

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie
und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik: Molekulare Systeme und deren Kontrolle durch die Bewegung der Elektronen

Philipp Tobias von den Hoff

aus München

2011



Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 (in der Fassung der sechsten Änderungssatzung vom 16. August 2010) von Frau Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 20.12.2011

Dissertation eingereicht am 20.12.2011

1. Gutachterin Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter Prof. Dr. M. F. Kling

Mündliche Prüfung am 09.02.2012

Kurzfassung

Die Steuerung von photochemischen Reaktionen durch die gezielte Kontrolle von elektronischen Wellenpaketen mit ultrakurzen Pulsen im Femtosekunden- (10^{-15} s) oder Attosekundenbereich (10^{-18} s) ist Gegenstand von zahlreichen theoretischen und experimentellen Forschungsprojekten. Im ersten Teil dieser Dissertation werden drei molekulare Reaktionen theoretisch untersucht, die durch die gezielte Steuerung der Elektronendynamik kontrolliert werden. Die zeitliche Entwicklung dieser Systeme wird mit einem Ansatz zur Berechnung einer gekoppelten Kern- und Elektronendynamik beschrieben. Die Elektronenlokalisierung in den dissoziativen Ionisation der Modellsysteme D_2 und CO wird durch die absolute Phase des Laserfeldes (Phase zwischen Trägerfrequenz und Einhüllenden) gesteuert. Ein Vergleich der beiden Mechanismen zeigt wesentliche Unterschiede zwischen dem homonuklearen Molekül D_2 und dem heteronuklearen Molekül CO. Diese Unterschiede treten sowohl in der Präparation des elektronischen Wellenpaketes und in der Rolle der absoluten Phase des Laserfeldes in der Kontrolle, als auch im Stopp der induzierten Dynamik Elektronenbewegung zu Tage.

Durch die selektive Population von lichtbekleideten Zuständen, die durch die relative Phase zweier Pulse in einer Pulssequenz gesteuert wird, lassen sich im Kalium-Dimer zwei unterschiedliche, elektronisch angeregte Zustände kontrolliert besetzen. Diese dritte Reaktion wird zunächst mit einer Doppelpulssequenz implementiert und die Effizienz durch Variation der beiden Parameter Verzögerungszeit zwischen den beiden Subpulsen und Intensität des zweiten Hauptpulses optimiert. Für beide Zustände wurde eine maximale Effizienz von 66 % erreicht. Eine Verlängerung der Verzögerungszeit zwischen den beiden Subpulsen führt zu einer signifikanten Abnahme der Effizienz. Eine Analyse dieses Effekts zeigt, dass dieser Verlust der Kontrolleffizienz durch die Kopplung zwischen Kern- und Elektronendynamik verursacht wird. OCT-Optimierungen an diesem System führen zu einer erheblichen Steigerung der Kontrolleffizienz und erlauben den Rückschluss, dass dieser Starkfeld-Mechanismus im OCT-Suchraum liegt und somit robust und effizient ist.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen werden die Faktoren identifiziert, welche ausschlaggebend für das optimale Zeitfenster der Kontrolle der Elektronendynamik sind. Mit diesen Erkenntnissen wird eine neue Kontrollstrategie für Photoreaktionen, die über konische Durchschneidungen (CoIns) verlaufen, entwickelt. Das vorgeschlagene Reaktionsschema wird an einem Modellsystem mit experimentell realisierbaren Pulsen getestet. Die kontrollierbaren Populationsverhältnisse bewegen sich in den Grenzen zwischen 24:76 und 74:26 %.

Im zweiten Teil dieser Dissertation werden theoretische Methoden zur Beschreibung der Starkfeld-Ionisationen von Molekülen neu entwickelt bzw. existierende Methoden modifiziert. Die Starkfeld-Ionisation ist in vielen Experimenten der erste Teilschritt, auf dem alle folgenden aufbauen. Daher ist eine exakte Berechnung dieses Prozesses für eine genaue Beschreibung der Experimente ausschlaggebend. Der Fokus der Untersuchungen liegt vor allem auf der Winkelabhängigkeit des Ionisationsprozesses und

auf dem Ionisationszeitpunkt. Für die Berechnung der winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten wird ein neu entwickelter, quantenmechanischer Ansatz vorgestellt und an der dissoziativen Ionisation der Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO getestet. Für die Berechnung des Ionisationszeitpunktes wird der Monte-Carlo-Wellenpaket-Ansatz verwendet und für die Beschreibung zweiatomiger Moleküle verallgemeinert. Sowohl die ursprüngliche Methode als auch die Erweiterung werden an der Doppelionisation des H_2 -Moleküls als Modellsystem getestet.

Publikationen

- I. Held, P. von den Hoff, D. S. Stephenson and H. Zipse, *Domino Catalysis in the Direct Conversion of Carboxylic Acids to Esters*, Adv. Synth. Catal. **350** (2008) 1891–1900.

Teile dieser Dissertation sind in folgenden Publikationen enthalten:

- D. Geppert, P. von den Hoff and R. de Vivie-Riedle, *Electron dynamics in molecules: a new combination of nuclear quantum dynamics and electronic structure theory*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41** (2008) 074006.
- P. von den Hoff, D. Geppert and R. de Vivie-Riedle, *Simultaneous description of electron and nuclear dynamics: a quantum approach for multi-electron systems*, Ultrafast Phenomena XVI, Springer Series in chemical physics, **92** (2009) 54–56.
- I. Znakovskaya, P. von den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J. J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, and M. F. Kling, *Attosecond Control of Electron Dynamics in Carbon Monoxide*, Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 103002.
- P. von den Hoff, I. Znakovskaya, M. F. Kling and R. de Vivie-Riedle, *Attosecond control of the dissociative ionization via electron localization: a comparison between D_2 and CO* , Chem. Phys. **366** (2009) 139–147.
- P. von den Hoff, I. Znakovskaya, S. Zherebtsov, M. F. Kling and R. de Vivie-Riedle, *Effects of multi orbital contributions in the angular dependent ionization of molecules in intense few-cycle laser pulses*, Appl. Phys. B. **98** (2010) 659–666.
- P. von den Hoff, R. Siemering and R. de Vivie-Riedle, *Molecular processes controllable by electron dynamics*, Ultrafast Phenomena XVII, Oxford University Press, (2011) 101–103.
- P. von den Hoff, M. Kowalewski, R. Siemering and R. de Vivie-Riedle, *Electron dynamics and its control in molecules: From diatomics to larger molecular systems*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics (2011) 1–11.
- I. Znakovskaya, P. von den Hoff, N. Schirmel, G. Urbasch, S. Zherebtsov, B. Bergues, R. de Vivie-Riedle, K.-M. Weitzel, M. F. Kling, *Waveform control of orientation-dependent ionization of DCl in few-cycle laser fields*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 8653–8658.

-
- P. von den Hoff, M. Kowalewski and R. de Vivie-Riedle, *Searching for pathways involving dressed states in optimal control theory*, Faraday Discuss. **153** (2011) 159–171.
 - I. Znakovskaya, P. von den Hoff, G. Marcus, S. Zherebtsov, B. Bergues, X. Gu, Y. Deng, M.J.J. Vrakking, R. Kienberger, F. Krausz, R. de Vivie-Riedle and M.F. Kling, *Sub-cycle controlled charge-directed reactivity with few-cycle mid-infrared pulses*, accepted for publication in Phys. Rev. Lett. (2011).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Methoden und Theoretische Grundlagen	5
1.1. Quantenchemie	5
1.1.1. Die Schrödingergleichung und die Born–Oppenheimer–Näherung	5
1.1.2. Verfahren zur Lösung der stationären elektronischen Schrödingergleichung	7
1.2. Quantendynamik der Kerne	10
1.2.1. Quantendynamik auf Potentialflächen	12
1.2.2. Konische Durchschneidungen	13
1.2.3. <i>Optimal–Control–Theorie</i>	14
1.3. Ultrakurze Laserpulse	16
1.4. Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik	18
1.5. Ionisation von Molekülen in starken Laserfeldern	21
1.5.1. Quantenchemischer Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit des Tunnel–Ionisationsprozesses	22
1.5.2. <i>Quantum–Monte–Carlo–Wellenpakete</i> zur Berechnung des Ionisationszeitpunktes	25
2. Phasenkontrolle in molekularen Systemen	31
2.1. Phasenkontrolle in molekularen Systemen durch die absolute Phase	33
2.1.1. Dissoziative Ionisation des D ₂ -Moleküls	35
2.1.2. Dissoziative Ionisation von Kohlenstoffmonoxid	41
2.1.3. Vergleich der dissoziativen Ionisation der Moleküle D ₂ und CO	53
2.1.4. Resümee	55
2.2. Phasenkontrolle in molekularen Systemen durch die relative Phase	57
2.2.1. Selektive Population von bekleideten Zuständen im Kalium–Dimer	60
2.2.2. Optimierung der selektiven Population von bekleideten Zuständen im Kalium–Dimer mit <i>Optimal–Control–Theorie</i>	70
2.2.3. Resümee	82
3. Kontrolle der Kern- und Elektronendynamik in komplexeren Systemen	85
3.1. Identifizierung des optimalen Zeitfensters für die Kontrolle	86

3.2. Phasenkontrolle an konischen Durchschneidungen	90
3.2.1. Reaktionsschema für die Phasenkontrolle an konischen Durchschneidungen	90
3.2.2. Aufbau des Modellsystems für die Phasenkontrolle an konischen Durchschneidungen	91
3.2.3. Phasenkontrolle an konischen Durchschneidungen im Modellsystem	94
3.3. Resümee	99
4. Ionisation molekularer Systeme in starken Laserfeldern	101
4.1. Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisation	102
4.1.1. Experimentelle Ergebnisse	103
4.1.2. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das D ₂ -Molekül	105
4.1.3. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das N ₂ -Molekül	107
4.1.4. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das O ₂ -Molekül	109
4.1.5. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das CO-Molekül	111
4.2. QMC-Wellenpakete für die Simulation des Ionisationszeitpunktes	121
4.2.1. Dissoziative Doppelionisation des H ₂ -Moleküls	121
4.2.2. Theoretische Beschreibung der dissoziativen Doppelionisation des H ₂ -Moleküls	123
4.2.3. Theoretische Ergebnisse der dissoziativen Doppelionisation des H ₂ -Moleküls	125
4.3. Resümee	133
Zusammenfassung und Ausblick	135
A. Parameter zum Aufbau des zweidimensionalen Modellsystems	139
B. Mittelung über das Fokusvolumen	141
Abkürzungsverzeichnis	143
Abbildungsverzeichnis	145
Tabellenverzeichnis	149
Literatur	151

Einleitung

Den Ablauf einer chemischen Reaktion und damit die Produktverteilung zu steuern ist seit jeher ein zentraler Punkt in der chemischen Forschung. In der klassischen Synthese wird diese Kontrolle durch Anpassung der äußeren Parameter wie Druck, Temperatur und Konzentration erreicht. Auch durch die Wahl eines entsprechenden Katalysators kann die Reaktivität hin zu einem bestimmten Produkt gesteigert werden. Eine ganz andere Form der Kontrolle existiert im Bereich der Photochemie. Durch die Entwicklung ultrakurzer Laserpulse konnte Anfang des Jahrtausends erstmals die Dynamik von Schwingungswellenpaketen zeitaufgelöst beobachtet werden [1]. Die gezielte Variation der Laserparameter Phase, Intensität und Frequenz erlaubt die Erzeugung kohärenter Wechselwirkungen zwischen dem Quantensystem und dem Lichtpuls. Diese Wechselwirkungen können in der Photochemie zur Steuerung chemischer Reaktionen verwendet werden, beispielsweise indem gezielt Bindungen gebrochen oder neu ausgebildet werden. Auch ein Populationstransfer zwischen ausgewählten elektronischen Zuständen kann durch diese Wechselwirkung selektiv induziert werden. Die Anwendungen der kohärenten Kontrolle konnten bereits in den Bereichen Photochemie [2–5] und Quantencomputing [6] demonstriert werden. Auf all diesen Gebieten werden kohärente molekulare Schwingungswellenpakete erzeugt und so die Freiheitsgrade der Kernbewegung manipuliert und kontrolliert.

Die extrem schnell fortschreitende Entwicklung in der Lasertechnologie stellt laufend neuartige Laserpulse zur Verfügung. Im Fokus der Entwicklungen steht unter anderem die Erhöhung der Intensität und die Verkürzung der Pulsdauer. Somit ist es heute möglich, ultrakurze Pulse mit der Intensität von einigen hundert Petawatt pro Quadratzentimeter und einer Dauer von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) oder Attosekunden (10^{-18} s) [7, 8] zu erzeugen. Ein weiterer fundamentaler Schritt in der Lasertechnologie war die Erzeugung von Pulsen mit einer definierten und kontrollierbaren Phase zwischen der Trägerfrequenz und der Einhüllenden (Carrier-Envelope-Phase (CEP)) [9]. Diese Lichtpulse ermöglichen ständig neue Experimente, in denen eine Vielzahl von molekularen Prozessen angestoßen werden, wie zum Beispiel Ionisation, elektronische Anregung und Dissoziation. Mit den nur wenige optische Zyklen dauernden, CEP-kontrollierten Pulsen rückt nun auch die Beobachtung und Manipulation der im Vergleich zu den Atomkernen viel schnelleren Elektronen in den Bereich des Möglichen. Untrennbar verbunden mit dieser neuen Generation von ultrakurzen Lichtpulsen ist das Ziel, Reaktionen nicht direkt über die Kontrolle von Schwingungswellenpaketen zu steuern, sondern über die Bewegung der wesentlich schnelleren Elektronen. Zur Realisierung dieses Ziels sollen elektronische Wellenpakete erzeugt werden, welche die Elektronendichte an einer bestimmten Stelle in einem Molekül lokalisieren oder delokalisieren. Die so geschwächte oder verstärkte Bindung kann gebrochen

oder neu ausgebildet werden. Experimentell gelang es Matthias Kling et al. in einem „proof of principle“ Experiment, die Elektronendichte in der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls durch die CEP zu lokalisieren und zu kontrollieren [10, 11].

Zur Interpretation, Beschreibung und Planung dieser neuen Generation von Experimenten bedarf es auch der Entwicklung neuer theoretischer Methoden und Konzepte. Dies ist Ziel dieser Arbeit. Basierend auf den Ergebnissen zur Elektronendynamik zweiatomiger Moleküle, werden neue Mechanismen zur Steuerung der Reaktionsdynamik durch die Bewegung der Elektronen für komplexere Systeme konzipiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit (siehe Kapitel 2) wird der in der Diplomarbeit [12] entwickelte Ansatz zur Untersuchung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik auf Mehrelektronensysteme erweitert. Untersucht und verglichen wird die erzeugte Elektronendynamik und ihre Wirkung für die Systeme D_2^+ , CO^+ und K_2 . Hierzu wird zum einen die Elektronendynamik während der dissoziativen Ionisation der Moleküle D_2 und CO betrachtet. Die Kontrolle der Elektronenbewegung erfolgt in diesen Reaktionen über die CEP, der absoluten Phase des Laserpulses. Zum anderen wird die Elektronendynamik in den gebundenen Zuständen des Kalium-Dimers verfolgt. Diese zeigt sich im kürzlich etablierten Prozess der selektiven Population von lichtbekleideten Zuständen (SPODS) [13]. Dieser Mechanismus wird durch die relative Phase in einer Puls-Sequenz kontrolliert. Ziel dieser Untersuchungen ist es die Prozesse und Faktoren für eine effiziente Kontrolle der Elektronenbewegung zu identifizieren und Kriterien herauszuarbeiten, die zu einer Kontrolle einer chemischen Reaktion über die Steuerung der Elektronendynamik führen. Ein besonderes Augenmerk liegt vor allem auf dem Zeitfenster, in dem diese Kontrolle möglich ist. Um die Bedeutung der herausgearbeiteten Kontrollmechanismen in der globalen Suchlandschaft einzuordnen, wurde mit Hilfe der Optimal-Control-Theorie (OCT) nach ähnlichen bzw. verbesserten Lösungen gesucht.

Die identifizierten Kriterien wurden im zweiten Teil dieser Arbeit (siehe Kapitel 3) genutzt, um einen neuen Kontrollmechanismus für komplexe Systeme zu entwickeln, der eine Photoreaktion über die Elektronendynamik steuert. Für Moleküle mit zwei oder mehr Freiheitsgraden existiert die Möglichkeit, dass sich zwei Potentialflächen der gleichen Symmetrie an sogenannten konischen Durchschneidungen (*Conical Intersections* kurz CoIns) kreuzen [14–16]. Diese Entartungspunkte sind keine Sonderfälle, sondern ein wesentliches Konzept im Zusammenhang mit ultraschnellen Photoreaktionen. Darüber hinaus existiert an diesen Kreuzungspunkten von Natur aus eine starke Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung. Diese starke Kopplung nutzt der vorgeschlagene Mechanismus um über die Elektronendynamik den Populationstransfer zwischen den sich kreuzenden Potentialen und somit die Photoreaktion zu steuern.

Das letzte Kapitel (siehe Kapitel 4) befasst sich mit der Starkfeld-Ionisation von Molekülen. Dieser Prozess ist in vielen Starkfeld-Experimenten mit ultrakurzen Laserpulsen der erste Schritt des gesamten Reaktionsmechanismus und stellt somit die Basis für alle folgenden Teilschritte dar. Ein Verständnis dieses Prozesses sowie dessen gute theoretische Beschreibung ist damit wünschenswert. Insbesondere die Winkelabhängigkeit und der Zeitpunkt der Ionisation spielen für die Beschreibung des gesamten

Experiments eine entscheidende Rolle. Daher wird der im Rahmen dieser Dissertation entwickelte quantenmechanische Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit benutzt, um die experimentellen Winkelverteilungen der dissoziativen Ionisation der Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO zu erklären. Zur Berechnung des Ionisationszeitpunktes wird der von Leth et al. entwickelte Monte-Carlo-Wellenpaketansatz [17] implementiert und an der Doppelionisation des H_2 -Moleküls getestet. Um diesen Ansatz auf generelle zweiatomige Moleküle zu erweitern, wird er mit der Berechnung der abstandsabhängigen Ionisationsraten nach Yudin et al. [18] kombiniert.

1. Methoden und Theoretische Grundlagen

Chemische Reaktionen bestehen meist aus einer Folge einzelner Teilschritte. Das detaillierte mikroskopische Verständnis dieser elementaren Schritte ist die Motivation für eine Vielzahl von theoretischen und experimentellen Untersuchungen der aktuellen Forschung. Die experimentelle Beobachtung der Dynamik einer Reaktion in Echtzeit ist erstmals durch den Einsatz von Femtosekunden-Laserpulsen gelungen [1]. Die extrem schnell fortschreitende Entwicklung in der Lasertechnologie ermöglicht ständig neue Experimente, zu deren Interpretation auch passende theoretische Methoden erforderlich sind. Die in dieser Dissertation erarbeiteten und verwendeten theoretischen Methoden zur Beschreibung quantendynamischer Prozesse basieren auf den Konzepten der Quantenchemie und der Quantendynamik. Im ersten Kapitel wird zuerst die Theorie beider Konzepte erläutert. Anschließend werden die entwickelten und verwendeten Methoden dargelegt.

1.1. Quantenchemie

Der zentrale Punkt in der Quantenchemie ist die Berechnung der elektronischen Wellenfunktion eines molekularen Systems. Mit Hilfe dieser Funktion können dann alle gewünschten Eigenschaften des Moleküls, wie zum Beispiel die Energie oder das Dipolmoment, berechnet werden. In den folgenden Abschnitten werden die Schritte von der Born–Oppenheimer–Näherung bis zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung erläutert und die hier verwendeten Verfahren diskutiert.

1.1.1. Die Schrödingergleichung und die Born–Oppenheimer–Näherung

Im Allgemeinen ist die Gesamtdynamik eines molekularen Systems mit dem Hamilton–Operator \hat{H}_{mol} durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben¹:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\text{mol}}(t) = \hat{H}_{\text{mol}}\Psi_{\text{mol}}(t). \quad (1.1)$$

Diese Differenzialgleichung 1. Ordnung beschreibt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi_{\text{mol}}(t)$ des Systems unter dem Einfluss aller in \hat{H}_{mol} enthaltenen Wech-

¹Alle Gleichungen in dieser Dissertation sind — wenn nicht anders vermerkt — in atomaren Einheiten angegeben.

selwirkungen. Für Moleküle mit mehr als einem Kern und einem Elektron setzt sich der Hamilton–Operator wie folgt zusammen:

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \underbrace{\hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc,el}}}_{\hat{H}_{\text{el}}}. \quad (1.2)$$

Dabei sind \hat{T}_{nuc} und \hat{T}_{el} die Operatoren der kinetischen Energie der Kerne (nuc) und der Elektronen (el). Die Operatoren $\hat{V}_{\text{el,el}}$, $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ und $\hat{V}_{\text{nuc,el}}$ beschreiben die attraktiven bzw. repulsiven Coulombwechselwirkungen der Elektronen und der Kerne. Die Summe der Operatoren \hat{T}_{el} , $\hat{V}_{\text{el,el}}$, $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ und $\hat{V}_{\text{nuc,el}}$ wird im Allgemeinen zum elektronischen Hamilton–Operator \hat{H}_{el} zusammengefasst. Die molekulare Wellenfunktion $\Psi_{\text{mol}}(t)$ hängt neben der Zeit t sowohl von den Kernkoordinaten R als auch von den Elektronenkoordinaten r ab. Im Allgemeinen kann $\Psi_{\text{mol}}(t)$ in einem Produktansatz, in der Basis der orthonormierten elektronischen Eigenfunktionen, entwickelt werden:

$$\Psi_{\text{mol}}(R, r, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i(R, t) \psi_i(r, t; R). \quad (1.3)$$

In diesem Ansatz stellt $\chi_i(R, t)$ die Kernwellenfunktion und $\psi_i(r, t; R)$ die elektronische Wellenfunktion des i -ten elektronischen Zustandes dar². $\psi_i(r, t; R)$ ist von den elektronischen Koordinaten, der Zeit und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig. Setzt man die Basissatzentwicklung (Gleichung 1.3) und die Gleichung 1.2 in die zeitabhängige Schrödingergleichung (Gleichung 1.1) ein, so ergibt sich:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i(R, t) \psi_i(r, t; R) = \sum_{i=1}^{\infty} \left(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right) \chi_i(R, t) \psi_i(r, t; R). \quad (1.4)$$

Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kernen unterscheiden sich auch die Zeitskalen, auf denen sich die Dynamiken abspielen, um ca. zwei bis drei Größenordnungen. Daher ist es in den meisten Fällen gerechtfertigt, die Wirkung des Operators \hat{T}_{nuc} auf $\psi_i(r, t; R)$ im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung[19, 20] zu vernachlässigen. Um die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kernbewegung in einem ungekoppelten System zu erhalten muss die Gleichung 1.4 von links mit $\sum_{j=1}^{\infty} \psi_j^*(r, t; R)$ multipliziert und das Ergebnis über alle elektronischen Koordinaten r integriert werden. Mit der Born–Oppenheimer–Näherung ergibt sich für die Dynamik der Kerne:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i(R, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \int \psi_i^*(r, t; R) \hat{H}_{\text{el}} \psi_i(r, t; R) dr \chi_i(R, t) + \hat{T}_{\text{nuc}} \chi_i(R, t). \quad (1.5)$$

Da der elektronische Hamilton–Operator \hat{H}_{el} zeitunabhängig ist, kann die Zeitentwicklung von $\psi_i(r, t; R)$ aus dem Integral in Gleichung 1.5 herausgezogen werden:

$$\int \psi_i^*(r, t; R) \hat{H}_{\text{el}} \psi_i(r, t; R) dr = \int \psi_i^*(r; R) \hat{H}_{\text{el}} \psi_i(r; R) dr. \quad (1.6)$$

²Die Notation $f(x; y)$ der Variablen einer Funktion impliziert eine parametrische von der Variablen y .

Löst man nun die stationäre elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_i(r; R) = E_{\text{el}_i}(R)\psi_i(r; R), \quad (1.7)$$

wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, so kann das Integral in Gleichung 1.5 durch den, von den Kernkoordinaten abhängigen, Energieeigenwert des i -ten elektronischen Zustandes $E_{\text{el}_i}(R)$ ersetzt werden. Löst man die Gleichung 1.7 für verschiedene Kerngeometrien, erhält man die Potentialfläche des jeweiligen elektronischen Zustandes $\hat{V}_i(R)$. Mit diesem Potential lässt sich die Bewegung der Kerne gemäß

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi_i(R, t) = \left[\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_i(R)\right]\chi_i(R, t) \quad (1.8)$$

berechnen.

1.1.2. Verfahren zur Lösung der stationären elektronischen Schrödingergleichung

Die stationäre elektronische Schrödingergleichung (Gleichung 1.7) liefert die zum elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} gehörige Wellenfunktion des i -ten elektronischen Zustandes $\psi_i(r; R)$ sowie deren Energieeigenwert $E_{\text{el}_i}(R)$. Die in \hat{H}_{el} enthaltenen Wechselwirkungen zwischen den N Elektronen ($\hat{V}_{\text{el,el}} = \sum_{l,k>i}^N \frac{1}{r_{lk}}$) stellen ein komplexes Mehrkörperproblem dar. Das zu diesem Mehrkörpersystem gehörende Eigenwertproblem kann jedoch nicht mehr analytisch gelöst werden. Zur näherungsweise Lösung der elektronischen Schrödingergleichung stehen zahlreiche schlagkräftige Methoden wie zum Beispiel das Hartree-Fock- (HF), das Post-Hartree-Fock- und das Dichtefunktional-Verfahren zur Verfügung. Einen guten Überblick über die verfügbaren quantenchemischen Methoden liefern die Lehrbücher [19–21]. In den zwei folgenden Abschnitten wird auf das HF- und die darauf aufbauenden Post-Hartree-Fock-Verfahren explizit eingegangen.

Hartree-Fock-Verfahren

Im HF-Verfahren werden die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen $\hat{V}_{\text{el,el}}$ so angesetzt, als bewege sich jedes einzelne Elektron l im Potential v_l^{HF} . Dieses Potential ist dabei durch die gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der anderen $N - 1$ Elektronen bestimmt. Durch diese Näherung wird der Hamilton-Operator im HF-Verfahren \hat{H}_{HF} zur Summe der (Einelektronen) Fock-Operatoren \hat{f}_l :

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \sum_l^N \hat{f}_l = \sum_l^N (h_l + v_l^{\text{HF}}). \quad (1.9)$$

Der Fock-Operator selbst setzt sich aus dem Einelektronen-Operator $h_l = \hat{T}_{\text{el}_l} + \hat{V}_{\text{nuc,el}_l} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ und dem HF-Potential v_l^{HF} zusammen. Neben den Coulombwechselwirkungen enthält der Fock-Operator auch noch die nicht-lokale Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen mit parallelem Spin. Diese Austauschwechselwirkung

ergibt sich aus der Antisymmetrisierung der elektronischen Wellenfunktion und besitzt kein Analogon in der klassischen Physik.

Die elektronische Wellenfunktion ψ^{HF} wird im HF-Formalismus aus N Einteilchen-Wellenfunktionen Θ_i (Spinorbitale) gebildet, die wiederum ein Produkt aus einer Ortswellenfunktion $\Phi(r)$ (Ortsorbital) und einer Spinnwellenfunktion θ (mit $\theta \in [\alpha; \beta]$) sind. Um das Pauli-Antisymmetrie-Prinzip bezüglich Vertauschung zweier ununterscheidbarer Teilchen zu gewährleisten wird die HF-Wellenfunktion als Slaterdeterminante der Spinorbitale aufgestellt:

$$\psi^{\text{HF}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Theta_1(1) & \Theta_1(2) & \dots & \Theta_1(N) \\ \Theta_2(1) & \Theta_2(2) & \dots & \Theta_2(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \Theta_N(1) & \Theta_N(2) & \dots & \Theta_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

$$= |\Theta_1(1)\Theta_1(2)\dots\Theta_1(N)\rangle. \quad (1.11)$$

Mit dieser N -Teilchen-Wellenfunktion wird im HF-Formalismus der Energieerwartungswert nach

$$E_{\text{HF}} = \langle \psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{el}} | \psi^{\text{HF}} \rangle \quad (1.12)$$

berechnet. Zur Optimierung der Wellenfunktion wird der Energieerwartungswert unter Verwendung eines Lagrange-Multiplikatoren, mit der Nebenbedingung orthonormierter Einteilchenfunktionen Θ_l , minimiert. Da das HF-Potential von den zu optimierenden Spinorbitalen abhängt, kann die Optimierung nur iterativ erfolgen. In der Praxis werden die Spinorbitale zu Beginn der Optimierungsroutine mithilfe von durchdachten Methoden „geraten“ und dann bis zur Selbstkonsistenz (*Self-Consistent Fied*, SCF) variiert. Die Optimierung liefert als Eigenfunktionen zum HF-Operator \hat{f}_l die Spinorbitale Θ_l und die zugehörigen Eigenenergien (Orbitalenergien) ε_l . Die Hartree-Fock-Wellenfunktion ψ^{HF} erhält man durch Bildung der Slaterdeterminante aus den N Spinorbitalen mit den kleinsten Orbitalenergien. Die Gesamtenergie E_{HF} des Systems ergibt sich nach der Möller-Plesset (MP) Störungstheorie 1. Ordnung [22] aus dem ungestörten Hamilton-Operator \hat{H}_{HF} und der Störung $\hat{H}' = \hat{H}_{\text{el}} - \hat{H}_{\text{HF}}$ zu [20]:

$$E_{\text{HF}} = \sum_l \varepsilon_l - \frac{1}{2} \sum_l \sum_k \langle \Theta_l \Theta_k || \Theta_l \Theta_k \rangle. \quad (1.13)$$

Die Spinorbitale selbst werden in der Basis der K Atomorbitale aufgestellt (durch Linearkombination, LCAO-Methode). Die Atomorbitale wiederum werden, um den rechnerischen Aufwand zu minimieren, als Linearkombination von quadratintegrierbaren Funktionen (zum Beispiel Gaußfunktionen) konstruiert. Somit erhält man nach der HF-Optimierung einen Satz von $2K$ orthonormierter Spinorbitale (bzw. K Ortsorbitale). Dabei sind jedoch nur die N in ψ^{HF} enthaltenen Spinorbitale für das System optimiert. Die restlichen $2K - N$ (virtuellen) Orbitale ergeben sich aus der Orthonormierungsbedingung.

