur aus dem *trans*-Isomer des Moleküls. Das normierte Absorptionsspektrum von DCM in einer Methanol-Lösung ist in Abbildung 6.2a gezeigt (blaue Linie). Dieses Molekül weist nach Anregung ein einziges, breites und stark rot-verschobenes Emissions-Band in polaren Lösungsmitteln auf (rote Linie in Abb. 6.2a). Die photophy-

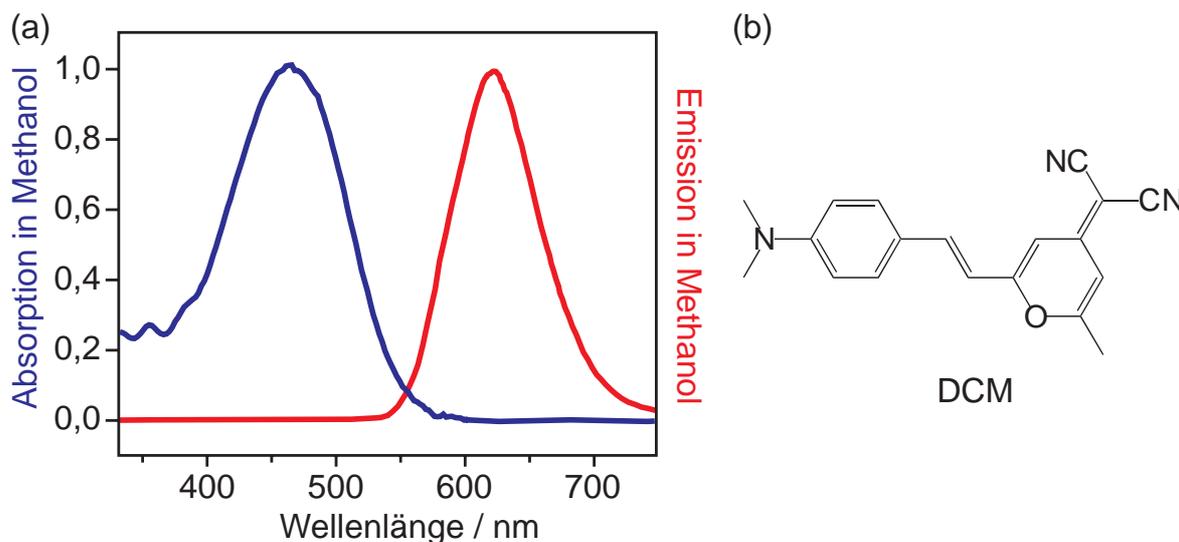


Abbildung 6.2: Absorptions- und Emissionsspektrum von DCM. (a) Normiertes Absorptionsspektrum (blaue Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) des Chromophors 4 – dicyanomethylene – 2 – methyl – 6 – p – dimethylaminostyryl – 4H – pyran (DCM) gelöst in Methanol, aufgenommen bei Raumtemperatur (298 K). (b) Strukturformel des Moleküls DCM (aus [238])

sikalischen und photochemischen Eigenschaften des DCM-Moleküls in Lösung hängen deutlich von der Polarität des Lösungsmittels ab. Die Anregung des Moleküls führt üblicherweise zuerst in den S_1 – LE-Zustand (LE-, „locally excited“). Die Prozesse, durch die das System aus diesem LE-Zustand relaxiert, sind je nach Polarität des Lösungsmittels unterschiedlich. In unpolaren Lösungsmitteln ist hauptsächlich die strahlungslose interne Konversion (IC) in den S_0 -Grundzustand sowie eine *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung um die zentrale Doppelbindung, die zu der Bildung des *cis*-Isomers im Grundzustand führt, von Bedeutung. In polaren Lösungsmitteln überwiegt eine Isomerisierung um eine Einfachbindung begleitet von dem intramolekularen Ladungstransfer (ICT), der zu einem polaren und emittierenden Zustand führt (S_1 – CT). Mit wachsender Polarität des Lösungsmittels, sinkt die Energie des S_1 – CT-Zustandes und wird niedriger als die des S_1 – LE-Zustandes. Als Folge dieser abgesenkten Barriere zwischen diesen beiden Zuständen, ist die Konversion aus dem LE-Zustand in den CT-Zustand innerhalb einiger Hundert Femtosekunden abgeschlossen. Daher wird für stark polare Lösungsmittel wie Methanol angenommen, dass nach Anregung des Moleküls das Emissions-Signal hauptsächlich aus diesem Ladungstransfer-Zustand (S_1 – CT) stammt [241, 246–248, 238].

Die linearen Absorptionsspektren beider Substanzen (Fig. 6.3a) zeigen, dass die elektronische Anregung die Absorption von mindestens zwei 800 nm-Photonen benötigt. Wie schon erläutert, werden nach Anregung und Relaxierungsprozessen im angeregten Zustand in den beiden Substanzen, $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ und DCM, emittierende Ladungstransfer-Zustände bevölkert [216, 227, 247, 248]. Da die Population in diesen angeregten Endzuständen nach der Wechselwirkung mit dem fs-Laserpuls spontan zurück in den Grundzustand zerfällt, kann wiederum deren relative Emissionsausbeute als Maß für die ursprünglich vom Anregungslaserpuls transferierte Population in den ersten angeregten

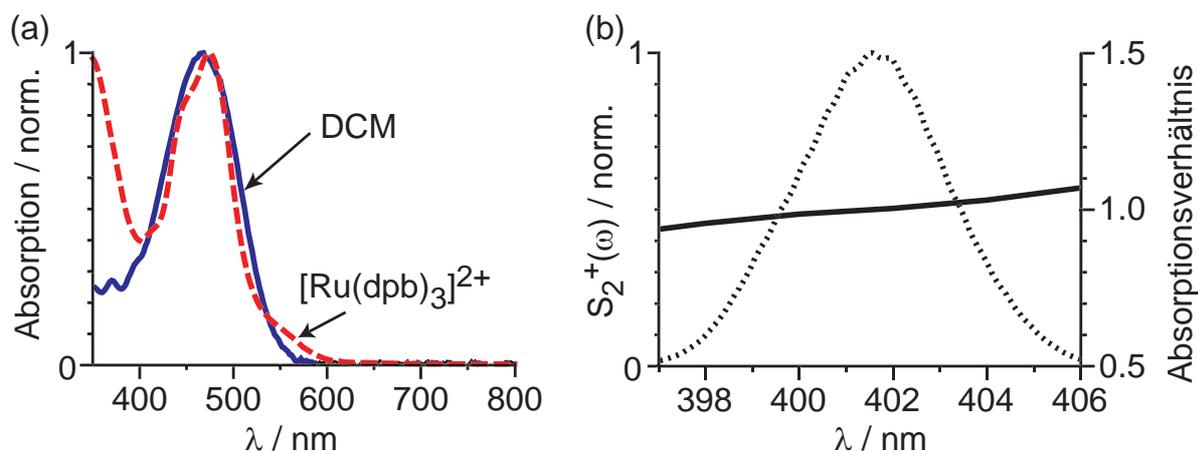


Abbildung 6.3: Photochemische Selektivität durch Veränderung der Absorptionswellenlänge. Diese Abbildung zeigt in (a) die normierten Absorptionsspektren von Methanol-Lösungen von DCM (blaue Linie) und $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ (rote gestrichelte Linie). Eine selektive Anregung durch Variation der Anregungswellenlänge ist über einen breiten Spektralbereich ($400\text{nm} - 600\text{nm}$) aufgrund der beinahe identischen Absorptionsspektren der beiden Substanzen nicht möglich. Dies ist quantitativ für die eingesetzten 800nm Laserpulse in (b) gezeigt. Das Leistungsspektrum $S_2^+(\omega)$ (gestrichelte Linie) eines bandbreitebegrenzten 800nm -Laserpuls beschreibt die möglichen Frequenzen eines Zwei-Photonen Übergangs. Das relative Absorptionsverhältnis von $\text{DCM}/[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ (schwarze Linie) bleibt über diesen Spektralbereich nahezu konstant.

Zustand dienen. Das Ziel der folgenden Experimente zur selektiven Anregung ist daher, in den DCM-Molekülen einen Populationstransfer zu erzeugen während man gleichzeitig versucht, einen Polpulationstranfer in den $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ -Molekülen zu unterdrücken. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde deshalb als Optimierungsstrategie die Maximierung des Verhältnisses zwischen der DCM- und der $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ -Emissionsausbeute gewählt.

6.2.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 6.4 dargestellt. Prinzipiell ähnelt es stark dem in Kapitel 5 verwendeten Aufbau. In dem Quanten-Kontroll Experiment zur photochemischen Selektivität wurden sowohl Ein-Parameter Kontroll-Methoden als auch das Mehr-Parameter Kontroll-Schema der adaptiven Pulsformung eingesetzt. Im Fall der Ein-Parameter Kontrolle wurde die Laser Leistung mit Neutralfiltern abgeschwächt sowie verschiedene lineare Chirps und ein variabler aber spektral schmaler Durchlssbereich mit dem fs-Pulsformer eingestellt. Dieser Pulsformer erzeugt auch die komplexen Laserpulsformen in einem „Closed-Loop“ Kontroll-Schema. Die modulierten Laserpulse werden von einem Strahlteiler (BS) aufgespalten und unfokussiert in zwei Durchfluss-Küvetten (2 mm Dicke) geleitet. Jede Küvette enthält eine der beiden Substanzen DCM (A) und $[\text{Ru}(\text{dpb})_3](\text{PF}_6)_2$ (B) in Methanol gelöst. Das Emissionslicht wird unter rechtem Winkel mit Linsenanordnungen auf zwei Photomultiplier (PMT) abgebildet. Zuvor wird einfallendes Licht, dessen Frequenz nicht den Emissionsmaxima der beiden molekularen Spezies entspricht (650 nm für DCM und 620 nm für $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$),

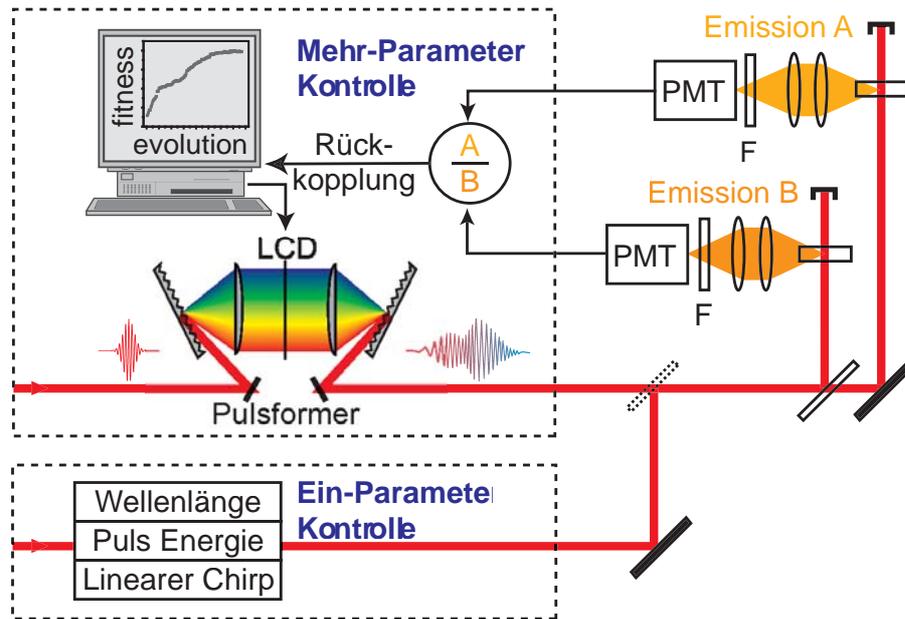


Abbildung 6.4: Schematischer experimenteller Aufbau. Neben dem Mehr-Parameter Kontrollschema der adaptiven Pulsformung wurden auch Ein-Parameter Kontroll-Methoden (Variation der Anregungs-Wellenlänge, der Intensität und des linearen Chirps) unter Verwendung des Pulsformers experimentell untersucht. Die Laserpulse werden in beiden Fällen von einem Strahlteiler (BS) aufgespalten und unfokussiert in zwei Durchfluss-Küvetten geleitet, wo sie jeweils mit einer Methanol-Lösung der beiden Substanzen wechselwirken. Das Emissionslicht wird senkrecht zur Laserstrahlrichtung mit Linsenpaaren gesammelt und auf zwei Photomultiplier (PMT) abgebildet. Zuvor wird Streulicht vom Laser vor den Photomultipliern spektral heraus gefiltert (F). Das Verhältnis aus den beiden Emissionssignalen, die bei den jeweiligen Emissionsmaxima der beiden Moleküle aufgenommen werden, wird als Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus verwendet.

vor den Photomultipliern spektral heraus gefiltert (F). Die detektierten Signale werden anschließend mit Boxcar-Integratoren zeitlich aufintegriert. Das Verhältnis der Emissionsausbeute von Molekül A zu Molekül B wird als Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus verwendet.

6.2.3 Ein-Parameter-Kontrolle

Zuerst sollte in dem Experiment untersucht werden, ob eine Maximierung des Emissionsverhältnisses, d.h. eine selektive Zwei-Photonen-Anregung der beiden Moleküle, schon mit Hilfe von „einfachen“ Ein-Parameter Kontrollmethoden erreicht werden kann. Zu diesen Ein-Parameter Mechanismen zählt die Variation verschiedener Pulsparameter, wie der Anregungswellenlänge (sowohl im Ein-Photonen- als auch im Zwei-Photonen-Fall), der Pulsenergie, oder des linearen Chirps. Sollte bereits eine dieser Methoden erfolgreich sein, so könnte der Kontroll-Mechanismus der selektiven Anregung mit einem einfachen Modell beschrieben werden.

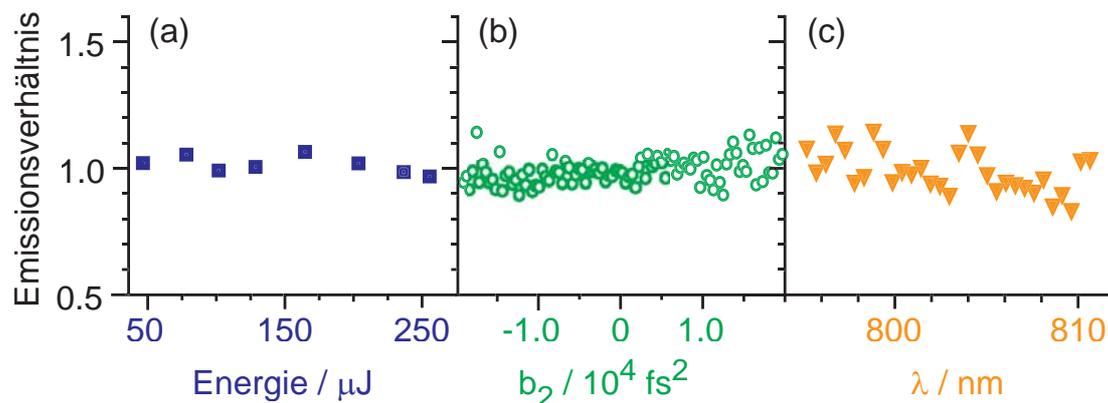


Abbildung 6.5: Ein-Parameter Kontroll-Verfahren. Das DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ Emissionsverhältnis ist aufgetragen als Funktion (a) der Pulsenergie von ungeformten Laserpulsen, (b) des vom Pulsformer eingeführten linearen Chirps und (c) der Anregungswellenlänge. Die Wellenlängenvariation wird erreicht, indem im Pulsformer ein rechteckiger, spektraler Durchlassbereich (5nm Breite) über das Laserspektrum gefahren wird.

Anregungswellenlänge

Ein naheliegender Ansatz für eine selektive Laseranregung in einer Mischung von verschiedenen Substanzen ist die passende Wahl der zugehörigen Anregungswellenlänge. Falls jedoch die Absorptionsspektren der zu untersuchenden Moleküle sehr ähnlich sind, ist eine Ein-Photonen Anregung nicht dazu geeignet, eine einzelne Molekülart zu selektieren. Genau diese Situation liegt über einen breiten Spektralbereich für die beiden Moleküle (DCM und [Ru(dpb)₃]²⁺ in Methanol) vor, wie in Abbildung 6.3a gezeigt ist. Man erkennt, dass sich die linearen Absorptionsspektren deutlich überlappen. Da wir in diesem Experiment breitbandige 800 nm fs-Laserpulse mit elektrischem Feld $E(t)$ zur Anregung verwenden, gibt das Leistungsspektrum von $E^2(t)$ ($S_2(\omega)$) für den bandbreitenbegrenzten Laserpuls (gestrichelte Linie in Abbildung 6.3b) an, welche Übergangsfrequenzen für einen Zwei-Photonen Absorptionsprozess theoretisch zur Verfügung stehen. Das relative lineare Absorptionsverhältnis von DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ in diesem Spektralbereich (schwarze Linie in Abbildung 6.3b) bleibt beinahe konstant. Deshalb ist eine selektive Anregung nur eines der beiden Moleküle durch eine Variation der entsprechenden (Ein-Photonen) Anregungswellenlänge in diesem Bereich nicht erfolgversprechend. Eine Variation der Zwei-Photonen Anregungswellenlänge wurde experimentell auf eine Veränderung des Emissionsverhältnisses untersucht. Dazu wurde ein 5 nm breites rechteckiges Fenster über das Laserspektrum gerastert und dabei die beiden Emissions-Signale von DCM und [Ru(dpb)₃]²⁺ aufgenommen (siehe Abbildung 6.5c). Dazu wird der Pulsformer in den Amplituden-Modulations-Modus gebracht, indem vor und nach dem LCD zwei gekreuzte Polarisatoren eingebaut werden. Die Phasenfunktion wird nun so an dem LCD eingestellt, dass nur die Pixel des spektralen Fensters eine maximale Transmission erlauben und das restliche Spektrum von dem zweiten Polarisator geblockt wird. Der in Abbildung 6.5c gezeigte Wellenlängenbereich wird durch die vorhandene spektrale Bandbreite des Eingangspulses festgelegt. Man erkennt auch hier keine signifikante Änderung

des Emissionsverhältnisses. Die Bedeutung dieses Ergebnisses wird in Abschnitt 6.2.5 noch ausführlicher diskutiert.

Pulsenergie

Eine weitere Kontrollmöglichkeit ist die Variation der zur Anregung verwendeten Laserleistung. Wir untersuchten, ob eine Veränderung der Leistung der Laserpulse die jeweiligen Anregungsprozesse in den beiden verschiedenen Substanzen unterschiedlich beeinflussen würde. Dazu wurde die Energie der Laserpulse mit reflektiven Abschwächerplatten unterschiedlich stark reduziert. In Abbildung 6.5a ist das DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ Emissions-Verhältnis als Funktion der Pulsenergie aufgetragen. Dabei wurde die Pulsform unverändert gelassen und entspricht somit einem bandbreitebegrenztem Laserpuls, was in Abbildung 6.7a zu sehen ist. Man erkennt, dass sich das Emissions-Verhältnis, und damit auch das Anregungsverhältnis, zwischen den beiden Molekülen nur unwesentlich verändert. Dies ist verständlich, da für die Erzeugung eines Emissions-Signals in beiden Molekülen zuvor eine Zwei-Photonen-Absorption stattfindet. Bei der Betrachtung des Emissions-Verhältnis von DCM und [Ru(dpb)₃]²⁺ kürzen sich daher die beiden Intensitätsabhängigkeiten zweiter Ordnung des jeweiligen Anregungsprozesses gerade heraus. Unter diesen Bedingungen ist deshalb eine einfache Variation der Laser-Intensität durch Abschwächung der Pulsenergie nicht in der Lage, eine selektive Anregung zu erzielen.

Linearer Chirp

Ein dritter Ein-Parameter Kontroll-Mechanismus, der häufig in Experimenten zur Quantenkontrolle eingesetzt wird, ist die Variation des linearen Chirps [89, 210, 211, 249, 250], wie schon in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde. In diesem Fall steigen die Photonen-Energien, die mit dem Quantensystem wechselwirken können, innerhalb des Laserpulses als Funktion der Zeit entweder stetig an (up-Chirp, siehe Abbildung 6.7b) oder nehmen linear mit der Zeit ab (down-Chirp). Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Experimente zur Chirp-Kontrolle einer Ein-Photonen Absorption eines Chromophors in der flüssigen Phase [210, 211, 89], verändert sich unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen das DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ Emissions-Verhältnis unter Variation des linearen Chirps nicht. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 6.5b als Funktion des vom Pulsformer eingeführten linearen Chirps zu sehen. Dieses Verhalten ist qualitativ damit zu erklären, dass beide Moleküle DCM und [Ru(dpb)₃]²⁺ auf einen linearen Chirp in exakt der gleichen Weise reagieren: Die Einführung einer spektralen Phase zweiter Ordnung ($b_2 = d^2\Phi/d\omega^2|_{\omega=\omega_0}$) verlängert die Laserpulsdauer, verringert dadurch die zeitliche Spitzenintensität, und als Folge daraus wird die Übergangswahrscheinlichkeit für die induzierten Zwei-Photonen Anregungsprozesse reduziert.

Die experimentellen Ergebnisse (Abbildungen 6.5a und 6.5b) stimmen vollkommen mit den Erwartungen aus früheren Experimenten zur Zwei-Photonen Anregung überein [6]. Der vierte erfolglose Ansatz einer Ein-Parameter Kontrolle, die Variation der Fundamentalwellenlänge bei der Zwei-Photonenabsorption ist in Abbildung 6.5c zu sehen (siehe Abschnitt 6.2.5). All diese Ergebnisse scheinen darauf hinzudeuten, dass der Anregungsvorgang für die beiden Moleküle, die beide ähnliche und spektral breite Absorptionsbanden besitzen, einfach nur rein intensitätsabhängig ist und deshalb ein se-

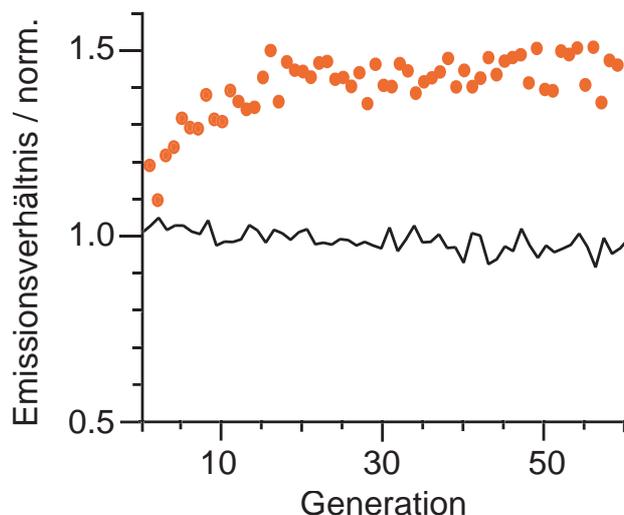


Abbildung 6.6: Selektive Anregung mit adaptiver Pulsformung. Die Evolutionskurve des Emissionsverhältnisses $\text{DCM}/[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ als Funktion der Generation des evolutionären Optimierungsalgorithmus (rote Punkte) steigt deutlich über den Wert, der mit ungeformten Laserpulsen erreicht wird (schwarze Linie). Der evolutionäre Algorithmus verbessert das Signal iterativ um ca. 50%. Dies zeigt, dass mit Hilfe der Technik der optimalen Kontrolle ein Molekül (DCM) bezüglich zu dem anderen Molekül ($[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$) selektiv angeregt werden kann, was mit den Ein-Parameter Kontroll-Methoden nicht möglich war.

lektive Kontrolle der molekularen Anregung nicht möglich ist. Diese Annahme erweist sich allerdings als falsch, wenn die Technik der Multi-Parameter adaptiven Quantenkontrolle verwendet wird um eine photochemische Selektivität zweier unterschiedlicher Substanzen zu erreichen, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird.

6.2.4 Selektive Anregung mit Mehr-Parameter-Kontrolle

Nach den nicht erfolgreichen Kontrollversuchen mit Hilfe der verschiedenen Ein-Parameter Methoden wurde nun untersucht, ob die Technik der adaptiven Pulsformung unter Verwendung von phasengeformten fs-Laserpulsen und einem 128-dimensionalen Suchraum des iterativen Optimierungsalgorithmus in der Lage ist, sich an die molekularen Eigenschaften der beiden Substanzen so anzupassen, dass eine selektive Anregung der beiden Moleküle erreicht werden kann.