Post–Hartree–Fock–Verfahren

In der HF–Theorie wird der Grundzustand durch eine einzelne Determinante beschrieben. Diese berücksichtigt die Fermi–Korrelation von Elektronen mit parallelem Spin, jedoch nicht die Korrelationsenergie zwischen Elektronen mit anti–parallelem Spin. Durch das Fehlen dieser Energie ($E_{\text{corr}} = E_0 - E_{\text{HF}}$ [23]) stellt die HF–Energie eine Obergrenze zur exakten, nicht–relativistischen Energie E_0 des Systems dar. Im Normalfall entspricht die Korrelationsenergie ca. 1% der Gesamtenergie des Systems. Dieser Energiebetrag liegt jedoch in der Größenordnung einer chemischen Bindung und ist somit nicht zu vernachlässigen. Ferner können durch die Eindeterminanten–näherung ausschließlich Aussagen über den elektronischen Grundzustand gemacht werden. Elektronisch angeregte Zustände können mit der HF–Methode nicht berechnet werden.

Neben den störungstheoretischen Ansätzen [22, 24] und Coupled–Cluster–Methoden [25, 26] zur Annäherung von E_{corr} existieren eine Vielzahl ausgefeilter Methoden, in denen die elektronische Wellenfunktion $|\psi^{\text{CI}}\rangle$ durch eine Linearkombination mehrerer Slaterdeterminanten mit unterschiedlichen Konfigurationen beschrieben wird:

$$|\psi^{\text{CI}}\rangle = c_0|\psi^{\text{HF}}\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\psi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{a,b}^{r,s} |\psi_{a,b}^{r,s}\rangle + \dots = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle. \quad (1.14)$$

Die zusätzlichen Konfigurationen unterscheiden sich von der HF–Grundzustandsdeterminante durch die „Anregung“ von Elektronen aus den besetzten Orbitalen a, b in die virtuellen Orbitale r, s . Verfahren, die eine Linearkombination von mehreren Slaterdeterminanten als Wellenfunktion verwenden (wie zum Beispiel *Full–CI*, CIS, CISD [19, 27], MCSCF [28], CASSCF [29]) werden zu *Configuration–Interaction–*(CI–) Verfahren zusammengefasst. Die minimale Gesamtenergie des Systems kann, nach dem Variationsprinzip, durch Ableitung der Energie nach den Koeffizienten c_i (siehe Gleichung 1.14) ermittelt werden. Durch die Verwendung von zusätzlichen Determinanten ist es innerhalb der CI–Verfahren auch möglich, elektronisch angeregte Zustände zu beschreiben.

Eine Full–CI–Entwicklung der Wellenfunktion, die alle möglichen Konfigurationen berücksichtigt, liefert die exakte molekulare Wellenfunktion und die nichtrelativistische Minimalenergie. Auch wenn nur die spin- und symmetrieerlaubten Konfigurationen miteinbezogen werden, was dazu führt, dass sich einige Matrixelemente zu null berechnen, wächst der Rechenaufwand exponentiell mit der Zahl der Elektronen. Zur effizienten Berechnung von größeren Systemen sind daher weitere Näherungen bzw. eine geschickte Auswahl der miteinzubeziehenden Konfigurationen notwendig. So existieren CI–Varianten, in denen alle Einfach– bzw. alle Einfach– und Zweifach–Anregungen berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurde vor allem das *Multi–Configuration–Self–Consistent Field–*(MCSCF)–Verfahren verwendet. Dieses Verfahren reduziert die Zahl der selektierten Konfigurationen. Im Gegenzug werden sowohl die Koeffizienten der Slaterdeterminanten (siehe Gleichung 1.14) als auch die Koeffizienten der in den selektierten Determinanten enthaltenen Spinorbitale in

einem iterativen Prozess variiert. Die am häufigsten verwendete MCSCF-Methode ist die *Complete-Active-Space-Self-Consistent Field-* (CASSCF-) Methode [29, 30]. Hier wird der Raum aller Orbitale in inaktive Orbitale, die stets voll besetzt sind, in aktive Orbitale, deren Besetzung zwischen null und zwei liegt, und in externe Orbitale, die unbesetzt bleiben, eingeteilt. Die zu berücksichtigenden Konfigurationen ergeben sich aus allen möglichen Anregungen innerhalb des aktiven Raums mit gleichem Spin und gleicher Symmetrie. Die inaktiven und externen Orbitale sind in allen Slaterdeterminanten gleich besetzt. Bei einer geeigneten Wahl des aktiven Raumes ergeben sich bei dieser Methode folgende Vorteile: das richtige Verhalten am Dissoziationslimit, die mögliche Behandlung angeregter Zustände sowie die Teilchenzahlkonsistenz. Somit ist diese Methode gut für die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten quantenchemischen Berechnungen geeignet.

1.2. Quantendynamik der Kerne

Chemische Reaktionen erfordern das Aufbrechen bzw. Ausbilden von chemischen Bindungen. Ausschlaggebend für eine Reaktion ist somit vor allem die Umordnung der Atome in einem Molekül. Diese Bewegung wird in der Theorie durch die zeitabhängige Schrödingergleichung für die Kerne (siehe Abschnitt 1.1.1 Gleichung 1.8) beschrieben. Ist die Kernwellenfunktion zu einem Zeitpunkt t_0 bekannt, lässt sich durch Integration von Gleichung 1.8 ihre zeitliche Entwicklung berechnen. Zum Zeitpunkt $t_0 + \Delta t$ ist die Wellenfunktion gegeben durch:

$$\chi_i(t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\chi_i(t), \quad (1.15)$$

mit dem Zeitentwicklungs-Operator (Propagator):

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-i(\hat{H}_{\text{nuc}_i})\Delta t} = e^{-i(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc}_i})\Delta t}. \quad (1.16)$$

Der Kern-Hamilton-Operator \hat{H}_{nuc_i} setzt sich für ein ungestörtes molekulares System aus dem Operator für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_{nuc} und dem Operator für die potentielle Energie der Kerne \hat{V}_{nuc_i} im betrachteten i -ten elektronischen Zustand zusammen.

Wirkt auf das betrachtete System zusätzlich eine zeitabhängige Störung $\hat{V}'(t)$, wie zum Beispiel ein elektrisches Feld $\epsilon(t)$, so muss das Zeitintervall Δt in kleinere Zeitabschnitte $\tau = \frac{\Delta t}{N_t}$ unterteilt werden. In diesen Zeitabschnitten wird dann der Kern-Hamilton-Operator als konstant angesehen. Der Propagator \hat{U} kann somit als Produkt der zeitlich geordneten Teilabschnitte τ formuliert werden [31]:

$$\hat{U}(\Delta t) = \prod_{n=0}^{N_t-1} \hat{U}((n+1)\tau, n\tau). \quad (1.17)$$

Da die beiden Operatoren \hat{T}_{nuc} und \hat{V}_{nuc_i} in Gleichung 1.16 nicht kommutieren, kann die Exponentialfunktion $e^{-i(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc}_i})\Delta t}$ nicht in ein Produkt zweier Exponentialfunktionen aufgeteilt werden. Zur Lösung dieses Problems und zur näherungsweisen

Berechnung der Wirkung des Propagators auf die Kernwellenfunktion existieren in der Literatur mehrere Ansätze. Einen Überblick liefert die Referenz [31]. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ausschließlich das Chebyshev–Verfahren [32] verwendet. Dabei wird der exakte Propagator durch eine Chebyshev–Polynomentwicklung genähert:

$$\hat{U}(\Delta t) = \sum_Q e^{-i\Delta t(\Delta E/2 + V_{\min})} a_Q \frac{\Delta E}{2} \Delta t C_Q(-i\hat{H}_{\text{norm}}). \quad (1.18)$$

Für die korrekte Entwicklung des Propagators muss das Energieeigenwertspektrum $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ des Hamilton–Operators auf das Intervall von $[-1; 1]$ skaliert werden.

$$\hat{H}_{\text{norm}} = \frac{\hat{H} - \hat{1}(\Delta E/2 + V_{\min})}{\Delta E/2}. \quad (1.19)$$

Diese Skalierung wird durch den Phasenfaktor $e^{-i\Delta t(\Delta E/2 + V_{\min})}$ ausgeglichen. Die Chebyshev–Polynome C_Q erhält man aus der Rekursionsrelation

$$C_{Q+2} = C_Q - 2i\hat{H}_{\text{norm}}C_{Q+1} \quad (1.20)$$

mit $C_0 = \hat{1}$ und $C_1 = -i\hat{H}_{\text{norm}}$. Die Bessel-Funktionen erster Gattung a_Q gehen mit steigender Ordnung Q stark gegen null und erlauben somit einen sinnvollen Abbruch der Entwicklung.

Die in dieser Arbeit berechneten Dynamiken verlaufen alle auf mehreren elektronischen Zuständen, die durch ein elektrisches Feld gekoppelt werden. In solchen gekoppelten molekularen Systemen ist der Hamilton–Operator (siehe Gleichung 1.8) nicht mehr diagonal. Die Kopplung durch das elektrische Feld wird im Rahmen der semiklassischen Dipolnäherung durch $-\mu_{ij}\epsilon(t)$ beschrieben. Dabei stellt

$$\mu_{ij} = \int \psi_i^*(r; R) \hat{\mu} \psi_j(r; R) dr \quad (1.21)$$

das Übergangsdipolmoment zwischen den elektronischen Zuständen i und j dar. Im Rahmen des verwendeten Schrödinger–Bilds wird μ_{ij} mit den zeitunabhängig elektronischen Wellenfunktion berechnet und die Zeitentwicklung in die jeweiligen Zustände transferiert. Damit treten keine oszillierende Übergangsdipolmomente im Hamilton–Operator auf. Somit kann der Kern–Hamilton–Operator eines gekoppelten System als Matrix

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{\text{nuc}} & 0 & \cdots \\ 0 & \hat{T}_{\text{nuc}} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{V}_1 & -\mu_{12}\epsilon(t) & \cdots \\ -\mu_{12}\epsilon(t) & \hat{V}_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (1.22)$$

dargestellt werden. Die gesamte Kernwellenfunktion $\chi_{\text{tot}}(t)$ des Systems entspricht einem Spaltenvektor

$$\chi_{\text{tot}}(t) = \begin{pmatrix} a_1(t)\chi_1(t) \\ a_2(t)\chi_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

Die einzelnen Einträge $a_i(t)\chi_i(t)$ setzen sich aus dem Koeffizienten a_i und der Basisfunktion χ_i des jeweiligen Zustands zusammen. Die Wirkung des Kern-Hamilton-Operators auf die Kernwellenfunktion lässt sich dann durch eine Matrix-Vektor-Multiplikation berechnen. Setzt man nun die Gleichungen 1.22 und 1.23 in die zeitabhängige Schrödingergleichung der Kerne (Gleichung 1.8) ein, so ergibt sich:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} a_1(t)\chi_1(t) \\ a_2(t)\chi_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_1 & -\mu_{12}\epsilon(t) & \cdots \\ -\mu_{12}\epsilon(t) & \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t)\chi_1(t) \\ a_2(t)\chi_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Die Darstellung der Kernwellenfunktion χ_i , und damit die Beschreibung ihrer Dynamik, kann auf unterschiedlichste Art und Weise erfolgen. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ausschließlich die Darstellung im diskreten Orts- und Impulsraum verwendet. Daher beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit der Repräsentation der Kernwellenfunktion auf einem Gitter sowie mit der Berechnung der Wirkung des Kern-Hamilton-Operator auf die Kernwellenfunktion. Der Abschnitt 1.2.2 geht auf die Berechnung der Kerndynamik auf einem Gitter unter dem Einfluss einer lokalen nicht-adiabatischen Kopplung im adiabatischen Zustandsbild ein. Die *Optimal-Control-Theorie* (OCT) zur Berechnung spezieller elektrischer Felder, die ein System von einem bestimmten Startzustand in einen definierten Zielzustand überführen, wird in Abschnitt 1.2.3 erläutert.

1.2.1. Quantendynamik auf Potentialflächen

Die oben genannten Bewegungsgleichungen werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich numerisch gelöst. Die durch die zeitabhängigen Störungen nötige Diskretisierung in der Zeit wurde bereits im obigen Abschnitt diskutiert. Die Quantendynamik selbst wird anhand der Propagation einer Kernwellenfunktion auf elektronischen Potentialflächen berechnet. Hierzu werden die Potentialflächen, die Wellenfunktion sowie die ortsabhängigen Störungen auf einem endlichen und diskreten Ortsgitter dargestellt. Die Diskretisierung erfolgt durch N_R Punkte $\{R_j\}$ auf einem äquidistanten Gitter mit dem Punktabstand ΔR .

Zur Lösung der Bewegungsgleichung muss die Wirkung des Kern-Hamilton-Operators (oder die Wirkung von Teilen des Kern-Hamilton-Operators) auf die Wellenfunktion berechnet werden. Dabei wirkt der gesamte potentielle Teil des Operators lokal im Ortsraum auf die Wellenfunktion. Dies ermöglicht eine direkte Berechnung der Wirkung durch punktweise Multiplikation.

Der kinetische Hamilton-Operator \hat{T}_{nuc} ist ein Differential-Operator und damit nicht-lokal im Ortsraum:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(R_j)\chi_i(R_j, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 R_j} \chi_i(R_j, t). \quad (1.25)$$

Seine Wirkung auf die Wellenfunktion kann jedoch durch einen Umweg über den

Impulsraum in der Basis $\{P_j\}$ berechnet werden [33]:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(P_j)\chi_i(P_j, t) = \frac{\hat{P}_j^2}{2m}\chi_i(P_j, t). \quad (1.26)$$

In dieser Basis ist \hat{T}_{nuc} lokal und somit multiplikativ. Der diskrete Ortsraum ist mit dem zugehörigen Impulsraum fest über die diskrete Fourier-Transformation verknüpft. Somit kann die Wirkung von \hat{T}_{nuc} berechnet werden, indem die Kernwellenfunktion mittels des *Fast-Fourier-Transform-Algorithmus* (FFT) zunächst in den Impulsraum transformiert und dort punktweise mit $\frac{\hat{P}_j^2}{2m}$ multipliziert wird. Durch inverse Fourier-Transformation des Ergebnisses erhält man die Kernwellenfunktion in der ursprünglichen Ortsbasis nach der Wirkung des kinetischen Hamilton-Operator:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(R_j)\chi_i(R_j, t) = \frac{1}{N_R} FT^{-1} \left\{ \hat{T}_{\text{nuc}}(P_j) (FT \{ \chi_i(R_j, t) \}) \right\}. \quad (1.27)$$

Der Normierungsfaktor $\frac{1}{N_R}$ ergibt sich durch die Hin- und Rücktransformation der Kernwellenfunktion aus dem FFT-Algorithmus. Bei der Wahl des Ortsgitters muss zudem darauf geachtet werden, dass alle Impulse, die während der Propagation auftreten, auch im zugehörigen Impulsraum dargestellt werden können.

1.2.2. Konische Durchschneidungen

Mit den in Abschnitt 1.1 beschriebenen Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung lassen sich Potentialflächen berechnen, auf denen sich die Dynamik der Kernwellenpakete abspielt. Diesem Bild liegt die Born-Oppenheimer-Näherung zu Grunde. Diese besagt, dass die Wirkung des Operators \hat{T}_{nuc} auf $\psi_i(r; R)$ vernachlässigt werden kann und daher die Zeitentwicklung der Kernwellenfunktionen $\chi_i(R, t)$ gemäß Gleichung 1.8 berechnet werden kann. Kommen sich zwei elektronische Zustände energetisch sehr nahe oder tritt sogar ein Entartungspunkt zwischen diesen Zuständen auf, so bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Schon eine geringe Änderung der Kerengeometrie führt in dieser Region zu einer erheblichen Veränderung der Struktur der elektronischen Wellenfunktion. Diese Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung ermöglicht einen strahlungslosen Populationstransfer zwischen den sich kreuzenden Zuständen. Zur theoretischen Beschreibung solcher Kopplungen wird analog zu Abschnitt 1.1.1 verfahren, mit dem Unterschied, dass die Wirkung des Operators \hat{T}_{nuc} auf $\psi_i(r; R)$ explizit berücksichtigt wird. Dieses Vorgehen führt zu Ausserdiagonaltermen im kinetischen Hamilton-Operator der Kerne. Diese sind bekannt als nicht-adiabatische Kopplung (Non-Adiabatic Coupling (NAC)) \hat{K}_{ij} zwischen den elektronischen Wellenfunktionen $\psi_i(r; R)$ und $\psi_j(r; R)$. Somit lässt sich die Bewegung der Kerne unter dem Einfluss der gekoppelten Potentiale $\hat{V}_{\text{nuc},ij}(R)$ beschreiben durch:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_i(R, t) \\ \chi_j(R, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{\text{nuc}}(R) + \hat{V}_i(R) & \hat{K}_{ij}(R) \\ -\hat{K}_{ij}(R) & \hat{T}_{\text{nuc}}(R) + \hat{V}_j(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_i(R, t) \\ \chi_j(R, t) \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Die NACs sind definiert als [34]:

$$K_{ij}(R) = - \sum_l \frac{1}{m_l} \left(f_{ij}^{(l)} \frac{\partial}{\partial R_l} + \frac{1}{2} g_{ij}^{(l)} \right). \quad (1.29)$$

Dabei bezeichnet m_l die Masse des Atoms l und R_l dessen kartesische Kernkoordinaten. Die Ableitungen erster und zweiter Ordnung der (nicht-adiabatischen) Kopplungselemente der elektronischen Wellenfunktionen $\psi_{ij}(r; R)$ sind gegeben als:

$$f_{ij}^{(l)} = \langle \psi_i | \frac{\partial}{\partial R_l} \psi_j \rangle \quad \text{und} \quad g_{ij}^{(l)} = \langle \psi_i | \frac{\partial^2}{\partial R_l^2} \psi_j \rangle. \quad (1.30)$$

Durch die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten enthält der Term $K_{ij}(R)$ explizit die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung. Die Terme der zweifachen Ableitung $g_{ij}^{(l)}$ sind üblicherweise wesentlich kleiner als die Terme, welche die einfache Ableitung beinhalten. Daher wurden die Terme mit der zweifachen Ableitung meist vernachlässigt. Allerdings führt ihr Wegfall zu einem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator. Um dieses Artefakt zu vermeiden muss der nicht-hermitesche Teil kompensiert werden. Entsprechend der Referenz [35] kann der erste Term der Zerlegung

$$g_{ij}^{(l)} = \frac{\partial}{\partial R_l} f_{ij}^{(l)} + h_{ij}^{(l)} \quad (1.31)$$

für die Kompensation verwendet werden. Dies führt zu folgender Näherung für die nicht-adiabatischen Kopplungselemente:

$$K_{ij} \approx - \sum_l \frac{1}{m_l} \left(\frac{\partial}{\partial R_l} f_{ij}^{(l)} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_l} f_{ij}^{(l)} \right). \quad (1.32)$$

Hier wird lediglich der hermitesche Teil $h_{ij}^{(l)} = \langle \frac{\partial}{\partial R_l} \psi_i | \frac{\partial}{\partial R_l} \psi_j \rangle$ der Zerlegung 1.31 vernachlässigt.

Mit diesem Ansatz gelingt es die Dynamik eines Wellenpaketes, jenseits der Born-Oppenheimer-Näherung, mit einem strahlungslosen elektronischen Übergang zu simulieren. Darüber hinaus ist es mit diesem adiabatischen Ansatz auch möglich mehrere CoIns oder gar einen Saum von CoIns in einem System zu simulieren [35, 36].

1.2.3. *Optimal-Control-Theorie*

Ziel der Chemie ist es im Allgemeinen, die Edukte möglichst kontrolliert und quantitativ in ein bestimmtes Produkt zu überführen. Die Kombination von Pulsformen und ultrakurzen Laserpulsen bietet die Möglichkeit, eine photochemische Reaktion durch kohärente Kontrolle zu steuern. Dabei werden durch die geformten Laserfelder spezielle Schwingungswellenpakete erzeugt, die gezielt das gewünschte Produkt liefern. Experimentell wird dies meist mit Hilfe von genetischen Algorithmen in sogenannten *Closed-Loops-Experimenten* bewerkstelligt [2, 37–41].

In der Theorie nutzt man hingegen die Kenntnis des systemeigenen Hamilton-Operators zur gezielten Berechnung des optimalen Laserfeldes $\epsilon(t)$, welches das System von einem definierten Startzustand ($\chi(t=0)$) zu dem gewünschten Zielzustand ($X(t=T)$) treibt [42–47]. Im Rahmen der *Optimal-Control-Theorie* (OCT) wird zur Berechnung dieses elektrischen Feldes ein Funktional J aufgestellt, das sowohl die Zieldefinition als auch die erforderlichen Nebenbedingungen im Formalismus des Lagrange’schen Multiplikators enthält. Aus der Variation von J nach dem Laserfeld, der Startwellenfunktion und dem Lagrange’schen Multiplikator resultieren gekoppelte Differenzialgleichungen, die iterativ gelöst werden können und das gewünschte optimale elektrische Feld liefern.

In der Literatur existieren zahlreiche Varianten des OCT-Algorithmus, die sich hinsichtlich der Zieldefinition und der iterativen Berechnung des Laserfeldes unterscheiden [42–45, 47]. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ausschließlich der Erwartungswert eines positiv definiten Operators [45] als Zieldefinition verwendet und das Laserfeld iterativ nach Referenz [48] berechnet:

$$\begin{aligned}
 J[\chi(t), X(t), \epsilon(t)] &= |\langle \chi(T) | \hat{O} | \chi(T) \rangle|^2 - \int_0^T \alpha(t) |\epsilon(t) - \epsilon_{ref}(t)|^2 dt \\
 &- 4 \Re \left[\langle \chi(T) | \hat{O} | \chi(T) \rangle \int_0^T \langle X(t) | \left[\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 - \hat{\mu} \epsilon(t)) + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \chi(t) \rangle dt \right].
 \end{aligned} \tag{1.33}$$

Der erste Term des Funktional J aus Gleichung 1.33 ist die zu maximierende Zieldefinition. Diese entspricht dem Betragsquadrat des Erwartungswertes eines positiv definiten Operators $|\langle \chi(T) | \hat{O} | \chi(T) \rangle|^2$ unter Verwendung der propagierten Startwellenfunktion zum Endzeitpunkt ($\chi(T)$). Der zweite Term in Gleichung 1.33 ist das Zeitintegral über das aktuelle Laserfeld $\epsilon(t)$, das Referenzfeld $\epsilon_{ref}(t)$ und der zeitabhängigen Funktion $\alpha(t)$. Die Funktion $\alpha(t)$ ist, abhängig von der Implementierung, bekannt als *Penalty-Faktor* oder als *Krotov-Parameter*. Wählt man $\alpha(t) = \alpha_0/s(t)$, wobei $s(t)$ zum Beispiel eine Gaußfunktion ist, so führt $\alpha(t)$ zu einer Begrenzung der Pulsfluenz. Zum anderen gewährleistet $\alpha(t)$ so ein sanftes Anschwingen und Abklingen der optimierten Pulse [46, 47]. Der letzte Term des Funktionals J mit den Lagrange-Multiplikator $X(t)$ erlaubt die Einführung der Nebenbedingung, dass die Zeitentwicklung des Systems die zeitabhängige Schrödingergleichung der Kerne mit dem Hamilton-Operator erfüllen muss. \hat{H}_0 entspricht dabei dem zeitunabhängigen Teil des System-Hamilton-Operators. Die zu variierende Laser-Dipol-Wechselwirkung wird durch den zeitabhängigen Term $-\hat{\mu}\epsilon(t)$ beschrieben.

Das Auffinden des optimalen Laserfeldes beruht nun auf der Berechnung des Extremwertes des Funktionals. Durch Variation von J nach den Funktionen $\chi(t)$, $X(t)$ und $\epsilon(t)$ ergeben sich separable Differenzialgleichungen [49], die die Propagation der Startwellenfunktion $\chi(t=0)$, des Zielzustandes $X(t=T) = \hat{O}\chi(t=T)$ und die Iterationsvorschrift für das elektrische Feld nach der Krotov-Methode [49, 50] beinhalten. Die Iterationsvorschrift für das Laserfeld des nächsten ($n+1$ -ten) Schrittes

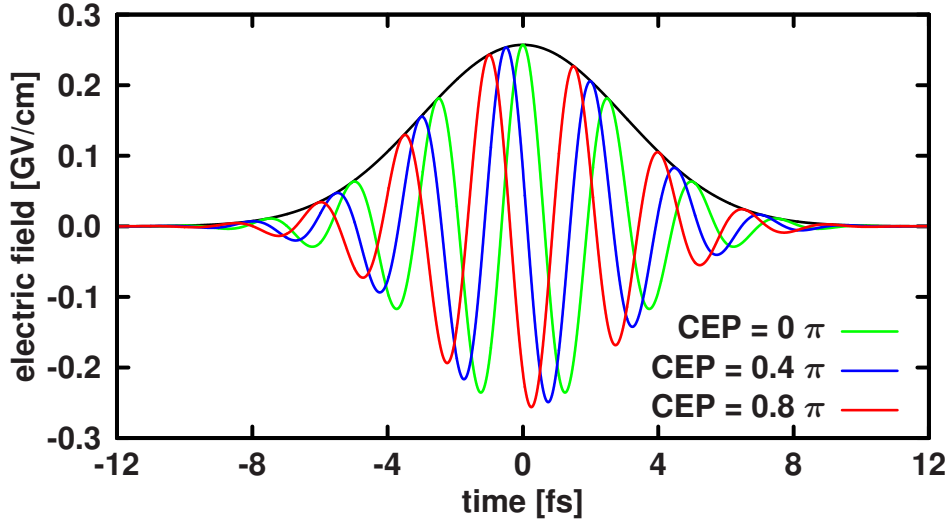


Abbildung 1.1.: Darstellung von Laserfeldern unterschiedlicher CEP und der zugehörigen Einhüllenden (schwarz). Es zeigt sich die Änderung der Intensitätsverteilung der verschiedenen Feldextrema mit der CEP.

ist gegeben durch:

$$\epsilon^{n+1}(t) = \epsilon^n(t) + \frac{s(t)}{2\alpha} \Im[\langle \chi(T, \epsilon^{n+1}) | \hat{O} | \chi(T, \epsilon^n) \rangle \langle \chi(t, \epsilon^n) | \hat{\mu} | \chi(t, \epsilon^{n+1}) \rangle]. \quad (1.34)$$

mit $\epsilon^n = \epsilon_{ref}$

In der Praxis wird der Algorithmus mit der Vorwärtspropagation der Startwellenfunktion $\chi(t=0)$ unter dem initialen Laserfeld bis zum Zeitpunkt $t=T$ gestartet. Zu diesem Zeitpunkt wird der Operator \hat{O} auf die Wellenfunktion angewendet. Das Ergebnis ist die Wellenfunktion $X(t=T)$. Anschließend werden die Rückwärtspropagationen von $\chi(t=T)$ mit dem alten Feld und von $X(t=T)$ mit dem berechneten, neuen Feld durchgeführt. Der nächste Iterationszyklus startet dann mit der Vorwärtspropagation von $\chi(t=0)$ mit dem neuen Feld. Für den erfolgreichen Start des Algorithmus ist entscheidend, dass der Erwartungswert des Operators zum Zeitpunkt $t=T$ nach der Propagation mit dem initialen Laserfeld nicht null ist, da sonst die Rückwärtspropagationen und alle folgenden Schritte scheitern.

1.3. Ultrakurze Laserpulse

Elektronische Übergänge in einem Molekül können mit Hilfe von elektromagnetischen Wellen induziert werden. In den hier betrachteten Experimenten werden dazu ultrakurze, gepulste Laserfelder im Ultravioletten- (UV) bis Sichtbaren- (Vis) Spektralbereich (200–800 nm) und teilweise auch im Infrarotren- (IR) Spektralbereich (2,5–20 μm) verwendet. Damit übersteigen die Wellenlängen der Laserfelder die Ausdehnung der Kerne und Elektronen um Größenordnungen. Entsprechend der Dipolnäherung kön-

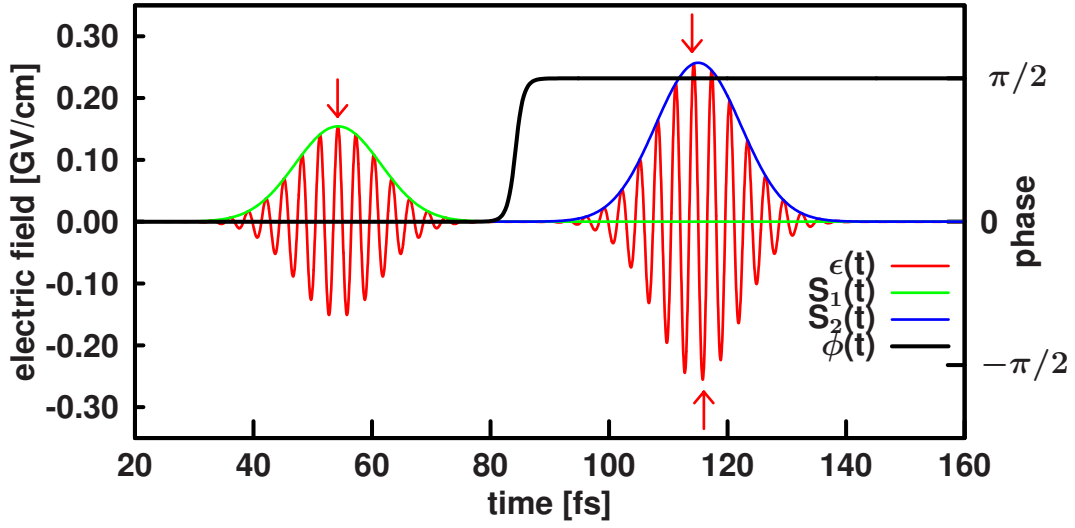


Abbildung 1.2.: Pulssequenz ($\epsilon(t)$; rote Linie) bestehend aus zwei Subpulsen mit einem relativem Phasensprung von $+\frac{\pi}{2}$. Die Einhüllenden der beiden Subpulse (S_1 bzw. S_2) sind grün bzw. blau dargestellt. Die berechnete zeitliche Phase der Pulssequenz (schwarze Linie; rechte Ordinate) gibt den Phasensprung wieder. Die roten Pfeile in der Abbildung markieren die absoluten Extrema des elektrischen Feldes.

nen die elektromagnetischen Wellen, die mit dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ des Systems wechselwirken, als klassische elektromagnetische Felder $\epsilon(t)$ beschrieben werden.

Das elektrische Feld eines Lichtpulses kann in der Zeitdomäne durch die Trägerfrequenz ω_0 und die langsam variierende Einhüllende $S(t)$ dargestellt werden. Für einen einfachen Gaußpuls mit der Pulslänge $\tau_G = \tau_{\text{FWHM}}/\sqrt{2 \ln 2}$ entspricht $S(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_G}\right)^2}$ einer Gaußfunktion. Somit ergibt sich das elektrische Feld als Funktion der Zeit:

$$\epsilon(t) = I_0 \cdot S(t) \cdot \cos(\omega_0 t + \phi_{\text{CEP}}). \quad (1.35)$$

I_0 entspricht hier der maximalen Amplitude des elektrischen Feldes. Der Phasenfaktor ϕ_{CEP} bestimmt die Phase zwischen der Einhüllenden (engl. envelope) und der Trägerfrequenz (engl. carrier frequency) zum Zeitpunkt $t = 0$. Dieser Zeitpunkt entspricht dem Maximum der Einhüllenden. Abbildung 1.1 verdeutlicht die Carrier-Envelope-Phase (CEP). Bei einer CEP von 0π (Cosinuspuls) (Abb. 1.1 grüne Linie) fällt das Maximum des elektrischen Feldes mit dem Maximum der Einhüllenden (Abb. 1.1 schwarze Linie) bei $t = 0$ zusammen. Ändert man den Phasenfaktor, so wird das Maximum entlang der Einhüllenden verschoben. Darüber hinaus ändert sich die Intensitätsverteilung der verschiedenen Feldextrema mit der CEP. Der Effekt der CEP kommt jedoch nur bei Pulsen mit wenigen optischen Zyklen voll zum Tragen, da die Intensitätsunterschiede zwischen den Extrema mit größer werdender Zyklenzahl zunehmend verschwinden.

Eine andere Darstellung von Laserpulsen, die vor allem für die Analyse von elektrischen Feldern nützlich ist, ist die komplexe Repräsentation der elektromagneti-

schen Welle in der Zeitdomäne $\tilde{\epsilon}^+(t)$ ³ [51]. $\tilde{\epsilon}^+(t)$ lässt sich nach Gleichung 1.36 durch Fourier–Transformation des Laserfeldes $\epsilon(t)$, Abseparieren der positiven Frequenzen und anschließender inverser Fourier–Transformation berechnen.

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}^+(t) &= \text{FT}^{-1} \{ \tilde{\epsilon}^+(\Omega) \} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\epsilon}^+(\Omega) e^{i\Omega t} d\Omega \\ \text{mit } \tilde{\epsilon}^+(\Omega) &= |\tilde{\epsilon}(\Omega)| e^{iu(\Omega)} = \begin{cases} \tilde{\epsilon}(\Omega) & \text{für } \Omega \geq 0 \\ 0 & \text{für } \Omega < 0 \end{cases} \\ \text{und } \tilde{\epsilon}(\Omega) &= \text{FT} \{ \epsilon(t) \} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon(t) e^{-i\Omega t} dt.\end{aligned}\tag{1.36}$$

Ein Vorteil dieser Betrachtung ist, dass sich $\tilde{\epsilon}^+(t)$ nach:

$$\tilde{\epsilon}^+(t) = \frac{1}{2} S(t) e^{i\Gamma(t)} = \frac{1}{2} S(t) e^{i\phi(t)} e^{i\omega_0 t}\tag{1.37}$$

in die Einhüllende $S(t)$, die Zentralfrequenz ω_0 und in die zeitliche Phase $\phi(t)$ zerlegen lässt. Durch Multiplikation von $\tilde{\epsilon}^+(t)$ mit $e^{-i\omega_0 t}$ ist es möglich $\phi(t)$ zu extrahieren. Besondere Bedeutung kommt der zeitlichen Phase bei der Analyse von Pulszügen zu. Diese enthält die Information über der relative Phase zwischen den Subpulsen in einer Pulssequenz. Dies ist für den einfachen Fall einer Pulssequenz, bestehend aus zwei Subpulsen mit einem relativem Phasensprung von $+\frac{\pi}{2}$, in Abbildung 1.2 gezeigt. Die zeitliche Phase (schwarze Linie) gibt den Phasensprung zwischen den Subpulsen wieder. Die roten Pfeile in der Abbildung markieren die absoluten Extrema des elektrischen Feldes der beiden Subpulse. Auch hier zeigt sich der Phasensprung zwischen den Pulsen.

Eine weitere zeit- und frequenz aufgelöste Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse folgt einer im Experiment häufig verwendeten Methode mittels einer gefensterten Fourier–Transformation [52, 53]. Für diese *Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating*–Analyse (XFROG) wird eine einfache, kürzere Gaußfunktion (Fensterfunktion) mit dem ursprünglichen Laserpuls multipliziert und anschließend fouriertransformiert, um das resultierende Spektrum zu erhalten. Für die zeitliche Auflösung werden Fensterfunktion und ursprünglicher Laserpuls gegeneinander in der Zeit verschoben. Daraus ergibt sich die zeitliche Entwicklung der Frequenzanteile des zu untersuchenden Laserpulses.

1.4. Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik

Die theoretische Beschreibung der Elektronendynamik in einem molekularen System ist eine Herausforderung und Gegenstand der aktuellen Forschung. Die Dynamik der Kerne spielt sich in der Regel auf der Femtosekenskala ab, während sich die wesentlich leichteren Elektronen im Attosekundenbereich befindet. Seit kurzem stehen

³die Schlange kennzeichnet komplexe Größen

Laserpulse mit nur wenigen optischen Zyklen zur Verfügung [7, 8], welche zusätzlich auch in der CEP kontrolliert werden [9] können. Daraus resultiert die Erwartung, dass nicht nur die Kern- sondern auch die Elektronendynamik mittels dieser Pulse gesteuert werden kann. Die Möglichkeiten der Kontrolle solcher elektronischer Wellenpakete bei fester Kerngeometrie mittels ultrakurzer Laserpulse wurden theoretisch unter anderem von Barth et al., Klamroth und Fujimura aufgezeigt [54–56].

Die meisten Ansätze zur Beschreibung der Elektronendynamik beruhen auf explizit zeitabhängigen quantenchemischen Methoden wie der *Time-Dependent Hartree-Fock* Theorie (TD-HF) [57] oder der *Time-Dependent Density-Functional Theory* (TD-DFT) [58]. Darüber hinaus sind in den letzten Jahren auch zeitabhängige Post-Hartree-Fock Verfahren zur korrelierten Beschreibung der Elektronen in molekularen Systemen entwickelt worden. Beispiele hierfür sind das TD-CI [59, 60], das TD-MCSCF [61] und das MC-TDHF-Verfahren [62]. In anderen theoretischen Ansätzen wird die elektronische Wellenfunktion in der Basis der Green'schen Funktion [63] oder in der Basis der Molekülorbitale [64] in der Zeit propagiert.

Zur Betrachtung von Reaktionen, bei denen sich per Definition die Kerngeometrie zeitlich ändert, ist ein theoretischer Ansatz, der die Kern- und Elektronendynamik gekoppelt beschreibt, notwendig. Das heißt, dass für eine gemeinsame Beschreibung beider Dynamiken die unterschiedlichen Zeitskalen synchronisiert werden müssen. Für das drei-Teilchen Problem D_2^+ wurde die gekoppelte Dynamik in der Literatur voll quantenmechanisch gelöst [65, 66]. Zusätzlich existiert auch eine *Multi-Configurations*-Methode zur Beschreibung der Kern- und Elektronendynamik [67]. Aufgrund des extrem hohen Rechenaufwands sind diese Methoden aktuell allerdings nur für kleinere molekulare Systeme praktikabel. Um die gekoppelte Kern- und Elektronendynamik auch für komplexere molekulare System simulieren zu können, bedarf es des effizienten Ansatzes [68]. Dieser wird im Folgenden vorgestellt.

Ziel dieses Ansatzes ist die Berechnung der elektronischen Wellenfunktionen als Funktion der Zeit um die zeitabhängige Elektronendichte zu bestimmen. Hierzu wird die gesamte Systemwellenfunktion

$$\Psi_{\text{tot}}(r, R, t) = \begin{pmatrix} a_1(t)\chi_1(R, t)\psi_1(r, t; R) \\ a_2(t)\chi_2(R, t)\psi_2(r, t; R) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

analog zur Born-Oppenheimer Näherung, von links mit der komplex konjugierten Gesamtkernwellenfunktion χ_{tot}^* multipliziert und anschließend über die Kernkoordinaten R integriert [68]:

$$\varphi_{\text{tot}}(r, t; R(t)) = \int \chi_{\text{tot}}^*(R, t)\Psi_{\text{tot}}(r, R, t) dR = \begin{pmatrix} \varphi_1(r, t; R(t)) \\ \varphi_2(r, t; R(t)) \\ \vdots \\ \varphi_n(r, t; R(t)) \end{pmatrix}. \quad (1.39)$$

Die neuen, gekoppelten elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_i(r, t; R(t))$ entsprechen so-

mit:

$$\begin{aligned} \varphi_i(r, t; R(t)) = & a_i(t)^2 \psi_i(r, t; R(t)) \\ & + \sum_{j \neq i} a_i(t)^* a_j(t) \langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R \psi_j(r, t; R(t)). \end{aligned} \quad (1.40)$$

Dabei ist $a_i(t)^2$ die Population des i -ten elektronischen Zustandes, $a_i(t)^* a_j(t) \times \langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R$ der Überlapp zwischen den Kernwellenfunktionen des i -ten und j -ten elektronischen Zustandes und $\psi_i(r, t; R(t))$ die elektronischen Wellenfunktion des i -ten elektronischen Zustandes, welche parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt.

Nachdem der zeitabhängige Laserpuls bereits bei der Kerndynamik in Gleichung 1.24 die Population der elektronischen Zustände bestimmt, ist der Hamilton-Operator der Elektronen in der Basis der elektronischen Eigenzustände diagonal [68]. Mit Hilfe der neuen elektronischen Wellenfunktion kann die Elektronendichte $\rho_{\text{tot}}(r_1, t; R(t))$ in Abhängigkeit der elektronischen Koordinaten r_1 und der Zeit berechnet werden. Dies gelingt durch Integration des Betragsquadrats der Gesamtwellenfunktion über die Kernkoordinaten und der $N - 1$ Elektronenkoordinaten:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{tot}}(r_1, t; R(t)) = & \int \Psi_{\text{tot}}^* \Psi_{\text{tot}} dR dr_2 \dots dr_N \\ = & \sum_i a_i(t)^2 \int \psi_i^*(r, t; R(t)) \psi_i^*(r, t; R(t)) dr_2 \dots dr_N \\ & + \sum_i \sum_{j > i} 2 \text{Re} \left\{ a_i(t)^* a_j(t) \langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R \right. \\ & \left. \times \int \psi_i^*(r, t; R(t)) \psi_j(r, t; R(t)) dr_2 \dots dr_N \right\} \\ = & \sum_i a_i(t)^2 \int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{i,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N \\ & + \sum_i \sum_{j > i} 2 \text{Re} \left\{ a_i(t)^* a_j(t) \langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R \right. \\ & \left. \times \int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N e^{-i\theta_{ij}(t)} \right\} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Mit Hilfe von quantendynamischen Berechnungen kann die Gleichung 1.24 numerisch gelöst werden. Damit können die Populationen $a_i(t)^2$, der Überlapp der Kernwellenfunktion $a_i(t)^* a_j(t) \langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R$ und der zeitabhängige Erwartungswert der Kernkoordinaten $R(t) = \langle \chi_{\text{tot}}(R, t) | R | \chi_{\text{tot}}(R, t) \rangle$ bestimmt werden. Mit quantenchemischen Rechnungen an den Kerngeometrien $R(t)$ wird die elektronische Wellenfunktion $\psi_{i,0}(r; R(t))$ ermittelt. Abhängig von der gewählten quantenchemischen Methode und dem damit verbundenen Ansatz für die elektronische Wellenfunktion werden die Integrale $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{i,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ und $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ numerisch berechnet.

Die Oszillationsperiode der elektronischen Eigenfunktionen im Phasenraum wird durch die Eigenenergien $E_i(R(t))$ gegeben, welche zeitabhängig und eine Funktion der Kerngeometrie sind. Somit muss die Phase der elektronischen Wellenfunktion rekursiv berechnet werden [68]:

$$\theta_{ij}(t) = \theta_{ij}(t - \Delta't) + E_{ij}(t)\Delta't \quad \text{mit:} \quad E_{ij} = E_j - E_i. \quad (1.42)$$

Da die elektronische Phasenentwicklung deutlich schneller ist als die der Kerne, muss der Zeitschritt $\Delta't$ für die Berechnung der elektronischen Phase kleiner gewählt werden als der Zeitschritt Δt der Kerndynamik.

1.5. Ionisation von Molekülen in starken Laserfeldern

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung von Molekülen mit Laserpulsen, die intensiv genug sind ein oder mehrere Elektronen aus dem System zu entfernen, diskutiert. Überlicherweise werden für die Starkfeld-Ionisation zwei Mechanismen, die Multi-Photon-Ionisation und die Tunnel-Ionisation, unterschieden. Bei der Multi-Photon-Ionisation absorbiert das System so viele Photonen der Energie $h\nu$, bis die Ionisationsenergie des Systems I_p überschritten ist und ein Elektron freigesetzt wird. Somit findet die Multi-Photon-Ionisation bevorzugt bei geringeren Intensitäten und höheren Zentralfrequenzen statt.

Die Tunnel-Ionisation hingegen kann am Besten im Rahmen einer semiklassischen Beschreibung verstanden werden, die von einer *quasi-statischen* Molekül-Laser-Wechselwirkung ausgeht. Das bedeutet, dass sich das System adiabatisch an das sich ändernde Feld anpasst und zur Beschreibung der Wechselwirkung das instantane elektrische Feld verwendet werden kann. Während des Laserpulses befinden sich die Elektronen des Moleküls in dem durch das elektrische Feld $\epsilon(t)$ gestörten Potential $V_0 + \epsilon z$. In Abbildung 1.3 ist das feldfreie sowie das gestörte Potentiale schematisch für den Schnitt durch die Kern-Kern Verbindungsachse eines zweiatomigen Moleküls dargestellt. Durch die Wechselwirkung des feldfreien Potentials (gestrichelte schwarze Linie in Abbildung 1.3) mit dem elektrischen Feld des Laserpulses entsteht eine Potentialbarriere (durchgezogene schwarze Linie in Abbildung 1.3). Durch diese können die Wellenfunktionen der energetisch hoch liegenden Valenzelektronen (exemplarisch in Abbildung 1.3 in blau dargestellt) tunneln (blauer Pfeil Abbildung 1.3). Die Tunnel-Ionisation findet daher bevorzugt bei hohen Intensitäten und niedrigeren Zentralfrequenzen statt [69].

Das Verständnis sowie eine exakte theoretische Beschreibung dieser Ionisationsmechanismen ist unbedingt erforderlich, da die Erzeugung dieser freien Elektronen oft der erste und entscheidende Schritt für eine Vielzahl von Folgeprozessen ist. So können diese entlassenen elektronischen Wellenpakete zur Erzeugung hoher Harmonischer [70], als Probe-Pulse [71–73] oder zur elektronischen Anregung bzw. weiteren Ionisation des Mutterions [10, 11, 74, 75] verwendet werden. In Bezug auf die theore-

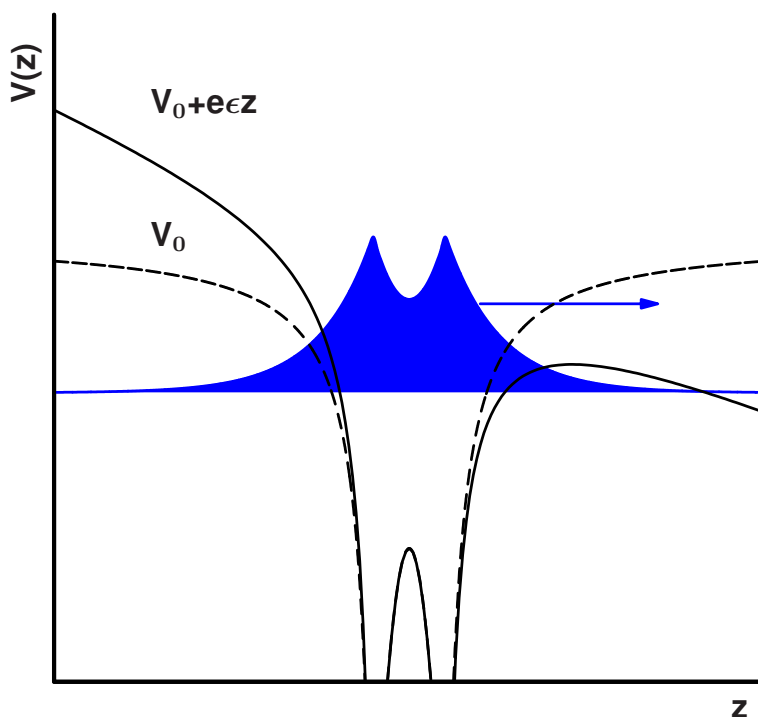


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung der Tunnel-Ionisation in einem zwei-atomigen Molekül. Es ist das feldfreie Potential (gestrichelte schwarze Linie), das durch das instantane elektrische Feld ϵ gestörte Potential (durchgezogene schwarze Linie) sowie die elektronische Wellenfunktion (blaue Fläche) gezeigt. Durch die Störung wird eine Potentialbarriere erzeugt, durch die die Elektronen tunneln können.

tische Beschreibung des Ionisationsprozesses ist, abhängig vom Experiment, der Zeitpunkt der Ionisation und die Winkelabhängigkeit der Ionisation von entscheidender Bedeutung. Daher wird im Rahmen dieser Dissertation einerseits ein quantenmechanischer Ansatz zur Beschreibung und Berechnung der Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit entwickelt um die experimentellen und impuls aufgelösten Spektren zu interpretieren. Andererseits wurde die Monte Carlo Wave Packet (MCWP)-Technik zur Berechnung des Ionisationszeitpunkts implementiert. Beide Modelle werden in den folgenden zwei Abschnitten kurz vorgestellt.

1.5.1. Quantenchemischer Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit des Tunnel-Ionisationsprozesses

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist die Tunnel-Ionisation der erste Schritt in einer Vielzahl von Experimenten der aktuellen Forschung. Die neuen, hochentwickelten spektroskopischen Methoden, wie zum Beispiel das Velocity-Map Ima-

ging (VMI) oder die Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS), sind in der Lage, die volle dreidimensionale Impulsverteilung der in einem Starkfeld-Experiment freigewordenen ionischen Fragmente und Elektronen aufzunehmen. Um ein Experiment zu erklären bzw. den Ausgang vorhersagen zu können ist die Kenntnis der Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisation wichtig. Aus diesen Gründen ist eine verlässliche Methode notwendig, die diese Winkelabhängigkeiten richtig vorhersagt.

Die Ionisation von Atomen und Molekülen in starken Laserfeldern ist seit den letzten Jahrzehnten Gegenstand von intensiven theoretischen und experimentellen Untersuchungen [76–82]. Gebräuchliche Methoden zur Berechnung von Ionisationsraten in Atomen sind die Ammosov–Delone–Krainov–Näherung (ADK) [78] und die Strong-Field-Approximation (SFA) [83]. Darüber hinaus existieren für beide Verfahren Erweiterungen für molekulare Systeme unter Verwendung von Molekülorbitalen (MO). Diese weitergehenden Ansätze sind unter den Namen MO-SFA [84] und MO-ADK [85] bekannt. Beide Methoden liefern erwiesenermaßen gute winkelabhängige Ionisationsraten für kleine Systeme und im Speziellen für lineare Moleküle. Beide Methoden gehen davon aus, dass die Ionisation aus einem einzigen MO im Wesentlichen aus dem energetisch höchst gelegenen besetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital; HOMO) erfolgt. Aktuelle Starkfeld-Experimente zeigen allerdings, dass bei Molekülen mit energetisch eng beisammen liegenden Molekülorbitalen die Ionisation nicht nur aus dem HOMO, sondern auch aus den nächst tiefer liegenden Orbitalen, zum Beispiel dem HOMO-1, erfolgen kann [86–89].

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein quantenmechanischer Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisation entwickelt. Im Allgemeinen wird die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Moleküls in einem elektrischen Feld anhand des Elektronenflusses durch die aus der Wechselwirkung des externen Feldes mit dem molekularen Potential erzeugte Barriere (vgl. Abbildung 1.3), berechnet [79]:

$$W(t) = \int_S j(r, t) dS \tag{1.43}$$

$$j(r, t) = -\frac{i}{2} (\psi(r, t) \nabla \psi(r, t)^* - \psi(r, t)^* \nabla \psi(r, t)).$$

Dabei ist $j(r, t)$ die Flussdichte und $\psi(r, t)$ die elektronische Wellenfunktion unter der Wirkung des externen Feldes, die den Elektronenfluss $W(t)$ induziert. Dabei wird die Fläche S als Normale zur Laserpolarisationsachse gewählt. Da das Tunneln nur an den äußeren Rändern der Wellenfunktion stattfindet (siehe Abbildung 1.3), wird in diesem Ansatz, ähnlich wie im MO-ADK [85], die Fläche der äußersten Wendepunkte der elektronischen Wellenfunktion zur Berechnung des Flusses verwendet. Zur Lösung von Gleichung 1.43 wird die Wellenfunktion $\psi(r, t)$ unter dem Einfluss des externen Feldes benötigt. Diese Wellenfunktion lässt sich prinzipiell mit dem quantenchemischen Programmpaket MOLPRO [90] berechnen und auf einem Gitter darstellen. Allerdings ist diese elektronische Wellenfunktion per Definition ausschließlich real. Somit berechnet sich die Flussdichte $j(r, t)$ (vgl. Gleichung 1.43) zu null.

Zur Lösung dieses Problems bietet sich der Weg über die Elektronendichte $\rho(r, t)$ an. Unter Verwendung des Divergenz-Theorems

$$\int_S j(r, t) dS = \int_{V'} \nabla j(r, t) dV', \quad (1.44)$$

und der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dt} \rho(r, t) = -\nabla j(r, t) \quad (1.45)$$

kann Gleichung 1.43, der Referenz [91] folgend, umgeschrieben werden zu:

$$W(t) = - \int_{V'} \nabla j(r, t) dV' = \frac{d}{dt} \int_{V'} \rho(r, t) dV'. \quad (1.46)$$

Dabei entspricht V' dem Teil des Gesamtvolumens V (V ist gegeben durch den Definitionsbereich von $\psi(r)$), der durch die Fläche S und den Vektor des elektrischen Feldes aufgespannt wird.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(S)$ entspricht dem Teil der elektronischen Wellenfunktion, der aufgrund der Wechselwirkung mit dem externen Feld durch die Fläche S in das Volumen V' fließt. Zur Berechnung von $T(S)$ muss Gleichung 1.46 über die Zeit integriert werden. Die Integrationsuntergrenze t_i ist durch den Zeitpunkt, an dem das externe Feld null ist, gegeben. Die Integrationsobergrenze t_f entspricht der Zeit, zu der das elektrische Feld maximal ist. Durch die entsprechende Integration ergibt sich:

$$T(S) = \int_{V'} \rho(r, t_f) dV' - \int_{V'} \rho(r, t_i) dV'. \quad (1.47)$$

Entsprechend der *quasi-statischen* Näherung werden quantenchemische Rechnungen mit und ohne dem externen Feld durchgeführt und die jeweiligen Wellenfunktionen auf einem dreidimensionalen Gitter dargestellt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass beide Wellenfunktionen bis zu einem zuvor festgelegtem Grenzwert auf dem gewählten Gitter wiedergegeben werden. Ausgehend von diesen beiden Wellenfunktionen wird nun numerisch die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(S)$ durch die gewählte Fläche S nach Gleichung 1.47 berechnet. Zur Bestimmung der Winkelabhängigkeit werden diese Rechnungen für ein definiertes externes Feld für unterschiedliche Orientierungen des Moleküls zur Laserpolarisation durchgeführt und ausgewertet. Im Rahmen dieses Vorgehens werden ausschließlich die fundamentalen und gut bewährtem Konzepte aus der Referenz [79] und der MO-ADK-Theorie [85] genutzt. Allerdings wird durch die expliziten quantenchemischen Rechnungen auf die Ein-Zentrennäherung verzichtet. Darüber hinaus enthalten die elektronischen Wellenfunktionen die volle Elektronenkorrelation, die durch die quantenchemische Methode zur Verfügung steht.

Wertet man die Tunnelwahrscheinlichkeit $T(S)$ für ein Orbital aus, so ergeben sich die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten, analog zur MO-ADK-Theorie. Zur Analyse der Ionisation aus mehr als einem Orbital werden die oben genannten Gleichungen für eine entsprechende Linearkombination der Orbitale gelöst. Dies entspricht

effektiv einer Basistransformation, welche die entsprechenden Orbitale (zum Beispiel HOMO und HOMO-1) der Slaterdeterminante in die Orbitale $\text{HOMO}+(\text{HOMO}-1)$ und $(\text{HOMO}-\text{HOMO}-1)$ überführt. Zudem wird eine kohärente Ionisation aus beiden Orbitalen erlaubt.

Bei den quantenchemischen Rechnungen ist zu beachten, dass die erhaltene energetische Reihenfolge der MOs auch der des Experimentes entspricht. Eine fehlerhafte Reihenfolge würde zu falschen Ionisationswahrscheinlichkeiten führen. Demzufolge muss bei MCSCF-Rechnungen die kanonische Darstellung der Orbitale verwendet werden, da nur für diese die Orbitalenergien zur Verfügung stehen. In der natürlichen Darstellung entsprechen die im Programmpaket MOLPRO angegebenen Energien den Diagonalelementen der Fock-Matrix in der Basis der natürlichen Orbitale. Somit kann sich auch in dieser Darstellung die energetische Reihenfolge ändern, wenn die zugehörigen Außerdiagonalelemente groß werden.

1.5.2. *Quantum-Monte-Carlo-Wellenpakete zur Berechnung des Ionisationszeitpunktes*

Im Prinzip kann der Ionisationsprozess mit den Methoden der Kerndynamik genähert werden, in dem man den ionischen Zustand als zusätzlichen elektronischen Zustand in den quantendynamischen Rechnungen miteinbezieht. Allerdings gehören die Zustände des neutralen Moleküls und des Ions nicht zum selben Hilbert-Raum. Dies führt dazu, dass die Übergangsmomente nicht explizit berechnet werden können und demzufolge genähert werden müssen. Darüber hinaus wird bei der Verwendung eines ionischen Zustandes der Pfad des Elektroneneinfangs überschätzt. Dabei wird Population aus dem ionisierten Zustand zurück in den neutralen Zustand transferiert. Ferner hat das abgegebene Elektron keine einzelne scharfe Energie, sondern eine Energieverteilung. Daher muss ein Kontinuum an ionischen Zuständen verwendet werden, um die Ionisation korrekt zu beschreiben. Diese Vielzahl an zusätzlichen Zuständen machen wiederum die einzelnen Rechnungen extrem aufwändig.

Der Ionisationsprozess selbst kann jedoch auch in Analogie zur spontanen atomaren Emission von Licht gesehen werden. In diesem Prozess zerfällt ein elektronisch angeregtes Atom unter Abgabe eines Photons an die Umgebung in den Grundzustand. Eine solche Dynamik wird im Allgemeinen im Dichtematrix-Formalismus unter Verwendung der Lindblad-Master-Gleichung beschrieben [17, 92, 93]. Dieser Formalismus ermöglicht es die Zeitentwicklung der kohärenten Quantendynamik des Systems mit den entsprechenden Ratengleichungen, die die spontane Emission beschreiben, zu kombinieren. Im Falle der Ionisation geht das System vom neutralen Zustand unter Abgabe eines Elektrons an die Umgebung in den ionischen Zustand über. Demzufolge kann auch die Ionisation eines Moleküls einer einzelnen Geometrie mit diesem Ansatz beschrieben werden. Auch hier gehören die Zustände des Systems nicht zum selben Hilbert-Raum. Damit dieser Ansatz seine Gültigkeit nicht verliert, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Anregungen der Umgebungsfreiheitsgrade (die durch das Elektron erfolgt) rasch in der gesamten Umgebung verteilen. Die-

se Näherung entspricht der Born–Markov–Näherung [94, 95] und schließt aus, dass das System wieder angeregt wird. Für eine Kerengeometrie des Moleküls lässt sich die Lindblad–Master–Gleichung problemlos lösen. Will man jedoch auch die Dynamik der Kerne innerhalb dieser Methode beschreiben, wird die Lösung der Lindblad–Master–Gleichung aufgrund der Vergrößerung der Dichtematrix extrem aufwändig. Für eine effiziente Beschreibung des Ionisationsprozesses bietet sich daher der MCWP–Ansatz an [17]. Hier wird die Propagation der Dichtematrix durch ein Ensemble von Zuständen (ortsabhängige Wellenfunktionen) ersetzt, das stochastisch in der Zeit entwickelt wird.

Die Lindblad–Master–Gleichung

Die Zeitentwicklung eines Systems im Dichtematrix–Formalismus lässt sich mit der Lindblad–Master–Gleichung

$$\frac{d}{dt}\varsigma(t) = i \left[\varsigma(t), \hat{H}_s \right] + \mathfrak{L}_{\text{relax}}(\varsigma(t)) \quad (1.48)$$

berechnen [93]. Dabei ist $\varsigma(t)$ die Dichtematrix des Systems, die durch:

$$\varsigma(t) = \sum_i c_i |\chi_i(t)\rangle\langle\chi_i(t)|, \quad (1.49)$$

mit der Bedingung $\sum_i c_i = 1$ gegeben ist. \hat{H}_s ist der hermitesche Teil des Hamilton–Operators. Der Kommutator in dieser Gleichung ist völlig äquivalent zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein isoliertes quantenmechanisches System (Liouville von Neumann Gleichung). Der Relaxationsterm $\mathfrak{L}_{\text{relax}}(\varsigma(t))$ beinhaltet die Relaxationsraten für den Populationstransfer und die Kohärenzen. Wie in der Referenz [93] gezeigt, muss die lineare und kontinuierliche Differenzialgleichung für die Dichtematrix Lindblad–Form haben, wenn die Dichtematrix selbst ihre physikalischen Eigenschaften nicht verlieren soll. Dies ist wiederum eine Voraussetzung für eine Dichtematrix eines quantenmechanischen Systems. Somit muss der Relaxationsterm die Form:

$$\mathfrak{L}_{\text{relax}}(\varsigma(t)) = -\frac{1}{2} \sum_m [C_m^\dagger C_m \varsigma(t) + \varsigma(t) C_m^\dagger C_m] + \sum_m C_m \varsigma(t) C_m^\dagger \quad (1.50)$$

haben [93]. Die Operatoren C_m haben die Einheit $(\text{Zeit})^{-\frac{1}{2}}$. Für den einfachsten Fall eines Zwei–Niveau–Systems, das von einem Zustand $|\chi_1\rangle$ in den Zustand $|\chi_2\rangle$ mit einer Rate Γ zerfällt, existiert nur ein C_m –Operator. Dieser ist gegeben durch:

$$C_m = \sqrt{\Gamma} |\chi_2\rangle\langle\chi_1|. \quad (1.51)$$

Für komplexere Systeme existieren dementsprechend mehrere C_m –Operatoren, die das Verzweungsverhältnis zwischen den verschiedenen Zerfallskanälen beschreiben.