Die Evolutionskurve der Maximierung des Emissionsverhältnisses $\text{DCM}/[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Der evolutionäre Optimierungsalgorithmus ermöglicht es unter Verwendung des Verhältnisses der beiden Emissionsausbeuten als Rückkopplungssignal, das Verhältnis iterativ um etwa 50 % zu steigern. Dies demonstriert, dass ein Molekül (DCM) gegenüber dem anderen Molekül ($[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$) selektiv angeregt werden kann, obwohl einfache Variationen der Pulsparameter, wie der Anregungswellenlänge, aufgrund gleicher Absorptionsspektren oder aber der Intensitätsabhängigkeit der Zwei-Photonen Anregung bei dieser Fragestellung versagten. Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, dass eine kohärente Kontrolle trotz komplexer Wechselwirkungen

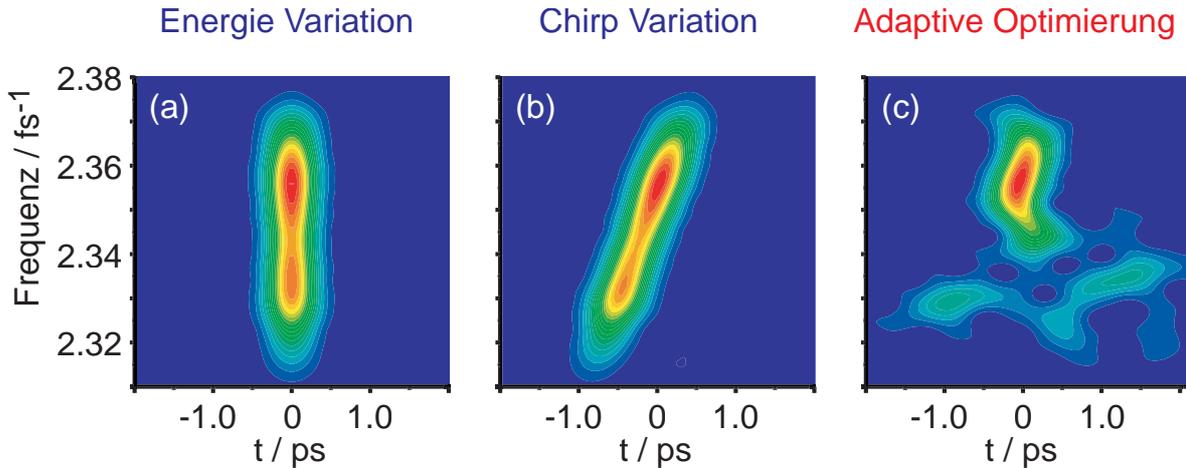


Abbildung 6.7: Optimale Laserpuls-Form in Husimi-Darstellung. Neben dem optimalen elektrischen Feld aus der letzten Generation von Abb. 6.6 (c) ist zum Vergleich in (a) die Husimi-Transformierte eines bandbreitebegrenzten Laserpulses und in (b) eines Pulses mit einem linearen Chirp von $b_2 = 2 \times 10^4 \text{ fs}^2$ gezeigt.

der gelösten Moleküle mit dem Lösungsmittel möglich ist.

Die resultierende Husimi-Transformierte des optimalen elektrischen Felds, das in der letzten Generation des evolutionären Algorithmus gefunden wurde, ist in Abbildung 6.7c als Funktion der Zeit und Frequenz aufgetragen. Wenn man die Entwicklung der Husimi-Transformierten des optimalen Laserpulses von hohen zu niedrigen Frequenzen beobachtet, so erkennt man einen Pulsbeitrag zuerst bei positiven Zeiten, dann bei negativen und schließlich zurück bei positiven Zeiten. Im Bereich niedriger Frequenzen (zwischen 2.25 fs^{-1} und 2.35 fs^{-1}) sind zusätzliche Pulsbeiträge auf einer Pikosekunden-Zeitskala erkennbar. Zum Vergleich sind in Abb. 6.7a und 6.7b die Husimi-Transformierten jeweils eines bandbreitebegrenzten Laserpulses und eines Pulses mit einem linearen Chirp von $b_2 = 2 \times 10^4 \text{ fs}^2$ gezeigt. Es ist zu beachten, dass die komplizierte Struktur des optimierten Laserpulses keine zufällige Verteilung der Pulsenergie darstellt, da zufällig geformte Laserpulse keine chemische Selektivität erreichen können. Dies kann in Abbildung 6.6 anhand der ersten Generation, die vom Algorithmus getestet wurde, beobachtet werden. Die Modulation der einzelnen Laserpulse dieser ersten Generation wird zufällig eingestellt und man sieht, dass sie im Vergleich zu der optimalen Pulsform ein signifikant schlechteres $\text{DCM}/[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ Emissions-Verhältnis liefern. An dieser Stelle soll noch angemerkt werden, dass aufgrund der komplexeren Pulsform die Spitzenintensität der Laserpulse reduziert wird. Trotz der Erhöhung des Emissionsverhältnisses verringern sich somit die absoluten Emissionsausbeuten der jeweiligen Molekülarart (vgl. Kapitel 5.2.4).

Das Ergebnis einer zweiten Optimierung ist in Abbildung 6.8b dargestellt. In dieser weiteren Maximierung des $\text{DCM}/[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$ Emissions-Verhältnisses wurde allerdings eine unterschiedliche Anfangskonfiguration des Algorithmus als bei der ersten Optimierung gewählt. Anstatt einer zufälligen Einstellung der Phasen des einzelnen Laserpulses in der ersten Generation wurde mit einer konstanten Phase (es wurden keine Spannungen an die Pixel des LCD angelegt) gestartet. Trotz dieser unterschiedlichen Startbe-

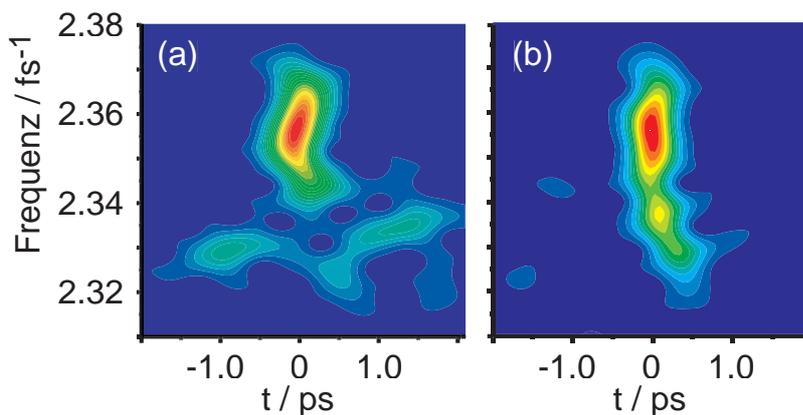


Abbildung 6.8: Zweite Optimierung der selektiven molekularen Anregung. Ein zweiter Optimierungsdurchgang des DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ Emissionsverhältnisses wurde mit einer unterschiedlichen Anfangskonfiguration des Evolutionären Algorithmus als in der Optimierung von Abb. 6.6 durchgeführt (konstante Phase anstatt zufällige Einstellung). Zum Vergleich zu dem optimalen Laserpuls aus der ersten Optimierung (a) ist in (b) das fitteste Individuum der letzten Generation des zweiten Optimierungslaufs in der Husimi-Darstellung abgebildet. Ein vergleichbares optimiertes Emissionsverhältnis und eine qualitativ ähnliche Pulsform konnten trotz der unterschiedlichen Anfangsbedingungen des evolutionären Algorithmus reproduziert werden.

dingung resultierte dieser zweite Optimierungsdurchgang in einem ähnlichen optimalen Emissions-Verhältnis. In beiden Fällen wurde das Verhältnis hauptsächlich durch eine Reduktion des [Ru(dpb)₃]²⁺-Emissionssignals erhöht. Wie man in Abbildung 6.8 sehen kann, wurde in dieser zweiten Optimierung auch eine qualitativ ähnliche optimierte Pulsform gefunden. Im Bereich niedriger Frequenzen sind ebenso Beiträge auf einer Pikosekunden-Zeitskala zu sehen, die allerdings bei der Pulsform der ersten Optimierung stärker ausgeprägt sind. Diese Reproduzierbarkeit weist darauf hin, dass die optimierten elektrischen Felder genau an die elektronische Struktur der einzelnen Moleküle angepasst sind, und somit die zeitliche Entwicklung des Quantensystems in den gewünschten Endzustand führen können [59,88].

6.2.5 Kontroll-Mechanismus

Eine Interpretation des Kontrollmechanismus, der für diese Optimierung verantwortlich ist, gestaltet sich schwieriger als bei den Experimenten, die im letzten Kapitel diskutiert wurden. Eine mögliche Erklärung, warum die optimierten elektrischen Felder diese photochemische Selektivität erreichen, kann daher nicht gegeben werden. Vielmehr konzentriert sich die Diskussion auf die Frage, warum die Ein-Parameter Kontroll-Mechanismen nicht funktionieren. Dies erlaubt es, Schlüsse über die Dynamik des kontrollierten Quantensystems zu ziehen. Es wird zunächst angenommen, dass die Population in den Schwingungsniveaus des angeregten Molekülzustands mit zeitabhängiger Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet werden kann, wie bereits in Abschnitt 5.2.5 beschrieben wurde. Die Konsequenzen der Annahmen, die in diesem Modell gemacht werden, und ihre Über-

prüfung anhand der experimentellen Daten wird im Anschluss diskutiert.

Falls Zwei-Photonen Prozesse für den Anregungsschritt verantwortlich sind, dann beschreibt dies das Leistungsspektrum $S_2(\omega)$ von $E^2(t)$. Wie schon in Kap. 5.2.5 erläutert, wird $S_2(\omega)$ durch die Beziehung $S_2(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(\Omega)E(\omega - \Omega) d\Omega \right|^2$ definiert, wobei $E(\omega) = |E(\omega)| \cdot e^{-i\phi(\omega)}$ die Fourier-Transformierte von $E(t)$ ist [6]. Die Form von $S_2(\omega)$ kann entweder durch die spektralen Amplituden $|E(\omega)|$ oder die spektralen Phasen $\Phi(\omega) = -\arg E(\omega)$ verändert werden. Mit diesem vereinfachten Modell ist es möglich, die experimentellen Daten der Ein-Parameter Kontrolle zu erklären. Wenn man eine reine Energie-Variation durchführt (siehe Abb. 6.5a), dann werden alle Frequenzkomponenten innerhalb des Laserspektrums $|E(\omega)|^2$ um den gleichen Faktor abgeschwächt. Da $S_2(\omega)$ in diesem Fall allerdings seine Form nicht verändert, kann auch das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden verschiedenen molekularen Substanzen nicht verändert werden.

Eine ähnliche Situation liegt für den Fall vor, wenn ein gaußförmiger Laserpuls mit variablem linearem Chirp verwendet wird. Man kann zeigen, dass wiederum die Form von $S_2(\omega)$ nicht verändert wird, sondern nur um einen frequenzunabhängigen Faktor reduziert wird. Ausgehend von Gleichung (5.5), kann $S_2(\omega)$ nach der Substitution $\Omega \rightarrow \Omega + \omega/2$ geschrieben werden als

$$S_2(\omega) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E\left(\frac{\omega}{2} + \Omega\right) E\left(\frac{\omega}{2} - \Omega\right) d\Omega \right|^2. \quad (6.1)$$

Ein linear gechirpter, gaußförmiger Laserpuls ist im Frequenzraum gegeben durch

$$E(\omega) = E_0 \exp \left[\left(-\frac{2 \ln 2}{(\Delta\omega)^2} - i\frac{b_2}{2} \right) (\omega - \omega_0)^2 \right], \quad (6.2)$$

wobei die Konstante E_0 durch die Pulsenergie bestimmt wird und die spektrale Phase zweiter Ordnung b_2 durch $b_2 = d^2\Phi/d\omega^2|_{\omega=\omega_0}$ definiert ist. Das Leistungsspektrum $S_2(\omega)$ wird mit diesem Ausdruck des elektrischen Feldes zu

$$S_2(\omega) = E_0^4 \left| \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[\left(-\frac{2 \ln 2}{(\Delta\omega)^2} - i\frac{b_2}{2} \right) \left\{ \left(\frac{\omega}{2} + \Omega - \omega_0 \right)^2 + \left(\frac{\omega}{2} - \Omega - \omega_0 \right)^2 \right\} \right] d\Omega \right|^2. \quad (6.3)$$

Dieser Ausdruck kann durch Umformen zu einem Gaußintegral überführt werden

$$S_2(\omega) = E_0^4 e^{-8 \ln 2 \left(\frac{\omega/2 - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a\Omega^2} d\Omega \right|^2, \quad (6.4)$$

wobei $\Delta\omega$ die Halbwertsbreite (FWHM) der Gaußkurve darstellt und a gegeben ist durch

$$a = \frac{4 \ln 2}{(\Delta\omega)^2} + ib_2. \quad (6.5)$$

Das Betragsquadrat des Gaußintegrals in Gleichung (6.4) hat für den hier vorliegenden Fall $\text{Re}(a) > 0$ den Wert $\pi/|a|$, so dass man schließlich für das Leistungsspektrum

$$S_2(\omega) = \frac{\pi E_0^4}{\sqrt{\left(\frac{4 \ln 2}{(\Delta\omega)^2}\right)^2 + b_2^2}} e^{-4 \ln 2 \left(\frac{\omega - 2\omega_0}{\sqrt{2}\Delta\omega}\right)^2} \quad (6.6)$$

erhält. Bei einer Einführung eines linearen Chirps wird $S_2(\omega)$ für alle Frequenzkomponenten um den gleichen Faktor verringert

$$\frac{S_2(\omega)}{S_2(\omega)|_{b_2=0}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{b_2(\Delta\omega)^2}{4 \ln 2}\right)^2}}. \quad (6.7)$$

Man erkennt also, dass die spektrale Form von $S_2(\omega)$ unabhängig von dem Koeffizienten der spektralen Phase zweiter Ordnung b_2 ist, der nur die absolute Größe verändert. Diese reine Verringerung um einen frequenzunabhängigen Faktor bedingt daher wiederum, dass das Emissions-Verhältnis nicht verändert werden kann (siehe Abb. 6.5b).

Deshalb ist es für zwei beliebige Moleküle, bei denen die störungstheoretische Behandlung der Zwei-Photonen Absorption gültig ist, nicht möglich, eine selektive Anregung durch Variation der Pulsenergie oder des linearen Chirps zu erreichen, da die für die einzelnen Moleküle spezifischen Eigenschaften nicht ausgenutzt werden können.

Innerhalb des störungstheoretischen Modells ergibt sich die Möglichkeit einer Kontrolle, wenn komplexe spektrale Phasen $\Phi(\omega)$ eingesetzt werden, da somit die Form von $S_2(\omega)$ aufgrund des Interferenz-Terms in dem Faltungsintegral von Gleichung 6.1 verändert werden kann. Wie bereits in Abschnitt 5.2.5 erläutert wurde, kann eine Maximierung des Emissions-Verhältnisses der beiden Substanzen (Abbildung 6.6) erreicht werden, indem der Wert von $S_2(\omega)$ in denjenigen Frequenzbereichen erhöht wird, in denen der Zwei-Photonen Absorptionsquerschnitt $g(\omega)$ (gegeben durch Gleichung (5.4)) von Molekül *A* relativ groß und der von Molekül *B* relativ klein ist. Es ist zu beachten, dass die Frequenzabhängigkeit der relevanten Zwei-Photonen Absorptionsquerschnitte sehr verschieden zu der Frequenzabhängigkeit der Ein-Photonen Absorptionsquerschnitte sein kann. Dies hat zur Konsequenz, dass eine Kontrolle der photoselektiven Anregung mit komplexen Phasen-geformten fs-Laserpulsen selbst dann möglich ist, wenn die Ein-Photonen Absorptionsspektren in dem betrachteten Frequenzbereich identisch sind und eine Kontrolle durch eine Änderung der Ein-Photonen Anregungswellenlänge nicht erfolgreich ist (siehe Abbildung 6.5b).

Allerdings wurde bereits in Abschnitt 6.2.3 darauf hingewiesen, dass $S_2(\omega)$ auch durch eine Variation des Laser-Spektrums verändert werden kann. Falls die störungstheoretische Behandlung die molekulare Reaktion vollständig beschreiben würde, dann sollte es möglich sein, das Verhältnis der Anregung zwischen den beiden Molekülen durch eine Variation der Fundamentalwellenlänge innerhalb der spektralen Bandbreite um die Zentralwellenlänge 800nm zu manipulieren. Dies sollte auch dann der Fall sein, wenn für die Ein-Photonen Absorption durch die Änderung der Wellenlänge bei 400 nm keine Manipulation des Verhältnisses erzielen kann. Das maximale Emissions-Verhältnis sollte daher dort erreicht werden, wo sich die Werte der jeweiligen Zwei-Photonen Anregungswahrscheinlichkeiten der beiden Moleküle am meisten unterscheiden. An dieser

Stelle soll nur betont werden, dass selbst in diesem Fall es trotzdem von Vorteil wäre, die Technik der adaptiven Pulsformung einzusetzen: Der Betrag von $S_2(\omega)$ kann bei jeder gegebenen Übergangsfrequenz ω stark vergrößert werden, falls nicht nur die Fundamentale bei $\omega/2$ vorhanden ist, sondern wenn die verschiedenen Anregungsmöglichkeiten, die entsprechend dem Leistungsspektrum $S_2(\omega)$ durch die Kombinationen von Photonen-Paaren mit Energien von $\omega/2 + \Omega$ und $\omega/2 - \Omega$ entstehen, bei passenden spektralen Phasen $\Phi(\omega)$ konstruktiv interferieren. Daher werden durch den Einsatz der Phasen-Modulation die verfügbaren Photonen viel effektiver verwendet, und es kann eine größere Gesamt-Population im angeregten Zustand erreicht werden als mit einem schmalen Band der richtigen Frequenz. Es sind jedoch nicht nur die Zwei-Photonen Anregungswahrscheinlichkeiten von Bedeutung. Dies wird durch die zweite Optimierung veranschaulicht, die qualitativ ähnliche optimale elektrische Felder ergab (vgl. Abbildung 6.8). Wenn nur $S_2(\omega)$ für den Kontroll-Mechanismus relevant wäre, dann gäbe es keinen Grund, dass qualitativ vergleichbare optimale Pulsformen gefunden werden, da viele verschiedene Profile des elektrischen Feldes das gleiche $S_2(\omega)$ erzeugen können. Wie schon in Abschnitt 6.2.3 diskutiert wurde, erreicht das DCM/[Ru(dpb)₃]²⁺ Emissions-Verhältnis während der Variation der Anregungswellenlänge um 800 nm über den ganzen Bereich nirgends den Wert, der mit der Multi-Parameter Optimierung von Abb. 6.6 erzielt wurde. Daher kann der Kontroll-Mechanismus nicht mit den frequenzabhängigen Zwei-Photonen Absorptionsquerschnitten erklärt werden.

Dieses Ergebnis ist ein direkter Hinweis darauf, dass eine komplexe, kohärente Beeinflussung der photoinduzierten physikalischen Abläufe im angeregten Zustand für die erzielte Kontrolle verantwortlich ist. Diese wichtige Schlussfolgerung bedeutet, dass Phasenkohärenzen existieren müssen, die auf der Zeitskala der optimierten Pulsformen (ca. 100 fs bis 1 ps) nicht von den Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittel-Molekülen zerstört werden und somit eine kohärente Kontrolle in der flüssigen Phase möglich ist.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine chemisch selektive molekulare Anregung in der flüssigen Phase mit Hilfe der adaptiven Quanten-Kontrolle möglich ist. Zum ersten Mal wurde in diesen Experimenten eine kohärente Kontrolle der photoinduzierten Prozesse in zwei verschiedenen Substanzen trotz komplexer Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel demonstriert. Obwohl Ein-Parameter Kontrollversuche, wie die Variation der Wellenlänge, der Intensität oder des linearen Chirps, versagten, war die Multi-Parameter fs-Pulsformung erfolgreich. Dazu waren für die adaptive Optimierungsprozedur keinerlei Kenntnisse über die molekularen Eigenschaften notwendig. Trotzdem nutzte der evolutionäre Algorithmus spezifische Unterschiede in den elektronischen und vibronischen Eigenschaften der beiden Moleküle aus, die mit den einfacheren Ein-Parameter Variationen nicht zugänglich waren. Die über einen längeren Zeitraum erhaltene Phasen-Kohärenz zeigt, dass eine Vielzahl von verschiedenen Kontroll-Schemata möglich ist, in denen eine Überlagerung von molekularen Zuständen erforderlich ist.

Die adaptive Technik kann unter der Voraussetzung, dass die molekularen Abläufe nicht identisch sind, in all denen Fällen eingesetzt werden, wo eine chemisch selektive Anregung gewünscht ist. Eine mögliche Anwendung findet sich in der Multi-Photonen Fluoreszenz-Mikroskopie. Hier bietet es sich an, ein erhöhtes Emissionssignal nur von einem speziellen fluoreszierenden Objekt zu erhalten. Somit wäre es denkbar, die räumliche (mikroskopische) Auflösung mit einer „chemischen Auflösung“ zu kombinieren. Ein solches Experiment zur selektiven Zwei-Photonen Mikroskopie mit geformten Laserpulsen wurde kürzlich von Dantus und Mitarbeitern durchgeführt [251]. Weitere mögliche Anwendungen finden sich in der chemischen Analyse, wo spezifische molekulare Eigenschaften sichtbar gemacht werden können, oder in bimolekularen Reaktionen, in denen die Edukt-Moleküle selektiv in reaktive Zustände für die chemische Synthese präpariert (oder „aktiviert“) werden könnten. Wenn man zum Beispiel eine Mischung aus drei unterschiedlichen chemischen Substanzen in einem Lösungsmittel betrachtet, wobei die mit Licht angeregten Spezies A^* oder B^* eine schnelle und irreversible bimolekulare Reaktion mit C zur Bildung von AC oder BC eingehen können. Ohne Selektivität würde eine Lichteinstrahlung höchstens eine Mischung aus AC und BC produzieren. Auf der anderen Seite würde eine photoselektive Anregung eine kontrollierte Produktion der einzelnen bimolekularen Produkt-Kanäle (entweder AC oder BC) erlauben.

Die Experimente, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden, stellen einen ersten Schritt in Richtung einer auf molekularer Ebene direkt kontrollierbaren synthetischen Chemie dar, in der effizient bestimmte Produkte erzeugt werden, während gleichzeitig unerwünschte Nebenprodukte unterdrückt werden können.

7 Quantenkontrolle in der Flüssigen Phase: Optimierung einer Photoisomerisierungsreaktion

7.1 Einführung

Sowohl die in den letzten beiden Kapiteln vorgestellten Kontrollexperimente in der kondensierten Phase [111, 240] als auch die Experimente zur kohärenten Kontrolle in der flüssigen Phase anderer Arbeitsgruppen beschäftigten sich hauptsächlich mit der Steuerung elementarer photophysikalischer Prozesse. Dazu zählt die Multi-Photonenanregung von Molekülen in Lösung [89, 252], der Energietransfer in biologischen Systemen [253] oder die Anregung spezieller Raman-Niveaus [237]. Es wurde bisher allerdings noch kein Kontrollexperiment einer vollständigen chemischen Reaktion in der flüssigen Phase demonstriert.

Ein Bereich der Chemie, der in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit von Seiten der optimalen Kontrolltheorie auf sich gezogen hat, ist die Stereochemie und insbesondere die kontrollierte Umwandlung von einem Enantiomer in das andere [254–258]. Um dieses Ziel experimentell zu erreichen, wäre ein erster Schritt eine erfolgreiche Kontrolle einer photoinduzierten geometrischen Umordnung eines Moleküls, wie etwa bei einer Photoisomerisierung. Die kohärente Kontrolle von Photoisomerisierungsreaktionen wurde ausführlich mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht [259–264]. Dabei wurden als Modellsysteme sowohl dreiatomige Moleküle, wie bei der $\text{HCN} \rightarrow \text{CNH}$ -Isomerisierung [260–262], als auch biologische Systeme, wie die Photoisomerisierung des Retinal-Chromophors [264] betrachtet. Im Bereich der Photoisomerisierungsreaktionen ist insbesondere die so genannte *cis* – *trans* Isomerisierung (Hauptreaktionskoordinate ist eine Drehung um eine $\text{C} = \text{C}$ Doppelbindung) von Bedeutung, da sie in vielen chemischen und biologischen Prozessen vorkommt, z.B. als Primärprozess des menschlichen Sehens [265]. Obwohl sie als eine der einfachsten chemischen Reaktionen angesehen wird, weist die Isomerisierungsreaktion in der kondensierten Phase oft eine sehr komplexe Dynamik auf, da die atomaren Umordnungen während der Reaktion sehr groß sind und nichtlineare Kopplungen der verschiedenen molekularen Freiheitsgrade auftreten.

In diesem Kapitel wird anhand eines komplexen organischen Moleküls in Lösung demonstriert, dass mit Hilfe optimal geformter fs-Laserpulse sowohl eine Erhöhung als auch eine Reduzierung des Verhältnisses der gebildeten *cis*-Isomere im Vergleich zu den ursprünglich angeregten *trans*-Isomeren bei einer photoinduzierten *trans* \rightarrow *cis*-

Isomerisierung erzielt werden kann. Durch die Verwendung der rückkopplungsgesteuerten Pulsformung mit einem evolutionären Algorithmus kann diese kontrollierte Veränderung der molekularen Struktur trotz der großen Wechselwirkung der Isomere mit den Lösungsmittelmolekülen während der Umorientierung des Molekülgerüsts erfolgreich durchgeführt werden. Zur Gewinnung eines geeigneten Rückkopplungssignals, das sensitiv auf die jeweiligen Ausbeuten der beiden Isomere ist, wurde eine optische Spektroskopiemethode verwendet, die transiente UV/VIS Absorptionsspektroskopie (siehe Abschnitt 4.3.2).

7.2 Kohärente Kontrolle einer photoinduzierten *trans* → *cis* Isomerisierung

7.2.1 Das molekulare System

Für die Durchführbarkeit des Experiments zur adaptiven Kontrolle einer Isomerisierungsreaktion muss das zu untersuchende molekulare System einige Voraussetzungen erfüllen. Die wichtigste Bedingung war die Existenz einer messbaren Größe, die für beide Isomere ausreichend verschieden ist und in hinreichend kurzer Zeit gemessen werden kann. Im Falle des für dieses Experiment gewählten Rückkopplungssignals der transienten UV/VIS-Absorption muss also für das zu untersuchende molekulare System gewährleistet sein, dass die beiden Absorptionsbanden der Isomere ausreichend voneinander getrennt sind, um eine quantitative Zuordnung der gemessenen Absorptionssignale sicherzustellen. Eine Molekülklasse, deren *cis* – *trans* Isomerisierungsreaktion sehr intensiv auch mit zeitaufgelösten Methoden untersucht wurde [266–270], und über die genügend spektroskopische Informationen existiert, ist die Gruppe der symmetrischen Carbocyanine. Daher eignen sich diese Moleküle sehr gut für ein Kontrollexperiment einer *cis* – *trans* Photoisomerisierung und somit zur Steuerung von strukturellen Umordnungen von Molekülen in der flüssigen Phase. Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Carbocyanine besteht in ihrer Verwendung als Laserfarbstoff [271]. In der medizinischen Forschung wurden Carbocyanin-Moleküle als mögliche Sensibilisierungsmittel in der Photodynamischen Therapie untersucht [272].

Das Chromophor der Klasse der Carbocyanine besteht aus einer Kette mit einer ungeraden Anzahl von Methin-Gruppen ($-C=$), die von zwei Endgruppen abgeschlossen wird. Entsprechend der Verwendung gleicher bzw. verschiedener Endgruppen spricht man von symmetrischen bzw. asymmetrische Carbocyaninen. Die Nomenklatur der Carbocyanine richtet sich nach der Anzahl n von zusätzlichen ($-C=C-$) Gruppen in der Kette. Im Falle $n = 0$ bezeichnet man die Moleküle als Cyanine. Das aus dieser Molekülklasse für das Kontrollexperiment ausgewählte molekulare System NK88 (3,3 – Diethyl – 2,2 – Thiacyanin – Iodid, Exciton Laser Dyes) gehört zu der Gruppe der symmetrischen Cyanine mit einer kurzen Polymethin-Kette ($n = 0$). Die beiden identischen Endgruppen bestehen aus Benzothiazolyl-Liganden. Die Struktur des Cyanin-Moleküls NK88 existiert in einer *trans*- und in einer *cis*-Konfiguration (Strukturformel siehe Abbildung 7.1a), wobei allerdings nur eine thermodynamisch stabil ist. Untersuchungen von ähnlichen Cyanin-Molekülen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie in

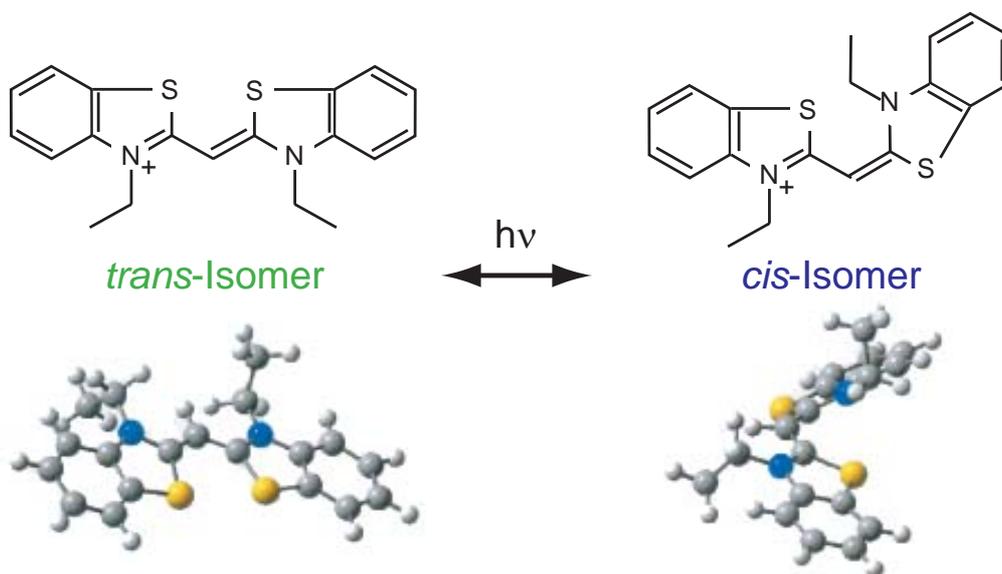


Abbildung 7.1: (a) Molekulare Struktur der zwei Isomer-Konfigurationen des Cyanin-Farbstoffs 3,3 – Diethyl – 2,2 – Thiacyanin – Iodid (NK88). Nach Photoanregung mit der richtigen Wellenlänge kann das Molekül seine Struktur in einer *trans* → *cis* Isomerisierungsreaktion ändern. (b) Quantenchemische Berechnungen der molekularen Struktur von NK88 in seinen beiden Isomer-Konfigurationen. Die wichtigste Reaktionskoordinate der Isomerisierung ist die Drehwinkeländerung der C = C Doppelbindung.

Lösung [273, 274] und der Röntgenanalyse der Kristallstruktur [275, 276] ergaben, dass das thermodynamisch stabile Isomer dieser Moleküle in einer *trans*-Konfiguration vorliegt. Ein Vergleich zwischen quantenchemischen Berechnungen der Absorptionsmaxima der beiden Photoisomere in unserer Arbeitsgruppe und den experimentell beobachteten Grundzustands-Absorptionsspektren weist darauf hin, dass dies auch für das Molekül NK88 zutreffend ist (siehe Abbildung 7.1b). Unter Raumtemperatur-Bedingungen kann daher die Konzentration des instabilen *cis*-Isomers vernachlässigt werden und für die zu untersuchenden Flüssigkeit von einer reinen Lösung von NK88-Molekülen in ihrer *trans*-Struktur ausgegangen werden. Diese Annahme wurde durch einen Vergleich der gemessenen Grundzustands-Absorptionsspektren der in Methanol gelösten NK88-Moleküle und den transienten Literaturspektren der beiden Isomere [269] experimentell bestätigt.

Die Beschreibung des Photoisomerisierungsprozesses für die symmetrischen Cyanine mit einer kurzen Methin-Kette orientiert sich anhand einer vereinfachten schematischen Darstellung der beteiligten Potentialflächen (siehe Abbildung 7.2a). Dabei wird nur eine Reaktionskoordinate, der Drehwinkel der C = C Doppelbindung, berücksichtigt. Für dieses vereinfachte Modell wird für die Form der Grundzustandsfläche S_0 ein Doppelminimum-Potential angenommen. Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Sundström und Mitarbeitern deuten darauf hin, dass die Potentialfläche des ersten angeregten Zustands S_1 des Moleküls in der *trans*-Konfiguration keinen Potentialwall aufweist [267]. Quantenchemische Berechnungen zeigten, dass jedoch für eine detaillierte Beschreibung der Isomerisierungsreaktion das Modellschema um eine wei-

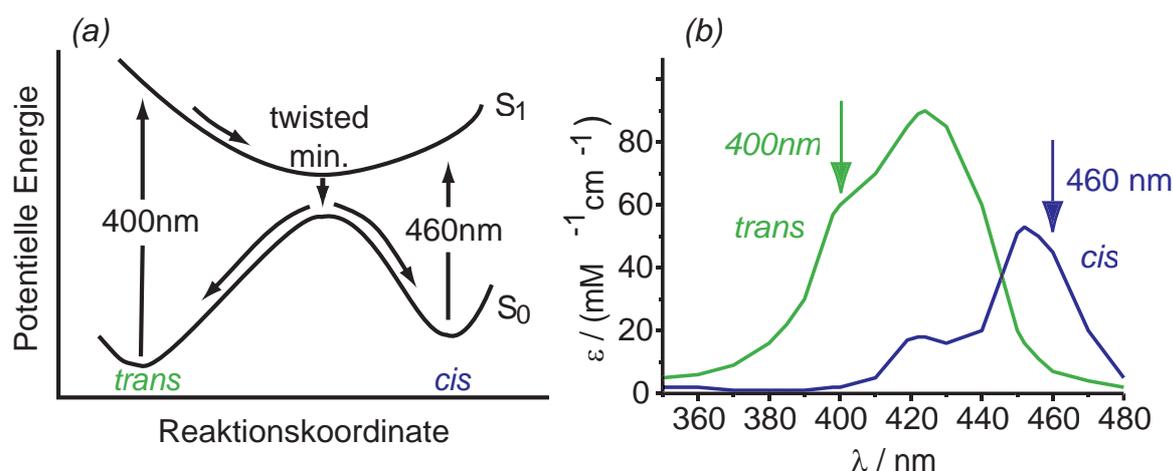


Abbildung 7.2: (a) Vereinfachte Darstellung der Potentialflächen entlang der Reaktionskoordinate der Isomerisierung. Das NK88-Molekül ist nur in seiner *trans*-Konfiguration thermisch stabil. Nach Absorption eines 400 nm Photons kann sich das Wellenpaket ohne Barriere auf der Potentialfläche des ersten angeregten Zustands entlang der Reaktionskoordinate bewegen. Der Übergang auf die Grundzustands-Potentialfläche erfolgt an einer konischen Durchschneidung bei einer gedrehten Konfiguration des Molekülgerüsts. Von dort relaxiert das Molekül entweder in den Grundzustand des *trans*- oder des *cis*-Isomers. Aus dem Grundzustand des *cis*-Isomers erfolgt eine thermische Rückreaktion in den *trans*-Grundzustand. (b) Grundzustands-Absorptionsspektren der beiden Isomere. Während das *trans*-Isomer eine breite Absorptionsbande um das Absorptionsmaximum bei 423 nm aufweist, ist das Absorptionsspektrum des *cis*-Isomers in seinem Grundzustand relativ dazu rotverschoben mit einem Maximum bei 450 nm.

tere Reaktionskoordinate, die Streckbewegung des Molekülgerüsts, erweitert werden muss [270]. Die Absorption eines 400nm Photons regt das stabile *trans*-Isomer aus dem S_0 -Grundzustand in den ersten angeregten Zustand S_1 an. Die treibende Kraft der Relaxation des Systems auf der Potentialfläche des S_1 -Zustands während des Isomerisierungsprozesses ist die Entwicklung der elektronischen Ladungsverteilung. Aus dem bindenden π -Zustand der *trans*-Ausgangskonfiguration, bei dem die Ladung symmetrisch verteilt ist, erfolgt eine Anregung in den π^* -Zustand. Nach der Relaxation auf der S_1 -Potentialfläche befindet sich das Molekül in einer gedrehten Konfiguration der Reaktionskoordinate (Drehwinkel $\approx 90^\circ$). Es gibt Hinweise, dass dieses gedrehte Potentialminimum des S_1 -Zustandes einem „TICT“-Zustand (TICT - Twisted Intramolecular Charge Transfer) entspricht [270]. Der Übergang auf die Potentialfläche des S_0 -Grundzustands erfolgt an einer konischen Durchschneidung zwischen der S_1 und der S_0 -Potentialfläche. Von dort kann das System entweder in den energetischen Grundzustand der *trans*- oder der *cis*-Konfiguration relaxieren.

Die Absorptionsspektren des Grundzustands der beiden Isomer-Konfigurationen im Spektralbereich von 350 – 480 nm sind in Abbildung 7.2b gezeigt. Das Spektrum des *trans*-Isomers weist eine breite, strukturlose Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum bei ca. 420nm auf. Das Absorptionsmaximum des Grundzustands des *cis*-Isomers ist hingegen zu einem Wert von ca. 450nm rotverschoben [269]. Im transienten

Absorptionsspektrum des angeregten Moleküls tritt zusätzlich noch eine weitere breite Bande auf (Absorptionsmaximum ca. 385nm), die einer $S_1 \rightarrow S_n$ Absorption in höher angeregte Zustände zugeordnet werden kann. Durch diese klar voneinander getrennten Maxima der Grundzustands-Absorptionsspektren der beiden Isomer-Konfigurationen kann nun eine quantitative Aussage über die vom Pump-Laser erzeugten Anzahl der NK88-Moleküle in ihrer jeweiligen Isomer-Form getroffen werden.

Neben der Absorption muss auch die stimulierte Emission aus dem angeregten S_1 -Zustand bei der späteren Interpretation der transienten Absorptionssignale berücksichtigt werden. Die Emissionsbande erstreckt sich über einen Bereich von ca. 450nm auf der kurzwelligen Seite bis zu ca. 600nm auf der langwelligen Seite. Das Maximum der Emissionsbande liegt bei 490nm [269] und somit relativ nahe an dem Absorptionsmaximum des *cis*-Photoisomers (450 nm). Dadurch überlappen sich die einzelnen Banden der Emission und der Absorption des *cis*-Isomers. Anhand der verschiedenen Lebensdauern der beiden Prozesse kann aber eine Unterscheidung trotzdem möglich sein, wie in Abschnitt 7.2.3 erläutert wird.

7.2.2 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur kohärenten Kontrolle einer photoinduzierten *trans* → *cis* Isomerisierung ist beinahe identisch zu dem in Abbildung 4.4 gezeigten Aufbau zur transienten UV/VIS Absorptionsspektroskopie. Auch hier wird der verstärkte fs-Laser ($\lambda_0 = 800\text{nm}$) in einen Pump- und einen Probepuls aufgeteilt. Allerdings soll im Gegensatz zu den bisherigen Kontroll-Experimenten für eine direkte elektronische Anregung des molekularen Systems ein geformter Laserpuls im ultravioletten Spektralbereich verwendet werden, da bei einer Zwei-Photonen Anregung mit einem geformten 800 nm-Puls die beobachtete Absorptionsänderung zu gering für eine Optimierung war. Der Transmissionsbereich des LCD-Displays beschränkt sich jedoch auf den sichtbaren bis nahen infraroten Bereich, so dass eine Phasenmodulation von frequenzverdoppelten 800 nm Pulsen in unserem bisher verwendeten Pulsformer nicht möglich ist.

Daher wird in diesem Experiment die Anregung des Moleküls, und somit die Initiierung der Isomerisierungsreaktion, mit der Zweiten Harmonischen eines phasengeformten 800 nm Laserpulses durchgeführt. Dazu durchläuft der Pump-Puls zunächst den Nulldispersionskompressor-Aufbau des Pulsformers, wobei durch Anlegen von bestimmten Spannungswerten an die einzelnen LCD-Pixel die spektrale Phase des Laserpulses moduliert wird. Der dadurch phasengeformte 800nm Laserpuls wird anschließend in einem LBO-Kristall (Dicke $400\mu\text{m}$) frequenzverdoppelt. Der resultierende Laserpuls bei einer Zentralwellenlänge von 400nm kann sowohl in der spektralen Phase als auch in der Amplitude moduliert sein [91, 277]. Betrachtet man das resultierende elektrische Feld des SHG-Pulses im Frequenzraum nach

$$E_{SHG}(\omega) \propto \int E(\Omega)E(\omega - \Omega), d\Omega, \quad (7.1)$$

so kann aufgrund des Faltungsintegrals eine Mischung zwischen den einzelnen Frequenzkomponenten innerhalb des Pulsspektrums auftreten, die sowohl die spektrale Phase wie

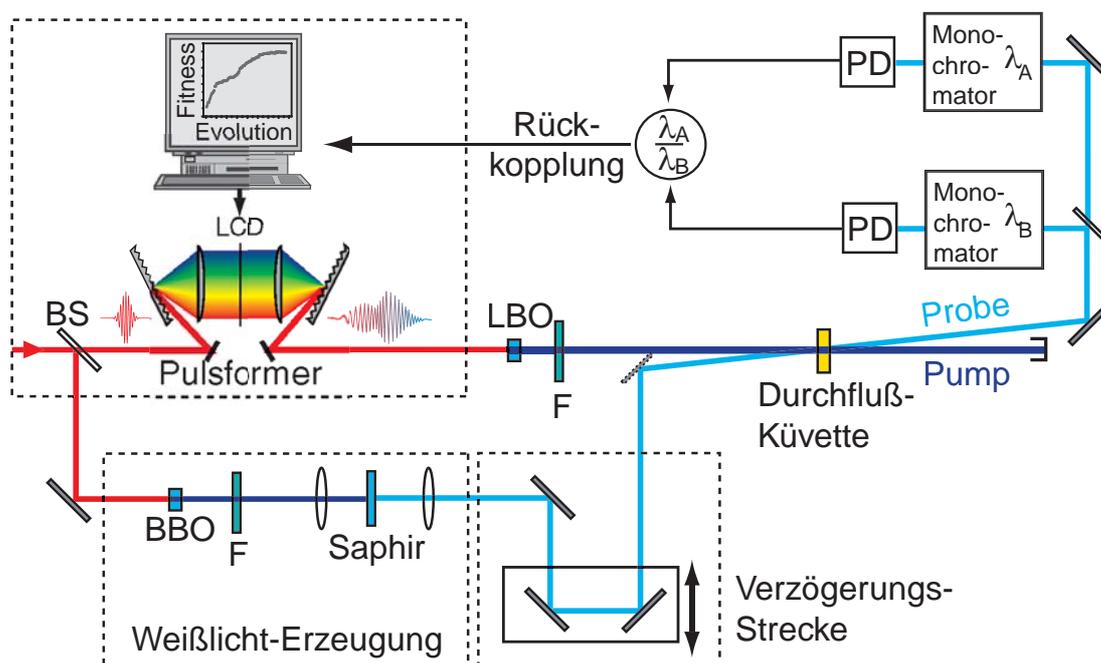


Abbildung 7.3: Schema des experimentellen Aufbaus. Der Aufbau entspricht prinzipiell dem in Abb. 4.4 gezeigten Schema. Die spektrale Phase des 800 nm Pump-Pulses wird im Pulsformer moduliert. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen in einem LBO-Kristall resultiert in einem Puls, der sowohl in der spektralen Phase als auch in der Amplitude geformt ist. Der Probe-Puls wird zunächst auch frequenzverdoppelt und erzeugt in Saphir ein Weisslichtkontinuum im UV/VIS-Bereich. Beide Pulse werden nicht-kollinear in der Durchflussküvette zur räumlichen Überlagerung gebracht. Der zeitliche Pump-Probe Versatz wird für den Probe-Puls mit einem computergesteuerten Verschiebetisch eingestellt. Nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit werden mit Hilfe von zwei Monochromatoren zwei Wellenlängen aus dem Frequenzspektrum des Probe-Pulses ausgewählt. Das transiente Absorptionssignal wird mit zwei verstärkten Photodioden detektiert und dient als Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus.

die Amplitude beeinflusst. Ob die Phasenmodulation und die spektrale Phase in dem frequenzverdoppelnden Prozess erhalten bleiben, hängt von der Art der Phasenmodulation ab, die dem Fundamentalpuls aufgeprägt wurde. Es wurde ja bereits in Kap. 6.2.5 im Falle eines gaußförmigen fs-Laserpuls gezeigt, dass die Einführung einer quadratischen spektralen Phase diese Phasenfunktion auch auf den Harmonischen Puls übertragen werden ohne Einfluss auf die Form des erzeugten SHG-Spektrums zu haben. Es tritt lediglich eine spektrale Verbreiterung um einen konstanten Faktor auf. Im Gegensatz dazu existieren jedoch eine Vielzahl von Phasenmodulationen, welche die Form des erzeugten Zweiten Harmonischen Spektrums ändern, wie z.B. eine kubische Phasenfunktion. In diesen Fällen erfährt das SHG-Spektrum eine Amplituden-Modulation, die auch die Modulation der spektralen Phase beeinflusst. In diesem Zusammenhang konnten Hacker *et al.* zeigen, dass die Einführung einer bestimmten sinusförmigen Phasenfunktion eine vollständige Umwandlung der Phasenmodulation des Fundamentalpulses in eine Amplitudenmodulation des Zweiten Harmonischen Spektrums erwirken kann, welche dieselbe

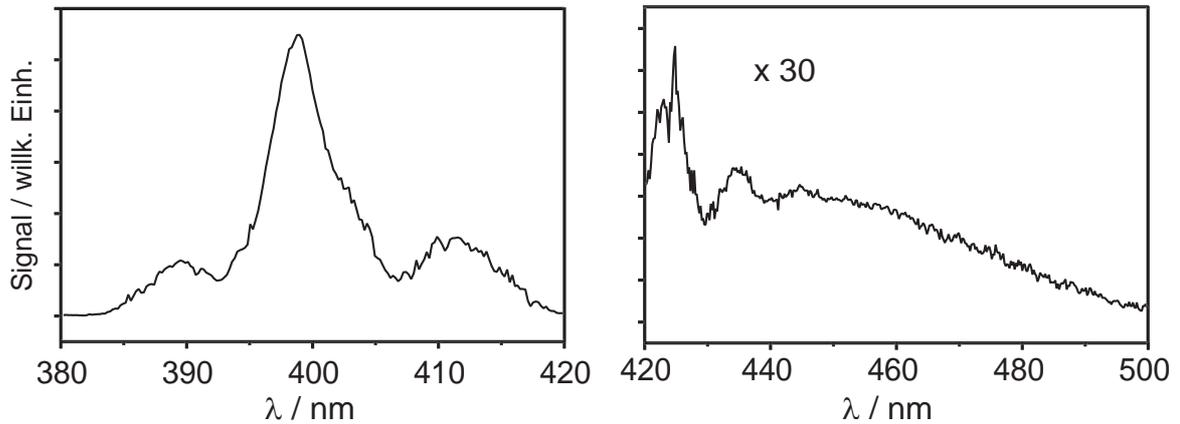


Abbildung 7.4: Weißlichtspektrum bei 400nm. Bei Fokussierung eines 400nm-Laserpulses in ein Saphir-Plättchen wird durch Selbstphasenmodulation ein Frequenzkontinuum erzeugt, das sich über einen Wellenlängenbereich von ca. 350nm bis über 500nm erstreckt. Somit stehen die Absorptionswellenlängen, die für eine Zuordnung der beiden Isomere durch transiente Absorption benötigt werden, zur Verfügung.

Modulationsfrequenz besitzt wie die eingeführte Phasenmodulation [277]. Für komplexer geformte Phasenfunktionen ist allerdings eine Vorhersage über die Form des resultierenden SHG-Pulses nicht mehr so einfach und eine vollständige Pulscharakterisierung des geformten 400 nm-Pulses wird notwendig, die später in diesem Abschnitt erläutert wird.

In diesem Experiment beträgt die maximale Pulsenergie der zweiten Harmonischen eines bandbreitebegrenzten 800nm Laserpulses (Pulsenergie $50\mu\text{J}$, Pulsdauer 80fs) für den verwendeten Kristall etwa $1.5\mu\text{J}$. Der geformte 400nm Laserpuls wird anschließend in eine Durchflussküvette (Quartz, Dicke $200\mu\text{m}$) fokussiert ($f = 150\text{mm}$), in der die in Methanol gelöste Substanz ($\text{OD} = 0,3$) kontinuierlich mit einer peristaltischen Pumpe ausgetauscht wird. Da die Messung der transienten Absorption der beiden Isomere des untersuchten Systems in diesem Spektralbereich erfolgen muss, ist die Intensität dieser Frequenzen eines Weißlichtspektrums, das mit einem 800nm Laserpuls generiert wird, für die Messung zu gering. Der Laserpuls im Probe-Arm (Pulsenergie $50\mu\text{J}$) wird daher in einem $300\mu\text{m}$ dünnen BBO-Kristall ebenfalls frequenzverdoppelt. Der resultierende 400nm Laserpuls erzeugt anschließend durch Fokussierung in ein Saphir-Plättchen ein gechirptes Superkontinuum (vgl. Abschnitt 4.3.2) im hochfrequenten Teil des sichtbaren Spektralbereichs (siehe Abbildung 7.4). Der erzeugte Weißlicht Probe-Puls kann mit einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke relativ zu dem Pump-Puls zeitlich verzögert werden. Er wird anschließend unter einem Winkel von ca. 10° bezüglich des Pump-Strahls in die Durchflussküvette fokussiert ($f = 150\text{mm}$) und im Wechselwirkungsgebiet der gelösten Substanz zur räumlichen Überlagerung mit dem geformten Pump-Puls gebracht. Nach dem Durchgang durch die Flüssigkeitsschicht wird der Probe-Laser in zwei Strahlen aufgespalten, die jeweils auf die Eintrittsspalte von zwei Monochromatoren fokussiert werden. Diese wirken als spektrale Filter der gewünschten Wellenlängen und die transmittierte Intensität wird von zwei identischen stabilisierten Photodioden detektiert. Dies erlaubt die simultane Aufnahme von transienten Absorptionsspektren bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Das Verhältnis aus den Absorptionsänderun-

gen der beiden Wellenlängen, welche die Ausbeute des jeweiligen Isomers widerspiegeln, wird als Rückkopplungssignal zur Optimierung der Isomerisierungseffizienz verwendet.