Formale Äquivalenz zwischen Lindblad–Master–Gleichung und stochastischer Propagation von Wellenfunktionen

Analog zu der Referenz [96] kann die Lindblad–Master–Gleichung durch die Propagation eines Ensembles aus reinen Zuständen mit dem nicht–hermiteschen Hamilton–Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_s - \frac{i}{2} \sum_m C_m^\dagger C_m \quad (1.52)$$

simuliert werden. Dabei ist \hat{H}_s wieder der hermitesche Teil des Hamilton–Operators ohne Relaxationsterme. Die C_m –Operatoren sind die Lindblad–Relaxations–Operatoren aus Gleichung 1.51.

Durch die Propagation der Wellenfunktion mit dem nicht–hermiteschen Operator wird die Norm der Wellenfunktion in jedem Zeitschritt Δt reduziert. Dies lässt sich zeigen, indem man den Propagator $\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t}$ durch eine Reihenentwicklung nähert. Für kleine Zeitschritte Δt kann die Entwicklung nach dem linearen Glied abgebrochen werden ($\hat{U}(\Delta t) \simeq 1 - i\hat{H}\Delta t$) und die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ kann genähert werden als:

$$|\tilde{\chi}_i(t + \Delta t)\rangle = (1 - i\hat{H}\Delta t) |\chi_i(t)\rangle. \quad (1.53)$$

Somit ergibt sich für die Norm der Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t + \Delta t$:

$$\langle \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) | \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) \rangle = \langle \chi_i(t) | (1 + i\hat{H}\Delta t) (1 - i\hat{H}\Delta t) | \chi_i(t) \rangle. \quad (1.54)$$

Unter der Bedingung, dass die Wellenfunktion $\chi_i(t)$ normiert ist, und unter der Annahme, dass der quadratische Term in Δt vernachlässigt werden kann, lässt sich Gleichung 1.54 umschreiben in:

$$\langle \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) | \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) \rangle \simeq 1 - i\Delta t \langle \chi_i(t) | \hat{H} - \hat{H}^\dagger | \chi_i(t) \rangle. \quad (1.55)$$

Verwendet man die Definition des nicht–hermiteschen Hamilton–Operators \hat{H} aus Gleichung 1.52, lässt sich die Norm nach der Propagation um einen Zeitschritt Δt ausdrücken durch:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) | \tilde{\chi}_i(t + \Delta t) \rangle &\simeq 1 - \delta p \\ \text{mit} \quad \delta p &= \Delta t \sum_m \langle \chi_i(t) | C_m^\dagger C_m | \chi_i(t) \rangle. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Durch eine Propagation mit dem nicht–hermiteschen Hamilton–Operator der Form 1.52 wird von der ursprünglichen Norm von 1 immer ein Term abgezogen, der größer gleich null ist und die Norm sinkt um δp .

Zusätzlich werden in die Propagation des Ensembles zufällige Sprung–Ereignisse zwischen den betrachteten Zuständen implementiert. Diese Ereignisse werden wie folgt definiert: In jedem Zeitschritt Δt entspricht der Verlust der Norm δp der Wahrscheinlichkeit, dass das System und damit die Wellenfunktion einem Zustandswechsel

unterliegt. Diese Zustandswechsel werden als Wirkung der Operatoren C_m auf die Wellenfunktion implementiert. Zur Simulation der Zustandswechsel mit den zugehörigen Wahrscheinlichkeiten wird ein Zufallszahlen-Generator verwendet und die folgenden Operationen für jede Wellenfunktion und in jedem Zeitschritt durchgeführt [17]:

1. Propagation der Wellenfunktion $|\chi_{\text{tot}}(t)\rangle$ mit dem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator \hat{H} um einen Zeitschritt Δt .
2. Bestimmung des Normverlustes δp während des Zeitschrittes. Werden mehrere Lindblad Relaxations-Operationen C_m verwendet, so müssen die entsprechenden Normverluste zugeordnet werden:

$$\delta p = \sum_m \delta p_m \equiv \sum_m \langle \chi_{\text{tot}}(t) | C_m^\dagger C_m | \chi_{\text{tot}}(t) \rangle \delta t \quad (1.57)$$

3. Fällung der Entscheidung, ob der Zustandswechsel stattfindet. Dazu wird eine Zufallszahl $\varpi \in [0, 1]$ gezogen.
 - a Wenn $\varpi > \delta p$ findet kein Zustandswechsel statt und die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ wird auf eins renormiert:

$$|\chi_{\text{tot}}(t + \Delta t)\rangle = U(\Delta t) \frac{1}{\sqrt{1 - \delta p}} |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle. \quad (1.58)$$

- b Wenn $\varpi < \delta p$ findet ein Zustandswechsel statt. Der Übergang wird durch die Anwendung von einem der mehreren möglichen Operatoren C_m vollzogen. Die Auswahl dieses Operators C_m erfolgt ebenfalls zufällig, entsprechend der relativen Gewichtung $\delta p_m \delta p$. Somit berechnet sich die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ gemäß:

$$|\chi_{\text{tot}}(t + \Delta t)\rangle = \frac{C_m}{\sqrt{\delta p_m / \delta t}} |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle. \quad (1.59)$$

4. Start des nächsten Propagationsschrittes durch Rückkehr zu Punkt 1.

Stehen nun genügend Monte-Carlo-Rechnungen zur Verfügung um einen aussagekräftigen Mittelwert zu bilden, lässt sich die Äquivalenz zwischen der Lindblad-Master-Gleichung und der stochastischen Propagation von Wellenfunktionen zeigen. Setzt man eine gemittelte und um Δt entwickelte Dichtematrix an, die sich aus den beiden Anteilen aus den Gleichungen 1.58 und 1.59 zusammensetzen, ergibt sich nach [17]:

$$\begin{aligned} \overline{\varsigma(t + \Delta t)} &= (1 - \delta p) \frac{U(\Delta t) |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle \langle \chi_{\text{tot}}(t) | U^\dagger(\Delta t)}{1 - \delta p} \\ &\quad + \delta p \sum_m \frac{\delta p_m}{\delta p} \frac{C_m |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle \langle \chi_{\text{tot}}(t) | C_m^\dagger}{\delta p_m / \Delta t} \\ &= U(\Delta t) |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle \langle \chi_{\text{tot}}(t) | U^\dagger(\Delta t) + \Delta t \sum_m C_m |\chi_{\text{tot}}(t)\rangle \langle \chi_{\text{tot}}(t) | C_m^\dagger. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Setzt man nun die Gleichung 1.52 und die Näherung für den Propagator $U(\Delta t) = 1 - i\hat{H}\Delta t$ in Gleichung 1.60 ein, erhält man:

$$\begin{aligned}
 \overline{\varsigma(t + \Delta t)} &= \left(1 - i\Delta t \hat{H}_s - \frac{1}{2}\Delta t \sum_m C_m^\dagger C_m \right) \\
 &\quad \times \varsigma(t) \left(1 + i\Delta t \hat{H}_s - \frac{1}{2}\Delta t \sum_m C_m^\dagger C_m \right) \\
 &\quad + \Delta t \sum_m C_m \varsigma(t) C_m^\dagger \\
 &= \varsigma(t) + i\Delta t \varsigma(t) \hat{H}_s - i\Delta t \hat{H}_s \varsigma(t) - \frac{1}{2}\Delta t \sum_m \varsigma(t) C_m^\dagger C_m \\
 &\quad - \frac{1}{2}\Delta t \sum_m C_m^\dagger C_m \varsigma(t) + \Delta t \sum_m C_m \varsigma(t) C_m^\dagger.
 \end{aligned} \tag{1.61}$$

Hier wurden die Terme, die quadratisch in Δt auftreten, vernachlässigt. Verwendet man nun den Ausdruck für den Lindblad–Relaxations–Operator aus Gleichung 1.50 lässt sich $\overline{\varsigma(t + \Delta t)}$ ausdrücken durch:

$$\overline{\varsigma(t + \Delta t)} = \varsigma(t) + i\Delta t \left[\varsigma(t), \hat{H}_s \right] + \Delta t \mathfrak{L}_{\text{relax}} \left(\overline{\varsigma(t)} \right). \tag{1.62}$$

Da bei der Monte–Carlo–Methode von einem Mittelwert über die einzelnen Rechnungen ausgegangen wurde, ist auch die Dichtematrix der Mittelwert der Propagation. Verwendet man diesen, so ergibt sich der Differenzenquotient für $\varsigma(t)$. Zusammen mit einem infinitesimal kleinen Zeitschritt Δt ergibt sich [17]:

$$\frac{d\varsigma(t)}{\Delta t} = i \left[\overline{\varsigma(t)}, \hat{H}_s \right] + \mathfrak{L}_{\text{relax}} \left(\overline{\varsigma(t)} \right). \tag{1.63}$$

Dieser Ausdruck wiederum entspricht der Lindblad–Master–Gleichung 1.48.

Deterministisches Sampling

Für die Simulation eines einzelnen Ionisationsprozesses sind die Ausgangsbedingungen für jede der stochastischen Propagationen identisch. Auch die Evolution der Wellenfunktion bis zum Eintreten der Ionisation ist in allen Fällen gleich. Bei einer sequenziellen Doppelionisation gilt das selbe Argument auch für die Entwicklung der Wellenfunktion auf dem einfach geladenen Potential nach der ersten Ionisation, die zu einem bestimmten Zeitpunkt t_1 stattgefunden hat. Mittels dieses deterministischen Verlaufes der Evolution kann der Rechenaufwand erheblich reduziert werden, indem man den stochastischen Teil des Ansatzes durch ein deterministisch gewichtetes Mittel ersetzt [17].

Für die deterministische Mittelung einer sequenziellen Doppelionisation wird eine einzige Startwellenfunktion unter Verwendung des nicht–hermiteschen Hamilton–Operators ohne Renormierung über die gesamte Zeit propagiert. Dies führt zu einer

zeitlich entwickelten Wellenfunktion mit einer stetig abnehmenden Norm $N_1(t)$. Folgt man der im Abschnitt 1.5.2 beschriebenen Vorgehensweise und ermittelt die Wahrscheinlichkeitsverteilung der ersten Ionisation $P_1(t_1)$ für die Ionisationszeiten t_1 der einzelnen Propagationen, so gilt [17]:

$$P_1(t_1) = -\frac{d}{dt}N_1(t)|_{t=t_1}. \quad (1.64)$$

Somit ist es möglich den Effekt des ersten Ionisationsprozesses abzurastern, indem man die einzelnen Wahrscheinlichkeiten für die Ionisationszeitpunkte aus der Abnahme der Norm berechnet. Für jeden Zeitpunkt kann dann die Wellenfunktion für die Propagation auf dem einfach geladenen Zustand erzeugt werden, indem man den zugehörigen Operator C_1 auf die renormierte Wellenfunktion zum jeweiligen Ionisationszeitpunkt t_1 anwendet. Die Erzeugung der Startwellenfunktionen nach dem ersten Ionisationszeitpunkt t_1 erfolgt daher ohne stochastischen Fehler und mit nur einer Propagation in neutralen Zustand.

Für die Propagationen im einfach geladenen Zustand sind die Ausgangsbedingungen nicht identisch, da der Zustandswechsel zu verschiedenen Zeiten erfolgt. Somit müssen für alle möglichen Ionisationszeiten die entsprechenden Propagationen durchgeführt werden. Aus den Verlusten der Norm kann analog zur ersten Ionisation die bedingte Wahrscheinlichkeit für die zweite Ionisation $P_2(t_2|t_1)$ zum Zeitpunkt t_2 für eine bestimmte Zeit t_1 berechnet werden durch [17]:

$$P_2(t_2|t_1) = -\frac{d}{dt}N_2(t)|_{t=t_2}. \quad (1.65)$$

Will man nun mit dem MCWP-Ansatz eine bestimmte Observable O_{ges} nach der sequenziellen Doppelionisation berechnen, müssen die einzeln berechneten Ergebnisse der Observable $O(t_1, t_2)$ über alle möglichen Kombinationen von t_1 und t_2 gemittelt werden [17]:

$$O_{\text{ges}} = \sum_{t_1, t_2} P_1(t_1)P_2(t_2|t_1) \times O(t_1, t_2). \quad (1.66)$$

2. Phasenkontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik in molekularen Systemen

Kohärente Kontrolle von photochemischen Reaktionen, sowohl in der Gasphase als auch in Lösung, wurde in den letzten Jahrzehnten durch gezielte Manipulation der Frequenz, der Phase und der Polarisierung von Laserpulsen erreicht [4, 5, 97, 98]. Dabei kommen im Experiment „Pulseshaper“ zum Einsatz, die einen Zugang zur Manipulation der genannten Kontrollparameter bieten. Mit diesen speziell geformten Laserpulsen werden während der photochemischen Reaktionen kohärente Schwingungswellenpakete im Molekül erzeugt, die dann wiederum die Kontrolle ermöglichen. Die Dynamik eines solchen Wellenpaketes spielt sich meist im Bereich von Femtosekunden ab. Daher werden in der Praxis Femtosekundenpulse für diese Art der Kontrolle verwendet.

Dank der extrem schnell fortschreitenden Entwicklung in der Lasertechnologie stehen nun auch extrem kurze, nur noch wenige optische Zyklen beinhaltende Laserpulse im Attosekundenbereich [7] zur Verfügung. Diese Pulse können zudem noch in ihrer CEP kontrolliert werden. Eng verbunden mit dieser neuen Generation von ultrakurzem Lichtblitzen ist die Idee, Reaktionen nicht direkt über die Bewegung der Kerne zu steuern, sondern über die Dynamik der wesentlich schnelleren Elektronen. Zur Steuerung solcher Reaktionen werden kontrollierbare elektronische Wellenpakete erzeugt, die die Elektronendichte an einer bestimmten Stelle in einem Molekül lokalisieren oder delokalisieren und so eine neue chemische Bindungen ausbilden oder eine vorhandene Bindung brechen. Elektronischen Wellenpakete können durch den Aufbau einer kohärenten Superposition von zwei oder mehr elektronischen Zuständen, zum Beispiel mittels eines Laserpulses, erzeugt werden.

Kontrolle über ein solches elektronisches Wellenpaket erhält man, analog zu den Kernwellenpaketen, über die Einstellung der Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Komponenten in der Superposition. Abbildung 2.1 zeigt schematisch eine Superposition aus dem bindenden und dem antibindenden elektronischen Zustand im D_2^+ -Molekül. Hier entsprechen die jeweiligen elektronischen Zustände auch gleichzeitig dem bindenden bzw. antibindenden Molekülorbital, da das System nur ein Elektron besitzt. Bildet man nun die positive Linearkombination der beiden Zustände (Orbitale), (siehe linken Spalte in Abbildung 2.1) so lokalisiert sich die elektronische Wellenfunktion auf der rechten Molekülseite. Die entsprechende negative Linearkombination hingegen lokalisiert die Wellenfunktion auf der linken Seite des Moleküls (siehe Abbildung 2.1 rechte Spalte).

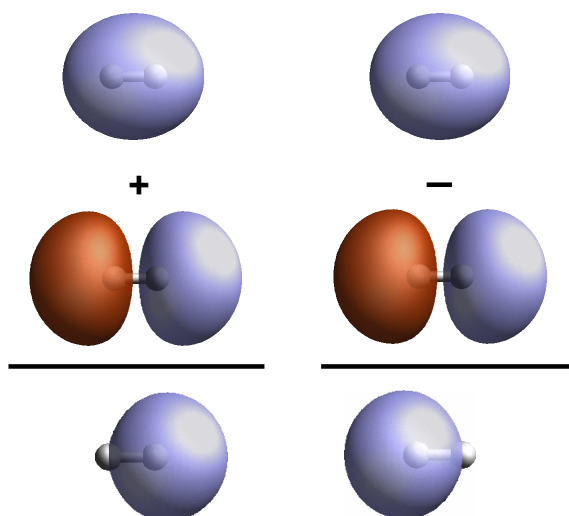


Abbildung 2.1.: Darstellung des bindenden (oben), antibindenden (Mitte) Orbitals des D_2^+ -Moleküls sowie der positiven (links unten) und negativen (rechts unten) Linearkombination. Die Orbitale der beiden Linearkombinationen sind auf dem rechten bzw. linken Kern lokalisiert.

Während der Wechselwirkung des ultrakurzen Pulses mit dem Molekülen erhält man Zugang zu dieser Phasenbeziehung über die Phase des elektrischen Feldes, das die beteiligten elektronischen Zustände kohärent besetzt und so die Superposition erzeugt. Des Weiteren müssen die beiden unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen sich die Dynamik der Elektronen und der Kerne abspielen, synchronisiert werden um das System erfolgreich zu kontrollieren. Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Systeme und deren kohärente Reaktionskontrolle über die Dynamik der Elektronen theoretisch untersucht. Dabei wurde die Kontrolle zum einen durch die absolute Phase (CEP) eines Laserfeldes erreicht. Die entsprechenden Ergebnisse werden im Abschnitt 2.1 vorgestellt. Zum anderen wurde die Kontrolle über ein elektronisches Wellenpaket durch eine Sequenz von Pulsen erlangt. In einem solchen Mechanismus baut ein erster Puls eine Superposition auf. Mit dem resultierenden elektronischen Wellenpaket treten die folgenden Subpulse in Wechselwirkung und kontrollieren so die Reaktion. In diesem KontrollszENARIO ist daher nicht die absolute Phase des Laserpulses, sondern die relative Phase zwischen den Subpulsen entscheidend für die Steuerung der Elektronenbewegung. Ein solcher Mechanismus wird im Abschnitt 2.2 anhand der selektiven Population von lichtbekleideten Zuständen diskutiert.

2.1. Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik durch die absolute Phase eines Laserpulses

Die Kontrolle der Elektronenlokalisierung während der Dissoziation des H_2^+ -Moleküls durch die absolute Phase eines Laserpulses, also die CEP, wurde in verschiedenen theoretischen Publikationen vorhergesagt [65, 99–104]. Experimentell wurde die Elektronenlokalisierung in der dissoziativen Ionisation von D_2 und seinen Isotopologen erstmals von Matthias Kling et al. beobachtet [10, 11, 75]. Diese Reaktion verläuft über drei Teilschritte und ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Im ersten Schritt (siehe orangear Pfeil in Abbildung 2.2) wird das neutrale Molekül ionisiert. Anschließend findet im Ion eine Anregung auf ein repulsives Potential statt (siehe brauner Pfeil in Abbildung 2.2), entlang dessen das Molekül dissoziiert (siehe roter Pfeil in Abbildung 2.2). Die Ergebnisse der Experimente wurden anschließend von einigen Theoriegruppen aufgegriffen und analysiert [105–109]. Diese sowohl experimentell als auch theoretisch gut untersuchte Reaktion diente als Testsystem für den entwickelten und skalierbaren Ansatz zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik (siehe Abschnitt 1.4) [12, 68].

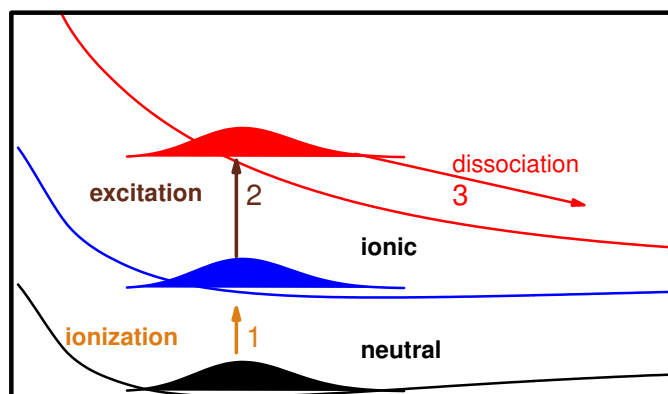


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer dissoziativen Ionisation durch drei Teilschritte. Im ersten Schritt (orange) wird das neutrale Molekül ionisiert. Anschließend findet im Ion eine Anregung auf ein repulsives Potential statt (braun), entlang dessen das Molekül dissoziiert (rot).

Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen wurde nach komplexeren Systemen gesucht, deren Elektronendynamik mit Hilfe der CEP kontrolliert werden kann. Im Zuge dieser Entwicklung gelang es wiederum der Gruppe von Matthias Kling die Elektronenlokalisierung in der dissoziativen Ionisation des Kohlenstoffmonoxid zu kontrollieren [87]. Die theoretische Beschreibung des Dissoziationsschrittes (siehe Abschnitt 2.1.2) sowie des Ionisationsschrittes (siehe Abschnitt 4.1) dieser Reaktion wur-

de in Kooperation mit der Gruppe von Matthias Kling im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt [87, 110]. Dabei wurde gezeigt, dass der in Abschnitt 1.4 vorgestellte Ansatz zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik auch tatsächlich auf Mehrelektronensysteme skalierbar ist.

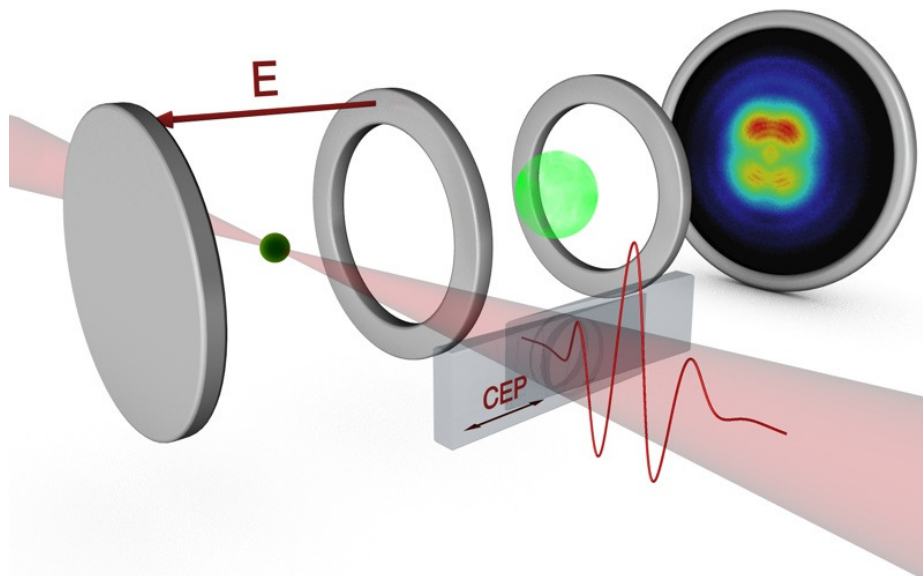


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Emissionsrichtung von ionischen Fragmenten aus der dissoziativen Ionisation von D_2 und CO durch CEP-stabile, ultrakurze Pulse mittels VMI. Die Variation der CEP wird durch das Einbringen von zwei Quarzglaskeilen erreicht. Die Ionen werden im Kreuzungspunkt des Molekülstrahls mit dem fokussierten Laserpuls im Zentrum des VMI-Spektrometers erzeugt und durch magnetische Linsen auf einen MCP/Phosphor-Schirm projiziert. Die entstehenden Bilder (in der Abbildung die C^+ -Fragmente aus der dissoziativen Ionisation von CO) werden mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Abbildung entnommen aus Referenz [110].

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Elektronenlokalisierung in beiden Reaktionen ist weitgehend identisch und schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt (für eine detaillierte Beschreibung siehe Referenz [111]). Die Anregung des Moleküls und die darauf folgende Dynamik findet im Kreuzungspunkt eines Molekülstrahls (CO - bzw. D_2 -Moleküle) mit dem fokussierten, linear polarisierten und CEP-stabilen Lichtpuls im Zentrum eines VMI-Spektrometers statt. Durch das Einbringen von zwei Quarzglaskeilen in den Strahlengang wird die CEP variiert. Die durch den Laserpuls erzeugten ionischen Fragmente werden im elektrischen Feld des Spektrometers beschleunigt und durch eine Ionenoptik auf den Detektor fokussiert. Die auf dem

Schirm entstehenden Bilder werden mit einer CCD-Kamera digitalisiert. Die so erhaltenen zweidimensionalen Spektren (Abbildung 2.3 ganz rechts das C^+ -Spektrum aus der dissoziativen Ionisation von CO) beinhalten die volle dreidimensionale Impulsverteilung der während der Reaktion entstandenen ionischen Fragmente entlang der Laborkoordinaten x, y und z . Durch einen iterativen Inversionsalgorithmus [112] können aus diesen Spektren einzelne zweidimensionale Schnitte durch den dreidimensionalen Raum rekonstruiert werden. Zur Analyse der dissoziativen Ionisation wurden Schnitte senkrecht zur Laserpropagationsrichtung (z -Achse) mit $p_z = 0$ herangezogen. Somit wurden aus dem Gesamtensemble der Moleküle im Laserfokus nur diejenigen selektiert, deren Kern-Kern-Verbindungsachsen sich exakt in der Polarisations Ebene des Lichts (xy -Ebene) befunden haben. Die Polarisationsrichtung wird als x - bzw. y -Achse definiert. In den erhaltenen zweidimensionalen Spektren entspricht der Radius dem Gesamtimpuls des Fragmentes, während der jeweilige Winkel die Orientierung des Moleküls in der Ebene relativ zur Polarisationsrichtung des Laserpulses wiedergibt. Wird ein ionisches Fragment nach der dissoziativen Ionisation der beiden linearen Moleküle D_2 und CO unter einem bestimmten Winkel detektiert, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass das zugehörige neutrale Fragment in die exakt entgegen liegende Richtung (um 180° versetzt) emittiert wurde. Mit Hilfe des VMI-Spektrometers lässt sich also die Elektronenlokalisierung indirekt messen, da der Aufenthaltsort des Elektrons (bzw. der aktiven Elektronen) mit dem neutralen Fragment gekoppelt ist.

Im folgenden Abschnitt 2.1.1 werden die wichtigsten theoretischen Ergebnisse aus der Untersuchung des Dissoziationsschrittes der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls noch einmal kurz zusammengefasst. Dieses einfache System aus zwei Kernen und einem Elektron dient als Beispiel um das Verständnis der elementaren Prozesse zu vermitteln. Im Abschnitt 2.1.2 werden dann die Ergebnisse des Dissoziationsschrittes der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls diskutiert.

2.1.1. Dissoziative Ionisation des D_2 -Moleküls

Die Entstehung der ionischen Fragmente erfolgt über drei Teilschritte, die in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt sind. Zunächst wird das Molekül in einem 5 fs langem, linear polarisierten Laserpuls der Frequenz 760 nm (0,06 au) (Ti:Sapphir-Laser) und einer maximalen Intensität von $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ tunnelionisiert. Der Ionisationsprozess findet nur während der Extrema des elektrischen Feldes effektiv statt und verläuft extrem schnell (siehe Abschnitt 4.2). Daher kann die Tunnel-Ionisation in der Theorie als senkrechte Anregung aus dem elektronischen und vibronischen Grundzustand des D_2 -Moleküls in den $X^2\Sigma_g^+$ -Zustand des D_2^+ -Moleküls beschrieben werden (siehe Abbildung 2.4 oranger Pfeil). Somit liegt nach dem ersten Schritt ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand des D_2^+ -Moleküls vor (blaues Wellenpaket in Abbildung 2.4).

Im zweiten Teilschritt der Reaktion wird das freigewordene Elektron durch den linear polarisierten Laserpuls auf das Mutterion zurück beschleunigt. Elektron und Ion können dann, ca. 1,7 fs nach der Ionisation ($\hat{=}$ $2/3$ einer Laserperiode [113]), rekollidieren. Bei Stattfinden einer Rekollision werden hauptsächlich zwei Prozesse

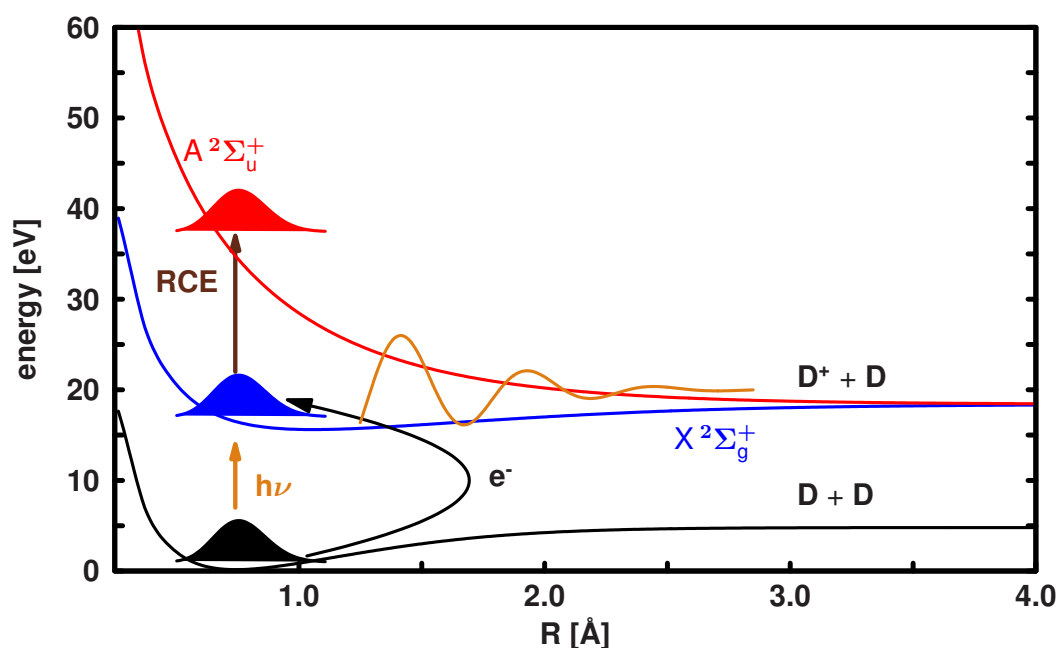


Abbildung 2.4.: Potentialflächen des D_2^- - und D_2^+ -Moleküls inklusive einer schematischen Darstellung der Reaktionsschritte, die zur Bildung der D^+ -Fragmente führen: Im ersten Schritt wird das D_2^- -Molekül durch das Laserfeld ionisiert ($h\nu$). Durch die Rekollision des freigewordenen Elektrons mit dem Mutterion (RCE) wird dieses aus dem $X^2\Sigma_g^+$ Zustand in den repulsiven $A^2\Sigma_u^+$ Zustand angeregt. Anschließend dissoziiert das Molekül unter Bildung der Fragmente D^+ und D . Während der Dissoziation koppelt der verbleibende Laserpuls die beiden elektronischen Zustände des D_2^+ -Moleküls (Lichtpuls in orange dargestellt).

ausgelöst [9]. Zum einen führt die Kollision zur Zweitionisation. Aufgrund der Coulombabstoßung der beiden D^+ -Fragmente wird das Molekül in diesem Mechanismus zerstört. Zum anderen kann das D_2^+ -Molekül, wie in Abbildung 2.4 dargestellt (brauner Pfeil), durch die Energie des Zusammenstoßes in den energetisch höher liegenden, dissoziativen $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand angeregt (*Recollision Excitation* kurz RCE) werden. Diese Anregung führt im dritten Schritt zur Dissoziation des Ions (rotes Wellenpaket in Abbildung 2.4). Während der Dissoziation koppelt der verbleibende Laserpuls die beiden elektronischen Zustände des D_2^+ -Moleküls (orange Laserfeld in Abbildung 2.4) und bildet dadurch eine Superposition aus den Zuständen $X^2\Sigma_g^+$ und $A^2\Sigma_u^+$. Beide Zustände verlaufen zum gleichen dissoziativen Limit $D + D^+$. Findet hingegen keine Rekollision statt, so kann das D_2^+ -Molekül im zweiten Teilschritt der Reaktion durch die direkte, Licht induzierte Kopplung des $X^2\Sigma_g^+$ - mit dem $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand zu den Fragmenten D und D^+ dissoziieren (*Bond Softening* kurz BS).