Nach der Optimierung ist es natürlich erforderlich, die optimalen Pulsformen vollständig zu charakterisieren. Allerdings ist die in Abschnitt 3.5.2 beschriebene SHG-FROG-Methode [151, 152] zur Pulscharakterisierung eines 400nm-Laserpulses nicht einsetzbar, da die SHG-Kristalle die zweite Harmonische eines UV-Pulses absorbieren. Daher musste eine veränderte FROG-Konfiguration zur Pulscharakterisierung der geformten 400nm Laserpulse aufgebaut werden. Diese „XFROG“-Methode basiert anstelle einer spektral aufgelösten Autokorrelation auf der spektral aufgelösten Kreuzkorrelation (Summen- oder Differenzfrequenzmischung) zwischen dem schwachen UV-Testpuls und einem vollständig charakterisierten intensiven Referenzpuls als Funktion der zeitlichen Verschiebung τ der beiden Pulse [278, 279]. Das elektrische Feld des Kreuzkorrelationssignals als Funktion des Zeitunterschieds τ ist proportional zu dem Produkt der Feldstärken beider Pulse

$$E_{cross}(t, \tau) \propto E_{test}(t)E_{ref}(t - \tau). \quad (7.2)$$

Das Betragsquadrat des Spektrums des Kreuzkorrelationssignals ergibt die XFROG-Trace [278]

$$I_{XFROG}(\omega, \tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{cross}(t, \tau) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (7.3)$$

Eine XFROG-Trace unterscheidet sich von einer SHG-FROG-Trace dahingehend, dass das Problem der Uneindeutigkeit der Zeitachse nicht auftritt, da die beiden Pulse nicht länger identisch sind und somit die Trace nicht länger symmetrisch hinsichtlich des Zeitunterschieds τ ist. Der in diesem Experiment eingesetzte XFROG-Aufbau verwendete als Referenzpuls einen ungeformten 800 nm Laserpuls. Das XFROG-Signal wurde somit in einem nichtlinearen Kristall durch Summerfrequenzmischung aus dem geformten 400 nm Puls und dem unmodulierten 800 nm Referenzpuls gewonnen.

7.2.3 Zeitaufgelöste Isomerisierungsreaktion

Die spektral aufgelöste molekulare Dynamik des Systems NK88 ist in Abbildung 7.5 als Funktion der Wellenlänge des Probe-Pulses und des Zeitunterschieds zwischen Pump- und Probe-Puls dargestellt. In diesem Konturdiagramm ist die Höhen-Achse als die Änderung des transmittierten Probe-Lichts normiert auf die Transmission ohne Pump-Laser ($\Delta T/T$) definiert. Hohe Werte (rote Farbe) entsprechen einer hohen Transmission durch die Küvette mit der Methanollösung des NK88, während niedrige Werte (blaue Farbe) die Absorption des Probe-Pulses beschreiben. Der Bereich der hohen Transmission zwischen 400nm und 430nm, wird hauptsächlich vom Prozess des „Ausbleichens“ des Grundzustands („Pump-Depletion“) bestimmt, d.h. der Verringerung der absorbierenden *trans*-Moleküle im Grundzustand. Eine Erhöhung des transmittierten Probe-Lichts in diesem Wellenlängenbereich der Grundzustandsabsorptionbande der *trans*-Isomere entspricht also einer im Pump-Probe Wechselwirkungsgebiet verminderten Konzentration von unangeregten NK88-Molekülen, die in ihrer *trans*-Konfiguration vorliegen. Nach

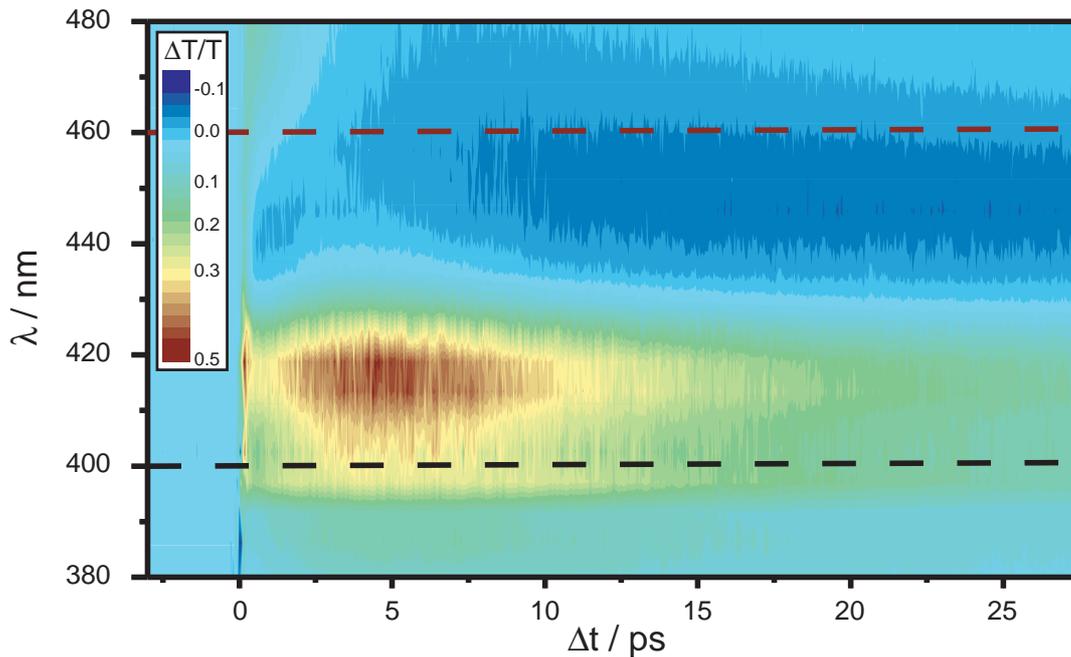


Abbildung 7.5: Spektral aufgelöste transiente Absorption. Die z-Achse ($\Delta T/T$) des Konturdiagramms beschreibt die Änderung des transmittierten Probe-Lasers normiert auf die Transmission ohne Pump-Laser. Während im Diagramm Rot eine hohe Transmission durch die Flüssigkeit kennzeichnet, beschreibt Blau die Absorption des Probe-Strahls.

einer Pump-Probe Verzögerungszeit von einigen Pikosekunden erkennt man im Wellenlängenbereich um 450 nm eine Abnahme der Transmission, die hauptsächlich von der Absorption des Grundzustands der gebildeten *cis*-Isomere herrührt.

Man kann nun eine mit einem 400 nm Pump-Puls induzierte „Photoisomerisierungseffizienz“ definieren als den Anteil der gebildeten *cis*-Isomere an den durch dem Pump-Puls ursprünglich angeregten NK88-Molekülen in der *trans*-Konfiguration. Zur quantitativen Bestimmung wurden nun mit Hilfe der beiden Monochromatoren zwei bestimmte Wellenlängen ausgewählt und die jeweiligen transienten Absorptionsspektren als Funktion der Pump-Probe Verzögerungszeit Δt aufgezeichnet (siehe Abbildung 7.6). Es wurden zum einen Pump-Probe Transienten bei einer Probe-Wellenlänge von 400 nm gemessen. Wie später noch erläutert wird, kann angenommen werden, dass dort die Signale bei größeren Verzögerungszeiten direkt proportional zu der Anzahl der angeregten *trans*-Moleküle sind. Der zweite Monochromator wurde andererseits auf die Wellenlänge 460 nm eingestellt, da die transiente Absorption in diesem Spektralbereich für größere Verzögerungszeiten hauptsächlich von der Grundzustandsabsorption der gebildeten *cis*-Isomere abhängt.

Für die kompliziertere Dynamik bei kleineren Verzögerungszeiten in beiden transienten Absorptionsspektren sind zusätzliche Photoprozesse verantwortlich, die der Absorption aus den jeweiligen Isomer-Grundzuständen überlagert sind. In der transienten Kurve bei 400 nm erkennt man im Bereich der zeitlichen Überlappung des Pump- und des Probe-Pulses ($\Delta t = 0$) den so genannten „coherent spike“. Diese interferenzartige Struk-

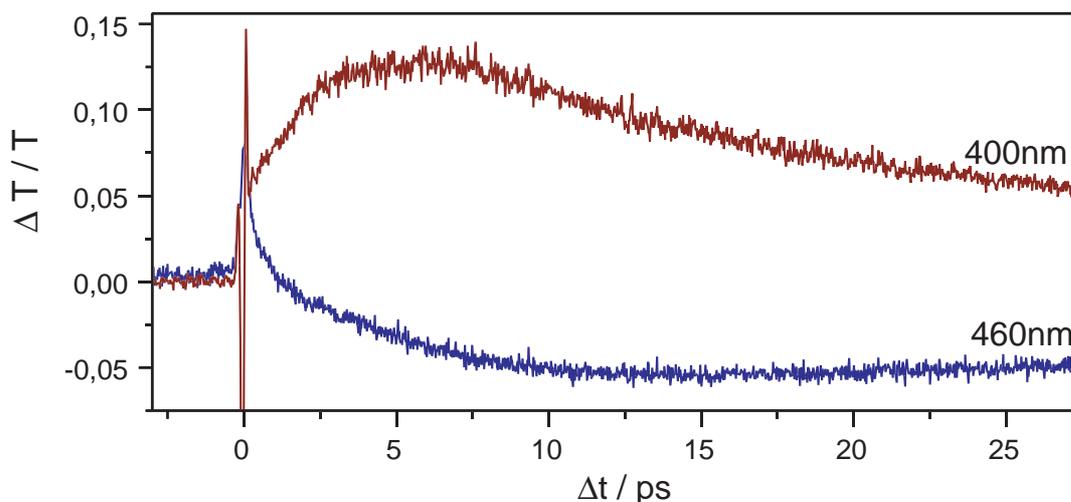


Abbildung 7.6: Transiente Absorptionskurven bei Probe-Wellenlängen 400 nm und 460 nm als Funktion der Pump-Probe Verzögerungszeit Δt . Die Pump-Probe Transiente bei 400 nm spiegelt für größere Verzögerungszeiten die Anzahl der angeregten *trans*-Moleküle wider. Die Transiente bei 460 nm hängt für größere Zeitunterschiede von der Grundzustandsabsorption der gebildeten *cis*-Isomere ab. Die kompliziertere Form bei kleineren Verzögerungszeiten in beiden Kurven resultiert aus der Überlagerung der Grundzustandsabsorption der beiden Isomere mit zusätzlichen Photoprozessen, wie stimulierte Emission bzw. Absorption in höher angeregte Zustände.

tur kann durch eine partielle Beugung des Pump-Pulses in Richtung des Probe-Pulses beschrieben werden [1]. Eine mögliche Erklärung für die anschließende lange Anstiegszeit besteht in der Überlagerung des Prozesses der Pump-Depletion der $S_0 \rightarrow S_1$ Absorption mit der Absorption von Übergängen des ersten angeregten Zustands in höher angeregte Zustände ($S_1 \rightarrow S_n$). Die Beiträge der Signale aus den beiden Prozessen, Pump-Depletion und $S_1 \rightarrow S_n$ Absorption, tragen zu der gemessenen transienten Absorptionskurve mit entgegengesetztem Vorzeichen bei. Während das Wellenpaket sich auf der S_1 -Potentialfläche entlang der Reaktionskoordinate bewegt, wird die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem S_1 -Zustand zu höher angeregten Zuständen geringer. Somit wird dieser Absorptionsbeitrag mit größer werdenden Pump-Probe Verzögerungszeiten kleiner. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde eine transiente Absorptionsmessung bei 360nm aufgenommen, die in Abbildung 7.7a zu sehen ist. Man erkennt, dass das transiente Signal nach etwa 15 ps bereits auf Null abgeklungen ist. Bei dieser Wellenlänge sollte keine Absorption des *trans*-Grundzustands in den S_1 -Zustand mehr stattfinden (vgl. Abbildung 7.2b). Der Hauptbeitrag sollte von der Absorption des angeregten Zustands herrühren. Untersuchungen an verschiedenen Vertretern der symmetrischen (Carbo)Cyanine zeigten, dass das Absorptionsmaximum des $S_1 \rightarrow S_n$ Übergangs auf der höherfrequenten Seite des Absorptionsspektrums liegt [269].

Die Form der gemessenen Absorptionsänderung bei 460 nm für frühe Pump-Probe Verzögerungszeiten ($\Delta t < \text{ca.} 15 \text{ ps}$) kann durch eine Überlagerung der Grundzustandsabsorption des *cis*-Isomers mit der stimulierten Emission aus dem angeregten Zustand erklärt werden. Um die Lebensdauer der Emission zu bestimmen, wurde eine transien-

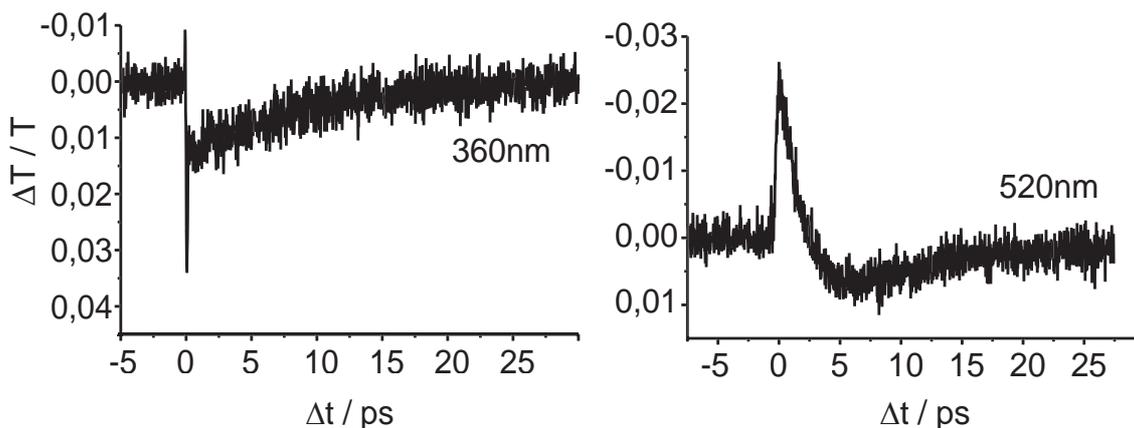


Abbildung 7.7: Transiente Absorption bei 360 nm und 520 nm. (a) Transiente Absorptionskurve aufgenommen bei 360 nm. Der Hauptbeitrag zum transienten Signal resultiert aus den Übergängen aus dem ersten angeregten Zustand in höher gelegene Zustände ($S_1 \rightarrow S_n$). Die Lebensdauer des Signals beträgt nur wenige Pikosekunden, so dass nach etwa 15 ps das Signal auf Null abgefallen ist. (b) Transiente Absorptionskurve aufgenommen bei 520 nm. Bei dieser Wellenlänge wird das transiente Signal hauptsächlich von der stimulierten Emission beeinflusst. Auch hier ist die Zeitkonstante des Signalabfalls nur wenige Pikosekunden.

te Absorptionsmessung bei 520 nm durchgeführt, die in Abbildung 7.7b dargestellt ist. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption des *cis*-Grundzustandes bereits sehr klein und das detektierte Signal beschreibt hauptsächlich die stimulierte Emission. Da das Signal bereits nach etwa 20 ps praktisch auf Null abgesunken ist, beträgt die Lebensdauer der Emission nur wenige Pikosekunden.

7.2.4 Optimierung der Isomerisierungsausbeute

Mit der im vorigen Abschnitt vorgestellten experimentellen Untersuchung der Dynamik der an der Isomerisierungsreaktion beteiligten Prozesse, sind für das molekulare System NK88 genügend Informationen vorhanden, um mit Hilfe der adaptiven Pulsformung gezielt eine Manipulation der geometrischen Struktur des Moleküls NK88 nach Photoanregung in der flüssigen Phase zu erreichen. Dabei war das Ziel des Experiments eine Kontrolle des Verzweigungsverhältnisses des Zerfalls des angeregten S_1 -Zustandes in die einzelnen Isomere in der Photoisomerisierungsreaktion und damit eine Optimierung der oben definierten Isomerisierungseffizienz. Das Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus bestand aus der Menge der in der Isomerisierungsreaktion erzeugten *cis*-Isomere in ihrem Grundzustand verglichen mit der Menge der ursprünglich aus ihrer *trans*-Konfiguration angeregten NK88-Moleküle. Um diese Isomerausbeuten quantitativ zu bestimmen, wurden, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, die transienten Absorptionssignale bei 400 nm und 460 nm detektiert. Das Verhältnis aus den Transmissionsänderungen beider Probe-Signale $\Delta T/T(460 \text{ nm})/\Delta T/T(400 \text{ nm})$ spiegelt daher direkt die Effizienz der Photoisomerisierungsreaktion wider.

Dabei wurde die Verzögerungszeit zwischen dem geformten Pump-Puls und dem Weisslicht-Probe-Puls während der Optimierung bei einem bestimmten Wert konstant

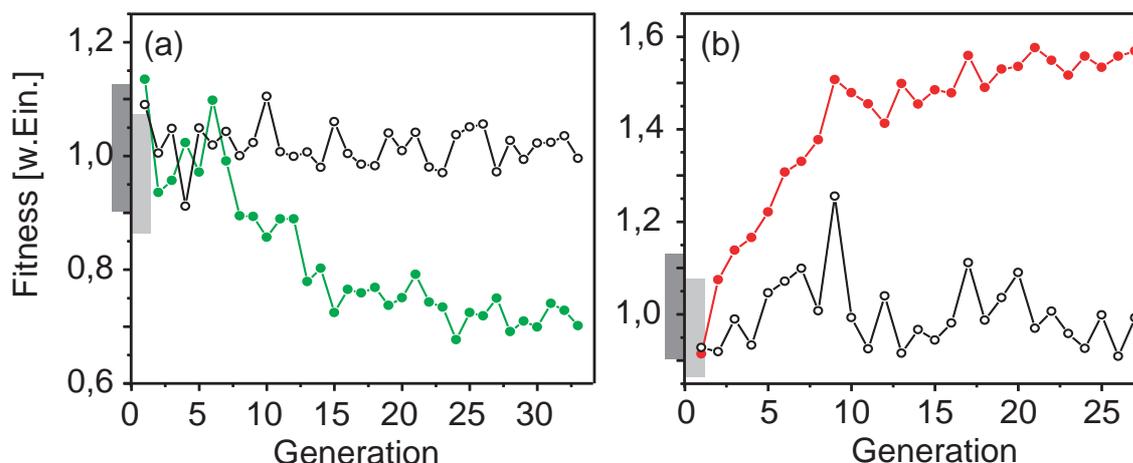


Abbildung 7.8: Evolutionskurven der Optimierung. Die Evolutionskurven sind in (a) für die Minimierung und in (b) für die Maximierung des *cis/trans*-Verhältnisses als Funktion der Generationsanzahl aufgetragen. Die gefüllten Kreise repräsentieren die Fitnesswerte des Mittelwerts der 10 besten Individuen, die mit geformten Laserpulsen erzielt wurden, während die offenen Kreise die Ergebnisse eines ungeformten Pulses beschreiben. Man erkennt deutlich, dass in beiden Fällen der evolutionäre Algorithmus die angestrebten Optimierungsziele jeweils in die gewünschte Richtung gegenüber einem unmodulierten Laserpuls verbessert. An der y-Achse beider Graphen sind zusätzlich die erreichbaren Änderungen des Verhältnisses für die beiden untersuchten Ein-Parameter Kontrollmethoden der Variation der Intensität (dunkelgrauer Balken) sowie der quadratischen spektralen Phase (hellgrauer Balken) eingezeichnet.

gehalten. In Abschnitt 7.2.3 wurde erläutert, dass für frühe Verzögerungszeiten zusätzliche Prozesse den transienten Absorptionssignalen überlagert sind, die allerdings nach einigen Pikosekunden abgeklungen waren. Zusätzlich kann der Pulsformer den Pump-Puls zeitlich um bis zu 2 ps verschieben [120] und ist somit in der Lage, das Rückkopplungssignal durch eine triviale Verschiebung des Pulses entlang der transienten Kurven zu verändern. Da die transienten Absorptionssignale für spätere Verzögerungszeiten nur noch kleine Veränderungen aufweisen und auch die zusätzlichen Prozesse, wie stimulierte Emission oder die $S_1 \rightarrow S_n$ -Absorption, zu diesen Zeiten keinen Einfluss mehr auf die Signale haben, wurde für das Kontrollexperiment die Pump-Probe Verzögerungszeit auf den Wert 20 ps festgelegt.

Mit Hilfe der Femtosekunden-Pulsformung und der Optimierungsschleife wurde nun versucht, dieses Verhältnis der gebildeten *cis*-Isomere zu den angeregten *trans*-Isomere ($\Delta T/T(460 \text{ nm})/\Delta T/T(400 \text{ nm})$) sowohl zu minimieren als auch zu maximieren. Eine erfolgreiche Demonstration beider Optimierungsstrategien würde bedeuten, dass man durch komplex geformte Laserpulse in der Lage ist, eine Isomerisierungsreaktion trotz Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen sowohl zu begünstigen als auch teilweise zu unterdrücken. Die Evolutionskurven des *cis/trans* Verhältnisses der beiden Optimierungsstrategien als Funktion der Generationsanzahl ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Für beide Fälle, Maximierung und Minimierung, ist zum Vergleich und zur Stabilitätskontrolle der experimentellen Bedingungen wiederum das Isomerisierungsergebnis eines ungeformten Laserpulses nach jeder Generation des evolutionären Algo-

rhythmus (offene Kreise) mit eingezeichnet. Das Isomerisierungsverhältnis, das mit einem unmodulierten Laserpuls erreicht wird, bleibt für beide Optimierungen im Wesentlichen über die Zeit konstant. Einzelne Schwankungen des Referenzsignals sind auf kurzzeitige Schwankungen in der Laserintensität zurückzuführen, da ähnliche Schwankungen auch in der gleichen Generation der Optimierungskurven erkennbar sind. Da allerdings sehr kleine Intensitäten des Anregungslasers zu sehr kleinen 400 nm Absorptionsänderungen mit einem niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis führen, die als Nenner in die Fitness-Funktion des Algorithmus eingehen, könnte das Isomerisierungsverhältnis auch physikalisch bedeutungslos hohe Werte annehmen und so eine erfolgreiche Optimierung erschweren. Um dies zu verhindern, wurde daher ein geeigneter Diskriminator als unterer Grenzwert des Nenners in der Fitnessfunktion verwendet, was auch bereits in Optimierungsexperimenten in der Gasphase erfolgreich eingesetzt wurde [91].

Im Fall der Maximierung des Isomerisierungsverhältnisses (Abbildung 7.8b), d.h. der Erhöhung der Isomerisierungseffizienz, erkennt man im Vergleich zum Referenzsignal deutlich eine Verbesserung des Verhältnisses als Funktion der Generation bis schließlich eine optimale Pulsform gefunden wurde und die Evolutionskurve in ein Plateau übergeht (gefüllte Kreise). Dieses Ergebnis zeigt, dass man unter Verwendung von adaptiv geformten Femtosekunden Laserpulsen in der Lage ist, das Isomerisierungsverhältnis zwischen gebildeten *cis*-Isomeren und angeregten *trans*-Molekülen zu verbessern. Zusätzlich konnte demonstriert werden, dass der Optimierungsalgorithmus dieses Verhältnis auch deutlich unter den Wert des ungeformten Referenzpulses zu minimieren (siehe Abbildung 7.8a) vermag. In diesem Fall wurde eine optimale Pulsform gefunden, welche die Isomerisierungseffizienz reduzieren konnte.