Somit existieren drei Pfade entlang derer D^+ Ionen erzeugt werden können. Diese lassen sich jedoch anhand der kinetischen Energien (bzw. der Impulse) der emittierten Fragmente im VMI-Spektrum unterscheiden. Die Ionen, die durch BS entstanden

sind, besitzen die kleinsten kinetischen Energien (zwischen 0,5 und 2 eV), da hier die Anregung in den dissoziativen Zustand erst erfolgen kann, wenn der Laserpuls in Resonanz mit dem elektronischen Übergang ist. Diese Resonanz ist jedoch erst bei größeren internuklearen Abständen gegeben. Fragmente, die über den RCE-Kanal produziert werden, besitzen kinetische Energien zwischen 3 und 8 eV, weil in diesem Mechanismus die Besetzung des repulsiven Zustandes schon bei kleineren Kern-Kern-Abständen stattfindet. Das Spektrum der Ionen aus der Doppelionisation deckt den Bereich zwischen 4 und 10 eV ab, da hier das stärker repulsive $\frac{1}{R}$ -Coulombpotential des D_2^{2+} -Ions besetzt wird.

Experimentelle Ergebnisse der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls

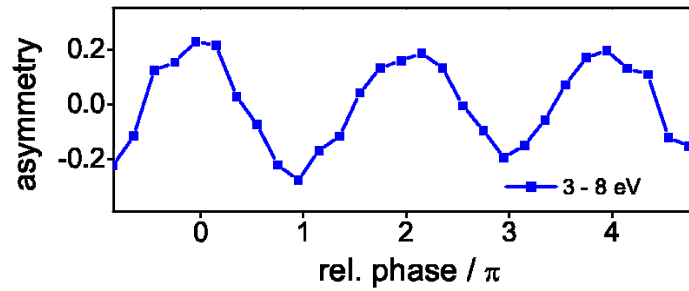


Abbildung 2.5.: Experimentell gemessene Asymmetrie der D^+ -Fragmente aus der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls; integriert über die angegebenen Energiebereiche als Funktion der relativen CEP. Abbildung entnommen aus Referenz [110].

Im Experiment zeigte sich, dass bei einem nicht phasenstabilisierten Laserpuls die ionischen Fragmente symmetrisch entlang der Polarisationsachse emittiert werden und damit keine Lokalisierung des Elektrons erfolgt. Die Verwendung von Lichtpulsen, bei denen die CEP des elektrischen Feldes festgelegt ist, führt hingegen zu einer CEP-abhängigen Elektronenlokalisierung. Experimentell wurde die CEP systematisch durch das Einbringen der Quarzglaskeile variiert und jeweils das VMI-Spektrum aufgenommen. Die einzelnen Spektren wurden anschließend entlang der Polarisationsachse über einen Winkel von 120° und über den Energiebereich des RCE-Mechanismus integriert. Aus der so ermittelten Anzahl von nach links ($P_{\text{left}}(\phi)$) bzw. nach rechts ($P_{\text{right}}(\phi)$) emittierten Ionen, wurde für jede eingestellte CEP die Asymmetrie $A_{\text{Exp}}(\phi)$ mit

$$A_{\text{Exp}}(\phi) = \frac{P_{\text{left}}(\phi) - P_{\text{right}}(\phi)}{P_{\text{left}}(\phi) + P_{\text{right}}(\phi)} \quad (2.1)$$

berechnet. Abbildung 2.5 stellt den Verlauf der experimentell erhaltenen Asymmetrie mit der relativen CEP¹ dar. Für die Fragmente aus dem RCE-Kanal (2,0–8,0 eV)

¹Im Experiment wurde die absolute CEP nicht bestimmt. Die relative CEP ergibt sich aus der Dicke der Quarzglasschicht, die durch die Keile erzeugt wird.

zeigt sich eine sinusförmige Modulation von $A_{\text{Exp}}(\phi)$. Dies bedeutet, dass die positiven Ionen — je nach Lage der gewählten CEP — bevorzugt nach links bzw. nach rechts (entlang der Polarisationsachse) emittiert werden. Das im System verbliebene Elektron ist somit bevorzugt auf der jeweils anderen Seite lokalisiert.

Theoretische Ergebnisse der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls

Für die Simulation der Elektronenlokalisierung in der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls wurde der in Kapitel 1.4 vorgestellte Ansatz zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik verwendet. Die für die quantendynamischen Berechnungen nötigen und in Abbildung 2.4 dargestellten Potentialflächen wurden mit dem Programmpaket MOLPRO [90] auf dem CASSCF(2,2)/6-311++G(p,d) (für den Grundzustand des D_2 -Moleküls) bzw. CASSCF(1,2)/6-311++G(p,d) (für den $X^2\Sigma_g^+$ - und $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand des D_2^+ -Moleküls) Niveau berechnet. Die Flächen wurden aus 100 Punkten mit Kernabständen zwischen 0,27 und 56 Å zusammengesetzt und für die Quantendynamik mittels des *Thin-Plate-Spline*-Algorithmus [114] auf 1200 Punkte im Bereich zwischen 0,26 Å und 13,23 Å interpoliert. Analog zu den Potentialen wurde auch das Übergangsdipolmoment zwischen dem $X^2\Sigma_g^+$ - und $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand aus den quantenchemischen Berechnungen auf die gleiche Anzahl Punkte interpoliert. Es zeigt sich, dass sowohl die Potentialflächen als auch das Übergangsdipolmoment in guter Übereinstimmung mit den analytischen Werten aus der Literatur sind [115, 116]. Die quantendynamischen Berechnungen wurden in 2400 Zeitschritten mit einem Δt von 3,87 as mittels des Chebyshev-Verfahrens durchgeführt, wobei die Wellenfunktion ab einem Kernabstand von 10,0 Å weggedämpft wurde. Ferner wurde für die Berechnungen davon ausgegangen, dass die Moleküle entlang der Laserpolarisationsrichtung ausgerichtet sind. Für die wesentlich schnellere Elektronendynamik wurde ein Zeitschritt $\Delta\tau$ von 0,04 as gewählt.

Da die Elektronenlokalisierung im Experiment von Matthias Kling und seinen Mitarbeitern [10] ausschließlich im RCE-Kanal beobachtet wurde, konzentrieren sich die theoretischen Untersuchungen der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls auf diesen Reaktionsmechanismus und insbesondere auf den Dissoziationschritt (Schritt drei in Abbildung 2.2). Dabei wurde angenommen, dass die Ionisation an einem Maximum des elektrischen Feldes stattfindet und das emittierte Elektron 1,7 fs später mit dem Mutterion rekollidiert. Dieser Zeitpunkt markiert den Beginn der durchgeführten Simulationen. Als Startwellenfunktion für die quantendynamischen Rechnungen diente der elektronische und vibronische Grundzustand des D_2 -Moleküls, welches auf den repulsiven $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand des D_2^+ -Moleküls projiziert wurde. Dies entspricht in erster Näherung der Situation nach der Rekollisionsanregung. Die Startwellenfunktion wurde dann unter dem Einfluss des jeweiligen Laserfeldes propagiert.

Ein solches elektrisches Feld mit einer CEP von 0π ist in Abbildung 2.6 (a) zu sehen. Für die in der Abbildung 2.6 gezeigten Dynamiken wurde angenommen, dass die Ionisation am absoluten Maximum des elektrischen Feldes zum Zeitnullpunkt stattfindet, da dort die Ionisationswahrscheinlichkeit am höchsten ist. Somit starten die Dynamiken zum Zeitpunkt der Rekollision ($t = 1,7$ fs). Dieser ist in der Abbil-

dung 2.6 durch die vertikale schwarze Linie gekennzeichnet. Abbildung 2.6 (b) zeigt das Resultat der quantendynamischen Rechnungen auf den gekoppelten $X^2\Sigma_g^+$ - und $A^2\Sigma_u^+$ -Zuständen. Nach der Rekollisionsanregung befindet sich zu Beginn der Propagation die gesamte Population im Zustand $X^2\Sigma_g^+$ (rote Linie). In den ersten 3 fs ändert sich zunächst wenig an der Populationsverteilung. Sobald jedoch die Frequenz des Laserpulses in Resonanz mit dem Energieunterschied der Potentialflächen kommt, nach ca. 6 fs, findet ein großer Populationstransfer und schließlich eine Populationsinversion statt. Nach 7,5 fs ist die Intensität des Laserfeldes abgeklungen und es wird nur noch wenig Transfer zwischen den Zuständen beobachtet. Am Ende der Dissoziation entsprechen die Endbesetzungen des $X^2\Sigma_g^+$ - und des $A^2\Sigma_u^+$ -Zustandes einem Verhältnis von 80:20. Aus den Resultaten der quantendynamischen Rechnungen wurde auch das KER-Spektrum der Fragmente nach der Dissoziation berechnet. Die Analyse des Spektrums zeigt genau einen breiten Beitrag im Bereich zwischen 3 und 8 eV und deckt sich damit sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen.

Aufbauend auf den Ergebnissen der quantendynamischen Rechnungen wurde, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, die zeitliche Entwicklung der Elektronendynamik in Form der Elektronendichte $\rho_{\text{tot}}(r, t; R)$ berechnet. Damit die Ergebnisse mit dem Experiment verglichen werden können, wurde hier die Asymmetrie der Elektronendichte $A(t)$ bezogen auf die Kern-Kern-Verbindungsachsen berechnet:

$$A(t) = \frac{P_{\text{left}}^\rho(t) - P_{\text{right}}^\rho(t)}{P_{\text{left}}^\rho(t) + P_{\text{right}}^\rho(t)}. \quad (2.2)$$

Dabei sind $P_{\text{left}}^\rho(t)$ und $P_{\text{right}}^\rho(t)$ die Wahrscheinlichkeiten, das Elektron zu Zeitpunkt t auf dem linken bzw. rechten D-Atom zu finden. Diese sind definiert durch:

$$P_{\text{left}}^\rho(t) = \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} dx \int_{y_{\text{min}}}^{y_{\text{max}}} dy \int_{z_{\text{min}}}^0 dz \rho_{\text{tot}}(r, t; R) \quad (2.3)$$

$$P_{\text{right}}^\rho(t) = \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} dx \int_{y_{\text{min}}}^{y_{\text{max}}} dy \int_0^{z_{\text{max}}} dz \rho_{\text{tot}}(r, t; R). \quad (2.4)$$

Hierbei wurde das D_2^+ -Molekül für die Berechnung der Dichte stets so ausgerichtet, dass die Kern-Kern-Achse parallel zur z -Achse des Laborkoordinatensystems liegt und der Ursprung mit dem Schwerpunkt des Moleküls zusammenfällt. $A(t_f)$ ist direkt mit der experimentell berechneten Asymmetrie A_{Exp} vergleichbar, da die berechneten Wahrscheinlichkeiten direkt mit der Statistik in den Messungen korrelieren.

Der zeitliche Verlauf der Asymmetrie für den Laserpuls mit der CEP von 0π ist in der Abbildung 2.6 (c) dargestellt (rote Linie). Die Dynamik ist geprägt durch die Konkurrenz zwischen dem Einfluss des Lichtfeldes, der zeitlichen Entwicklung der Linearkombination und der Kerndynamik. So oszilliert die Elektronendichte zunächst mit extrem hoher Frequenz aber mit kleiner Amplitude zwischen den beiden Kernen. Dieses Verhalten lässt sich wie folgt erklären: Die Lokalisierung der Elektronendichte beruht darauf, dass auf die statische Elektronendichte (erster Term in Gleichung 1.41) der Interferenzterm (Doppelsumme in Gleichung 1.41) addiert wird. Da der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse auf der einen Seite des Schwerpunktes positive und auf

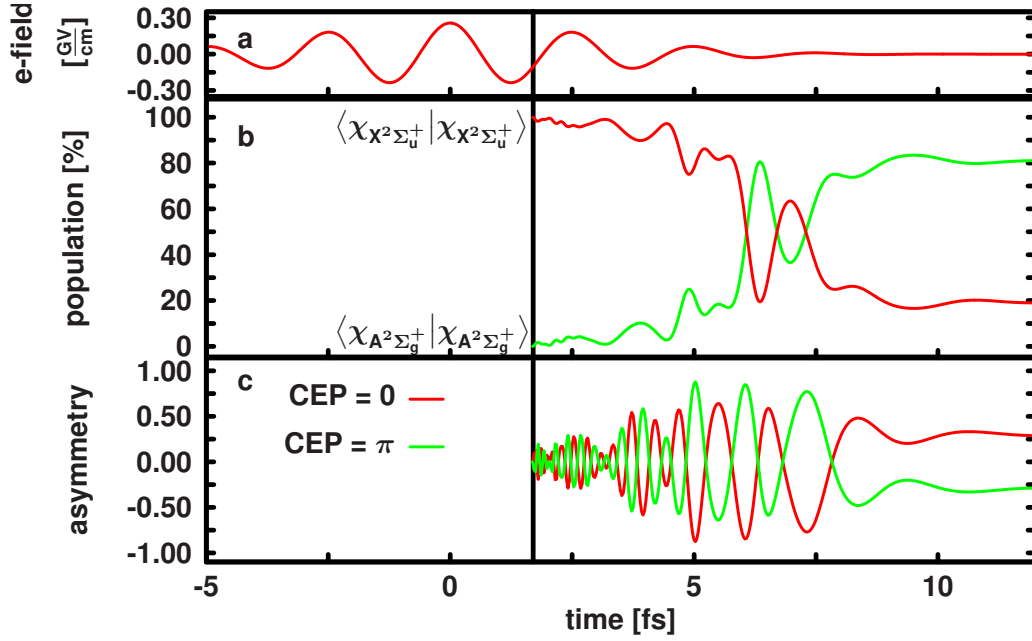


Abbildung 2.6.: Zusammenfassung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik während des Dissoziationsschrittes in der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls. Die vertikale schwarze Linie bei 1,7 fs markiert den Startpunkt der Dynamiken nach der Rekollision. (a) Zeitliche Evolution des elektronischen Feldes. (b) Population des $X^2\Sigma_g^+$ - (grüne Linie) und $A^2\Sigma_u^+$ -Zustandes (rote Linie) als Funktion der Zeit. (c) Zeitlicher Verlauf der Elektronendynamik (dargestellt in Form der Asymmetrie) für einen Laserpuls mit einer CEP von 0π (rote Linie) und 1π (grüne Linie).

der anderen negative Werte besitzt, wird die Elektronendichte auf einem Kern lokalisiert (siehe Abbildung 2.1). Die zeitabhängigen Teile des Interferenzterms bewirken, dass der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen durch den Phasenraum rotiert und so die Elektronendichte zwischen den Kernen oszilliert. Die hohe Anfangsgeschwindigkeit der Dynamik lässt sich mit dem großem Energieunterschied zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen ΔE_{ij} erklären. Mit der Energiedifferenz ist die Rotationsgeschwindigkeit der Dynamik durch den Phasenraum über den Term $e^{-i\Delta E_{ij}(R(t))t}$ verbundenen (siehe Gleichung 1.41). Dabei entspricht eine großes ΔE_{ij} einer hohen Geschwindigkeit der Dynamik. Zu Beginn der Dissoziation ist hauptsächlich der $A^2\Sigma_u^+$ -Zustand besetzt. Damit ist die Superposition nur schwach ausgebildet. Dies wiederum führt dazu, dass der Überlappterm in Gleichung 1.41 einen kleinen Absolutbetrag hat und verursacht die geringe Amplitude der Oszillation zu Beginn der Zeitentwicklung.

Sobald der Laserpuls die Population effizient transferiert (nach ca. 6 fs), wird die Amplitude deutlich größer und erreicht zeitweise Werte nahe dem Maximalwert von

1,0. Gleichzeitig wird die Frequenz der Oszillation deutlich geringer, da sich während der Dissoziation die beiden Potentialflächen energetisch näher kommen. Am Ende der Reaktion entarten die beiden elektronischen Zustände. Dies führt letztendlich auch zum Stopp der gesamten Elektronendynamik. Anders betrachtet bedeutet die Entartung der beiden Zustände, dass die beiden Kerne weit voneinander entfernt sind und nicht mehr miteinander wechselwirken. Die Potentialbarriere zwischen den D-Atomen ist damit so hoch, dass das Elektron nicht mehr hindurch tunneln kann und damit auf einem Kern lokalisiert bleibt. Die finale Asymmetrie ($A(t_f)$) von 0,27 bedeutet, dass in 36,5% der Messungen das Elektron auf der rechten Seite und in 63,5% auf der linken Seite des Moleküls lokalisiert ist.

Ändert man nun die CEP des Laserpulses von 0π auf 1π , verschiebt sich die Phase des elektrischen Feldes exakt um 180° und aus dem Kosinuspuls in Abbildung 2.6 wird ein minus Kosinuspuls. Die aus der Verwendung dieses Pulses resultierende Kerndynamik verläuft, bei Betrachtung der reinen Besetzungen der Zustände (wie in Abbildung 2.6 (b)), exakt gleich der des Laserpulses mit einer CEP von 0π . Der Grund hierfür ist, dass die relativen Intensitäten der Extrema erhalten bleiben und lediglich das Vorzeichen des elektrischen Feldes wechselt². Das Vorzeichen des koppelnden Feldes hat ausschließlich einen Einfluss auf die Phase des elektronischen Wellenpaketes. Daher bewirkt eine Verschiebung der CEP um 180° eine Verschiebung der Phase um denselben Winkel und damit eine Vertauschung des Vorzeichens der Asymmetrie. Aus diesem Grund ist die Änderung der CEP nicht direkt in der Kerndynamik zu beobachten, sondern vielmehr in der Dynamik der Elektronen. Abbildung 2.6 (c) zeigt in grün den zeitlichen Verlauf der Asymmetrie mit einer CEP von 1π . Diese verläuft exakt gespiegelt zu der mit der CEP von 0π und liefert eine finale Asymmetrie von -0,27.

Dieses Verhalten ist ebenso in den experimentellen Daten in Abbildung 2.5 ersichtlich. Auch hier führt eine Änderung der CEP um π zu einer Vertauschung des Vorzeichens in der Asymmetrie. Die absoluten Asymmetriewerte in der Theorie und im Experiment stimmen unter der Verwendung eines einzelnen Ionisationszeitpunktes nicht überein. Berechnet man die Asymmetrien unter Verwendung anderer Extrema des elektrischen Feldes und bildet das mit dem jeweiligen Ionisationswahrscheinlichkeiten gewichtete Mittel, lassen sich die experimentellen Ergebnisse theoretisch gut reproduzieren [68].

2.1.2. Dissoziative Ionisation von Kohlenstoffmonoxid

Die dissoziative Ionisation von Kohlenstoffmonoxid weist sowohl im experimentellen Aufbau als auch im Reaktionsmechanismus einige Gemeinsamkeiten mit der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls auf. Gleichzeitig ergeben sich jedoch fundamentale Unterschiede zwischen den beiden Photoreaktionen. Diese beruhen auf der Tatsache, dass das CO-Molekül mehr als ein Elektron besitzt und zusätzlich auch kein ho-

²Die Änderung der CEP entspricht einer Spiegelung des in Abbildung 2.6 (a) gezeigten Pulses an der x -Achse

monukleares, sondern ein heteronukleares zweiatomiges Molekül ist. Die ionischen Fragmente werden wie im Fall der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls über drei Teilschritte gebildet, die in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt sind.

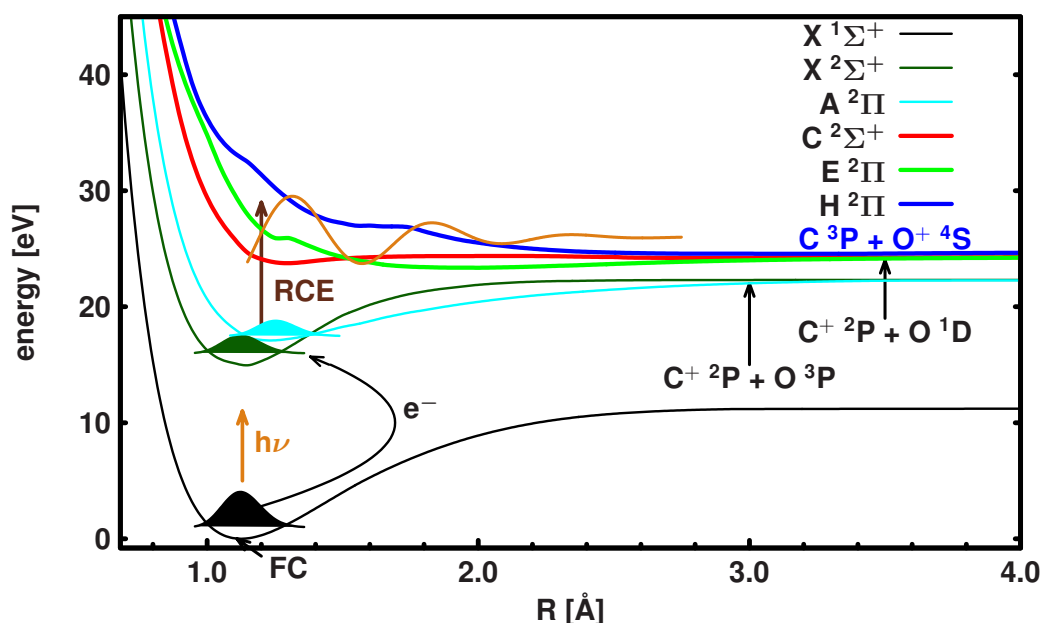


Abbildung 2.7.: Die für die dissoziative Ionisation wichtigsten Potentialflächen des CO- und CO⁺-Moleküls inklusive einer schematischen Darstellung der Reaktionsschritte, die zur Bildung der C⁺- und O⁺-Fragmente führen: Im ersten Schritt wird das CO-Molekül durch das Laserfeld ionisiert ($h\nu$). Durch die Rekollision des freigewordenen Elektrons mit dem Mutterion (RCE) wird dieses aus dem X²Σ⁺ bzw. A²Π Zustand in höher liegende elektronische Zustände angeregt und dissoziiert unter Bildung der Fragmente C⁺ und O bzw. C und O⁺. Während der Dissoziation koppelt der verbleibende Laserpuls die elektronischen Zustände des CO⁺-Moleküls (Laserpuls in Orange dargestellt). FC zeigt den Frank-Condon-Punkt an.

Im ersten Teilschritt erfolgt auch hier die Ionisation des Moleküls mit einem 4 fs lange, linear polarisierten Laserpuls der Frequenz 740 nm (0,061 au) (Ti:Sapphir-Laser) und einer maximalen Intensität von $0,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Da das Kohlenstoffmonoxid-Molekül mehrere energetisch dicht beisammen liegende Valenzorbitale besitzt, erfolgt die Ionisation nicht nur aus einem dieser Orbitale, sondern aus mehreren Orbitale. Standardmäßig wird davon ausgegangen, dass die energetisch höchst liegenden Orbitale an der Ionisation beteiligt sind (siehe Abschnitt 1.5). Nach dem ersten Schritt liegt ein Kern-Wellenpaket im ionischen X²Σ⁺-Grundzustand vor (dunkelgrünes Wellenpaket in Abbildung 2.7), welches durch die Ionisation aus dem HOMO gebildet wird. Durch die Ionisation aus dem HOMO-1 entsteht zusätzlich noch ein Kern-Wellenpaket im nächst höher liegenden A²Π-Zustand (türkisfarbenes Wellenpaket in Abbildung 2.7). Dies stellt den ersten wesentlichen Unterschied zwischen den beiden

Photoreaktionen dar. Ein zweiter Unterschied besteht darin, dass der Ionisations-schritt (Schritt eins in Abbildung 2.2) nicht mehr symmetrisch bezüglich der Polarisationsachse des Laserpulses ist. Die Ursache dafür ist der heteronukleare Charakter des CO-Moleküls. Auf diesen Aspekt und seine Folgen für das Experiment wird detailliert in Kapitel 4 eingegangen. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die experimentell gemessene Asymmetrie auch die Asymmetrie des Ionisationsschrittes beinhaltet.

Das freigewordene Elektron wird im zweiten Teilschritt durch das elektrische Feld des linear polarisierten Lichts beschleunigt und auf das Mutterion zurückgeführt. Dabei nimmt das Elektron Energien bis zum 3,17-fachen des ponderomotiven Potentials U_p auf [69]. Dieses Potential ist abhängig von der Intensität und der Wellenlänge des elektrischen Feldes und ist gegeben durch:

$$U_p = \frac{e^2 E_a^2}{4m\omega^2}. \quad (2.5)$$

Mit den hier verwendeten Laserparametern kann das emittierte Elektron Energien von bis zu 13 eV aufnehmen, die bei einer Rekollision an das Mutterion abgegeben werden können. Das bedeutet, dass durch eine Rekollisionsanregung alle elektronischen Zustände bis hinauf zum H^2II -Zustand besetzt werden können (brauner Pfeil, RCE in Abbildung 2.7). In der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls hingegen sind die höher liegenden elektronischen Zustände energetisch zu weit entfernt, so dass sie nur schwach besetzt werden und nicht zur experimentell messbaren Asymmetrie beitragen. Im Mehrelektronensystem CO^+ liegen die elektronisch angeregten Zustände wesentlich dichter zusammen. Somit werden schon durch den RCE-Mechanismus mehrere elektronische Zustände kohärent besetzt. Durch die Besetzung von mehreren Zuständen wird simultan ein elektronisches Wellenpaket gestartet.

Im Anschluss zur Rekollisionsanregung kommt es im dritten Schritt zur Dissoziation (Schritt drei in Abbildung 2.2) des CO-Moleküls entlang der besetzten Zustände. Auch hier koppelt der restliche Laserpuls die angeregten elektronischen Zustände. Wie in Abbildung 2.7 gezeigt, dissoziieren die verschiedenen elektronischen Zustände nicht nur in unterschiedliche asymptotische Limits, sondern liefern zusätzlich noch unterschiedliche ionische Fragmente. So führen die zwei energetisch tiefer liegenden Dissoziationskanäle zu den Fragmenten C^+ und O , während der H^2II -Zustand zu den Fragmenten C und O^+ dissoziiert.

Experimentelle Ergebnisse der dissoziativen Ionisation von Kohlenstoffmonoxid

Die experimentellen Ergebnisse der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls sind in Abbildung 2.8 zusammengefasst. Teil (a) der Abbildung zeigt das KER-Spektrum der C^+ -Fragmente, das durch Integration der VMI-Spektren für $p_z = 0$ über die vollen 360° erhalten wurde. Im Spektrum lassen sich klar drei Beiträge identifizieren, die die Bereiche 0,15–1,5 eV, 2–2,8 eV und 3,2–3,9 eV abdecken. Abbildung 2.8 (b) zeigt die gemessenen Asymmetrien (in der Farbkodierung) als Funktion der CEP ϕ

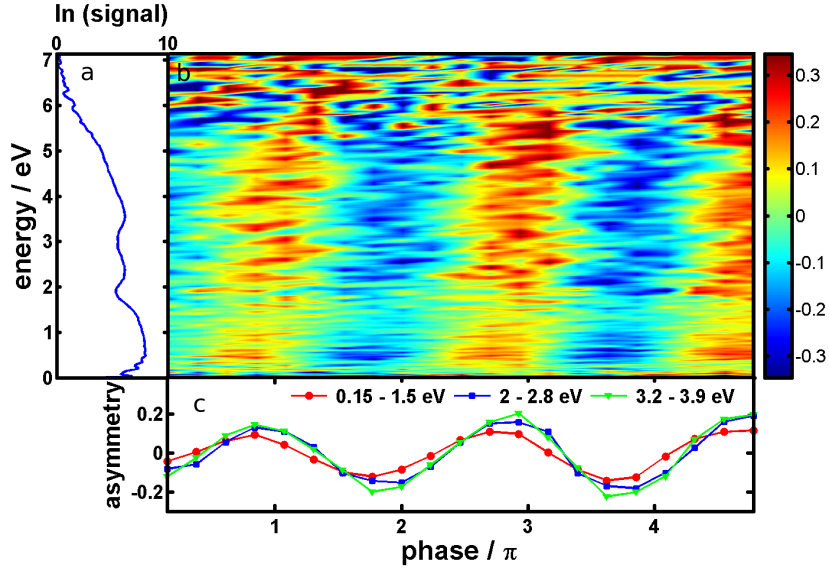


Abbildung 2.8.: Experimentelle Ergebnisse der dissoziativen Ionisation von Kohlenstoffmonoxid: (a) KER-Spektrum der C^+ -Fragmente. (b) Asymmetrie der entlang der Laserpolarisation (mit einem Öffnungswinkel von 120°) emittierten C^+ -Fragmente (Farbskala) als Funktion der kinetischen Energie und der CEP. (c) CEP-Abhängigkeit der energieintegrierten (Intervalle siehe Abbildung) Asymmetrie. Die angegebene CEP wurde anhand von Referenzmessungen in Xe mit einem Fehlerbalken von $\pm 0,04\pi$ durchgeführt [117]. Abbildung entnommen aus Referenz [87].

und der kinetischen Energie W . Dafür wurden die einzelnen VMI-Spektren, analog zu Abschnitt 2.1.1, entlang der Polarisationsachse über einen Winkel von 120° integriert. Aus der ermittelten Anzahl von nach links ($P_{\text{left}}(\phi, W)$) bzw. nach rechts ($P_{\text{right}}(\phi, W)$) emittierten C^+ -Ionen und ihrer Energieabhängigkeit wurde für jedes ϕ die Asymmetrie $A_{\text{Exp}}(\phi, W)$ mit

$$A_{\text{Exp}}(\phi, W) = \frac{P_{\text{left}}(\phi, W) - P_{\text{right}}(\phi, W)}{P_{\text{left}}(\phi, W) + P_{\text{right}}(\phi, W)}, \quad (2.6)$$

berechnet und in Abbildung 2.8 (b) aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Sinusmodulation der Asymmetrie mit der CEP. Dabei ist die Modulation unabhängig von der kinetischen Energie der Fragmente. Des Weiteren wurde die aufgetragene CEP anhand von Referenzmessungen in Xe, mit einem experimentellen Fehler von $\pm 0,04\pi$, bestimmt [117]. Damit entsprechen die x -Achsen der Abbildungen 2.8 (b) und (c) der absoluten Phase. Abbildung 2.8 (c) zeigt die, über die drei im Spektrum der kinetischen Energie identifizierbaren Bereiche, integrierten Asymmetrien. Auch hier zeigt sich die Sinusmodulation und ihre Unabhängigkeit von der kinetischen Energie. Darüber hinaus ist hier besser zu erkennen, dass die Amplitude für alle drei Energiebereiche nahezu identisch ist. Eine analoge Abbildung lässt sich ebenso für die

O⁺-Fragmente erstellen. Diese ist jedoch aufgrund des deutlich schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wenig aussagekräftig und wird deshalb hier nicht gezeigt.