Natürlich muss noch, wie bereits in Kapitel 6 beschrieben wurde, überprüft werden, ob diese Ergebnisse einer erhöhten bzw. reduzierten Isomerisierungseffizienz nicht auch bereits mit „trivialen“ Ein-Parameter Kontrollmechanismen erreicht werden können. Dazu wird die Auswirkung einer Variation verschiedener Pulsparameter auf die Isomerisierungsreaktion untersucht. Zuerst wird der Einfluss von verschiedenen Pulsenergien des ungeformten Pump-Pulses auf das System gemessen. Das Verhältnis zwischen den erzeugten *cis*-Isomeren in ihrem Grundzustand und den angeregten *trans*-Molekülen bleibt bei einer Verringerung der Pulsenergie von 1.5 μJ bis zu 0.3 μJ nahezu konstant. Zusätzlich wurde das Reaktionsergebnis der Photoisomerisierung untersucht, das Laserpulse erzeugen, deren spektrale Phase mit einem linearen Chirp unterschiedlicher Größe moduliert ist. Dazu wurden zuerst der 800 nm Pumpimpuls vor der Frequenzverdopplung im Pulsformer linearer geschirpt. Wie in Abschnitt 7.2.2 erläutert wurde, bleibt ein linearer Chirp beim Prozess der Zweiten Harmonischen Erzeugung in einem nichtlinearen Kristall bis auf einen konstanten Faktor erhalten. Aber unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wird auch bei einer Variation der quadratischen spektralen Phase zwischen $-7500 - +7500 \text{ fs}^2$ keine signifikante Änderung des Verhältnisses von gebildeten *cis*-Molekülen zu angeregten *trans*-Molekülen beobachtet. Die Ergebnisse beider Versuche einer Ein-Parameter Kontrolle sind innerhalb ihrer statistischen Fehler als Balken an der y-Achse der Graphen in Abbildung 7.8a und b eingezeichnet. Somit ist demonstriert, dass die in den beiden Optimierungen erzielten Änderungen der Isomerisierungseffizienz nicht mit einfachen Variationen der Pulsparameter erreichbar sind.

Die optimalen Pulsformen der modulierten 400 nm Pump-Pulse beider Optimierungs-

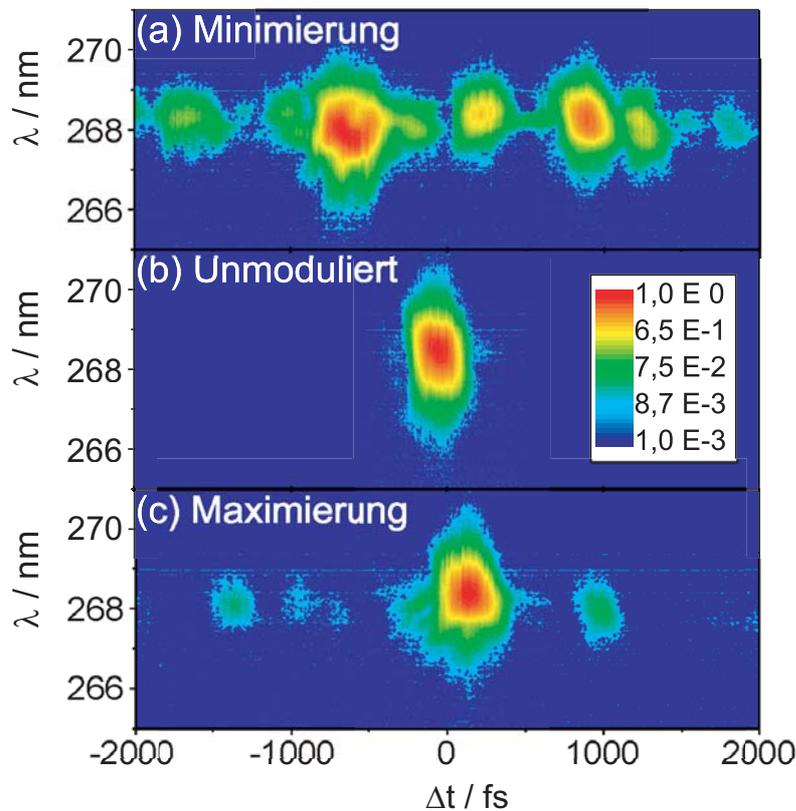


Abbildung 7.9: XFROG-Traces der optimalen 400 nm Laserpulse. In (a) ist die optimale Pulsform der Minimierung und in (c) der Maximierung des Verhältnisses zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer dargestellt. Zum Vergleich ist in (b) die XFROG-Trace eines unmodulierten 400 nm Pulses eingefügt.

strategien, die mit der XFROG-Technik aufgenommen wurden, sind in Abbildung 7.9 jeweils für die Minimierung (Abb. 7.9a) und die Maximierung (Abb. 7.9c) des Verhältnisses gezeigt. Zum Vergleich wurde in Abbildung 7.9b die XFROG-Trace des ungeformten 400 nm Referenz-Laserpulses eingefügt. Man erkennt, dass die optimale Pulsform der Maximierung der Isomerisierungseffizienz im Gegensatz zu jener Pulsform, die in der Minimierungsstrategie das optimale Ergebnis lieferte, eine weniger komplexe Struktur aufweist. Allerdings ist man aufgrund der Komplexität des Systems und den beteiligten Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel noch nicht in der Lage, aus diesen optimierten Pulsformen ein genaueres Modell des jeweiligen Kontrollmechanismus zu erstellen. Eine mögliche Deutung des Ergebnisses der Erhöhung der Effizienz der Isomerisierungsreaktion besteht nur dahingehend, dass aufgrund der recht hohen *cis*-Isomer Ausbeute, die bereits mit einem ungeformten Laserpuls erreicht wird, nur eine geringe Abweichung der optimierten Pulsform von dem bandbreitebegrenzten Fall genügt, um die Effizienz deutlich zu steigern. Auch ist für die symmetrischen kurzkettigen Cyanine bekannt, dass auf der angeregten Potentialfläche keine Energiebarriere entlang der Reaktionskoordinate existiert, so dass die Isomerisierungsreaktion auf einer schnellen Zeitskala von wenigen Pikosekunden verläuft [266, 269, 270]. Somit wäre auch ein kurzer Laserpuls in der

Lage, die Dynamik des Wellenpakets in die gewünschte Richtung zu beeinflussen. Andererseits zeigt die sehr komplexe Pulsform der Minimierung des Verhältnisses, dass eine Reduzierung der Photoisomerisierungsreaktion einen komplexeren Kontrollmechanismus benötigt, der eventuell auch andere molekulare Zustände sowie weitere Reaktionskoordinaten mit einbezieht. An dieser Stelle soll jedoch betont werden, dass der evolutionäre Algorithmus in Kombination mit der Modifizierung der spektralen Phase und der Amplitude eine optimale Ausnutzung der zugänglichen Zustände des molekularen Systems selbstständig ermöglicht um ein gestelltes Optimierungsziel zu erreichen. Dies ist selbst dann möglich, wenn noch keine detaillierten Informationen über die beteiligten Kontrollmechanismen vorliegen.

7.3 Zusammenfassung

Mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Experiment wurde demonstriert, dass die Technik der adaptiven Kontrolle es ermöglicht, selbst chemische Reaktionen in der flüssigen Phase zu steuern, die eine geometrische Umordnung des gesamten Molekülgerüsts beinhaltet. Dies wurde am Beispiel einer *trans* \rightarrow *cis* Photoisomerisierungsreaktion eines komplexen molekularen Systems in Lösung durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Effizienz der Isomerisierungsreaktion eines Cyanin-Farbstoffes (NK88) sowohl erhöht als auch reduziert werden kann. Zur Gewinnung eines geeigneten Rückkopplungssignals, mit dem quantitativ die Quantenausbeuten der gebildeten *cis*-Isomere verglichen mit den angeregten *trans*-Molekülen bestimmt werden können, wurde die transiente Absorptionsspektroskopie im UV/sichtbaren Spektralbereich ausgewählt. Mit dieser Technik konnte die photoinduzierte Dynamik des Systems zeitaufgelöst untersucht werden und somit die Absorptionsänderungen bei bestimmten Wellenlängen den Konzentrationen der jeweiligen Isomerkonfiguration zugeordnet werden. Auch wenn keine detaillierte Informationen über den Kontrollprozess oder die beteiligten Zustände verfügbar sind, war der evolutionäre Algorithmus in der Lage optimale Pulsformen zu generieren, die speziell an das Quantensystem angepasst sind, um die Isomerisierungsreaktion in den gewünschten Kanal zu führen. Dieses erfolgreiche Kontrollexperiment beweist, dass die Technik der adaptiven fs-Pulsformung selbst dann für die Steuerung einer chemischen Reaktion einsetzbar ist, wenn starke Wechselwirkungen mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen vorhanden sind.

Mögliche Anwendungen dieser Technik finden sich in vielen Gebieten der chemischen, biologischen sowie medizinischen Forschung, da dort *cis* – *trans* Isomerisierungsreaktionen die Basis vieler Primärprozesse bilden. Diese erfolgreiche Manipulation der geometrischen Molekülstruktur erweist sich zudem als großer Schritt in Richtung einer kontrollierten Stereoselektivität in der Photochemie, insbesondere im Hinblick auf die Umwandlung von chiralen Molekülen.

Da nun auch gezeigt werden konnte, dass in der flüssigen Phase neben der Kontrolle „einfacher“ Photoprozesse, wie z.B. die Mehrphotonen-Anregung eines Moleküls, auch eine Steuerung komplexer chemischer Reaktionen möglich ist, sind auch Experimente vorstellbar, in denen bimolekulare Reaktionen, etwa die Synthese neuer Substanzen, in der vom Experimentator vorgegebenen Weise manipuliert werden könnten.

8 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Methode der adaptiven Pulsformung, die in unserer Arbeitsgruppe schon in der Gasphase zur gezielten Steuerung der Produktverteilungen in chemischen Reaktionen eingesetzt wurde, auch in der flüssigen Phase experimentell an photoinduzierten Reaktionen zu realisieren. Eine Erweiterung der Technologie der adaptiven Quantenkontrolle auf die kondensierte Phase stellt einen wichtigen Schritt in Richtung einer breiten Anwendbarkeit zur Steuerung von chemischen Reaktionen dar. Die größere Teilchendichte im Vergleich zur Gasphase ermöglicht zum einen eine Erhöhung der erzielbaren absoluten Produktausbeuten. Andererseits ergibt sich erst dadurch die Möglichkeit, reale chemische Reaktionen, wie bimolekulare Reaktionen, gezielt zu steuern, da Stöße zwischen verschiedenen Molekülen aufgrund der größeren Teilchendichte wahrscheinlicher werden.

Die Methode der adaptiven Femtosekunden Quantenkontrolle ist für die Anwendung in der flüssigen Phase bestens geeignet, da sie eine kohärente Kontrolle von photoinduzierten molekularen Prozessen selbst in komplexen Quantensystemen erlaubt. In dieser experimentellen Umsetzung des theoretischen Vorschlags einer „geschlossenen Kontrollschleife“ („Closed-Loop“) von Judson und Rabitz wird die spektrale Phasenstruktur von Femtosekunden Laserpulsen, die eine große Frequenzbandbreite aufweisen, in einem computergesteuerten Pulsformer moduliert [88]. Der resultierende geformte Laserpuls wechselwirkt anschließend mit dem zu untersuchenden molekularen System und steuert aktiv die Entwicklung des erzeugten Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche. Eine quantitative Messung der erzeugten Photoprodukte dieser Licht-Materie Wechselwirkung dient als Rückkopplungssignal eines selbstlernenden Computeralgorithmus. Der auf dem Prinzip der Evolutionstheorie arbeitende Algorithmus verbessert nun iterativ die Pulsform bis ein Optimum des gewünschten Reaktionkanals erreicht wird. Da diese adaptive Methode nur Informationen über den Ausgang der Reaktion benötigt, sind für den Optimierungsprozess keinerlei Informationen über das Quantensystem selbst, wie die Form der Potentialflächen, notwendig, die für komplexe Moleküle (und speziell in der flüssigen Phase) auch nicht in ausreichender Genauigkeit existieren. Das modulierte elektrische Feld des Laserpulses passt sich somit entsprechend der gestellten Kontrollaufgabe automatisch den molekularen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems an.

Um jedoch die Anwendung dieser adaptiven Technik auch in der kondensierten Phase zu demonstrieren, mussten neue Methoden zur Gewinnung eines Rückkopplungssignals gefunden werden, da die direkte Aufnahme der erzeugten Photoprodukte durch die Flugzeit-Massenspektrometrie, wie sie erfolgreich in der Gasphase eingesetzt wurde [90], in einer Flüssigkeit nicht möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher alternative

Möglichkeiten eines quantitativen Rückkopplungssignals für die adaptive Kontrolle in der flüssigen Phase untersucht. Neben der Emissionsspektroskopie sind vor allem transiente Absorptionstechniken im UV/sichtbaren oder infraroten Spektralbereich dazu geeignet, die mit einem geformten Laserpuls erzeugten Photoprodukte nachzuweisen. Die notwendige Frequenzkonversion in die jeweiligen Frequenzbereiche erfolgt mit Hilfe nichtlinearer Prozesse, wie der Erzeugung eines Weisslichtkontinuums durch Selbstphasenmodulation oder den optisch parametrischen Prozess und anschließender Differenzfrequenzmischung zur Produktion eines infraroten Laserpulses.

Es konnte in einem ersten Test-Experiment gezeigt werden, dass mit der Technik der adaptiven Pulsformung tatsächlich auch in der kondensierten Phase eine kohärente Kontrolle möglich ist. Dabei wurde die Emissionsspektroskopie verwendet, um einen Ladungstransferprozess zwischen Metallzentrum und Ligand (MLCT) in einem komplexen Ru(II)-Komplex ($[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$) in Lösung durch eine Veränderung der Phasenfunktion eines fs-Laserpulses zu steuern. Die Verwendung der spontanen Emission als Rückkopplungssignal der Optimierungsschleife erlaubte somit die adaptive Kontrolle des MLCT-Anregungsprozesses. Da für diesen Anregungsschritt mindestens zwei Photonen bei 800 nm benötigt werden, zeigte es sich jedoch, dass die dominierende Intensitätsabhängigkeit dieses Prozesses eine molekularspezifische Anpassung des optimalen elektrischen Feldes verhindert. Allerdings konnte ein Vergleich der Emissionsausbeute mit der Signalausbeute von frequenzverdoppeltem Licht in einem nichtlinearen Kristall zeigen, dass durch diese „Auslöschung“ des intensitätsabhängigen Faktors in beiden Prozessen zwei explizite Formen der Phasenfunktion gefunden werden können, die dieses Verhältnis jeweils maximieren oder minimieren. Ein Ansatz zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse konnte mit Hilfe eines einfachen störungstheoretischen Modells beschrieben werden. Dieses Experiment war die erste Demonstration, dass die adaptive fs-Pulsformung mit einem 128-Parameter Suchraum selbst unter den erschwerten Bedingungen der kondensierten Phase optimale Pulsformen finden kann, die sensitiv auf die elektronischen und Schwingungseigenschaften eines komplexen Moleküls sind.

In einem zweiten Experiment wurde diese Anpassungsfähigkeit des elektrischen Feldes auf die molekularen Eigenschaften dahingehend ausgenutzt, erstmals eine photochemische Selektivität zwischen zwei verschiedenen Substanzen in der kondensierten Phase mit Hilfe komplex geformter Laserpulse zu demonstrieren. Dabei sollte die jeweilige Zwei-Photonen Anregung des MLCT-Komplexes $[\text{Ru}(\text{dpb})_3]^{2+}$, das auch in dem vorangegangenen Experiment verwendet wurde, gegenüber dem Farbstoffmolekül DCM selektiv kontrolliert werden. Wiederum diente die spontane Emissionsausbeute beider Substanzen nach Photoanregung als Rückkopplungssignal für die Effektivität des Anregungsschritts. Trotz der Erfolgslosigkeit dieser Kontrollaufgabe durch den Einsatz verschiedener Ein-Parameter Kontrollmethoden, wie der Variation der Anregungswellenlänge, der Intensität sowie des linearen Chirps, konnte eine Optimierung des Verhältnisses der beiden Emissionsausbeuten mit Hilfe der Multi-Parameter adaptiven Pulsformung erzielt werden. Das Ergebnis dieses Experiments zeigt, dass photoinduzierte Prozesse in zwei unterschiedlichen molekularen Substanzen selektiv und simultan kontrolliert werden können. Zudem konnte aus den charakterisierten optimalen Laserpulsformen geschlossen werden, dass trotz der Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit ihrer Lösungsumgebung die Phasenkohärenzen auf einer Zeitskala von bis zu 1 ps erhalten bleiben

müssen. Eine mögliche Anwendung dieser Methode besteht in der Zwei-Photonen Mikroskopie, in der neben der räumlichen Auflösung auch eine „chemische“ Auflösung erreicht werden kann, was kürzlich erfolgreich in der Gruppe von M. Dantus demonstriert wurde [251]. Weiterhin kann das erzielte Ergebnis einer selektiven Anregung zweier Moleküle als ein Schritt in Richtung der Kontrolle bimolekularer chemischer Reaktionen angesehen werden, wobei eine spezifische Ausgangssubstanz durch einen geformten Laserpuls „aktiviert“ wird, um eine Synthese zu einem dritten Reaktionsprodukt zu erreichen.

Nachdem in den beiden bisherigen Experimenten nur der relativ „einfache“ Photoprozess der Multi-Photonen Anregung kontrolliert wurde, war das Ziel des dritten Experiments eine gezielte Steuerung einer komplexeren chemischen Reaktion. Die chemische Reaktion, die von uns zur Untersuchung ausgewählt wurde, bestand in der photoinduzierten Änderung der molekularen Geometrie. Dabei wurde mit Hilfe der adaptiven Pulsformung eine optimale Kontrolle der Photoisomerisierungsreaktion von in Methanol gelöstem 3,3-Diethyl- 2,2-Thiacyanine Iodide (NK88) demonstriert. Das dazu benötigte Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus wird durch transiente Absorptionsspektroskopie im ultravioletten/sichtbaren Spektralbereich bereitgestellt. Eine Untersuchung der Dynamik der Isomerisierungsreaktion mit Hilfe der Pump-Probe Technik erlaubte eine Zuordnung zweier verschiedener Absorptionsbereiche zu den jeweiligen Isomeren. Die *trans*- zu *cis*-Isomerisierungsreaktion erfolgt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nach der Anregung durch einen 400 nm fs-Laserpuls. Die Ergebnisse der Optimierung zeigten, dass die in spektraler Phase und spektraler Amplitude geformten Laserpulse sowohl eine Erhöhung als auch eine Verringerung der relativen Ausbeute des *cis*- im Verhältnis zum *trans*-Isomer erzielen konnten. Somit konnte demonstriert werden, dass durch die Optimierung des Verhältnisses der Quantenausbeuten der beiden Isomere eine Kontrolle der Effizienz der *trans* \rightarrow *cis*-Photoisomerisierung in der flüssigen Phase möglich ist. Die erhaltenen Optimierungsergebnisse können als Ausgangspunkt für viele verschiedene Aufgaben in der chemischen, biologischen oder medizinischen Forschung angesehen werden, in denen Isomerisierungsreaktionen von großer Bedeutung sind. Mit diesem experimentellen Ergebnis ist man zudem einer möglichen Kontrolle von Enantiomeren einen großen Schritt näher gekommen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der fs-Lasertechnologie in Verbindung mit der Technik der adaptiven Femtosekunden Quantenkontrolle Experimente durchgeführt wurden, die einen wichtigen Beitrag zu dem neuen Forschungsbereich der Femtochemie darstellen. Die Erweiterung dieser Technik auf die flüssige Phase beschreibt einen ersten Erfolg in Richtung einer neuartigen Chemie.

A Optimierung einer Katalysator-Aktivierung

A.1 Einführung

Ein Schwerpunkt der chemischen Industrie liegt in der Herstellung von Polymeren. Der jährliche Umsatz allein der Polyolefine betrug im Jahr 2000 mehrere Milliarden Dollar bei einer weltweiten Produktionsmenge von über 80 Milliarden Kilogramm, wobei der Hauptanteil von etwa 50 Milliarden Kilogramm auf Polyethylen entfiel [280]. Bei dieser so genannten Ziegler-Natta-Polymerisation werden hauptsächlich speziell entwickelte Metallozen-Katalysatoren zum Auslösen der Polymerisationsreaktion bei Normaldruck eingesetzt. Sie dient zur Herstellung von Polymeren mit bestimmter „Taktizität“, d.h. die relative Stereoisometrie der Hauptkette eines Polymer-Moleküls. Diese Katalysatoren werden insbesondere zur Herstellung von isotaktischem Polypropen und außerdem zur Herstellung von linearem Polyethylen eingesetzt (bei der radikalischen Polymerisation von Ethen entsteht aufgrund von Kettenübertragungsreaktionen verzweigtes Polyethylen). Zudem ermöglichen es diese Metallozen-Katalysatoren, die physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen, wie Elastizität, Härte, Sprödigkeit, aber auch elektrische Leitfähigkeit und Dichte genau zu kontrollieren. Allerdings ist in den meisten Fällen die Aktivierung der Katalysatoren mit vielen Zwischenschritten und zum Teil hochgiftigen und sehr teuren Substanzen verbunden [281]. Aus diesen Gründen sind die Kosten für Polyolefine, die auf diese Weise polymerisiert werden, im Vergleich zu anderen Polymeren zu hoch, so dass der Marktanteil weit hinter den Erwartungen zurückblieb. Sollte eine direkte und effizientere Aktivierung eines Metallozen-Katalysators mit Hilfe speziell geformter fs-Laserpulsen möglich sein, so könnten die Kosten für die Herstellung dieses Polymers gesenkt werden, was bei diesen Produktionsmengen einem großen Wettbewerbsvorteil entsprechen würde. Das in diesem Kapitel vorgestellte Kontroll-Experiment zur Aktivierung eines Metallozen-Katalysators in der Gasphase wurde in Kooperation mit der BASF AG durchgeführt und stellt einen ersten Schritt in Richtung lasergesteuerter Polymerherstellung in der flüssigen Phase dar.

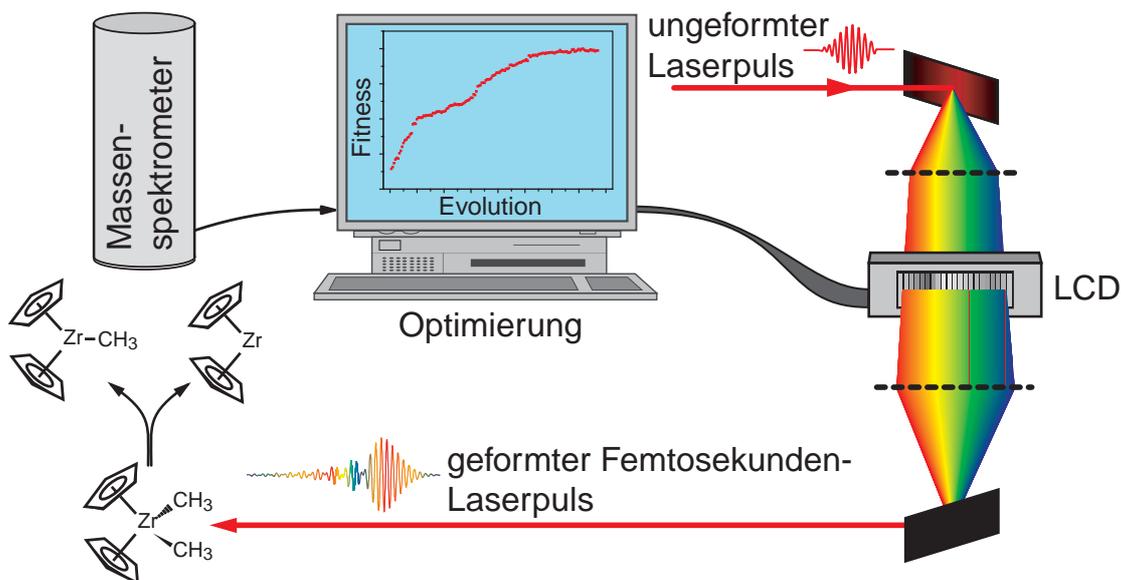


Abbildung A.1: Schematischer experimenteller Aufbau. Die geformten fs-Laserpulse werden in das Wechselwirkungsgebiet mit dem effusiven Molekularstrahl in einer Hochvakuumapparatur fokussiert. Die gebildeten Ionen der Muttersubstanz sowie der gebildeten Fragmente aus der Photodissoziationsreaktion werden in einem Reflektron-Flugzeitspektrometer massenaufgelöst nachgewiesen. Somit bildet die Ausbeute der einzelnen Fragmente ein direktes Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus.