Wie bereits erwähnt, setzt sich die experimentell gemessene Asymmetrie zum einen aus der Asymmetrie im Ionisationsschritt und zum anderen aus der Elektronenlokalisierung während der Dissoziation zusammen. Die während der Ionisation entstehende Asymmetrie wird genauer in Kapitel 4 diskutiert. Hier wird zunächst auf die Lokalisierung der Elektronen während der Dissoziation eingegangen. Für die theoretische Beschreibung dieses Prozesses ist es zunächst notwendig, die elektronischen Zustände zu bestimmen, die in den Rechnungen berücksichtigt werden müssen um das Experiment reproduzieren zu können. Dies gestaltet sich für die Dissoziation des CO⁺-Moleküls deutlich schwieriger als für das D₂⁺, da hier eine größere Vielfalt an Zuständen zu Verfügung steht. Für die Auswahl wurden die experimentellen Daten zur Hilfe genommen. So stellt die maximale Rekollisionsenergie von 13 eV das obere energetische Limit für die elektronische Anregung und somit für die höchst liegende Potentialfläche dar. Des Weiteren wurde die kinetische Energieverteilungen der emittierten Fragmente aus den Spektren verwendet, um die essentiellen Potentiale für die Reaktion zu bestimmen. Darüber hinaus ist es für die theoretische Beschreibung der Reaktion notwendig, dass der Lichtpuls alle ausgewählten Zustände koppeln kann. Nur diese können zur Überlagerung und dadurch zur Kontrolle des elektronischen Wellenpaketes beitragen.

Quantendynamik und kinetische Energiespektren

Die quantenchemischen Berechnungen der Potentialflächen für den elektronischen Grundzustand des CO-Moleküls sowie der ersten drei ²Σ⁺- und der ersten sechs ²Π-Zustände des CO⁺-Moleküls erfolgten mit dem Programmpaket MOLPRO [90] auf dem CASSCF(6,12)/aug-cc-pVQZ bzw. dem CASSCF(5,12)/aug-cc-pVQZ Niveau. Der gewählte aktive Raum enthält dementsprechend die höchst liegenden σ und π Elektronen zur Berechnung der Elektronenkorrelation. Mit den berechneten Potentialflächen wurden ausführliche Testrechnungen aller möglichen Kombinationen durchgeführt und die resultierenden Spektren der kinetischen Energie für die C⁺-Fragmente berechnet. Dabei wurde in den quantendynamischen Rechnungen davon ausgegangen, dass das CO⁺-Molekül in einem Winkel von 45° zur Laserpolarisationsrichtung orientiert ist. Damit sind alle Übergänge zwischen den ²Σ⁺- und ²Π-Zuständen möglich. Aus dem Vergleich der berechneten kinetischen Energiespektren (*Kinetic Energy Release* kurz: KER) mit dem experimentellen Spektrum (siehe Abbildung 2.9 (a), blaue Linie), konnte abgeleitet werden, dass die Zustände C²Σ⁺, E²Π und H²Π (siehe Abbildung 2.7) essentiell für die Beschreibung des Dissoziationsprozesses sind. Das mit diesen drei Zuständen berechnete KER-Spektrum der C⁺-Fragmente ist in Abbildung 2.9 (b) (magentafarbene Linie) gezeigt und weist eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf.

Der C²Σ⁺-Zustand ist schwach gebunden und liefert daher die niedrigen kinetischen Energien zwischen 0,15 und 1,5 eV. Damit eine Lokalisierung der Elektronen überhaupt möglich ist, wird ein Zustand benötigt, der eine hohe Elektronendichte auf

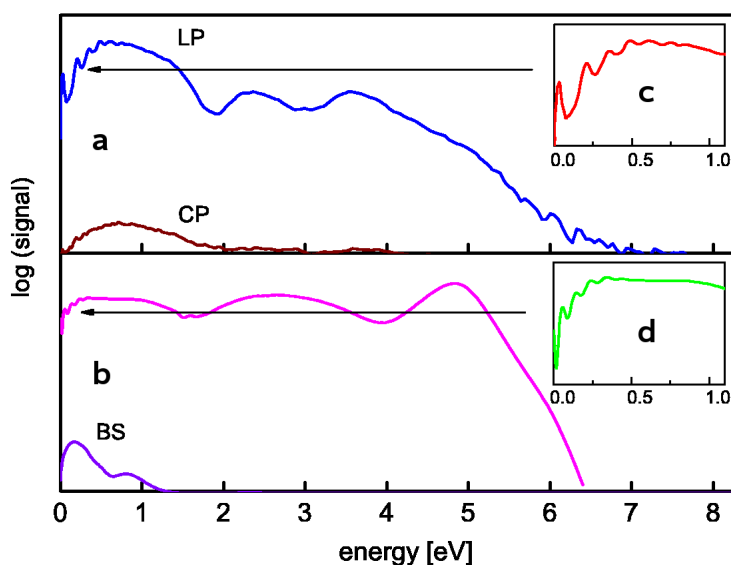


Abbildung 2.9.: KER-Spektren der emittierten C^+ -Fragmente: (a) Experimentell mit linear polarisiertem (LP) und zirkular polarisiertem (CP) Laserpuls (ohne Phasenstabilisierung) gemessenes Spektrum. (b) Theoretisch berechnete Spektren mit Rekollisionsanregung (RCE) und ohne (BS). Die Einsätze (c) und (d) zeigen eine Vergrößerung des niederenergetischen Bereichs der Spektren aus (a) und (c).

dem C-Atom aufweist und somit O^+ -Fragmente produziert. Der einzige Zustand, der in das dissoziative Limit $C(^3P) + O(^4S)$ verläuft und gleichzeitig innerhalb des Spektrums der Rekollisionsenergie liegt, ist der $H^2\Pi$ -Zustand. Dieser liefert durch seinen stark repulsiven Charakter die Fragmente im Bereich von 3,2–3,9 eV. Der $E^2\Pi$ -Zustand wurde gewählt, um die Vielfalt an ähnlichen dissoziativen Zuständen zu repräsentieren. Alle diese Zustände liefern kinetische Energien zwischen 2 und 2,8 eV. Dieser Energiebereich fällt mit dem mittleren Peak im Spektrum zusammen. Ein Austausch des $E^2\Pi$ -Zustandes oder Hinzunahme weiterer ähnlicher Zustände in diesem Energiebereich ändert weder den zugrunde liegenden Mechanismus noch das Erscheinungsbild des Spektrums.

Für die Rekollisionsanregung wurde angenommen, dass das zurückkommende Elektron, welches die Anregung ähnlich einem ultrakurzen Lichtfeld durchführt, eine gaußförmige Energieverteilung besitzt. Somit wurde für die Berechnung des Spektrums eine Startbesetzung der involvierten Zustände von 55:38:7 (in energetisch aufsteigender Reihenfolge) verwendet. Darüber hinaus liefert diese Populationsverteilung auch das experimentell beobachtete C^+ zu O^+ Verhältnis von 85:5. Ob das, durch die Rekollision verursachte, Populationsverhältnis von der CEP des Lichtpulses abhängt konnte

in Rahmen dieser Dissertation nicht geklärt werden, da die explizite Berechnung des Rekollisionsschrittes zur Zeit technisch nicht durchführbar ist [109].

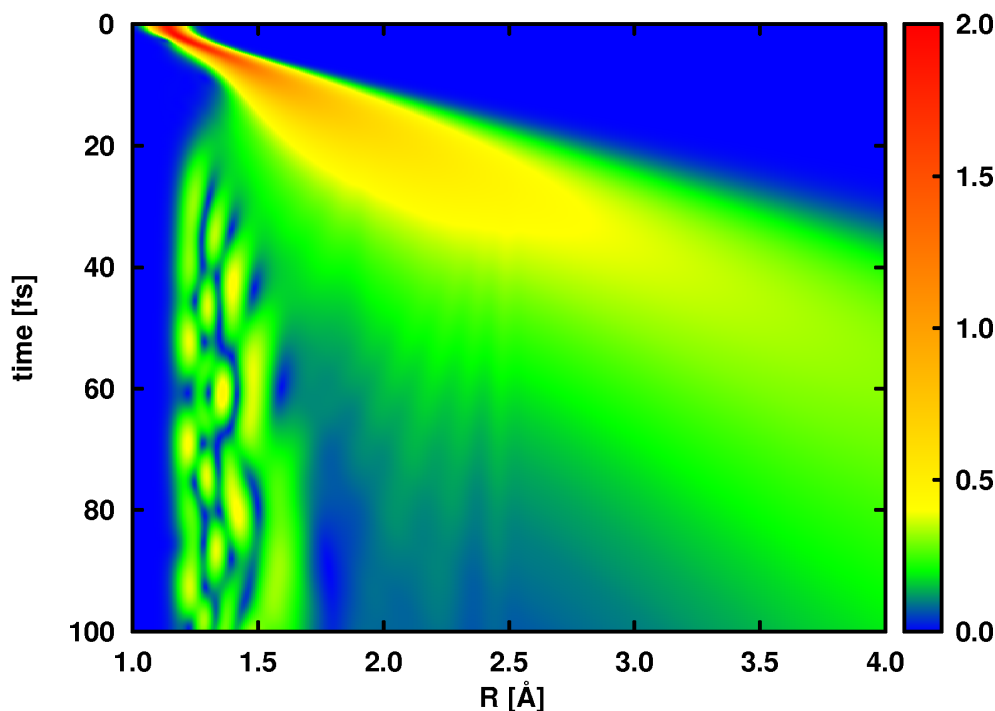


Abbildung 2.10.: Zeitlicher Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpaketes in dem $C^2\Sigma^+$ -Zustand (Farbskala) als Funktion des Kern-Kern-Abstandes R . Es zeigen sich Interferenzmuster, die die Struktur des KER-Spektrums im Bereich von 0,0 bis 1,0 eV (siehe Abbildung 2.9) erzeugen.

Der niederenergetische Bereich des theoretisch berechneten als auch des experimentellen Spektrums weist eine signifikante Struktur an der aufsteigenden Flanke auf. Die entsprechenden Vergrößerungen des spektralen Bereiches zwischen 0 und 1 eV sind in den Abbildungen 2.9 (c) und (d) zu sehen und zeigen wiederum die gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. In den durchgeführten quantendynamischen Rechnungen zeigte sich, dass diese Struktur auf einem Interferenzeffekt im Kernwellenpaket auf der $C^2\Sigma^+$ -Fläche beruht. Abbildung 2.10 stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpaketes in dem $C^2\Sigma^+$ -Zustand (Farbkodierung) als Funktion des Kern-Kern-Abstandes R und der Zeit dar. Hier zeigt sich, dass während der Dissoziation, ab ca. 20 fs, entlang dieses Zustandes Teile des Wellenpaketes im bindenden Bereich des Potentials zwischen 1,1 und 1,8 Å verbleiben.

Diese bindenden Anteile interferieren dann mit dem dissoziativen Teil (zu sehen in der Abbildungen 2.10 ab ca. 50 fs und bei $R > 2,0 \text{ \AA}$) und bilden dadurch die beobachtete Struktur im KER-Spektrum aus. Somit kann der zeitliche Verlauf des Interferenzmusters direkt mit den Schwingungseigenfunktionen des $C^2\Sigma^+$ -Zustandes, wie in Referenz [118] für das D_2^+ gezeigt, verknüpft werden.

Abbildung 2.9 (a) zeigt neben dem mit einem linear polarisierten (LP) Laserpuls erhaltene KER-Spektrum auch das KER-Spektrum unter Verwendung eines zirkular polarisierten (CP) Lichtpulses (braune Linie). Durch die zirkulare Polarisierung des Lichtes wird das freigewordene Elektron im Laserfeld ebenfalls beschleunigt. Es wird jedoch nicht auf das Mutterion zurück, sondern daran vorbei geführt. Somit wird aktiv die Rekollisionsanregung unterdrückt. Das entsprechende Spektrum zeigt zum einen eine deutlich verminderte Anzahl an detektierten Ionen und zum anderen einen deutlich kleineren Energiebereich. Auch das berechnete Spektrum für die direkte Laserkopplung der Zustände $X^2\Sigma^+$ und $A^2\Pi$ zu den höher liegenden dissoziativen Zuständen (BS) in Abbildung 2.9 (b) zeigt dasselbe Verhalten. Aus diesen Spektren kann also gefolgert werden, dass der RCE-Mechanismus der dominante Pfad ist, der zur Bildung der beobachteten C^+ - und O^+ -Fragmente führt.

Elektronenlokalisierung und Asymmetrie

Zum Verständnis des Mechanismus der Elektronenlokalisierung ist es zunächst wichtig die ausgewählten Zustände quantenchemisch zu analysieren. Die Abbildung 2.11 zeigt die CASSCF optimierten Molekülorbitale des CO^+ -Moleküls sowie deren energetische Lage und Bezeichnung. In der rechten Spalte ist zusätzlich die Besetzung der Orbitale für den elektronischen Grundzustand erkennbar. Analysiert man die Hauptkonfigurationen des $C^2\Sigma^+$ -, des $E^2\Pi$ - und des $H^2\Pi$ -Zustandes, so ergeben sich für die Orbitale im aktiven Raum folgende Besetzungen:

$$\begin{aligned} C^2\Sigma^+ : & \dots 3\sigma^0 1\pi_x^2 1\pi_y^2 3\sigma^{*1} 1\pi_y^{*0} 1\pi_x^{*0} \dots \\ E^2\Pi : & \dots 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^2 3\sigma^{*1} 1\pi_y^{*0} 1\pi_x^{*0} \dots \\ H^2\Pi : & \dots 3\sigma^1 1\pi_x^1 1\pi_y^1 3\sigma^{*1} 1\pi_y^{*1} 1\pi_x^{*0} \dots \end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrieanforderungen an die Wellenfunktion können nur wenige Linearkombinationen die resultierende Elektronendichte entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse verschieben. Deshalb entspricht eine Superposition des $C^2\Sigma^+$ - mit dem $E^2\Pi$ -Zustand einer Linearkombination aus den Orbitalen 3σ und $3\sigma^*$. Eine Überlagerung des $E^2\Pi$ - mit dem $H^2\Pi$ -Zustand hingegen liefert eine Linearkombination aus den Orbitalen $1\pi_x$ und $1\pi_x^*$. Für beide Kombinationen zeigt Abbildung 2.12 jeweils die positive und die negative Linearkombination. Dabei zeigt sich, dass die Überlagerung des 3σ - mit dem $3\sigma^*$ -Orbital (linke Seite der Abbildung 2.12) die Elektronendichte nur geringfügig entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse verschieben kann. Die Linearkombination aus dem $1\pi_x$ - und $1\pi_x^*$ -Orbital ist hingegen in der Lage die Elektronendichte zu lokalisieren. Somit führt die Verwendung des $H^2\Pi$ -Zustands in der Beschreibung zu einer effektiven Elektronenlokalisierung. Dieses Resultat bestätigt nochmal die durchgeführte Selektion der elektronischen Zustände.

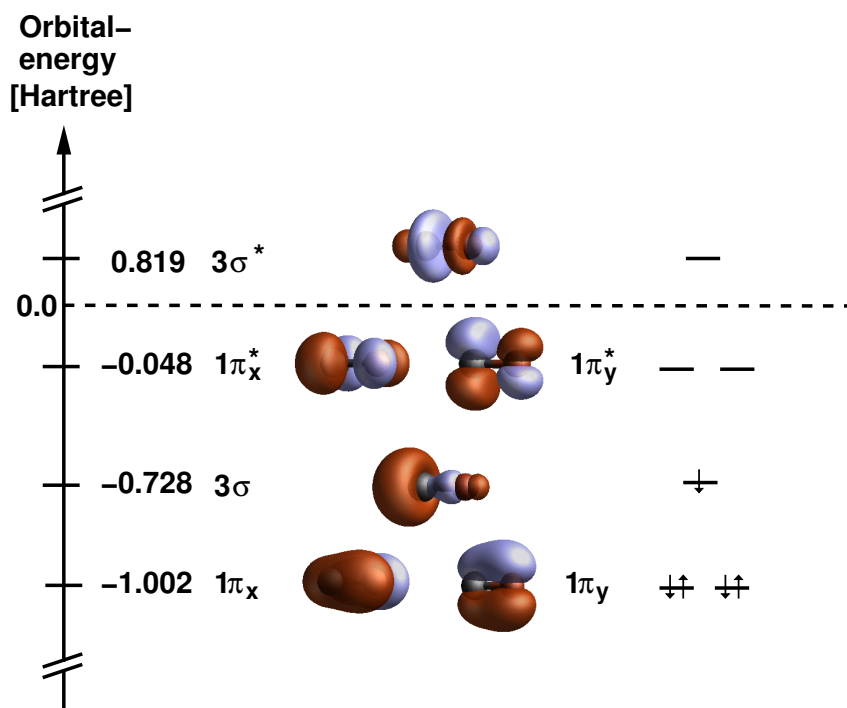


Abbildung 2.11.: Einige CASSCF optimierte Molekülorbitale des CO^+ -Moleküls sowie deren energetische Lage und Bezeichnung. Dargestellt sind das HOMO und das zweifach entarte HOMO-1 sowie deren antibindenden Gegenstücke: das doppelt entartete LUMO und das LUMO+1.

Für die Simulation der Elektronenlokalisierung in der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls wurde auch hier der in Kapitel 1.4 beschriebene Ansatz zur Berechnung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik verwendet. Im Gegensatz zu den Berechnungen für die Dissoziation des D_2^+ werden hier die fünf Valenzelektronen in sechs aktiven Orbitalen für die Beschreibung der Elektronendynamik benötigt. Im Rahmen dieser Berechnungen wurde ebenfalls davon ausgegangen, dass das CO in einem Winkel von 45° zur Laserpolarisationsrichtung orientiert ist.

Die experimentell gemessene Asymmetrie entsteht aus einer Ensemblemessung. Dabei sind alle Orientierungen des Moleküls gleich wahrscheinlich. Dies macht die Definition der Asymmetrie in der Theorie für diese Reaktion komplexer. Hier entstehen die C^+ -Fragmente die nach rechts bzw. links emittiert werden durch die Dissoziation von Molekülen, die unterschiedlich zur Laserpolarisationsrichtung orientiert sind (CO vs. OC). Für die Dynamik eines heteronuklearen zweiatomigen Moleküls ist die Orientierung entscheidend, da sich mit der Orientierung auch intramolekulare Größen wie zum Beispiel das Übergangsdipolmoment ändern. Darüber hinaus können aus beiden Orientierungen C^+ - bzw. O^+ -Fragmente entstehen. Deswegen ist es nicht mehr möglich, die Asymmetrie direkt aus der Elektronendichte eines Moleküls mit einer Orientierung zu bestimmen. Allerdings ist es möglich die Wahrscheinlichkeit nach der Dissoziation ein C^+ -Fragment zu messen ($P_{\text{C}^+}(t)$) für ein Molekül einer bestimmten

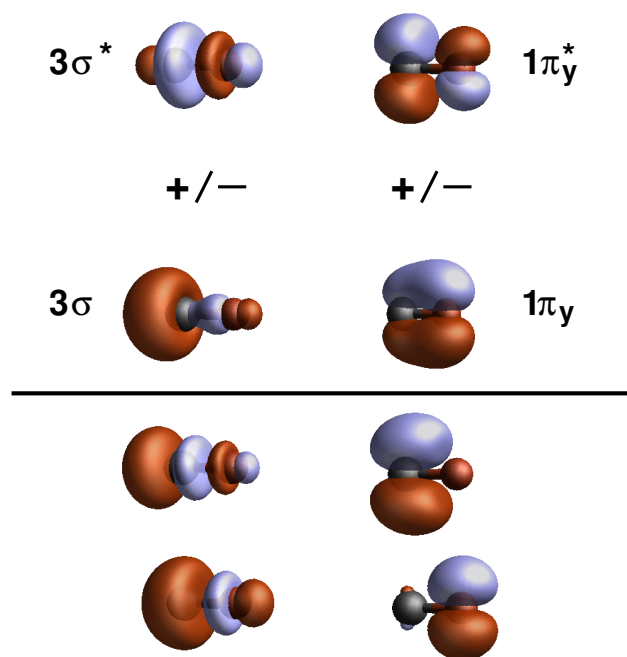


Abbildung 2.12.: Möglichkeiten der Elektronenlokalisierung im CO^+ -Molekül durch Überlagerung verschiedener elektronischer Zustände. In der linken Spalte ist die positive bzw. negative Überlagerung des 3σ -Orbitals mit dem dazu antibindenden $3\sigma^*$ -Orbital zu sehen. Die beiden Linearkombinationen verschieben die Elektronendichte entlang der Kern-Kern-Verbindungsachsen. In der rechten Spalte sind die Linearkombinationen aus dem 1π - und dem $1\pi^*$ -Orbital dargestellt. Hier kann durch die Überlagerung dieser Orbitale das Elektron auf dem C- oder O-Atom lokalisiert werden.

Orientierung zu berechnen. Diese ist mit der Elektronendichte gegeben durch:

$$P_{\text{C}^+}(t) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} dx \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} dy \int_{z_{\min}}^0 dz \rho_{\text{tot}}(r, t; R). \quad (2.7)$$

Dabei beziehen sich x , y und z auf das molekulare Koordinatensystem. Per Definition liegt hier die z -Achse parallel zur Kern-Kern-Verbindungsachse. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt genau in der Mitte zwischen den beiden Kernen und das O-Atom ist entlang der negativen z -Achse orientiert. Somit kann die experimentell gemessene Asymmetrie aus den finalen $P_{\text{C}^+}(t_f)$ -Werten für die zwei unterschiedlichen Orientierungen berechnet werden.

Die Abbildung 2.13 fasst die Rechnungen zur Elektronenlokalisierung während des Dissoziationsschrittes zusammen. Teil (a) der Abbildung zeigt den verwendeten Laserpuls mit einer CEP von 0π . Abbildung 2.13 (b) stellt den zeitlichen Verlauf der Populationen der drei ausgewählten elektronischen Zustände für den abgebildeten Lichtpuls mit durchgezogenen Linien dar. Da die Frequenz des Laserpulses die Resonanzbedingung zu keinem Zeitpunkt erfüllt, findet hier nur eine schwache Licht-

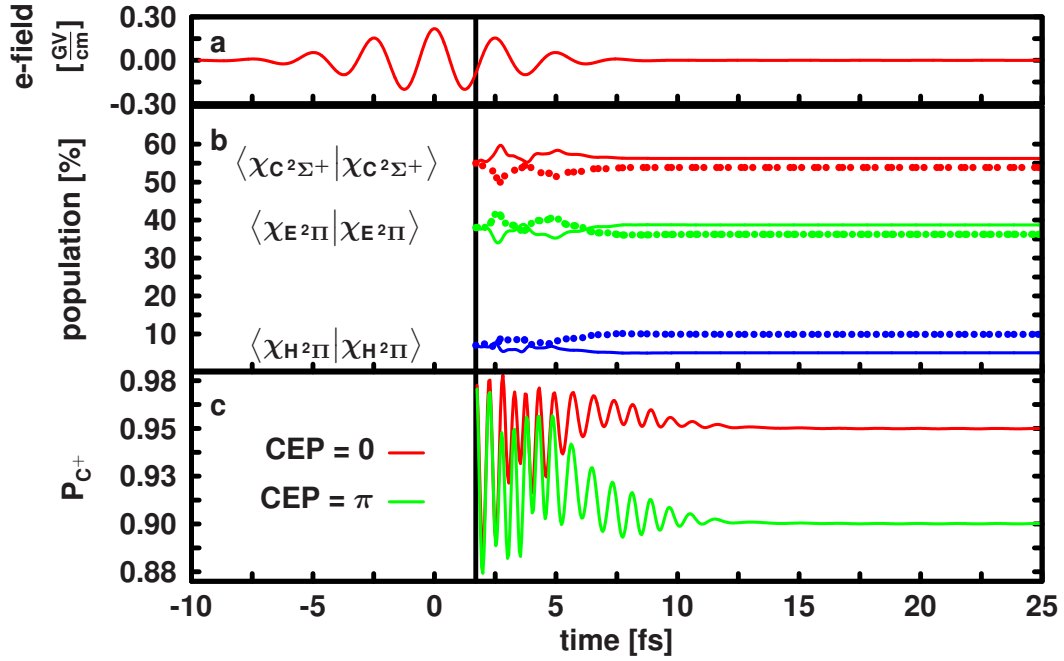


Abbildung 2.13.: Zusammenfassung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik während des Dissoziationsschrittes in der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls. Die vertikale schwarze Linie bei 1,7 fs markiert den Startpunkt der Dynamiken nach der Rekollision. (a) Zeitliche Evolution des elektronischen Feldes. (b) Population des $C^2\Sigma^+$ (rote Linie), des $E^2\Pi$ (grüne Linie) und des $H^2\Pi$ -Zustandes (blau Linie) als Funktion der Zeit. (c) Zeitlicher Verlauf der Elektronendynamik (dargestellt in der Wahrscheinlichkeit ein C^+ -Fragment zu messen) für einen Laserpuls mit einer CEP von 0π (rote Linie) und 1π (grüne Linie).

kopplung und damit ein geringer Populationstransfer statt. Dreht man jedoch die Phase des elektrischen Feldes um 180° auf 1π , verläuft dieser Populationstransfer (gepunktete Linien in Abbildung 2.13 (b)) exakt gespiegelt.

Die durch die Photoreaktion induzierte Elektronendynamik, wiedergegeben durch P_{C^+} , ist in Abbildung 2.13 (c) dargestellt (rote Linie). Es zeigt sich, dass die Dynamik hier nur in den ersten 6 fs durch die Konkurrenz zwischen dem Einfluss des Lichtfeldes, der zeitlichen Entwicklung der Linearkombination und der Kerndynamik geprägt ist. Sobald der Populationstransfer nach ca. 8 fs beendet ist, wird die Amplitude in der Oszillation von P_{C^+} stark gedämpft und konvergiert nach ca. 12 fs gegen den finalen Wert. Verantwortlich für die rasche Dämpfung der Elektronendynamik ist die Abnahme des Überlappterms der elektronischen Wellenfunktionen $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{i,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ (siehe Gleichung 1.41) mit zunehmendem Kern-Kern-Abstand. Dieser Effekt kann durch die entsprechenden Orbitale, die sich in den Slaterdeterminanten der überlagerten elektronischen Zustände unterscheiden, darge-

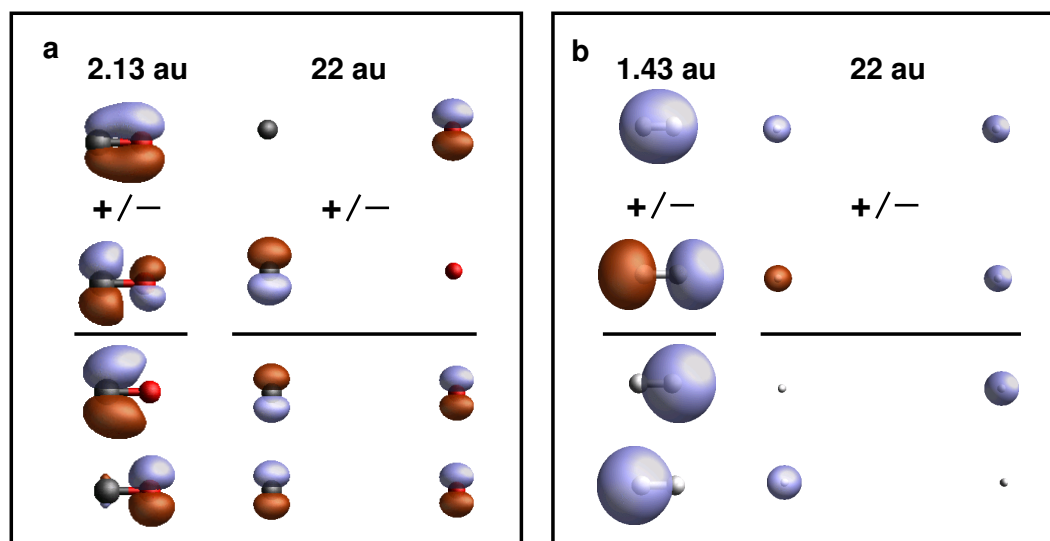


Abbildung 2.14.: (a) π_x^- und π_x^* -Orbitale des CO^+ -Moleküls für einen internuklearen Abstand von 1,43 (links) und 22 au (rechts). Die durchgezogene schwarze Linie trennt die ursprünglichen Orbitale (oben) von den berechneten Linearkombinationen (unten). Die positive Superposition ist zuerst abgebildet. Für Kerngeometrien um den Gleichgewichtsabstand (links) können die Linearkombinationen die Elektronendichte auf dem einen bzw. anderen Kern lokalisieren. Für größere internukleare Abstände sind die Superpositionen delokalisiert. (b) σ^- und σ^* -Orbitale des D_2^+ -Moleküls für einen internuklearen Abstand von 1,43 (links) und 22 au (rechts). Die durchgezogene schwarze Linie trennt die ursprünglichen Orbitale (oben) von den berechneten Linearkombinationen (unten). Die positive Superposition ist zuerst abgebildet. Für beide Kern-Kern-Abstände lokalisieren die Linearkombinationen die Elektronendynamik auf einem der Kerne.

stellt werden. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in den π^- und π^* -Orbitalen. Abbildung 2.14 (a) zeigt in der linken Spalte diese Orbitale bei einem Kern-Kern-Abstand von 1,43 au. Dieser Abstand entspricht dem Gleichgewichtsabstand des CO -Moleküls. Hier sind beide Orbitale über das ganze Molekül delokalisiert. Ihre Linearkombinationen hingegen lokalisieren die Elektronendichte auf einem der beiden Atome. Mit größer werdendem internuklearen Abstand beginnen sich diese Orbitale auf den einzelnen Atomen zu lokalisieren. Betrachtet man nun dieselben Orbitale bei einem Abstand von 22 au (siehe Abbildung 2.14 (a) rechte Spalte), so lokalisieren sich die einzelnen Molekülorbitale auf den einzelnen Zentren. Die entsprechenden Linearkombinationen sind hingegen über das Molekül delokalisiert. Somit wird der Überlappterm der elektronischen Wellenfunktionen (siehe Gleichung 1.41) mit zunehmendem Kern-Kern-Abstand immer kleiner und geht gegen Ende der Dissoziation gegen null. Damit wird der gesamte Interferenzterm in Gleichung 1.41 ebenfalls null und die Elektronendynamik stoppt. Die Dämpfung der Oszillationen in P_{C^+} spiegeln folglich die Auflösung des elektronischen Wellenpaketes durch die Lokalisierung der

Molekülorbitale wieder. Am Ende der Reaktion ist die Wahrscheinlichkeit P_{C^+} ausschließlich durch das Verhältnis der Besetzungen der Kanäle gegeben, die zu C^{+-} bzw. O^{+-} -Fragmenten führen.

Ändert man bei konstanter Orientierung des Moleküls die CEP des Pulses exakt um π , ändert sich der zeitliche Verlauf der Populationsdynamik und dadurch auch das finale Besetzungsverhältnis der beiden Kanäle, die zu C^{+-} bzw. O^{+-} -Fragmenten führen (siehe Abbildung 2.13 (b)). Damit einhergehend ändert sich auch die Dynamik der Elektronen. Der zeitliche Verlauf von P_{C^+} für einen Puls mit einer CEP von 1π ist in Abbildung 2.13 (c) in grün dargestellt und zeigt einen deutlich tiefer liegenden Endwert auf. Diese Rechnungen verdeutlichen, dass das Besetzungsverhältnis der beiden Kanäle, die zu C^{+-} oder O^{+-} -Fragmenten führen, und somit der finale Wert von P_{C^+} sehr präzise mit der CEP des ultrakurzen Laserpulses gesteuert werden kann.

Eine Rotation des Moleküls um 180° vertauscht automatisch das Vorzeichen des Übergangsdipolmomentes. Da folglich auch das Produkt $\mu\epsilon(t)$ das Vorzeichen wechselt, ist diese Rotation identisch mit einer Änderung der CEP um π . Folglich kann die Asymmetrie während der Dissoziation des CO-Moleküls mit Hilfe von P_{C^+} für zwei um π verschobene CEP-Werte berechnet werden. Der maximale Beitrag zur Asymmetrie, der durch die Elektronenlokalisierung während der Dissoziation zu Stande kommt, liegt bei 0,03. Allerdings ist dieser Wert nicht direkt mit dem Experiment vergleichbar, da dort auch der Ionisationsschritt (Schritt drei in Abbildung 2.2) einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Asymmetrie leistet.

2.1.3. Vergleich der dissoziativen Ionisation der Moleküle D_2 und CO

Bei einem Vergleich der beiden Kontrollmechanismen für die Elektronenlokalisierung in den Dissoziationen ergeben sich drei signifikante Unterschiede. Der erste zeigt sich bereits im Präparationsschritt. Im Falle der dissoziativen Ionisation des D_2^+ -Moleküls wird die Superposition der elektronischen Zustände durch die Kopplung mit dem Laserfeld aufgebaut. Daher wird auch die relative Phase innerhalb der Superposition direkt durch die CEP des Lichtpulses gesteuert. Dies führt dazu, dass zwei elektronische Wellenpakete, die mit zwei um π verschobenen CEP-Werten präpariert worden sind, auch von Anfang an exakt gespiegelte Asymmetriewerte besitzen (siehe Abbildung 2.6 (c)). Im Gegensatz dazu wird im Falle der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls die Elektronendynamik schon durch die Rekollisionsanregung initiiert. Deshalb verlaufen die Oszillationen in P_{C^+} für unterschiedliche CEP-Werte anfangs nahezu gleich. Die Kontrolle erfolgt erst später, während der Dissoziation, durch das Zusammenspiel zwischen dem mit dem elektronischen Wellenpaket assoziierten Dipolmoment und der CEP des Laserpulses.

Der zweite wesentliche Unterschied zwischen den Photoreaktionen der Moleküle D_2 und CO lässt sich in der Amplitude der induzierten Elektronendynamik ausmachen. Im Falle des D_2^+ -Moleküls erreicht die Amplitude der Asymmetrie zwischenzeitlich annähernd ihre Maximalwerte von $\pm 1,0$. Während der Dissoziation des CO^+ -Moleküls

hingegen fällt die Amplitude der Wahrscheinlichkeit P_{C^+} sehr gering aus. Der Grund für die Differenz in der Amplitude ist der phasenweise resonante Populationstransfer durch den Lichtpuls im Falle des D_2^+ -Moleküls. Im Gegensatz dazu wird im CO-Molekül nur extrem wenig Population zwischen den beteiligten Zuständen transferiert, da der Laserpuls zu keinem Zeitpunkt resonant zu einem der möglichen Übergänge ist.

Der dritte wesentliche Unterschied zwischen den beiden Reaktionen ist im Ende der induzierten Elektronendynamik zu finden. Im Falle des D_2^+ -Moleküls stoppt die Elektronendynamik ausschließlich aufgrund der Entartung der beiden involvierten elektronischen Zustände. Infolgedessen wird der Exponent in Gleichung 1.41 null. Dies führt wiederum zum Stopp der zeitlichen Entwicklung des Interferenzterms. In der gleichen Zeitspanne ist auch die Dissoziation vollständig abgelaufen. Daher wird die finale Lokalisierung des Elektrons zum einen durch die endgültige Besetzung der elektronischen Zustände und zum anderen durch die mit dem Interferenzterm eingestellte Phase bestimmt. Die Elektronendynamik im CO^+ -Molekül hingegen stoppt aufgrund der Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion auf einem der Kerne. Mit dieser Lokalisierung verschwindet auch der Überlapp der involvierten elektronischen Wellenfunktionen. Für Kerngeometrien um den Gleichgewichtsabstand sind die Valenzorbitale beider Moleküle über beide Atomkerne delokalisiert. Dies ist in Abbildung 2.14 (a) und (b) auf der jeweils linken Seite oberhalb der durchgezogenen schwarzen Linie sichtbar. Bildet man nun die positive bzw. negative Linearkombination der jeweiligen Slaterdeterminanten, wird die Elektronendichte auf einem der Atome lokalisiert (siehe Abbildung 2.14 (a) und (b), linke Seite unterhalb der durchgezogenen schwarzen Linie). Vergrößert man jedoch den internuklearen Abstand ändert sich die Situation für das CO-Molekül signifikant. Hier lokalisieren sich die Orbitale bei größer werdendem internuklearen Abstand (siehe Abbildung 2.14 (a), rechte Seite oberhalb der durchgezogenen schwarzen Linie). Damit ist die Elektronendichte der Superpositionszustände über beide Atomzentren delokalisiert (siehe Abbildung 2.14 (a), rechte Seite unterhalb der durchgezogenen schwarzen Linie). Dies hat zur Folge, dass die Elektronenlokalisierung nicht mehr durch den Interferenzterm in Gleichung 1.41 bestimmt wird, sondern durch die Population der Zustände, die die Elektronendichte im dissoziativen Limit auf dem einen oder anderen Zentrum lokalisieren. Dieses Populationsverhältnis ist mit ultrakurzen Pulsen durch die CEP kontrollierbar. Im Falle des homonuklearen D_2^+ -Moleküls sind die jeweiligen Molekülorbitale stets vollständig über beide Zentren delokalisiert (siehe Abbildung 2.14 (b), rechte Seite oberhalb der durchgezogenen schwarzen Linie). Die entsprechenden Linearkombinationen führen deshalb auch bei Geometrien mit großem Kern-Kern-Abstand zu einer Lokalisierung des Elektrons (siehe Abbildung 2.14 (b), rechte Seite unterhalb der durchgezogenen schwarzen Linie). Dieser Effekt ist ebenfalls bei den Isotopologen von D_2^+ , HD^+ und H_2^+ beobachtbar, da die elektronische Struktur in diesen Molekülen identisch ist.

2.1.4. Resümee

In diesem Abschnitt wurde die Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik durch die absolute Phase eines ultrakurzen, phasenstabilen Laserpulses in der dissoziativen Ionisation zweier unterschiedlicher Molekülklassen untersucht. Die beiden Moleküle D_2 und CO können dabei als Stellvertreter für homo- und heteronukleare zweiatomige Moleküle angesehen werden. Darüber hinaus unterscheiden sie sich erheblich in der Komplexität ihrer elektronischen Struktur. Zur Berechnung der Elektronendynamik während der Dissoziation (Schritt drei in Abbildung 2.2) wurde der in Abschnitt 1.4 vorgestellte Ansatz zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik verwendet. Mit den Berechnungen des Dissoziationsschrittes in der dissoziativen Ionisation des D_2^+ -Moleküls konnten die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden. Mit Hilfe der durchgeführten Berechnungen im CO^+ -Molekül war es möglich, die Mechanismen, die hier zur Elektronenlokalisierung führen, erstmals zu identifizieren und die experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Die Analyse der Ergebnisse zeigt im Wesentlichen drei signifikante Unterschiede in den Kontrollmechanismen. Diese treten schon bei der Initialisierung des elektronischen Wellenpaketes auf. Im Falle des D_2^+ -Moleküls bildet sich die Superposition und damit das Wellenpaket durch die Kopplung der elektronischen Zustände mit dem intensiven Laserfeld. Im CO^+ -Molekül hingegen findet die Ausbildung der Superposition durch die Rekollisionsanregung statt. Der zweite wesentliche Unterschied in den Kontrollmechanismen zeigt sich in der Amplitude der induzierten Dynamik. Hier liefert der resonante Populationstransfer im D_2^+ -Molekül eine sehr hohe Amplitude und eine ausgeprägte Elektronendynamik. Die stets unresonante Laserwechselwirkung im CO^+ -Molekül führt hingegen zu einer moderaten Dynamik. Der dritte Unterschied zwischen den Reaktionen zeigt sich im Stopp der initiierten Elektronendynamik. Im CO^+ -Molekül endet die Elektronendynamik, weil sich die Molekülorbitale während der Dissoziation an den Atomzentren lokalisieren und so der Überlapp zwischen den elektronischen Wellenfunktionen verschwindet. Damit wird auch der gesamte Interferenzterm null und die Dynamik kommt zum Erliegen. Im Falle des D_2^+ -Moleküls führt die Entartung der beiden involvierten elektronischen Zustände dazu, dass die Phasenentwicklung des Interferenzterms angehalten wird und die Dynamik endet.

Diese Unterschiede haben gleichzeitig zur Folge, dass sich der Effekt der CEP des Pulses im Kontrollmechanismus ändert. So steuert, in der dissoziativen Ionisation des D_2^+ -Moleküls, die absolute Laserphase während des Aufbaus der Superposition mit welcher elektronischen Phase die beiden Zustände besetzt werden. Diese Phase ist ausschlaggebend für das Vorzeichen der Linearkombination und damit für die initiale Lokalisierung des Elektrons. Im Falle des CO^+ -Moleküls wird die Superposition schon durch die Rekollisionsanregung aufgebaut. Das elektrische Feld des Laserpulses wechselwirkt dann mit dem Dipolmoment, das durch die Linearkombination initiiert worden ist. Die Steuerung dieser Laser-Dipol-Wechselwirkung erfolgt über die CEP.

Die drei Unterschiede lassen sich im Wesentlichen auf die komplexere elektronische Struktur und den heteronuklearen Charakter des CO^+ -Moleküls zurückführen. Die elektronische Struktur ist maßgeblich dafür verantwortlich, dass die dissoziativen

elektronisch angeregten Zustände sehr dicht beisammen liegen und mehrere dieser Zustände durch die Rekollisionsanregung besetzt werden. Der heteronukleare Charakter des CO^+ -Moleküls führt in der Kombination mit der elektronischen Struktur dazu, dass sich die Valenzorbitale während der Dissoziation auf den unterschiedlichen Atomkernen lokalisieren. Der Schritt vom homonuklearen, zweiatomigen Einelektronensystem D_2^+ zum heteronuklearen, zweiatomigen Mehrelektronensystem CO^+ zeigt sowohl im Experiment als auch in der theoretischen Beschreibung einen signifikanten Anstieg in der Komplexität. Daher ist für die gezielte Reaktionskontrolle von mehratomigen Molekülen (das heißt von Molekülen mit mehr als vier Atomkernen) oder sogar Biomolekülen ein weiterer Anstieg der Komplexität zu erwarten.

2.2. Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik durch die relative Phase zweier Subpulse in einer Puls-Sequenz

Elektronische Wellenpakete und damit auch Reaktionen lassen sich nicht nur durch die Kontrolle der absoluten Phase eines Laserpulses (CEP) steuern (siehe Abschnitt 2.1), sondern auch durch die relative Phase zwischen Subpulsen in einer Puls-Sequenz. Dabei wird im Allgemeinen mit einem ersten Puls ein elektronisches Wellenpaket aufgebaut. Mit diesem interagieren die folgenden Subpulse. Durch die Änderung der relativen Phase zwischen den Pulsen kann die Wechselwirkung zwischen dem Licht und dem erzeugten Wellenpaket beeinflusst werden. Dieser Kontrollmechanismus hat vor allem den Vorteil, dass die relative Phase zwischen den Subpulsen experimentell mit attosekunden Präzision durch eine Phasenmodulation in einem Pulsmodulator eingestellt werden kann [119].

Einige Kontrollmechanismen benützen zur Steuerung einer molekularen Reaktion extrem starke Laserfelder, die eine energetische Verschiebung der elektronischen Zustände bewirken [120]. Ein neuartiges Kontrollscenario, das diese Art der Starkfeld-Kontrolle mit der oben erwähnten Phasenkontrolle kombiniert, ist der Mechanismus der selektiven Population von Licht bekleideten Zuständen (selective population of dressed states, kurz SPODS). SPODS kann in mehreren Facetten eingesetzt werden. Zum Beispiel ist die selektive Besetzung von bekleideten Zuständen ein entscheidender Bestandteil des „adiabatic rapid passage“ (RAP) [121] und des „Stimulated Raman Rapid Adiabatic Passage“ (STIRRAP) [122, 123]. Dabei sind beide Prozesse von adiabatischer Natur und durch eine sich sanft verändernde zeitliche Phase und Pulseinhüllende gekennzeichnet.

Man kann SPODS jedoch auch über den Weg des „photon lockings“ implementieren [124]. „Photon locking“ ist das optische Gegenstück zum „spin locking“ [125], das ursprünglich in der Kernspinresonanzspektroskopie entwickelt wurde. Die „photon locking“-Technik in Kombination mit speziell geformten Laserpulsen wurde zunächst zur Kontrolle von molekularen Reaktionen im elektronischen Grundzustand verwendet [126]. Die Starkfeld-Kontrolle von quantendynamischen Systemen über den SPODS-Mechanismus und unter Verwendung der „photon locking“-Technik mit speziell geformten Lichtpulsen wurde experimentell erstmals in der Gruppe um Matthias Wollenhaupt und Thomas Baumert am Kalium-Atom realisiert [127].

Der Mechanismus der diesem Kontrollscenario zugrunde liegt ist in Abbildung 2.15 schematisch für das Kalium-Dimer dargestellt. Im idealisierten Fall erzeugt ein erster resonanter und wenig intensiver Laserpuls einen Zustand maximaler Kohärenz. Das heißt: eine 50:50 Superposition aus den reinen elektronischen Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ (siehe blauer Pfeil in Abbildung 2.15). Mit dem Aufbau der Superposition wird gleichzeitig auch ein elektronisches Wellenpaket im Molekül induziert. Die Dynamik dieses elektronischen Wellenpaketes führt zu einem oszillierenden Dipolmoment. Dieses Moment folgt dem erzeugenden Feld mit einem Phasenversatz von $\pi/2$. Die Bildung einer solchen Superposition und der Aufbau des zugehörigen oszillierenden

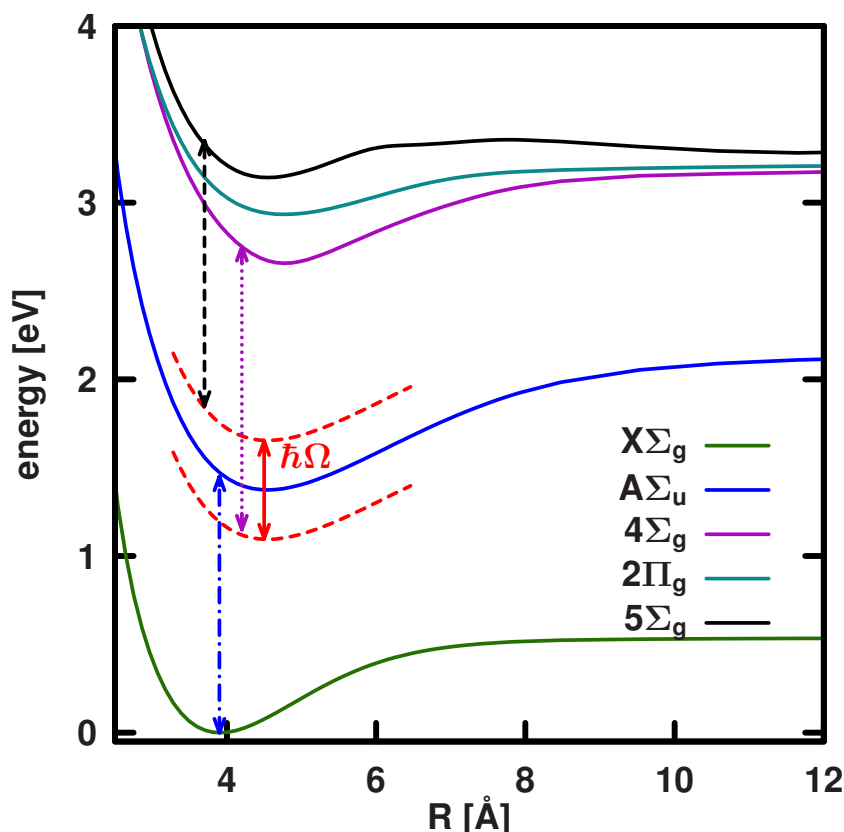


Abbildung 2.15.: Darstellung des SPODS-Mechanismus im Kalium-Dimer. Ein erster Puls erzeugt eine Superposition aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - und den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand (blauer Pfeil). Während des zweiten Subpulses sind der lichtinduzierte Übergang zwischen dem $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand optisch blockiert („photon locked“). Die optische Phase des zweiten Pulses kontrolliert, welcher der beiden bekleideten Zustände (rote gestichelte Linien), die energetisch in der Größenordnung von $\hbar\omega$ separiert sind, selektiv besetzt wird. Absorption eines weiteren Photons führt anschließend zur Population des $4^1\Sigma_g^+$ - (magentafarbener Pfeil) oder des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes (schwarzer Pfeil).

Dipolmomentes ist für ein Zwei-Zustands-System in Abbildung 2.16 (a) und (b), in den ersten 40 fs, dargestellt. Abbildung 2.16 (b) zeigt den Laserpuls in rot und das dem elektrischen Feld folgende Dipolmoment in blau.

Dem ersten Puls folgt nun ein weiterer, wesentlich intensiverer Laserpuls derselben Frequenz. Dabei sind beide Pulse mit einem Phasenversatz von $\pm\pi/2$ versehen. Somit oszillieren der induzierte Dipol und das elektrische Feld entweder exakt in Phase oder exakt versetzt um π . Letzteres Beispiel ist in Abbildung 2.16 (b) gezeigt. Beträgt der Phasensprung zwischen den Pulsen $-\pi/2$, so oszillieren Dipol und elektrisches Feld in Phase. Dies hat eine selektive Besetzung des energetisch tiefer liegenden, bekleideten Zustandes (siehe Abbildung 2.15 unteres rotes Potential) zur Folge. Ein Phasenversatz

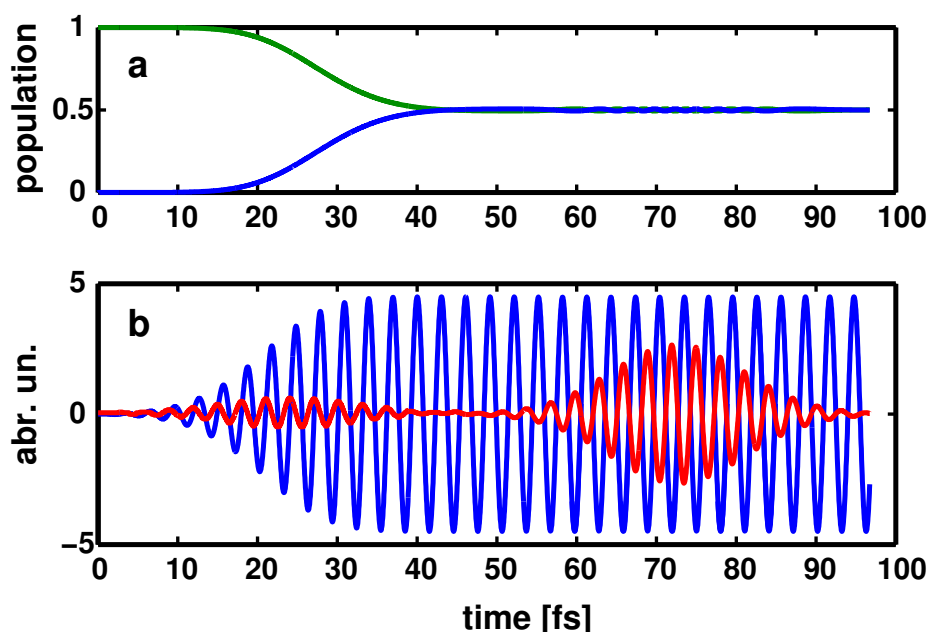


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung der SPODS-Puls-Sequenz zur selektiven Population des oberen bekleideten Zustandes am Beispiel eines Zwei-Zustands-Systems. (a) Zeitliche Entwicklung der Population der beiden Zustände. (b) Zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes (rot) und des induzierten Dipolmomentes (blau).

der Pulse um $+\pi/2$ hingegen führt dazu, dass das elektrische Feld und der Dipol um π versetzt oszillieren. Dies hat die selektive Besetzung des oberen bekleideten Zustandes (siehe Abbildung 2.15 oberes rotes Potential) zur Folge. In beiden Fällen ist durch den Phasenversatz der Subpulse der Populationstransfer zwischen den reinen elektronischen Zuständen optisch blockiert („photon locked“). Der Übergang ist blockiert, obwohl die Frequenz resonant auf den elektronischen Übergang ist. Dies illustriert auch die Abbildung 2.16 (a) und (b) in der Zeit zwischen 40 und 100 fs. Aufgrund der energetischen Aufspaltung der bekleideten Zustände in der Größenordnung von $\hbar\omega$ (siehe Abbildung 2.15 roter Pfeil) kann Population aus der Superposition in die Zielzustände $4^1\Sigma_g^+$ und $5^1\Sigma_g^+$ transferiert werden (siehe Abbildung 2.15 magentafarbener und schwarzer Pfeil). Durch die Einstellung eines entsprechenden Phasenversatzes zwischen den zwei Subpulsen ist es in diesem Kontrollschema möglich, gezielt einen der beiden Zielzustände zu besetzen. Dieser Phasensprung muss jedoch exakt zwischen den Pulsen liegen und extrem schnell vonstatten gehen. Daher ist SPODS über den „photon locking“-Mechanismus, im Gegensatz zum „adiabatic rapid passage“ oder zum „stimulated Raman adiabatic rapid passage“, von nicht-adiabatischer Natur.

In den folgenden zwei Abschnitten wird der SPODS-Mechanismus im Kalium-Dimer näher untersucht und optimiert. Dabei wird im Abschnitt 2.2.1 die Rolle und die Auswirkung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik während des „photon locking“ genauer beleuchtet. Im anschließenden Abschnitt 2.2.2 wird mittels Optimal-

Control-Theorie (OCT) untersucht, ob der SPODS-Mechanismus eine optimale Lösung für die hier angestrebte, gezielte Bevölkung der Zielzustände ist. Des Weiteren wird eine Strategie vorgestellt, mit der der SPODS Mechanismus — falls nötig — in den Suchraum des OCT-Algorithmus gebracht werden kann.

2.2.1. Selektive Population von bekleideten Zuständen im Kalium-Dimer

Die Starkfeld-Kontrolle über den SPODS-Mechanismus und unter Verwendung der „photon locking“-Technik mit speziell geformten Laserpulsen wurde erstmals in der Gruppe um M. Wollenhaupt und T. Baumert experimentell am Kalium-Atom realisiert [127]. Innerhalb der durchgeführten Untersuchungen wurden zum einen lineare [128] und sinusförmige [129, 130] Modulationen der spektralen Phase benutzt, um das SPODS-Schema zu realisieren. Des Weiteren wurde die spektrale Phase durch adaptive Optimierungsroutinen [127] moduliert, um die Effizienz des Populationstransfers zu den Zielzuständen zu erhöhen. Darüber hinaus wurde das Kontrollscenario auch theoretisch erfolgreich auf das Molekül K_2 übertragen [131].

Ziel der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen ist es die Rolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik in diesen Kontrollmechanismen mit dem in Abschnitt 1.4 beschriebenen Ansatz näher zu beleuchten. Der SPODS-Mechanismus am Kalium-Atom, also einem quantenmechanischen System ohne Dynamik der Kerne, ist sowohl theoretisch als auch experimentell bereits gut untersucht [127–130]. Daher bietet die Erweiterung auf das K_2 -Molekül die Möglichkeit, den expliziten Einfluss der Kerndynamik und der Kopplung zwischen Kern- und Elektronendynamik direkt zu untersuchen. Die entscheidende Größe in diesem Szenario ist dabei das laserinduzierte Dipolmoment und dessen Interaktion mit der Pulssequenz. Der Erwartungswert des induzierten Dipolmomentes entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse $\langle \mu_z \rangle(t; R)$ als Funktion der Zeit kann mit Hilfe der zeitabhängigen Elektronendichte, im Rahmen des Ansatzes zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik, berechnet werden als:

$$\langle \mu_z \rangle(t; R) = \langle \varphi_{\text{tot}}(r, t; R) | \hat{\mu}_z | \varphi_{\text{tot}}(r, t; R) \rangle = \int \rho_{\text{tot}}(r, t; R) \hat{\mu}_z dr. \quad (2.8)$$

$\hat{\mu}_z$ ist hier der entsprechende Dipol-Operator und ergibt sich aus der Multiplikation der z -Achse mit der elektrischen Ladung e . Der Erwartungswert kann durch punktweise Multiplikation der Elektronendichte mit dem Operator und anschließender Integration über den Raum der elektronischen Koordinaten berechnet werden.

Quantenchemie und Quantendynamik

Die für die quantendynamischen Berechnungen benötigten Potentialflächen der beteiligten Zustände und die zugehörigen Übergangsdipolmomente wurden mit dem Programmpaket MOLPRO [90] auf dem CASSCF(2,32) Niveau berechnet. Der Basissatz für die Beschreibung der beiden Valenzelektronen besteht aus sechs s -, fünf p - und

zwei f -Gaußfunktionen. Dieser Basissatz ist ausreichend, um die zehn energetisch tiefst liegenden Zustände des Kalium-Atoms akkurat zu reproduzieren. Eine detaillierte Beschreibung des Basissatzes sowie die Angabe der expliziten Koeffizienten und Exponenten ist in Referenz [132] gegeben. Zur Beschreibung der 36 chemisch invarianten Kernelektronen wurde das von Fuentealba et al. entwickelte effektive Kernpotential für Kalium verwendet [133]. Die Kernpolarisationseffekte wurden durch das Kernpolarisationspotential aus Referenz [134] berücksichtigt. Darüber hinaus wurden die berechneten Potentiale mit der von Jeung et al. berechneten Kern-Kern-Wechselwirkung für sehr kleine internukleare Abstände korrigiert [135]. Damit sind die berechneten und in Abbildung 2.15 gezeigten Potentiale identisch mit denen aus Referenz [131]. Die CASSCF-optimierten Molekülorbitale sowie deren Besetzung im elektronischen Grundzustand sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Die Konfigurationen der verwendeten Zustände mit einem CI-Koeffizient größer 0,25 sind in Tabelle 2.2.1 zusammengefasst.

Für die quantendynamischen Rechnungen wurde ein eindimensionales Gitter mit 512 äquidistanten Gitterpunkten von 2,2 bis 15,9 Å verwendet. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung wurde mit Hilfe des Chebyshev-Verfahrens unter der Verwendung eines Zeitschrittes von $\Delta t = 0,024$ fs gelöst. Alle Berechnungen wurden im Schwingungsgrundzustand des $X^1\Sigma_g^+$ -Zustandes gestartet. Damit alle elektronischen Übergänge zwischen den fünf in Abbildung 2.15 gezeigten Potentialen optisch erlaubt sind, wurde in den Rechnungen das Molekül in einem 45° -Winkel zur Laserpolarisationsrichtung ausgerichtet.

Optimierung der Pulsparameter für den SPODS-Mechanismus

Zur theoretischen Implementierung des SPODS-Mechanismus wurde eine einfache Doppelpulssequenz $\epsilon(t)$ der Form

$$\begin{aligned} \epsilon(t) = & E_1 e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t-t_1}{\sigma}\right)^2} \cos(\omega \cdot (t - t_1)) \\ & + E_2 e^{-2 \ln 2 \left(\frac{t-t_2}{\sigma}\right)^2} \cos(\omega \cdot (t - t_2) + \phi) \end{aligned} \quad (2.9)$$

verwendet. Dabei sind E_1 und E_2 die maximalen Intensitäten der Subpulse zu den Zeiten t_1 und t_2 . Beide Pulse haben die gleiche Zentralfrequenz $\omega = 0,0553$ au ($\cong 824$ nm) und Halbwertsbreite $\sigma = 20$ fs. Der zweite Subpuls ist, bezogen auf den Vorpuls um die Phase ϕ verschoben. Um einen Phasensprung von exakt $\pm \pi/2$ zu erhalten, muss die Kombination aus der zeitlichen Verzögerung der beiden Pulse ($\Delta T_{\text{sub}} = t_2 - t_1$) und der Phase ϕ zusammen die gewünschte Phasenbeziehung ergeben.