A.2 Experimentelle Durchführung

A.2.1 Experimenteller Aufbau

Der verwendete experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung A.1 dargestellt. Ein identischer Aufbau wurde schon bei den Kontroll-Experimenten zu den Photodissoziationsreaktionen von komplexen Organometallen [90,91] und Polyhalogeniden [172] eingesetzt. Der Laser wird zunächst in eine Hochvakuumapparatur senkrecht zum Molekularstrahl des zu optimierenden Katalysators eingestrahlt. Die im Wechselwirkungsgebiet mit dem Laserfokus gebildeten Ionen der Muttersubstanz und der Photodissoziationsprodukte werden in einem Reflektron-Flugzeitspektrometer massenaufgelöst detektiert [282]. Bei dieser Spektrometer-Bauart ist die Massenauflösung groß genug, um selbst bei der Muttersubstanz Unterschiede von einer Atommasse zu erkennen (siehe Abbildung A.3). Die Optimierungsprozedur erfolgt wiederum nach dem „Closed-Loop“-Schema, wobei die Signalausbeuten der einzelnen Fragment-Ionen als Rückkopplungssignal für den evolutionären Algorithmus dienen. Die Datenaufnahme erfolgte mit Hilfe einer Einzelereignis-Zähltechnik (engl. „single-event counting“) unter Verwendung einer „Multiscaler“-Karte (FAST P7886).

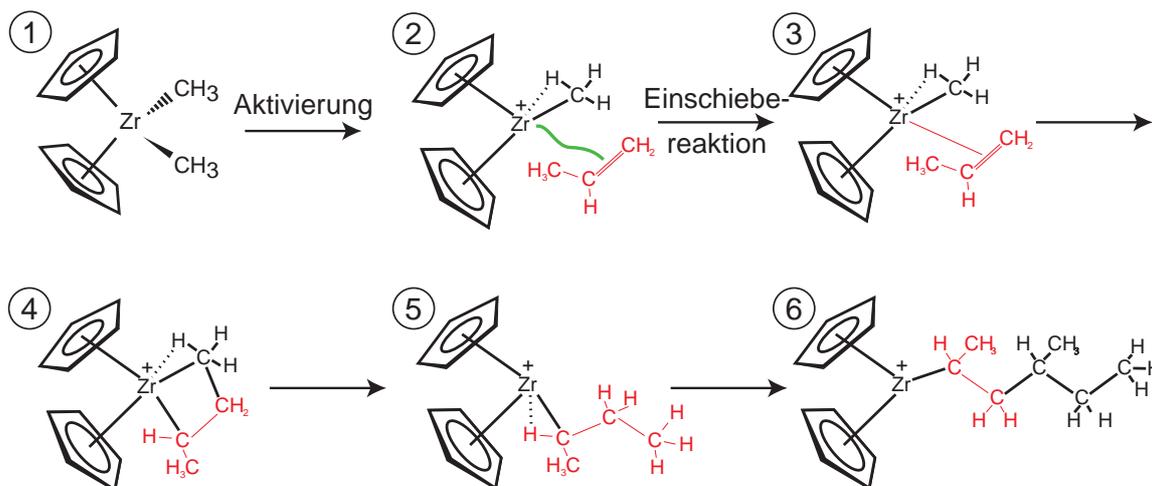


Abbildung A.2: Ziegler-Natta Polymerisierungsreaktion. Bei dem verwendete Metallozen-Katalysator (Bis-(Cyclopentadienyl)-Zirkonium-Dimethyl, $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$) sind an das Zr-Zentralatom zwei Methylgruppen gebunden. Zur Aktivierung des Katalysators muss eine dieser beiden CH_3 -Liganden abgespalten werden. Unter Zuleitung von Olefin-Molekülen, wie Ethen, beginnt an dieser Bindungsstelle die Polymerisierungsreaktion durch eine so genannte „Einschiebungsreaktion“.

A.2.2 Das molekulare System

Der untersuchte Ziegler-Natta-Katalysator Bis-(Cyclopentadienyl)-Zirkonium-Dimethyl ($(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$) gehört zur Gruppe der Metallozen-Katalysatoren. Das zentrale Metall-Atom ist in diesem Fall das Übergangsmetall Zirkonium, an das zwei Cyclopentadien-Ringe planar gebunden sind. Senkrecht über und unter dieser Ebene befinden sich zwei Methylgruppen. Zum Start einer Olefin-Polymerisierungsreaktion benötigt man den Katalysator in einem aktivierten Zustand (siehe Abbildung A.2). Dazu muss eine der beiden CH_3 abgespalten werden, so dass unter Zuleitung von Olefin-Molekülen an dieser Bindungsstelle die Polymerisierung beginnt. Üblicherweise werden in der Polymer-Chemie für den Reaktionsschritt der Aktivierung spezielle Kokatalysator-Moleküle eingesetzt. Für diese Art von Metallozen-Katalysator werden in der Industrie hauptsächlich Methylaluminooxane ($[\text{-Al}(\text{Me})-\text{O-}]_n$, MAO) als Kokatalysator verwendet. Diese Substanz hat neben dem hohen Preis und der nicht einfachen Handhabung den weiteren Nachteil, dass trotz intensiver Forschung die exakte Struktur von MAO noch immer nicht eindeutig geklärt ist [281]. Das Kettenwachstum geschieht anschließend durch eine so genannte „Einschiebungsreaktion“. Das Olefin-Monomer, das als Ligand an das Zirkoniumatom gebunden ist, schiebt sich zwischen das Zirkoniumatom und das Kohlenstoffatom der zweiten Methylgruppe. Im Komplex gibt es nun wieder eine freie Bindungsstelle, an die sich ein anderes Monomer anlagern kann. Dieses Olefin-Molekül schiebt sich ebenfalls zwischen die wachsende Molekülkette und das Zirkoniumatom. Daher ist es notwendig, dass die Bindung des zweiten Methyl-Liganden an das Zirkoniumatom erhalten bleibt. Diese Polymerisierungsreaktion wird so lange wiederholt, bis die Reaktion abbricht.

Ein Massenspektrum von $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ist in Abbildung A.3a gezeigt. Der Aus-

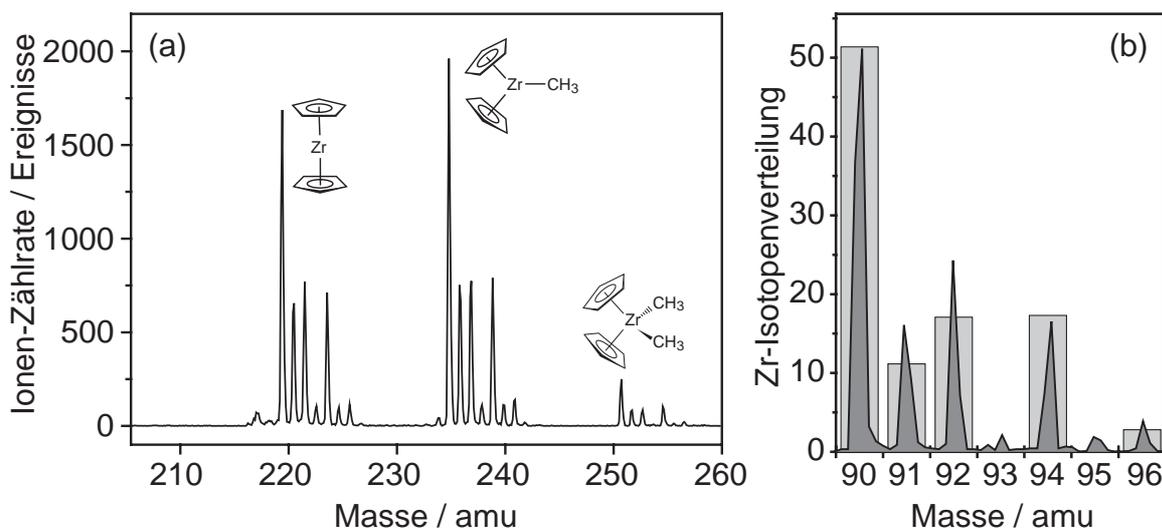


Abbildung A.3: (a) Massenspektrum von $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$. Der Ausschnitt des Flugzeit-Massenspektrums zeigt die Verteilung der Muttersubstanz sowie der beiden Haupt-Fragmente, die von der Abspaltung einer bzw. beider Methyl-Gruppen herrühren. (b) Die einzelnen Massenpeaks in allen drei Gruppen spiegeln hauptsächlich die natürliche Isotopen-Verteilung von Zirkonium wider. Dabei stellt das Zr-Isotop der Masse 90 amu mit über 50% das größte Signal.

schnitt zeigt neben der Muttersubstanz bei der Masse 251 amu noch die beiden Haupt-Fragmente der Photodissoziation, die von der Abspaltung einer bzw. beider Methylgruppen herrühren. Auffällig ist hierbei, dass bei allen drei Molekülen eine Verteilung von jeweils 5 Massenpeaks erkennbar ist. Diese Verteilung spiegelt jedoch hauptsächlich nur die natürliche Isotopen-Häufigkeit des Zirkoniums wider, wie in Abbildung A.3b zu sehen ist.

A.2.3 Optimierung der Katalysator-Aktivierung in der Gasphase

Wie zu Anfang schon erwähnt, war das Ziel der Optimierung eine selektive Aktivierung des Ziegler-Natta-Katalysators. Dazu sollte mit Hilfe speziell geformter fs-Laserpulse eine der beiden Methyl-Liganden abgespalten werden, die Bindung der zweiten Methylgruppe jedoch erhalten bleiben (siehe Abbildung A.4), da diese für die Einschleppungsreaktion während der Polymer-Kettenbildung notwendig ist. Zur Rückkopplung wurde daher als Fitnesskriterium für den evolutionären Algorithmus die Maximierung des Verhältnisses zwischen der Abspaltung einer Methylgruppe und der Photodissoziation beider CH_3 -Liganden verwendet. Dabei wurden jeweils die Massenpeaks des Zr-Isotops der Masse 90 amu ausgewählt, das es mit über 50% das größte Signal der Isotopenverteilung liefert.

Ein Vergleich der vor und nach der Optimierung aufgenommenen Massenspektren ist in Abbildung A.5 zu sehen. Das in Abb. A.5a abgebildete Massenspektrum wurde mit einem unmodulierten 800nm Laserpuls erzeugt, während in Abb. A.5b das Massenspektrum des optimal geformten Laserpulses gezeigt ist. Man erkennt deutlich, dass in der Optimierung eine Selektivität der beiden Photodissoziationskanäle erreicht werden kann-

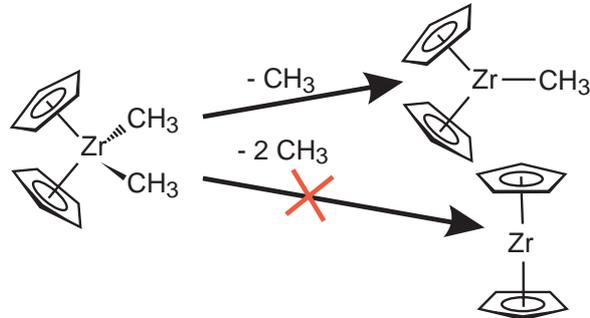


Abbildung A.4: Optimierungsziel der Katalysator-Aktivierung. Es sollte mit Hilfe der adaptiven Pulsformung selektiv eine der beiden Methyl-Gruppen abgespalten werden ohne die Bindung der anderen zu brechen. Daher war das Fitness-Kriterium für den Algorithmus, das Verhältnis des Fragments $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)$ zu $(\text{Cp})_2\text{Zr}$ zu maximieren. Dabei wurden jeweils die Massenpeaks von $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)$ und $(\text{Cp})_2\text{Zr}$ für das Zr-Isotop der Masse 90 amu ausgewählt.

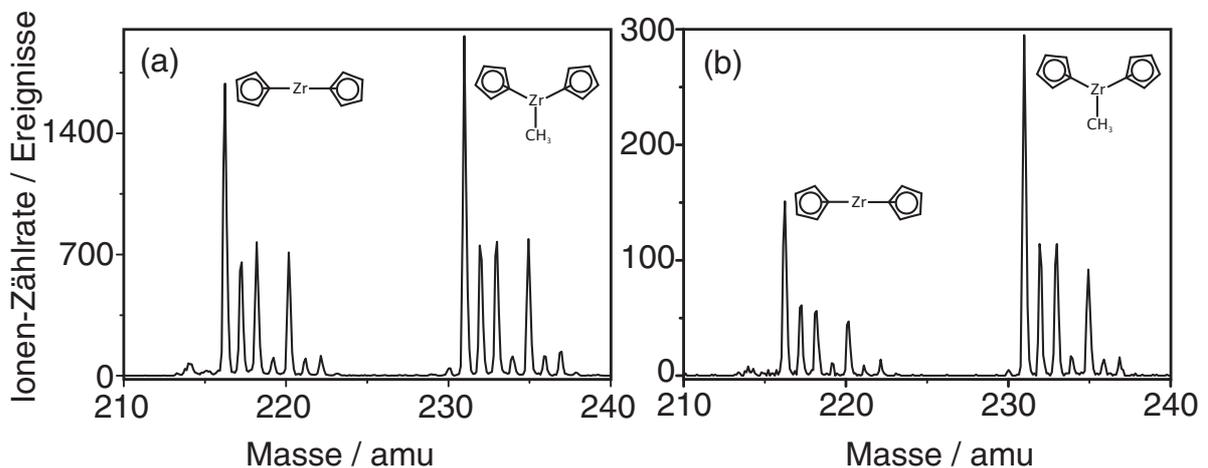


Abbildung A.5: Vergleich der Massenspektren, die (a) mit einem unmodulierten Laserpuls und (b) mit dem optimal geformten Laserpuls aufgenommen wurden. Man erkennt deutlich, dass nach der Optimierung die Abspaltung beider Methyl-Gruppen stark reduziert werden konnte.

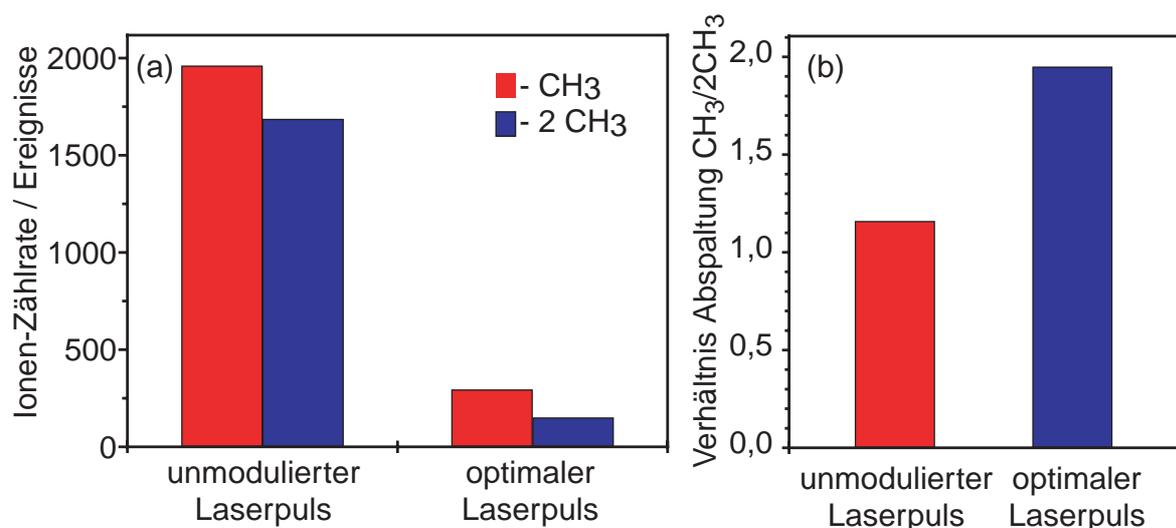


Abbildung A.6: Quantitatives Ergebnis der Optimierung. (a) In diesem Säulendiagramm sind die Signalhöhen der jeweiligen Fragmente (rot: Abspaltung einer CH₃-Gruppe; blau: Abspaltung beider CH₃-Gruppen) für den unmodulierten Laserpuls (linke Seite) und den optimierten Puls (rechte Seite) abgebildet. Die Absolutausbeute der Fragment-Ionen sank allerdings aufgrund der verminderten Spitzenintensität ab. (b) Das Verhältnis der beiden Fragmente konnte jedoch durch die Optimierung von ca. 1,15 auf etwa 1,95 erhöht werden.

te und so die Abspaltung beider Methyl-Gruppen stark reduziert wurde. Dies zeigt, dass die Technik der adaptiven Pulsformung auch dafür geeignet ist, gezielt eine gewünschte Bindung in einem komplexen Metallozen-Katalysator zu brechen, und gleichzeitig eine Bindung zu einem identischen Liganden zu erhalten.

Eine quantitative Analyse der Optimierung ist in Abbildung A.6 dargestellt. In dem Säulendiagramm von Abb. A.6a sind die Signalhöhen der jeweiligen Photodissoziationsprodukte für den unmodulierten Laserpuls (linke Seite) sowie für die optimale Pulsform (rechte Seite) abgebildet. Neben der deutlichen Erhöhung des Verhältnisses zwischen den beiden Photofragmenten von ca. 1,15 für den unmodulierten Fall auf einen Wert von über 1,95 nach der Optimierung (vgl. Abbildung A.6b) sank jedoch aufgrund der verminderten Spitzenintensität die Absolutausbeute der Fragment-Ionen. Dies ist allerdings kein Fehler der Optimierungsprozedur, sondern geht auf das gewählte Fitnesskriterium zurück. Eine weitere Optimierung mit dem Kontrollziel der Maximierung der absoluten Produktausbeute des einfach dissoziierten Katalysators ergab zwar eine Erhöhung der Anzahl der aktivierten Katalysator-Moleküle, aber gleichzeitig auch eine vermehrte Anzahl derjenigen Moleküle, bei denen beide CH₃-Liganden abgespalten wurden. Der Einsatz einer erweiterten Fitness-Funktion, die sowohl das Verhältnis als auch die Absolutausbeute berücksichtigt, könnte hier bei weiteren Optimierungen ein besseres Ergebnis liefern, wie in unserer Gruppe für ein Organometall-Molekül bereits erfolgreich demonstriert wurde [91].

A.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die erfolgreiche Optimierung einer Aktivierungsreaktion eines Metallozen-Katalysators in der Gasphase demonstriert. Dabei sollte die Bindung zwischen dem Übergangsmetallatom und einer Methyl-Gruppe durch einen optimal geformten Laserpuls unter Erhaltung der Bindung des zweiten identischen CH_3 -Liganden an das Zirkonium selektiv gebrochen werden. Diese erfolgreiche Aktivierung des $(\text{Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)$ Katalysators in Kombination mit der Technik der kohärenten Kontrolle war ein Vorexperiment zu der Anwendung dieser Methode zum katalysieren einer Polymerisierungsreaktion in der flüssigen Phase. Dabei sollte der gelöste Katalysator ohne Zugabe eines weiteren Kokatalysators wie MAO durch einen selektiven Bindungsbruch aktiviert werden und unter Zuleitung von Olefin-Monomeren, etwa Ethen, die Einschiebungsreaktion zur Bildung von Polymer-Ketten gestartet werden können. Da diese langkettigen Olefin-Polymere durch ihre charakteristische Schwingungsfrequenzen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen im infraroten Spektralbereich eindeutig identifiziert werden können, bietet sich zur Gewinnung eines quantitativen Rückkopplungssignals die Technik der transienten IR-Absorptionsspektroskopie an. Sollte dies gelingen, so wäre dies ein erster Schritt zum möglichen großtechnischen Einsatz dieser Technik in der industriellen Produktion von Olefin-Polymeren, da keine Zwischenschritte in der Katalysator-Aktivierung notwendig sind, die unerwünschte Nebenprodukte erzeugen. Als Alternative dazu könnte man aus der optimalen Pulsform Informationen für die gezielte Auswahl eines effizienteren Katalysators bzw. Kokatalysators gewinnen, die ein langwieriges und teures „Screening“ verschiedener Katalysatorarten überflüssig macht.

Literaturverzeichnis

- [1] J.-C. Diels and W. Rudolph.
Ultrashort Laser Pulse Phenomena.
Academic Press, London (1996).
- [2] C. Rullière (Ed.).
Femtosecond Laser Pulses.
Springer, Berlin (1998).
- [3] J. J. Sakurai.
Modern Quantum Mechanics.
Second edition. Addison Wesley, Reading (1994).
- [4] M. Göppert-Mayer.
Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen.
Ann. Phys. **9**, 273–294 (1931).
- [5] F. H. M. Faisal.
Theory of Multiphoton Processes.
Plenum, New York (1987).
- [6] D. Meshulach and Y. Silberberg.
Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses.
Phys. Rev. A **60**, 1287–1292 (1999).
- [7] N. Dudovich, B. Dayan, S. M. G. Faeder, and Y. Silberberg.
Transform-limited pulses are not optimal for resonant multiphoton transitions.
Phys. Rev. Lett. **86**, 47–50 (2001).
- [8] H. B. Bebb and A. Gold.
Multiphoton ionization of hydrogen and rare-gas atoms.
Phys. Rev. **143**, 1–24 (1966).
- [9] F. Biraben, B. Cagnac, and G. Grynberg.
Experimental evidence of two-photon transition without doppler broadening.
Phys. Rev. Lett. **32**, 643–645 (1974).
- [10] M. D. Levenson and N. Bloembergen.
Observation of two-photon absorption without doppler broadening on the 3S-5S transition in sodium vapor.
Phys. Rev. Lett. **32**, 645–648 (1974).
- [11] P. F. Liao and J. E. Bjorkholm.
Direct observation of atomic energy level shifts in two-photon absorption.
Phys. Rev. Lett. **34**, 1–4 (1975).

- [12] M. Weissbluth.
Photon-Atom Interactions.
Academic Press, San Diego (1989).
- [13] B. L. Li, A. E. Johnson, S. Mukamel, and A. B. Myers.
The Brownian oscillator model for solvation effects in spontaneous light-emission and their relationship to electron-transfer.
J. Am. Chem. Soc. **116**, 11039–11047 (1994).
- [14] W. P. de Boeij, M. S. Pshenichnikov, K. Duppen, and D. A. Wiersma.
Ultrafast optical-dynamics of HITCI in ethylene-glycol - a non-Markovian Brownian oscillator description.
Chem. Phys. Lett. **224**, 243–252 (1994).
- [15] A. B. Myers.
Molecular electronic spectral broadening in liquids and glasses.
Annu. Rev. Phys. Chem. **49**, 267–295 (1998).
- [16] R. F. Loring, Y. J. Yan, and S. Mukamel.
Time-resolved Fluorescence and hole-burning line-shapes of solvated molecules - longitudinal dielectric-relaxation and vibrational dynamics.
J. Chem. Phys. **87**, 5840–5857 (1987).
- [17] T. J. Kang, J. W. Yu, and M. Berg.
Limitations on measuring solvent motion with ultrafast transient hole burning.
J. Chem. Phys. **94**, 2413–2424 (1991).
- [18] G. R. Fleming and M. H. Cho.
Chromophore-solvent dynamics.
Annu. Rev. Phys. Chem. **47**, 109–134 (1996).
- [19] D. A. Wiersma, W. P. de Boeij, and M. S. Pshenichnikov.
Ultrafast solvation dynamics explored by femtosecond photon echo spectroscopies.
Annu. Rev. Phys. Chem. **49**, 99–123 (1998).
- [20] R. V. Ambartsumian and V. S. Letokhov.
In C. B. Moore (Ed.), *Chemical and biochemical applications of lasers*, volume 3. Academic Press, New York (1977).
- [21] V. S. Letokhov.
Photophysics and photochemistry.
Phys. Today pp. 23–32 (1977).
- [22] N. Bloembergen and E. Yablonovitch.
Infrared-laser-induced unimolecular reactions.
Phys. Today pp. 23–30 (1978).
- [23] A. H. Zewail.
Laser chemistry—Is it possible?
Phys. Today **33**, 27–33 (1980).
- [24] J. Jortner, R. D. Levine, and S. A. Rice (Eds.).
Photoselective Chemistry, volume 47 of *Advances in Chemical Physics*.
Wiley, New York (1981).

-
- [25] N. Bloembergen and A. H. Zewail.
Energy redistribution in isolated molecules and the question of mode-selective laser chemistry revisited.
J. Phys. Chem. **88**, 5459–5465 (1984).
- [26] T. Elsaesser and W. Kaiser.
Vibrational and vibronic relaxation of large polyatomic molecules in liquids.
Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 83–107 (1991).
- [27] D. J. Nesbitt and R. W. Field.
Vibrational energy flow in highly excited molecules: Role of intramolecular vibrational redistribution.
J. Phys. Chem. **100**, 12735–12756 (1996).
- [28] M. Gruebele and R. Bigwood.
Molecular vibrational energy flow: Beyond the golden rule.
Int. Rev. Phys. Chem. **17**, 91–145 (1998).
- [29] V. Wong and M. Gruebele.
How does vibrational energy flow fill the molecular state space?
J. Phys. Chem. A **103**, 10083–10092 (1999).
- [30] W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh.
Coherent control of quantum dynamics: The dream is alive.
Science **259**, 1581–1589 (1993).
- [31] R. J. Gordon and S. A. Rice.
Active control of the dynamics of atoms and molecules.
Annu. Rev. Phys. Chem. **48**, 601–641 (1997).
- [32] S. A. Rice and M. Zhao.
Optical Control of Molecular Dynamics.
Wiley, New York (2000).
- [33] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa.
Chemistry—Whither the future of controlling quantum phenomena?
Science **288**, 824–828 (2000).
- [34] M. Shapiro and P. Brumer.
Coherent control of atomic, molecular, and electronic processes.
In B. Bederson and H. Walther (Eds.), *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 42 of *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics Series*, pp. 287–345. Academic Press, London (1999).
- [35] T. Brixner, N. H. Damrauer, and G. Gerber.
Femtosecond quantum control.
In B. Bederson and H. Walther (Eds.), *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 46 of *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics Series*, pp. 1–54. Academic Press, London (2001).
- [36] D. J. Tannor.
Introduction to Quantum Mechanics: A Time Dependent Perspective.
University Science Press, Sausalito (2002).

- [37] M. Shapiro and P. Brumer.
Principles of Quantum Control of Molecular Processes.
Wiley, New York (2003).
- [38] A. J. Lichtenberg and M. A. Lieberman.
Regular and stochastic motion.
Springer Verlag, New York (1983).
- [39] D. K. Arrowsmith and C. M. Place.
An introduction to dynamical systems.
Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- [40] E. Ott, C. Grebogi, and J. A. Yorke.
Controlling chaos.
Phys. Rev. Lett. **64**, 1196–1199 (1990).
- [41] D. Auerbach, C. Grebogi, E. Ott, and J. A. Yorke.
Controlling chaos in high dimensional systems.
Phys. Rev. Lett. **69**, 3479–3482 (1992).
- [42] W. L. Ditt, S. N. Rauser, and M. L. Spano.
Experimental control of chaos.
Phys. Rev. Lett. **65**, 3211–3214 (1990).
- [43] S. Hayes, C. Grebogi, E. Ott, and A. Mark.
Experimental control of chaos for communication.
Phys. Rev. Lett. **73**, 1781–1784 (1994).
- [44] R. Kosloff and S. A. Rice.
The influence of quantization on the onset of chaos in hamiltonian systems: The Kolmogorov entropy interpretation.
J. Chem. Phys. **74**, 1340–1349 (1981).
- [45] S. A. Rice and R. Kosloff.
Is dynamical chaos the same phenomenon in classical and quantum mechanical hamiltonian systems.
J. Phys. Chem. **86**, 2153–2158 (1982).
- [46] G. M. Huang, T. J. Tarn, and J. W. Clark.
On the controllability of quantum-mechanical systems.
J. Math. Phys. **24**, 2608–2618 (1983).
- [47] J. Manz.
A simplified proof of the Kosloff-Rice theorem: Intramolecular quantum dynamics cannot be chaotic.
J. Chem. Phys. **91**, 2190–2193 (1989).
- [48] M. Demiralp and H. Rabitz.
Optimally controlled quantum molecular dynamics: A perturbation formulation and the existence of multiple solutions.
Phys. Rev. A **47**, 809–816 (1993).
- [49] P. Brumer and M. Shapiro.
Control of unimolecular reactions using coherent light.
Chem. Phys. Lett. **126**, 541–546 (1986).

-
- [50] M. Shapiro, J. W. Hepburn, and P. Brumer.
Simplified laser control of unimolecular reactions: Simultaneous (ω_1, ω_3) excitation.
Chem. Phys. Lett. **149**, 451–454 (1988).
- [51] T. Nakajima, J. Zhang, and P. Lambropoulos.
Phase control through channels involving multiple continua and multiple thresholds.
J. Phys. B **30**, 1077–1095 (1997).
- [52] S. Lee.
On the molecular phase in coherent control.
J. Chem. Phys. **107**, 2734–2737 (1997).
- [53] S. Lee.
Phase lag near the resonances in (ω_1, ω_3) coherent control.
J. Chem. Phys. **108**, 3903–3908 (1998).
- [54] T. Seideman.
The role of a molecular phase in two-pathway excitation schemes.
J. Chem. Phys. **108**, 1915–1923 (1998).
- [55] A. Apalategui, A. Saenz, and P. Lambropoulos.
Ab initio investigation of the phase lag in coherent control of H_2 .
Phys. Rev. Lett. **86**, 5454–5457 (2001).
- [56] C. Chen, Y. Yin, and D. S. Elliott.
Interference between optical transitions.
Phys. Rev. Lett. **64**, 507–510 (1990).
- [57] S. M. Park, S. P. Lu, and R. J. Gordon.
Coherent laser control of the resonance-enhanced multiphoton ionization of HCl.
J. Chem. Phys. **94**, 8622–8624 (1991).
- [58] L. C. Zhu, V. D. Kleiman, X. N. Li, S. P. Lu, K. Trentelman, and R. J. Gordon.
Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI.
Science **270**, 77–80 (1995).
- [59] D. J. Tannor and S. A. Rice.
Control of selectivity of chemical reaction via control of wavepacket evolution.
J. Chem. Phys. **83**, 5013–5018 (1985).
- [60] D. J. Tannor, R. Kosloff, and S. A. Rice.
Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations.
J. Chem. Phys. **85**, 5805–8520 (1986).
- [61] B. M. Garraway and K.-A. Suominen.
Wave-packet dynamics: New physics and chemistry in femto-time.
Rep. Prog. Phys. **58**, 265–419 (1995).
- [62] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber.
Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na_2 system.
Phys. Rev. Lett. **67**, 3753–3756 (1991).
- [63] T. Baumert and G. Gerber.
Fundamental interactions of molecules (Na_2, Na_3) with intense femtosecond laser pulses.
Isr. J. Chem. **34**, 103–114 (1994).

- [64] T. Baumert, J. Helbing, and G. Gerber.
Coherent control with femtosecond laser pulses.
In P. Gaspard and I. Burghardt (Eds.), *Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale. XXth Solvay Conference on Chemistry, Advances In Chemical Physics*, pp. 47–82. Wiley, New York (1997).
- [65] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, O. Liu, and A. H. Zewail.
Femtosecond laser control of a chemical reaction.
Nature **355**, 66–68 (1992).
- [66] J. L. Herek, A. Materny, and A. H. Zewail.
Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region.
Chem. Phys. Lett. **228**, 15–25 (1994).
- [67] U. Gaubatz, P. Rudecki, M. Becker, S. Schiemann, M. Külz, and K. Bergmann.
Population switching between vibrational levels in molecular beams.
Chem. Phys. Lett. **149**, 463–468 (1988).
- [68] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, and K. Bergmann.
Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laser fields: A new concept and experimental results.
J. Chem. Phys. **92**, 5363–5376 (1990).
- [69] K. Bergmann, H. Theuer, and B. W. Shore.
Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules.
Rev. Mod. Phys. **70**, 1003–1025 (1998).
- [70] S. Shi, A. Woody, and H. Rabitz.
Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules.
J. Chem. Phys. **88**, 6870–6883 (1988).
- [71] A. P. Peirce, M. Dahleh, and H. Rabitz.
Optimal control of quantum-mechanical systems: Existence, numerical approximation, and applications.
Phys. Rev. A **37**, 4950–4964 (1988).
- [72] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, and D. J. Tannor.
Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses.
Chem. Phys. **139**, 201–220 (1989).
- [73] W. Jakubetz, J. Manz, and H. J. Schreier.
Theory of optimal laser pulses for selective transitions between molecular eigenstates.
Chem. Phys. Lett. **165**, 100 (1990).
- [74] M. V. Korolkov, J. Manz, and G. K. Paramonov.
Theory of ultrafast laser control for state-selective dynamics of diatomic molecules in the ground electronic state: vibrational excitation, dissociation, spatial squeezing and association.
Chem. Phys **217**, 341–374 (1997).
- [75] M. Dahleh, A. P. Peirce, and H. Rabitz.
Optimal control of uncertain quantum systems.
Phys. Rev. A **42**, 1065–1079 (1990).

-
- [76] S. Shi and H. Rabitz.
Optimal control of bond selectivity in unimolecular reactions.
Comp. Phys. Commun. **63**, 71–83 (1991).
- [77] B. Amstrup, R. J. Carlson, A. Matro, and S. A. Rice.
The use of pulse shaping to control the photodissociation of a diatomic molecule: Preventing the best from being the enemy of the good.
J. Phys. Chem. **95**, 8019–8027 (1991).
- [78] S. A. Rice.
New ideas for guiding the evolution of a quantum system.
Science **258**, 412–413 (1992).
- [79] J. L. Krause, R. M. Whitnell, K. R. Wilson, Y. J. Yan, and S. Mukamel.
Optimal control of molecular dynamics: Molecular cannons, reflectrons, and wavepacket focusers.
J. Chem. Phys. **99**, 6562–6578 (1993).
- [80] H. Zhang and H. Rabitz.
Robust optimal control of quantum molecular systems in the presence of disturbances and uncertainties.
Phys. Rev. A **49**, 2241–2254 (1994).
- [81] J. Somloi and D. J. Tannor.
Controlled dissociation of HgI_2 via optical transitions between electronic states.
J. Phys. Chem **99**, 2552–2560 (1995).
- [82] J. P. Heritage, A. M. Weiner, and R. N. Thurston.
Picosecond pulse shaping by spectral phase and amplitude manipulation.
Opt. Lett. **10**, 609–611 (1985).
- [83] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. W. II.
Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator.
Opt. Lett. **15**, 326–328 (1990).
- [84] A. M. Weiner, D. E. Leaird, A. Patel, and J. R. W. II.
Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid-crystal phase modulator.
IEEE J. Quantum Electron. **28**, 908–920 (1992).
- [85] M. M. Wefers and K. A. Nelson.
Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical wave-forms.
Opt. Lett. **20**, 1047–1049 (1995).
- [86] M. M. Wefers and K. A. Nelson.
Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators.
J. Opt. Soc. Am. B **12**, 1343–1362 (1995).
- [87] A. M. Weiner.
Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators.
Rev. Sci. Instrum. **71**, 1929–1960 (2000).

- [88] R. S. Judson and H. Rabitz.
Teaching lasers to control molecules.
Phys. Rev. Lett. **68**, 1500–1503 (1992).
- [89] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, and W. S. Warren.
Feedback quantum control of molecular electronic population transfer.
Chem. Phys. Lett. **280**, 151–158 (1997).
- [90] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber.
Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses.
Science **282**, 919–922 (1998).
- [91] M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, M. Strehle, and G. Gerber.
Controlling the femtochemistry of $Fe(CO)_5$.
J. Phys. Chem. A **103**, 10381–10387 (1999).
- [92] D. Yelin, D. Meshulach, and Y. Silberberg.
Adaptive femtosecond pulse compression.
Opt. Lett. **22**, 1793–1795 (1997).
- [93] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber.
Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback.
Appl. Phys. B **65**, 779–782 (1997).
- [94] A. Efimov, M. D. Moores, N. M. Beach, J. L. Krause, and D. H. Reitze.
Adaptive control of pulse phase in a chirped-pulse amplifier.
Opt. Lett. **23**, 1915–1917 (1998).
- [95] T. Brixner, M. Strehle, and G. Gerber.
Feedback-controlled optimization of amplified femtosecond laser pulses.
Appl. Phys. B **68**, 281–284 (1999).
- [96] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. M. Murnane, G. Mourou, H. C. Kapteyn, and G. Vdovin.
Pulse compression by use of deformable mirrors.
Opt. Lett. **24**, 493–495 (1999).
- [97] E. Zeek, R. Bartels, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. Backus, and G. Vdovin.
Adaptive pulse compression for transform-limited 15-fs high-energy pulse generation.
Opt. Lett. **25**, 587–589 (2000).
- [98] A. Efimov, M. D. Moores, B. Mei, J. L. Krause, C. W. Siders, and D. H. Reitze.
Minimization of dispersion in an ultrafast chirped pulse amplifier using adaptive learning.
Appl. Phys. B **70**, S133–S141 (2000).
- [99] D. Zeidler, T. Hornung, D. Proch, and M. Motzkus.
Adaptive compression of tunable pulses from a non-collinear-type OPA to below 16 fs by feedback-controlled pulse shaping.
Appl. Phys. B **70**, S125–S131 (2000).
- [100] D. Meshulach and Y. Silberberg.
Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse.
Nature **396**, 239–242 (1998).

-
- [101] T. Hornung, R. Meier, D. Zeidler, K. L. Kompa, D. Proch, and M. Motzkus.
Optimal control of one- and two-photon transitions with shaped femtosecond pulses and feedback.
Appl. Phys. B **71**, 277–284 (2000).
- [102] T. C. Weinacht, J. Ahn, and P. H. Bucksbaum.
Controlling the shape of a quantum wavefunction.
Nature **397**, 233–235 (1999).
- [103] R. Bartels, S. Backus, E. Zeek, L. Misoguti, G. Vdovin, I. P. Christov, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn.
Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays.
Nature **406**, 164–166 (2000).
- [104] J. Kunde, B. Baumann, S. Arlt, F. Morier-Genoud, U. Siegner, and U. Keller.
Adaptive feedback control of ultrafast semiconductor nonlinearities.
Appl. Phys. Lett. **77**, 924–926 (2000).
- [105] Z. M. Lu and H. Rabitz.
Tracking of temporal molecular-data—A direct inversion algorithm for recovering potential-energy and dipole functions.
Phys. Rev. A **52**, 1961–1967 (1995).
- [106] Z. M. Lu and H. Rabitz.
Unified formulation for control and inversion of molecular-dynamics.
J. Phys. Chem. **99**, 13731–13735 (1995).
- [107] P. Gross, H. Singh, H. Rabitz, K. Mease, and G. M. Huang.
Inverse quantum-mechanical control: A means for design and a test of intuition.
Phys. Rev. A **47**, 4593–4604 (1993).
- [108] B. Amstrup, G. J. Tóth, H. Rabitz, and A. Lőrincz.
Identification of Born–Oppenheimer potential-energy surfaces of diatomic-molecules from optimized chirped pulses.
Chem. Phys. **201**, 95–105 (1995).
- [109] W. S. Zhu and H. Rabitz.
Potential surfaces from the inversion of time dependent probability density data.
J. Chem. Phys. **111**, 472–480 (1999).
- [110] H. Rabitz and W. S. Zhu.
Optimal control of molecular motion: Design, implementation, and inversion.
Acc. Chem. Res. **33**, 572–578 (2000).
- [111] T. Brixner, N. H. Damrauer, B. Kiefer, and G. Gerber.
Controlling charge-transfer excitation of a Ru(II) coordination complex in solution using adaptive femtosecond pulse shaping.
J. Chem. Phys. p. in preparation (2001).
- [112] T. Brixner and G. Gerber.
Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry.
Chem. Phys. Chem. **4**, 418–438 (2003).
- [113] C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, and L. Wöste.
Deciphering the reaction dynamics underlying optimal control laser fields.
Science **299**, 536–539 (2003).

- [114] D. E. Goldberg.
Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning.
Addison-Wesley, Reading (1993).
- [115] H.-P. Schwefel.
Evolution and Optimum Seeking.
Wiley, New York (1995).
- [116] F. Kursawe and H.-P. Schwefel.
Künstliche Evolution als Modell für natürliche Intelligenz.
In A. von Gleich (Ed.), *Bionik—Ökologische Technik nach dem Vorbild der Natur?*, pp.
65–89. Teubner, Stuttgart (1998).
- [117] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi.
Optimization by simulated annealing.
Science **220**, 671–680 (1983).
- [118] F. Hoffmeister and T. Bäck.
Genetic algorithms and evolution strategies: Similarities and differences.
Technical Report SYS-1/92, Institut für Informatik (1992).
- [119] V. Seyfried.
Beobachtung und Kontrolle molekularer Dynamik durch Femtosekundenlaserpulse.
Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [120] T. Brixner.
Kohärente Kontrolle von Photodissoziationsreaktionen mit optimal geformten ultrakurzen Laserpulsen.
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).
- [121] A. Assion.
Femtosekunden-zeitaufgelöste Untersuchungen molekularer Dynamik in schwachen und starken Laserfeldern.
Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [122] M. Strehle.
Femtosekunden-Pulsformung und Multiphotonen-Ionisation von Na_2 mit phasenmodulierten Femtosekundenpulsen.
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996).
- [123] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett.
60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser.
Opt. Lett. **16**, 42–44 (1991).
- [124] T. Brabec, C. Spielmann, P. E. Curley, and F. Krausz.
Kerr lense mode locking.
Opt. Lett. **17**, 1292–1294 (1992).
- [125] D. Strickland and G. Mourou.
Compression of amplified chirped optical pulses.
Opt. Commun. **56**, 219–221 (1985).
- [126] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Passot, and G. Mourou.
Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification.
IEEE J. Quantum Electron. **24**, 398–403 (1988).

-
- [127] C. P. J. Barty, G. Korn, F. Raksi, C. Rose-Petruck, J. Squier, A. C. Tien, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, and K. Yamakawa.
Regenerative pulse shaping and amplification of ultrabroadband optical pulses.
Opt. Lett. **21**, 219–221 (1996).
- [128] A. H. Zewail.
Femtochemistry, volume 1+2.
World Scientific, Singapore (1994).
- [129] J. Manz and L. Wöste (Eds.).
Femtosecond chemistry.
Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [130] W. Demtröder.
Laser Spectroscopy.
Second edition. Springer, Berlin (1998).
- [131] P. N. Butcher and D. Cotter.
The Elements of Nonlinear Optics, volume 9 of *Cambridge Studies in Modern Optics.*
Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- [132] O. E. Martínez.
Grating and prism compressor in the case of finite beam size.
J. Opt. Soc. Am. B **3**, 929–934 (1986).
- [133] O. E. Martínez.
Matrix formalism for pulse compressors.
IEEE J. Quantum Electron. **24**, 2530–2536 (1988).
- [134] G. Stobrawa, M. Hacker, T. Feurer, D. Zeidler, M. Motzkus, and F. Reichel.
A new high-resolution femtosecond pulse shaper.
Appl. Phys. B **72**, 627–630 (2001).
- [135] M. M. Wefers and K. A. Nelson.
Programmable phase and amplitude femtosecond pulse shaping.
Opt. Lett. **18**, 2032–2034 (1993).
- [136] M. M. Wefers and K. A. Nelson.
Ultrafast optical wave-forms.
Science **262**, 1381–1382 (1993).
- [137] T. Brixner and G. Gerber.
Femtosecond polarization pulse shaping.
Opt. Lett. **26**, 557–559 (2001).
- [138] T. Brixner.
Adaptive femtosecond quantum control.
Dissertation, Universität Würzburg (2001).
- [139] M. E. Fermann, V. da Silva, D. A. Smith, Y. Silberberg, and A. M. Weiner.
Shaping of ultrashort optical pulses by using an integrated acousto-optic tunable filter.
Opt. Lett. **18**, 1505–1507 (1993).
- [140] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren.
Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses.
Opt. Lett. **19**, 737–739 (1994).

- [141] P. Tournois.
Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems.
Opt. Commun. **140**, 245–249 (1997).
- [142] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, and P. Tournois.
Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: Pulse compression and shaping.
Opt. Lett. **25**, 575–577 (2000).
- [143] T. Pfeifer, U. Weichmann, S. Zipfel, and G. Gerber.
Compression and shaping of a self-phase-modulated laser pulse with a deformable mirror device.
J. Mod. Opt. **50**, 705–710 (2003).
- [144] M. Hacker, G. Stobrawa, R. Sauerbrey, T. Buckup, M. Motzkus, M. Wildenhain, and A. Gehner.
Micromirror SLM for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet.
Appl. Phys. B **76**, 711–714 (2003).
- [145] J.-C. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni.
Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy.
Appl. Opt. **24**, 1270–1282 (1985).
- [146] D. J. Kane and R. Trebino.
Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating.
Opt. Lett. **18**, 823–825 (1993).
- [147] D. J. Kane and R. Trebino.
Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating.
IEEE J. Quantum Electron. **29**, 571–579 (1993).
- [148] R. Trebino and D. J. Kane.
Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: Frequency-resolved optical gating.
J. Opt. Soc. Am. A **10**, 1101–1111 (1993).
- [149] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane.
Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating.
Rev. Sci. Instrum. **68**, 3277–3295 (1997).
- [150] K. W. DeLong, R. Trebino, and D. J. Kane.
Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries.
J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1595–1608 (1994).
- [151] J. Paye, M. Ramaswamy, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen.
Measurement of the amplitude and phase of ultrashort light pulses from spectrally resolved autocorrelation.
Opt. Lett. **18**, 1946–1948 (1993).

-
- [152] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter, and W. E. White.
Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation.
J. Opt. Soc. Am. B **11**, 2206–2215 (1994).
- [153] Y. M. Bruck and L. G. Sodin.
On the ambiguity of the image reconstruction problem.
Opt. Commun. **30**, 304–308 (1979).
- [154] R. Barakat and G. Newsam.
Necessary conditions for a unique solution to two-dimensional phase recovery.
J. Math. Phys. **25**, 3190–3193 (1984).
- [155] K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, R. Trebino, B. Kohler, and K. R. Wilson.
Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based method of generalized projections.
Opt. Lett. **19**, 2152–2154 (1994).
- [156] K. W. DeLong and R. Trebino.
Improved ultrashort pulse-retrieval algorithm for frequency-resolved optical gating.
J. Opt. Soc. Am. A **11**, 2429–2437 (1994).
- [157] C. Froehly, A. Lacourt, and J. C. Vienot.
Notions de réponse impulsionnelle et de fonction de transfert temporelles des pupilles optiques, justifications expérimentales et applications.
J. Opt. (Paris) **4**, 183 (1973).
- [158] J. Piasecki, B. Colombeau, M. Vampouille, C. Froehly, and J. A. Arnaud.
Nouvelle méthode de mesure de la réponse impulsionnelle des fibres optiques.
Appl. Opt. **19**, 3749 (1980).
- [159] L. Lepetit, G. Chériaux, and M. Joffre.
Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy.
J. Opt. Soc. Am. B **12**, 2467–2474 (1995).
- [160] C. Dorrer, N. Belabas, J.-P. Likforman, and M. Joffre.
Spectral resolution and sampling issues in Fourier-transform spectral interferometry.
J. Opt. Soc. Am. B **17**, 1795–1802 (2000).
- [161] C. Dorrer, N. Belabas, J.-P. Likforman, and M. Joffre.
Experimental implementation of Fourier-transform spectral interferometry and its application to the study of spectrometers.
Appl. Phys. B **70**, S99–S107 (2000).
- [162] E. Wigner.
On the quantum correction for thermodynamic equilibrium.
Phys. Rev. **40**, 749–759 (1932).
- [163] M. O. Scully and M. S. Zubairy.
Quantum Optics.
Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [164] W. P. Schleich.
Quantum Optics in Phase Space.
Wiley–VCH, Weinheim (2001).

- [165] H. O. Bartelt, K.-H. Brenner, and A. W. Lohmann.
The Wigner distribution function and its optical production.
Opt. Commun. **32**, 32–38 (1980).
- [166] K.-H. Brenner and K. Wódkiewicz.
The time-dependent physical spectrum of light and the Wigner distribution function.
Opt. Commun. **43**, 103–106 (1982).
- [167] J. Paye.
The chronocyclic representation of ultrashort light pulses.
IEEE J. Quantum Electron. **28**, 2262–2273 (1992).
- [168] J. Paye and A. Migus.
Space-time Wigner functions and their application to the analysis of a pulse shaper.
J. Opt. Soc. Am. B **12**, 1480–1490 (1995).
- [169] K. Husimi.
Some formal properties of the density matrix.
Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **22**, 264–314 (1940).
- [170] D. Lalović, D. M. Davidović, and N. Bijedić.
Quantum mechanics in terms of non-negative smoothed Wigner functions.
Phys. Rev. A **46**, 1206–1212 (1992).
- [171] H.-W. Lee.
Generalized antinormally ordered quantum phase-space distribution functions.
Phys. Rev. A **50**, 2746–2749 (1994).
- [172] N. H. Damrauer, C. Dietl, G. Krampert, S. H. Lee, K. H. Jung, and G. Gerber.
Control of bond-selective photochemistry in CH_2BrCl using adaptive femtosecond pulse shaping.
Eur. Phys. J. D **20**, 71–76 (2002).
- [173] T. B. N. H. Damrauer, G. Krampert, P. Niklaus, and G. Gerber.
Femtosecond learning control of quantum dynamics in gases and liquids: technology and applications.
J. Mod. Opt. **50**, 539–560 (2003).
- [174] G. R. Fleming.
Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy.
Oxford University Press, New York (1986).
- [175] S. F. Fischer and A. Laubereau.
Dephasing processes of molecular vibrations in liquids.
Chem. Phys. Lett. **35**, 6–12 (1975).
- [176] P. Aechtner and A. Laubereau.
Vibrational dephasing of liquid carbondisulfide investigated by picosecond CARS.
Chem. Phys. **149**, 419–425 (1991).
- [177] F. Wondrazek, A. Seilmeier, and W. Kaiser.
Ultrafast intramolecular redistribution and intermolecular relaxation of vibrational energy in large molecules.
Chem. Phys. Lett. **104**, 121–128 (1984).

-
- [178] T. Okamura, M. Sumitani, and K. Yoshihara.
Picosecond dynamic stokes shift of α -naphthylamine.
Chem. Phys. Lett. **94**, 339–343 (1983).
- [179] S. Abrash, R. Repinec, and R. M. Hochstrasser.
The viscosity dependence and reaction coordinate for isomerization of cis-stilbene.
J. Chem. Phys. **93**, 1041–1053 (1990).
- [180] J.-M. Rodier and A. B. Myers.
Cis-Stilbene photochemistry: Solvent dependence of the initial dynamics and quantum yield.
J. Am. Chem. Soc. **115**, 10791–10795 (1993).
- [181] T. J. Chuang, G. W. Hoffman, and K. B. Eisenthal.
Picosecond studies of cage effect and collision-induced predissociation of iodine in liquids.
Chem. Phys. Lett. **25**, 201–205 (1974).
- [182] T. S. Yang, R. Zhang, and A. B. Meyers.
Femtosecond electronic dynamics by time-delayed 4-wave-mixing with incoherent-light - iodine and azulene.
J. Chem. Phys. **100**, 8573–8589 (1994).
- [183] T. Hofer, P. Kruck, and W. Kaiser.
Dynamics of photochemical-reactions studied by degenerate 4-wave-mixing.
Chem. Phys. Lett. **224**, 411–416 (1994).
- [184] M. Motzkus, S. Pedersen, and A. H. Zewail.
Femtosecond real-time probing of reactions.19. Nonlinear (DFWM) techniques for probing transition states of uni- and bimolecular reactions.
J. Phys. Chem. **100**, 5620–5633 (1996).
- [185] H. Schworer, R. Pausch, M. Heid, and W. Kiefer.
Femtosecond vibrational wavepacket spectroscopy in the electronic ground state of K.
Chem. Phys. Lett. **285**, 240–245 (1998).
- [186] R. Pausch, M. Heid, T. Chen, W. Kiefer, and H. Schworer.
Selective generation and control of excited vibrational wave packets in the electronic ground state of K_2 .
J. Chem. Phys. **110**, 9560–9567 (1999).
- [187] R. Pausch, M. Heid, T. Chen, H. Schworer, and W. Kiefer.
Quantum control by stimulated Raman scattering.
J. Raman Spectrosc. **31**, 7–13 (2000).
- [188] Z. W. Shen, T. Chen, M. Heid, W. Kiefer, and V. Engel.
Selective preparation of ground state wave-packets: a theoretical analysis of femtosecond pump-dump-probe experiments on the potassium dimer.
Eur. Phys. J. D **14**, 167–172 (2001).
- [189] T. Chen, A. Vierheilg, P. Waltner, M. Heid, W. Kiefer, and A. Materny.
Femtosecond laser-controlled selective excitation of vibrational modes on a multidimensional ground state potential energy surface.
Chem. Phys. Lett. **326**, 375–382 (2000).

- [190] A. Materny, T. Chen, A. Vierheilig, and W. Kiefer.
A review on linear and non-linear resonance Raman spectroscopy of the conjugated system polydiacetylene.
J. Raman Spectrosc. **32**, 425–445 (2001).
- [191] T. C. Weinacht, J. L. White, and P. H. Bucksbaum.
Toward strong field mode-selective chemistry.
J. Phys. Chem. A **103**, 10166–10168 (1999).
- [192] T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus.
Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain.
Chem. Phys. Lett. **326**, 445–453 (2000).
- [193] H. Günzler and H. M. Heise (Eds.).
IR-Spektroskopie.
VCH, Weinheim (1996).
- [194] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh (Eds.).
Spectroscopic methods in organic chemistry.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1997).
- [195] G. M. Gale, M. Cavallari, and F. Hache.
Femtosecond visible optical parametric oscillator.
J. Opt. Soc. Am. B **15**, 702–714 (1998).
- [196] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth.
Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and NIR.
Appl. Phys. B **71**, 457–465 (2000).
- [197] R. R. Alfano and S. L. Shapiro.
Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses.
Phys. Rev. Lett. **24**, 592–594 (1970).
- [198] R. R. Alfano (Ed.).
The supercontinuum laser source.
Springer, New York (1989).
- [199] C. Nagura, A. Suda, H. Kawano, M. Obara, and K. Midorikawa.
Generation and characterization of ultrafast white-light continuum in condensed media.
Appl. Opt. **41**, 3735–3742 (2002).
- [200] E. Tokunaga, Q. Terasaki, and T. Kobayashi.
Induced phase modulation of chirped continuum pulses studied with a femtosecond frequency-domain interferometer.
Opt. Lett. **18**, 370–372 (1992).
- [201] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, and N. P. Ernsting.
Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing.
Phys. Rev. A **59**, 2369–2384 (1999).
- [202] P. Hamm, C. Lauterwasser, and W. Zinth.
Generation of tunable subpicosecond light pulses in the midinfrared between 4.5 and 11.5 μm .
Opt. Lett. **18**, 1943–1945 (1993).

-
- [203] F. Seifert, V. Petrov, and M. Woerner.
Solid-state laser system for the generation of midinfrared femtosecond pulses tunable from 3.3 to 10 μm .
Opt. Lett. **19**, 2009–2011 (1994).
- [204] M. R. X. de Barros, R. S. Miranda, T. M. Jedju, and P. C. Becker.
High-repetition-rate femtosecond mid-infrared pulse generation.
Opt. Lett. **20**, 480–482 (1995).
- [205] G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, and R. Sander.
Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared.
Opt. Lett. **22**, 1253–1255 (1997).
- [206] T. M. Jedju and L. J. Rothberg.
Tunable femtosecond radiation in the mid-infrared for time-resolved absorption in semiconductors.
Appl. Opt. **27**, 615–618 (1988).
- [207] T. Elsaesser, J. Shah, L. Rota, and P. Luigli.
Initial thermalization of photoexcited carriers in GaAs studied by femtosecond luminescence spectroscopy.
Phys. Rev. Lett. **66**, 1757–1760 (1991).
- [208] R. A. Kaindl, D. C. Smith, M. Joschko, M. P. Hasselbeck, M. Woerner, and T. Elsaesser.
Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-MHz repetition rate.
Opt. Lett. **23**, 861–863 (1998).
- [209] R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, and T. Elsaesser.
Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe: experiment and theory.
Appl. Phys. Lett. **75**, 1060–1062 (1999).
- [210] C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank.
Selective excitation of vibrational wave-packet motion using chirped pulses.
Phys. Rev. Lett. **75**, 3410–3413 (1995).
- [211] G. Cerullo, C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank.
High-power chirped pulse excitation of molecules in solution.
Chem. Phys. Lett. **262**, 362–368 (1996).
- [212] C. J. Bardeen, Q. Wang, and C. V. Shank.
Femtosecond chirped pulse excitation of vibrational wave packets in LD690 and bacteriorhodopsin.
J. Phys. Chem. A **102**, 2759–2766 (1998).
- [213] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, J. A. Squier, and K. R. Wilson.
Quantum control of population transfer in green fluorescent protein by using chirped femtosecond pulses.
J. Am. Chem. Soc. **120**, 13027 (1998).
- [214] J. Cao, C. J. Bardeen, and K. R. Wilson.
Molecular “ π pulse” for total inversion of electronic state population.
Phys. Rev. Lett. **80**, 1406–1409 (1998).

- [215] J. Cao, C. J. Bardeen, and K. R. Wilson.
Molecular π pulses: Population inversion with positively chirped short pulses.
J. Chem. Phys. **113**, 1898–1909 (2000).
- [216] N. H. Damrauer, T. R. Boussie, M. Devenney, and J. K. McCusker.
Effects of intraligand electron delocalization, steric tuning, and excited-state vibronic coupling on the photophysics of aryl-substituted bipyridyl complexes of Ru(II).
J. Am. Chem. Soc. **119**, 8253–8268 (1997).
- [217] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, and J. K. McCusker.
Femtosecond dynamics of excited-state evolution in $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.
Science **275**, 54–57 (1997).
- [218] N. H. Damrauer.
Franck-Condon state evolution in metal-to-ligand charge transfer chromophores: influence of electronic structure, ligand structure, and solvent environment on photo-induced excited-state dynamics.
Phd thesis, University of California, Berkeley (2000).
- [219] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, and A. von Zelewsky.
Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence.
Coord. Chem. Rev. **84**, 85–277 (1988).
- [220] P. F. Barbara, T. J. Meyer, and M. A. Ratner.
Contemporary issues in electron transfer research.
J. Phys. Chem. **100**, 13148–13168 (1996).
- [221] H. B. Gray and J. R. Winkler.
Electron transfer in proteins.
Annu. Rev. Biochem. **65**, 537–561 (1993).
- [222] F. Salin, P. Georges, G. Roger, and A. Brun.
Ruthenium(II) and osmium(II) bis(terpyridine) complexes in covalently-linked multicomponent systems: synthesis, electrochemical behavior, absorption spectra, and photochemical and photophysical properties.
Chem. Rev. **94**, 993–1019 (1994).
- [223] G. J. Kavarnos.
Fundamentals of photoinduced electron transfer.
VCH, New York (1993).
- [224] B. O. Regan and M. Grätzel.
A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films.
Nature **353**, 737–740 (1991).
- [225] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel.
Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices.
Coord. Chem. Rev. **177**, 347–414 (1998).
- [226] N. H. Damrauer and J. K. McCusker.
Variable-temperature emission studies of solvation dynamics: Evidence for coupling of solvation to chromophore structural dynamics in the evolution of charge-transfer excited states.
Inorg. Chem. **38**, 4268–4277 (1999).

-
- [227] N. H. Damrauer and J. K. McCusker.
Ultrafast dynamics in the metal-to-ligand charge transfer excited-state evolution of $[Ru(4,4'$ -diphenyl-2,2'-bipyridine) $_3]^{2+}$.
J. Phys. Chem. A **103**, 8440–8446 (1999).
- [228] F. N. Castellano, H. Malak, I. Gryczynski, and J. R. Lakowicz.
Creation of metal-to-ligand charge transfer excited states with two-photon excitation.
Inorg. Chem. **36**, 5548–5551 (1997).
- [229] A. Yeh, C. V. Shank, and J. K. McCusker.
Ultrafast electron localization dynamics following photo-induced charge transfer.
Science **289**, 935–938 (2000).
- [230] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, J. A. Squier, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, and P. M. Weber.
Effect of pulse shape on the efficiency of multiphoton processes: Implications for biological microscopy.
J. Biomed. Opt. **4**, 362–367 (1999).
- [231] A. M. Weiner.
Effect of group velocity mismatch on the measurement of ultrashort optical pulses via second harmonic generation.
IEEE J. Quantum Electron. **19**, 1276–1283 (1983).
- [232] B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell, and L. D. Noordam.
Large interference effects of small chirp observed in two-photon absorption.
Opt. Commun. **91**, 57–61 (1992).
- [233] J. Cao, J. Che, and K. R. Wilson.
Intrapulse dynamical effects in multiphoton processes: Theoretical Analysis.
J. Phys. Chem. A **102**, 4284–4290 (1998).
- [234] N. H. Damrauer, B. T. Weldon, and J. K. McCusker.
Theoretical studies of steric effects on intraligand delocalization: Implications for the temporal evolution of MLCT excited states.
J. Phys. Chem. A **102**, 3382–3397 (1998).
- [235] D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg.
Narrow-band coherent anti-stokes Raman signals from broad-band pulses.
Phys. Rev. Lett. **88**, 063004 (2002).
- [236] D. Oron, N. Dudovich, D. Yelin, and Y. Silberberg.
Quantum control of coherent anti-Stokes Raman processes.
Phys. Rev. A **65**, 043408 (2002).
- [237] N. Dudovich, D. Oron, and Y. Silberberg.
Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy.
Nature **418**, 512–514 (2002).
- [238] S.-H. Lee, K.-H. Jung, J. H. Sung, K.-H. Hong, and C. H. Nam.
Adaptive quantum control of DCM fluorescence in the liquid phase.
J. Chem. Phys. **117**, 9858–9861 (2002).

- [239] H. Kawano, Y. Nabekawa, A. Suda, Y. Oishi, H. Mizuno, A. Miyawaki, and K. Midorikawa.
Adaptive control of two-photon excitation of green fluorescent protein with shaped femtosecond pulses.
In F. Krausz, G. Korn, P. Corkum, and I. Walmsley (Eds.), *Ultrafast Optics IV*, volume 95 of *Springer Series in Optical Sciences*, pp. 443–448. Springer, Berlin (2004).
- [240] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus, and G. Gerber.
Photosensitive adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase.
Nature **414**, 57–59 (2001).
- [241] M. Meyer, J.-C. Mialocq, and B. Perly.
Photoinduced intramolecular charge transfer and trans–cis isomerization of the DCM styrene dye. Picosecond and nanosecond laser spectroscopy, high-performance liquid chromatography, and nuclear magnetic resonance studies.
J. Phys. Chem. **94**, 98–104 (1990).
- [242] S. Marguet, J.-C. Mialocq, P. Millie, G. Berthier, and F. Momicchioli.
Intramolecular charge transfer and trans–cis isomerization of the DCM styrene dye in polar solvents. A CS INDO MRCI study.
Chem. Phys. **160**, 265–279 (1992).
- [243] D. C. Easter and A. P. Baronavski.
Ultrafast relaxation in the fluorescent state of the laser dye DCM.
Chem. Phys. Lett. **201**, 153–158 (1993).
- [244] H. Zhang, A. M. Jonkman, P. van der Meulen, and M. Glasbeek.
Femtosecond studies of charge separation in photo-excited DCM in liquid solution.
Chem. Phys. Lett. **224**, 551–556 (1994).
- [245] T. Gustavsson, G. Baldacchino, J.-C. Mialocq, and S. Pommeret.
A Femtosecond fluorescence up-conversion study of the dynamic stokes shift of the DCM dye molecule in polar and non-polar solvents.
Chem. Phys. Lett. **236**, 587–594 (1995).
- [246] M. M. Martin, P. Plaza, and Y. H. Meyer.
Ultrafast intramolecular charge transfer in the merocyanine dye DCM.
Chem. Phys. **192**, 367–377 (1995).
- [247] S. A. Kovalenko, N. P. Ernstring, and J. Ruthmann.
Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: The transition from the locally excited to a charge-transfer state.
Chem. Phys. Lett. **258**, 445–454 (1996).
- [248] A. Maciejewski, R. Naskrecki, M. Lorenc, M. Ziolek, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak, and M. Szymanski.
Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution.
J. Mol. Struct. **555**, 1–13 (2000).
- [249] A. Assion, T. Baumert, J. Helbing, V. Seyfried, and G. Gerber.
Coherent control by a single phase shaped femtosecond laser pulse.
Chem. Phys. Lett. **259**, 488–494 (1996).

-
- [250] B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell, and L. D. Noordam.
Efficient population transfer in a three-level ladder system by frequency-swept ultrashort laser pulses.
Phys. Rev. Lett. **69**, 2062–2065 (1992).
- [251] I. Pastirk, J. M. D. Cruz, K. A. Walowicz, V. V. Lozovoy, and M. Dantus.
Selective two-photon microscopy with shaped femtosecond pulses.
Opt. Express **11**, 1695–1701 (2003).
- [252] K. A. Walowicz, I. Pastirk, V. V. Lozovoy, and M. Dantus.
Multiphoton intrapulse interference. 1. Control of multiphoton processes in condensed phases.
J. Phys. Chem. A **106**, 9369–9373 (2002).
- [253] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus.
Quantum control of energy flow in light harvesting.
Nature **417**, 533–535 (2002).
- [254] Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz, and Y. Ohtsuki.
Selective preparation of enantiomers by laser pulses: Quantum model simulation for H₂POSH.
Chem. Phys. Lett. **306**, 1–8 (1999).
- [255] M. Shapiro, E. Frishman, and P. Brumer.
Coherently controlled asymmetric synthesis with achiral light.
Phys. Rev. Lett. **84**, 1669–1672 (2000).
- [256] S. S. Bychkov, B. A. Grishanin, and V. N. Zadkov.
Laser synthesis of chiral molecules in isotropic racemic media.
J. Exp. Theor. Phys. **93**, 24–32 (2001).
- [257] K. Hoki, Y. Ohtsuki, and Y. Fujimura.
Locally designed pulse shaping for selective preparation of enantiomers from their racemate.
J. Chem. Phys. **114**, 1575–1581 (2001).
- [258] H. Umeda, M. Takagi, S. Koseki, and Y. Fujimura.
*Quantum control of molecular chirality: optical isomerization of difluorobenzoc[*c*]phenanthrene.*
J. Am. Chem. Soc. **124**, 9265–9271 (2002).
- [259] M. V. Korolkov, J. Manz, and G. K. Paramonov.
Theory of ultrafast laser control of isomerization reactions in an environment: picosecond cope rearrangement of substituted semibullvalenes.
J. Chem. Phys. **105**, 10874–10889 (1996).
- [260] S. P. Shah and S. A. Rice.
Controlling quantum wavepacket motion in reduced-dimensional spaces: reaction path analysis in optimal control of HCN isomerization.
Faraday Discuss. **113**, 319–331 (1999).
- [261] S. P. Shah and S. A. Rice.
A test of the dependence of an optimal control field on the number of molecular degrees of freedom: HCN isomerization.
J. Chem. Phys. **113**, 6536–6541 (2000).

- [262] V. Kurkal and S. A. Rice.
Sequential STIRAP-based control of the HCN \rightarrow CNH isomerization.
Chem. Phys. Lett. **344**, 125–137 (2001).
- [263] F. Grossmann, L. Feng, G. Schmidt, T. Kunert, and R. Schmidt.
Optimal control of a molecular cis-trans isomerization model.
Europhys. Lett. **60**, 201–206 (2002).
- [264] Y. Ohtsuki, K. Ohara, M. Abe, K. Nakagami, and Y. Fujimura.
New quantum control pathway for a coupled-potential system.
Chem. Phys. Lett. **369**, 525–533 (2003).
- [265] Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank.
Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary event of vision.
Science **266**, 422–424 (2003).
- [266] V. Sundström and T. Gillbro.
Viscosity-dependent isomerization yields of some cyanine dyes. A Picosecond laser spectroscopy study.
J. Phys. Chem. **86**, 1788–1794 (1982).
- [267] U. Åberg, E. Åkesson, J.-L. Alvarez, I. Fedchenia, and V. Sundström.
Femtosecond spectral evolution monitoring the bond-twisting event in barrierless isomerization in solution.
Chem. Phys. **183**, 269–288 (1994).
- [268] S. H. Ashworth, T. Hasche, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser.
Vibronic excitations of large molecules in solution studied by two-color pump-probe experiments on the 20 fs timescale.
J. Chem. Phys. **104**, 5761–5769 (1996).
- [269] Y. H. Meyer, M. Pittman, and P. Plaza.
Transient absorption of symmetrical carbocyanine.
J. Photochem. Photobiol. A **114**, 1–21 (1998).
- [270] A. Sanchez-Galvez, P. Hunt, M. A. Robb, M. Olivucci, T. Vreven, and H. B. Schlegel.
Ultrafast radiationless deactivation of organic dyes: evidence for a two-state two-mode pathway in polymethine cyanines.
J. Am. Chem. Soc. **122**, 2911–2924 (2000).
- [271] U. Brackmann.
Lamdachrome Laser Dyes.
Second edition. Lambda Physik, Göttingen (1994).
- [272] M. Krieg and R. W. Redmond.
Photophysical properties of 3,3'-Dialkylthiacarbocyanine dyes in homogenous solution.
J. Photochem. Photobiol. **57**, 472–479 (1993).
- [273] N. Katayama, Y. Ozaki, S. Yasui, and K. Iriyama.
Spectroscopic studies of thiatrimethine, pentamethine and heptamethine cyanine dyes. 1. Structure of thiatrimethine, pentamethine and heptamethine cyanine dyes in solutions studied by NMR.
J. Mol. Struct. **274**, 171–181 (1992).

-
- [274] S. Ghelli and G. Ponterini.
Identification of the photoisomers of 2 Carbocyanines by H-1-NMR spectroscopy.
J. Mol. Struct. **355**, 193–200 (1995).
- [275] H. Yoshioka and K. Nakatsu.
Crystal structures of 2 photographic sensitizing dyes, 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine bromide and 1,1'-diethyl-4,4'-cyanine bromide.
Chem. Phys. Lett. **11**, 255–258 (1971).
- [276] K. Nakatsu, H. Yoshioka, and T. Aoki.
Crystal-structure of 3,3'-diethyl-thiacyanine bromide.
Chem. Lett. **5**, 339–340 (1972).
- [277] M. Hacker, R. Netz, M. Roth, G. Stobrawa, T. Feurer, and R. Sauerbrey.
Frequency doubling of phase-modulated, ultrashort laser pulses.
Appl. Phys. B **73**, 273–277 (2001).
- [278] S. Linden, H. Giessen, and J. Kuhl.
XFROG-A new method for amplitude and phase characterization of weak ultrashort pulses.
Phys. Stat. Sol. B **206**, 119–124 (1998).
- [279] S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen.
Amplitude and phase characterization of weak blue ultrashort pulses by downconversion.
Opt. Lett. **24**, 569–571 (1999).
- [280] S. D. Ittel, L. K. Johnson, and M. Brookhart.
Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization.
Chem. Rev. **100**, 1169–1203 (2000).
- [281] E. Y.-X. Chen and T. J. Marks.
Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure-activity relationships.
Chem. Rev. **100**, 1391–1433 (2000).
- [282] B. Kiefer.
Femtosekunden-Experimente an Fe(CO)₅ in der Gasphase.
Diplomarbeit, Universität Würzburg (1997).

Danksagung

Abschließend möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. G. Gerber für die Vergabe dieses interessanten Themas; für die vielen Freiheiten, die er mir während dieser Jahre gewährt hat und nicht zuletzt für die Bereitstellung der finanziellen Mittel, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Tobias Brixner, Niels Damrauer für die ausgezeichnete Zusammenarbeit während den Ruthenium-Optimierungen und bei der Auswertung der Experimente, für ihre nie versiegende Diskussionsbereitschaft und die äußerst freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Gerhard Krampert und vor allem Gerhard Vogt für die ausgezeichnete und erfolgreiche Zusammenarbeit bei den Optimierungsexperimenten zur Photoisomerisierung, insbesondere bei der mühevollen Suche nach einem geeigneten Kontrollsystem.

Vangelis Papastathopoulos für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei den Zirkonium-Katalysator Experimenten, sowie den weiteren BASF-Experimenten.

nochmals Tobias Brixner für die Programmierung der unzähligen Meß- und Auswertprogramme, die unsere tägliche Arbeit ungemein erleichtert und viele Experimente erst möglich gemacht haben.

Christian Dietl für die gute Zusammenarbeit bei der oft nervenaufreibenden Betreuung des Computer-Netzwerkes.

Tobias Brixner, Niels Damrauer und Gerhard Krampert für die hervorragende Zusammenarbeit bei den in dieser Arbeit nicht vorgestellten Polarisations-Pulsformer Experimenten.

Den früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Ulrich Weichmann, Markus Strehle und Bernd Kiefer für viele Diskussionen, die mir vor allem während meiner Diplomarbeit und am Anfang meiner Doktorarbeit wichtige Wegweiser waren.

Den übrigen Mitgliedern an unserem Lehrstuhl, sowie unseren Damen Diepp Krafft, Helga Schwark und Monika Seifer für die allseits angenehme Arbeitsatmosphäre.

Inga de Buhr für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Und nicht zuletzt meiner Familie, die mir das Studium überhaupt erst ermöglichte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Patrick Marian Niklaus
Wohnort: Alte Kasernstr. 16, 97082 Würzburg
geboren am: 15. Februar 1974 in Tettngang
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung

09/80 – 07/84 Ludwig-Dürr-Grundschule Friedrichshafen
09/84 – 05/93 Karl-Maybach-Gymnasium Friedrichshafen
11. Mai 1993 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

07/93 – 07/94 Stabsdienst- und Feldjägerschule Sonthofen

Studium der Physik

10/94 – 07/97 Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
08/97 – 07/98 University of New Mexico at Albuquerque (USA)
08/98 – 08/00 Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Gerber:
*Femtosekunden-Experimente an Stilben-Molekülen
in der Gasphase*
1. August 2000 Abschluss: Diplom-Physiker
seit 10/00 Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Promotion bei Prof. Dr. G. Gerber

Berufsweg

seit 10/00 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Würzburg

Würzburg, den 03. Juli 2004

Patrick Niklaus