Ziel dieser Untersuchungen ist es eine effiziente Kontrolle über den SPODS-Mechanismus zu erhalten. Daher wurde im ersten Schritt die Intensität des ersten Pulses angepasst, um den Zustand maximaler Kohärenz zu erreichen. Im nächsten Schritt wurden systematisch die beiden noch verbleibenden Pulsparameter E_2 und ΔT_{sub} variiert und die finale Population der Zielzustände $4^1\Sigma_g^+$ und $5^1\Sigma_g^+$ in Abhängigkeit des eingestellten Phasenversatzes berechnet. Um einen konstanten Phasensprung zu gewährleisten, wurde zum einen die Phase ϕ (siehe Gleichung 2.9) auf die

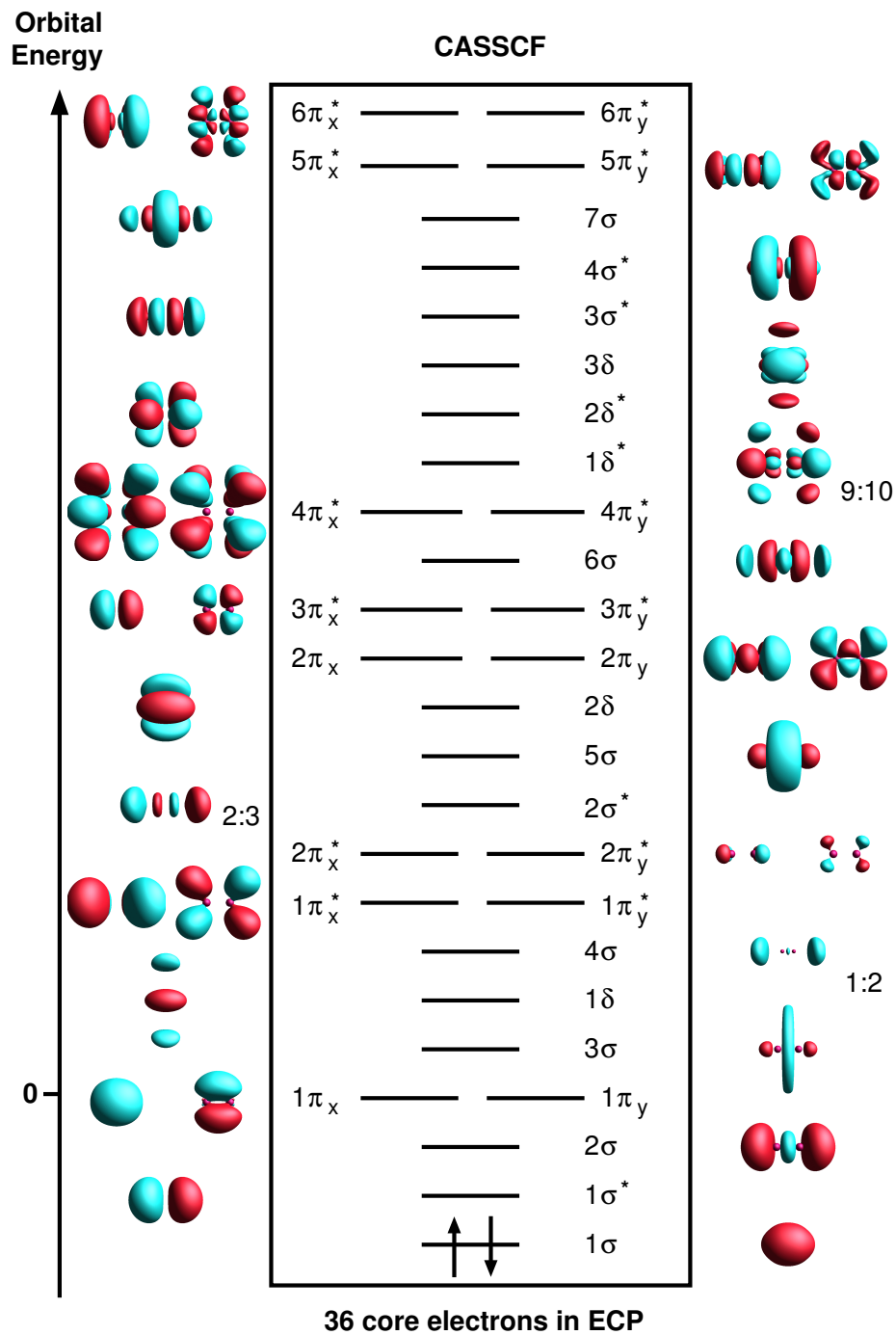


Abbildung 2.17.: CASSCF optimierte Orbitale des K_2 -Moleküls. Zahlen neben den Orbitalen zeigen den Maßstab an.

Tabelle 2.1.: Die Konfigurationen der CASSCF-Wellenfunktionen der betrachteten Zustände mit einem CI-Koeffizienten $> 0,25$.

Determinante	CI-Koeffizient
$X^1\Sigma_g^+$	
$\dots 1\sigma^2$	0,94
$A^1\Sigma_u^+$	
$\dots 1\sigma^1 1\sigma^{*1}$	0,66
$4^1\Sigma_g^+$	
$\dots 1\sigma^{*2}$	0,60
$\dots 1\sigma^1 4\sigma^1$	0,59
$\dots 1\sigma^1 6\sigma^1$	0,25
$2^1\Pi_g$	
$\dots 1\sigma^1 2\pi^{*1}$	0,42
$\dots 1\pi^1 1\sigma^{*1}$	0,36
$\dots 1\sigma^1 1\pi^{*1}$	0,32
$\dots 1\sigma^1 3\pi^{*1}$	0,27
$5^1\Sigma_g^+$	
$\dots 1\sigma^1 4\sigma^1$	0,69
$\dots 1\sigma^1 3\sigma^1$	0,43
$\dots 1\sigma^1 2\sigma^1$	0,35
$\dots 1\sigma^{*1} 1\sigma^{*1}$	0,30

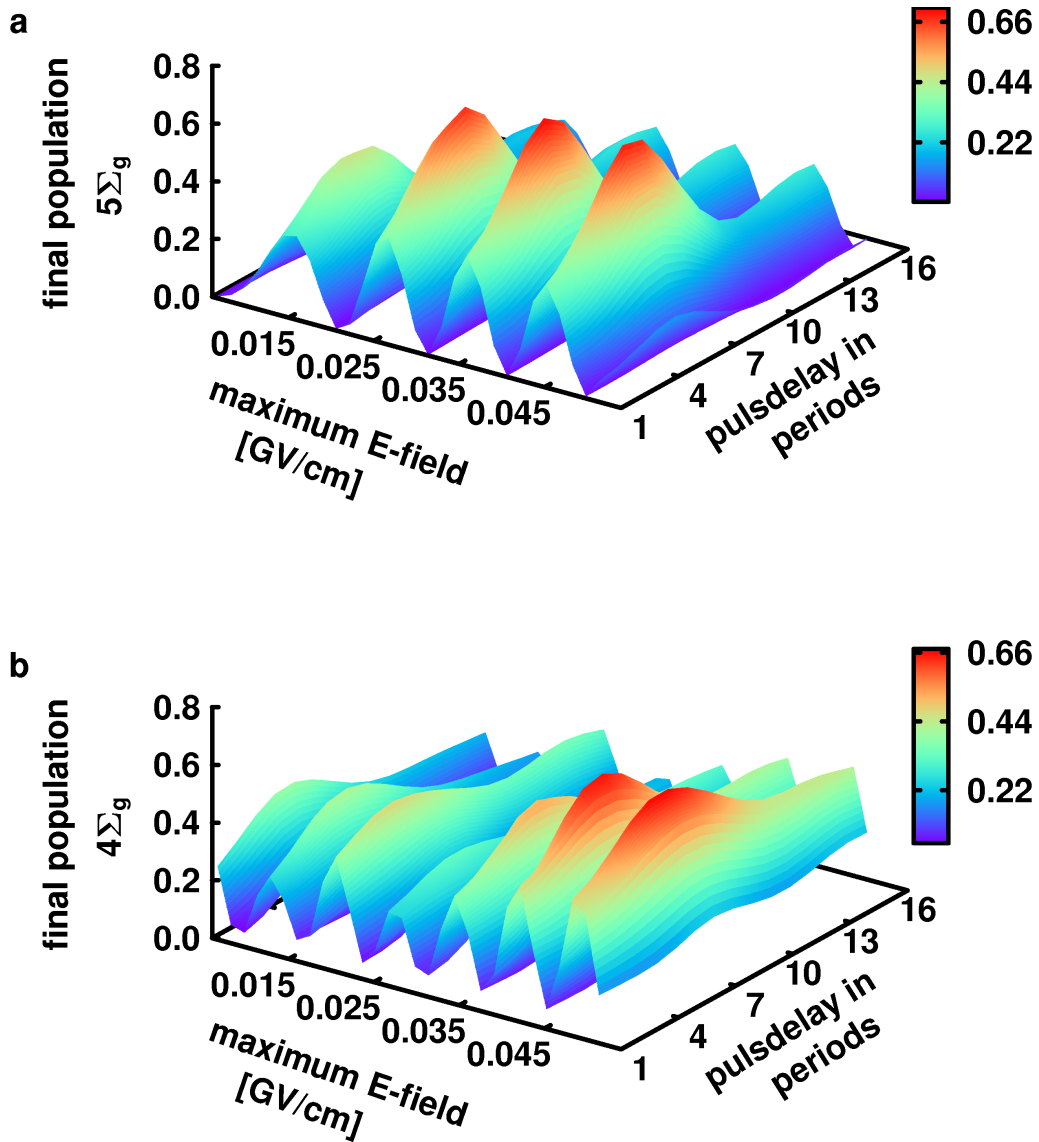


Abbildung 2.18.: Kontrolllandschaften für die Population des $4^1\Sigma_g^+$ - (a) und des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes (b) über den SPODS-Mechanismus. Für beide Landschaften wurde das maximale elektrische Feld des zweiten Pulses und die zeitliche Verzögerung zwischen den Pulsen in ganzen Perioden der Zentralwellenlänge des Lichtpulses (1 Periode $\hat{=}$ 2,7 fs) systematisch variiert.

Werte $\pm\pi/2$ gesetzt. Zum anderen wurde die zeitliche Separation der Pulse ΔT_{sub} in ganzzahligen Vielfachen einer Periodendauer von 1 bis 15 Perioden variiert. Die maximale Intensität des zweiten Pulses E_2 wurde für beide Phasensprünge von 0,005 bis 0,055 GV/cm abgerastert. Die resultierenden Kontrolllandschaften für die selektive Population des $4^1\Sigma_g^+$ - und des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes sind in der Abbildungen 2.18 (a) und (b) zu sehen. Sowohl für einen Phasensprung von $-\pi/2$ (siehe Abbildung 2.18 (a)) als auch für einen Phasensprung von $+\pi/2$ (siehe Abbildung 2.18 (b)) erreicht die maximale Population des jeweiligen Zielzustandes ca. 66%. Die optimalen Pulsparameter sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2.: Optimierte Laserparameter für die gezielte Population des $4^1\Sigma_g^+$ - und $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes.

target state	$4^1\Sigma_g^+$	$5^1\Sigma_g^+$
E_1 [GV/cm]	0,002	0,002
E_2 [GV/cm]	0,048	0,036
ΔT [periods ^a]	5	5

^a 5 periods correspond to 14 fs

Die für die Zielzustände effizientesten Pulssequenzen sind, zusammen mit den zugehörigen Populationsdynamiken und den XFROG-Spektren, in den Abbildungen 2.19 und 2.20 dargestellt. Die oberen Graphen zeigen den zeitlichen Verlauf der Populationen der beteiligten Zustände für die selektive Besetzung des $4^1\Sigma_g^+$ - und $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Beide Populationsdynamiken zeigen in den ersten 30 fs den Aufbau der Superposition zwischen dem $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Nach den ersten 30 fs hat der Sprung in der zeitlichen Phase $\phi(t)$ stattgefunden (Phasensprung $-\pi/2$ siehe Abbildung 2.19 (b) schwarze Linie; Phasensprung $+\pi/2$ siehe Abbildung 2.20 (b) schwarze Linie) und beide Dynamiken nehmen einen unterschiedlichen Verlauf. Im Falle des negativen Phasenversatzes (Abbildung 2.19 (a)) wird die Population aus der Superposition über die Besetzung des tiefer liegenden bekleideten Zustandes in den $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand (magentafarbene Linie) transferiert. In Abbildung 2.20 (a) hingegen zeigt sich, dass nach dem Phasensprung von $+\pi/2$ die Population aus der Superposition über die Besetzung des höher liegenden bekleideten Zustandes in den $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand (schwarze Linie) transferiert wird. Die in den Abbildungen 2.19 und 2.20 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es durch die Kontrolle des Phasenversatzes zwischen den beiden Subpulsen und durch eine entsprechende Anpassung der maximalen Intensität des zweiten Pulses möglich ist, die Photoreaktion zu steuern. Dabei zeigt sich die Kontrolle in der gezielten Bevölkung einer der beiden Zustände. Die generelle Struktur der Pulssequenzen ist in beiden Fällen nahezu identisch. Auch die XFROG-Spektren der beiden Sequenzen (siehe Abbildungen 2.19 und 2.20 (c)) zeigen keine nennenswerten Differenzen.

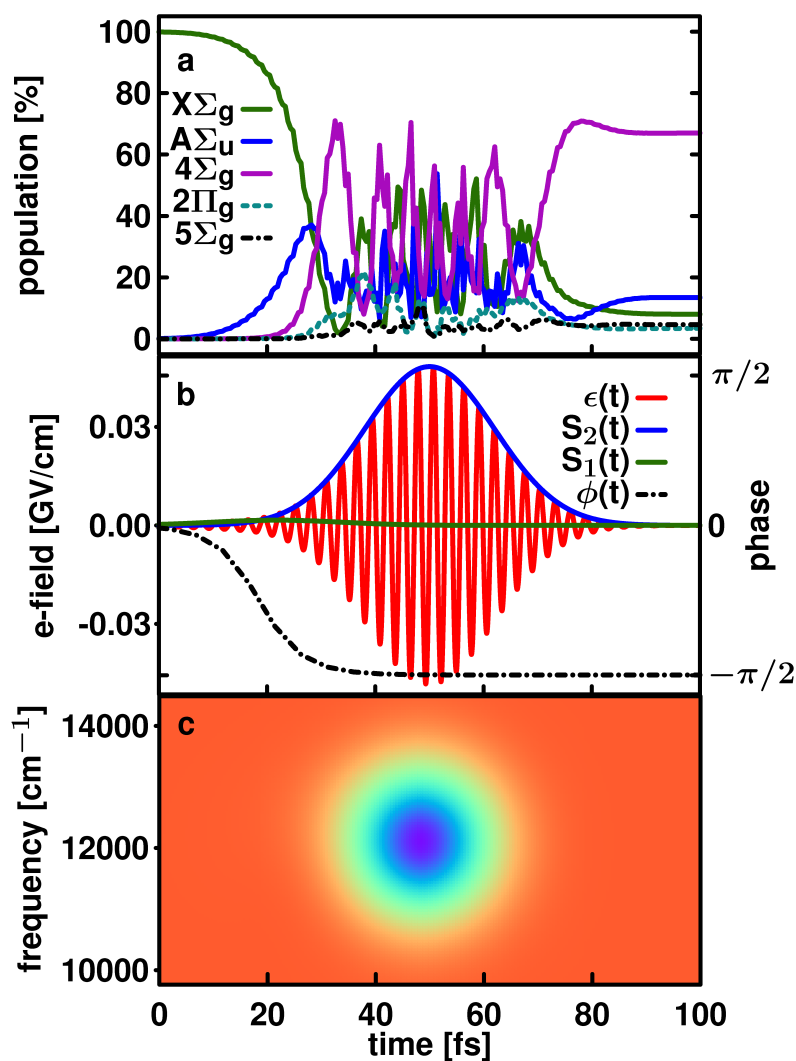


Abbildung 2.19.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den in der Kontrolllandschaft (Abbildung 2.18 (a)) optimalen SPODS-Mechanismus. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Doppelpulssequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die grüne bzw. blaue Linie kennzeichnet die Einhüllenden des ersten bzw. zweiten Subpulses. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Doppelpulssequenz.

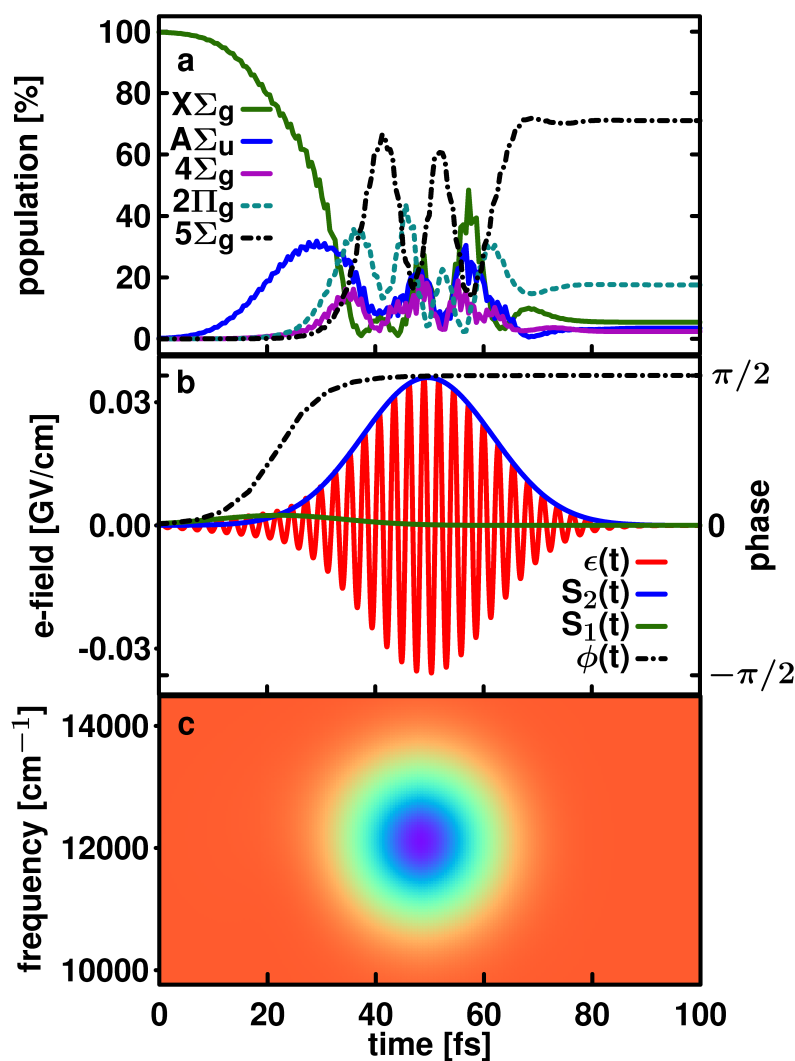


Abbildung 2.20.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den in der Kontrolllandschaft (Abbildung 2.18 (b)) optimalen SPODS-Mechanismus. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Doppelpulssequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die grüne bzw. blaue Linie kennzeichnet die Einhüllenden des ersten bzw. zweiten Subpulses. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Doppelpulssequenz.

Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik im SPODS-Mechanismus

Die beiden Kontrolllandschaften in den Abbildungen 2.18 (a) und (b) haben zwei Gemeinsamkeiten. Zum einen zeigen beide Graphen Oszillationen entlang der Intensitätsachse, da die Resonanz abhängig von der energetischen Aufspaltung der bekleideten Zustände ist. Damit wird die Resonanzbedingung durch die Intensität des zweiten Subpulses vorgegeben und führt dazu, dass die Populationen unterschiedlich effizient in die jeweiligen Zielzustände transferiert werden. Die auffälligste Gemeinsamkeit ist jedoch, dass beide Graphen (bei ca. 5 Perioden) ein ausgeprägtes Maximum entlang der Zeitverzögerungsachse aufweisen. Aus der Kerndynamik alleine kann nicht erklärt werden, warum für Verzögerungszeiten von mehr als 14 fs die Effizienz des SPODS-Mechanismus stetig abnimmt. Da ein äquivalentes Verhalten im Kalium-Atom nicht zu beobachten ist, wurde diese Abhängigkeit anhand der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik näher untersucht. Die Abnahme der SPODS-Effizienz mit der Zeitverzögerung der beiden Pulse lässt vermuten, dass das oszillierende Dipolmoment, das durch den ersten Puls induziert wird, nach Ausbildung der Superposition zerfällt. Um die Ursachen dieses Zerfalls genauer zu untersuchen wurde das System ausschließlich dem ersten Puls ausgesetzt und der Erwartungswert des induzierten Dipolmomentes entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse $\langle \mu_z \rangle(t; R)$ anhand von Gleichung 2.8 berechnet. Für die Berechnung der Elektronendynamik wurden die beiden Valenzelektronen berücksichtigt und die einzelnen Zustände mit den in Tabelle 2.2.1 aufgeführten Determinanten beschrieben.

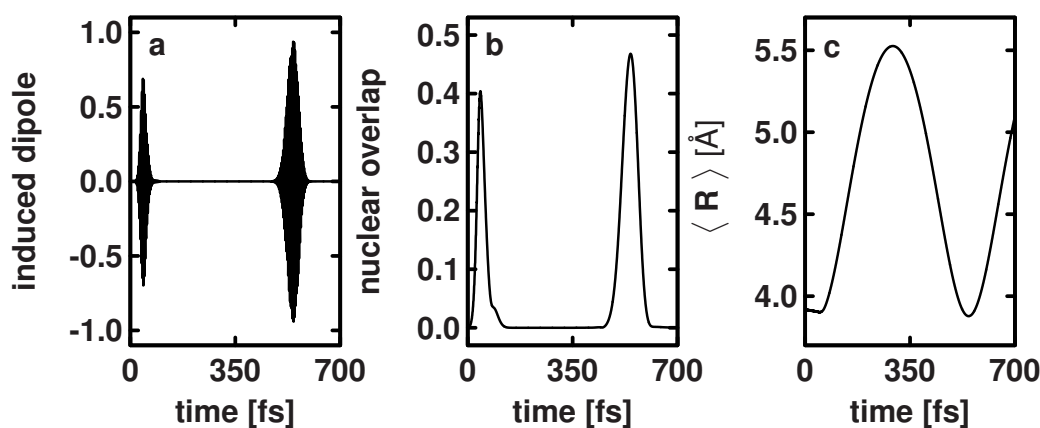


Abbildung 2.21.: Zeitlicher Verlauf in ausschließlicher Anwesenheit des ersten Pulses von: (a) dem Erwartungswert des induzierten Dipolmomentes entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse $\langle \mu_z \rangle$. (b) dem Überlappterm der Kernwellenfunktionen auf den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$. (c) dem Erwartungswert des internuklearen Abstandes der Kernwellenfunktionen auf dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand (siehe Gleichung 1.41).

Betrachtet man die Konfigurationen der Zustände $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ in Tabelle 2.2.1, so wird ersichtlich, dass die elektronische Anregung zwischen diesen Zuständen aus einem $1\sigma \rightarrow 1\sigma^*$ -Übergang resultiert. Bildet man nun aus den zugehörigen Orbitalen (siehe Abbildung 2.17) die positive bzw. negative Linearkombination, wird, ähnlich wie im D_2^+ -Molekül, die Elektronendichte auf dem einen oder anderen Kern lokalisiert. Die zeitliche Entwicklung dieser Superposition führt dann zu einer Oszillation der Elektronendichte und damit zu einem induzierten oszillierenden Dipolmoment. Abbildung 2.21 (a) zeigt den zeitlichen Verlauf von $\langle\mu_z\rangle(t; R)$. Der Erwartungswert wurde gemäß Gleichung 2.8 unter Verwendung der Elektronendichte $\rho_{\text{tot}}(r, t; R)$ berechnet. Mit dem Aufbau der Superposition durch den Laserpuls wird zeitgleich auch die Oszillation des Dipolmomentes induziert. Die Amplitude der Schwingung nimmt während der Ausbildung der Superposition stetig zu und durchläuft nach ca. 40 fs ein Maximum. Anschließend wird die Schwingung stark gedämpft und verschwindet schließlich nach ca. 100 fs. Anhand dieses Verhaltens des Dipols wird deutlich, dass die Effizienz des SPODS-Mechanismus bei steigender Pulsverzögerung aufgrund des gedämpften Dipolmomentes abnimmt. Damit ist der zweite Subpuls bei längeren Verzögerungszeiten nicht mehr in der Lage mit dem Dipolmoment zu interagieren und somit die bekleideten Zustände selektiv zu besetzen. Dies führt schließlich zum beobachteten Verlust der Kontrolleffizienz.

Zur genaueren Ursachenanalyse für das Abnehmen der Amplitude zeigen die Abbildungen 2.21 (b) und (c) den zeitlichen Verlauf des Überlapps der Kernwellenfunktionen im $X^1\Sigma_g^+$ - und $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand und den Erwartungswert des Kern-Kern-Abstandes für das Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Aus den beiden Graphen wird ersichtlich, dass sich nach dem ersten Puls und dem Aufbau der Superposition die Wellenpakete in den beiden Zuständen ($X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$) unterschiedlich im Ort entwickelten. Dies liegt daran, dass die Potentiale örtlich gegeneinander verschoben sind. Das Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand propagiert in Richtung des äußeren Umkehrpunktes des Potentials (siehe Abbildungen 2.21 (c)), während sich der Erwartungswert des Kern-Kern-Abstandes für das Wellenpaket im $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand nahezu nicht verändert. Dies wiederum hat zur direkten Folge, dass der Überlapp zwischen den Kernwellenfunktionen in den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ abnimmt (vgl. Gleichung 1.41) und so die Oszillation des induzierten Dipols gedämpft wird (siehe Abbildungen 2.21 (b)).

Im Kalium-Atom ist dieser Effekt nicht vorhanden, weil es hier keine Dynamik der Kerne gibt. Des Weiteren zeigen die Abbildungen 2.21 (a)–(c), dass nach ca. 500 fs das Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand wieder den Gleichgewichtsabstand erreicht. Dabei wird auch das induzierte Dipolmoment wieder ausgebildet. Aufgrund der Komprimierung des Wellenpaketes an der Potentialbarriere besitzt das Dipolmoment sogar eine größere Amplitude. Daher wäre es theoretisch vorstellbar, den SPODS-Mechanismus mit extrem langen Verzögerungszeiten zwischen den Subpulsen (> 500 fs) zu implementieren.

2.2.2. Optimierung der selektiven Population von bekleideten Zuständen im Kalium–Dimer mit *Optimal–Control–Theorie*

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Ergebnisse zeigen die Möglichkeit den SPODS–Mechanismus zur gezielten Population des $4^1\Sigma_g^+$ – und des $5^1\Sigma_g^+$ –Zustandes mit einer einfachen Doppelpulssequenz zu implementieren. Daher stellen sich nun zwei Fragen:

- 1) Ist das SPODS–Schema ein einfacher und robuster Mechanismus zur Steuerung der Populationen in den Zielzuständen?
- 2) Ist es möglich, durch komplexere Pulssequenzen, eine höhere Effizienz als die in Abschnitt 2.2.1 gezeigten 66 % zu erreichen?

Beide Fragen lassen sich anhand von (*Optimal–Control–Theorie*)– OCT–Berechnungen beantworten. Findet der OCT–Algorithmus den SPODS–Mechanismus in dem vorgegebenen Suchraum, dann ist dieser Weg zur Kontrolle der elektronischen Anregungen einfach und robust [136]. Zum anderen ist der Algorithmus auf eine monotone Optimierung des angegebenen Ziels bis zur Konvergenz ausgelegt. Somit lässt sich auch zeitgleich die Frage nach der Effizienz klären. Liegt der SPODS–Mechanismus jedoch nicht im vorgegebenen Suchraum, stellt sich die Frage, inwieweit man die initialen Bedingungen anpassen muss, damit der Algorithmus den gewünschten Mechanismus findet. Daher wird in diesem Abschnitt die gezielte Besetzung des $4^1\Sigma_g^+$ – und des $5^1\Sigma_g^+$ –Zustandes mittels OCT–Optimierungen untersucht. Darüber hinaus wird eine Strategie vorgestellt, die —falls nötig— den SPODS–Mechanismus durch gezielte Änderung der Startbedingungen in den OCT–Suchraum einbezieht.

Definition des Optimierungsziels

Zur erfolgreichen Durchführung der OCT–Optimierungen müssen zunächst passende Ziele definiert werden. Für die hier aufgeworfene Fragestellung ist ausschließlich die Population der beiden Zielzustände $4^1\Sigma_g^+$ und $5^1\Sigma_g^+$ ausschlaggebend. Daher ist es wichtig, dem Algorithmus bezüglich des Orts und der Phase der Zielwellenfunktion alle Freiheiten zu geben und nur die Populationen in den Zielzuständen zu betrachten. Daher wurde als Ziel das Betragsquadrat des Erwartungswertes des Projektions–Operators \hat{P} gewählt. Der Operator \hat{P} projiziert dabei die Kernwellenfunktion

$$\psi(t) = \begin{pmatrix} \chi_{X^1\Sigma_g^+}(t) \\ \chi_{A^1\Sigma_u^+}(t) \\ \chi_{4^1\Sigma_g^+}(t) \\ \chi_{2^1\Pi_g^+}(t) \\ \chi_{5^1\Sigma_g^+}(t) \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

auf die elektronischen Zielzustände, also dem $4^1\Sigma_g^+$ ($\hat{O}_{4^1\Sigma_g^+}$) bzw. $5^1\Sigma_g^+$ ($\hat{O}_{5^1\Sigma_g^+}$) Zustand:

$$\hat{O}_{4^1\Sigma_g^+} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{O}_{5^1\Sigma_g^+} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Durch die Wahl dieser Operatoren sind die Ziele unabhängig von der örtlichen Gestalt sowie der Phase der Kernwellenfunktion und unterliegen keinen zusätzlichen Beschränkungen durch die Zieldefinition.

Optimierung des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes

Die OCT-Rechnungen wurden mit der Optimierung des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes begonnen. Dazu wurde der in Abbildung 2.22 (a) dargestellte gaußförmige Laserpuls $\epsilon^0(t)$ mit der Frequenz $\omega = 911$ nm, der Halbwertsbreite FWHM= 20 fs und der maximalen Intensität von $0,0026 \text{ GV/cm}$ verwendet. Hierbei wurde für das initiale Laserfeld eine geringe Intensität gewählt, damit der Algorithmus in einem Regime startet, in dem Starkfeld-Effekte zunächst vermieden werden. Für die Wahl der Frequenz war ausschlaggebend, dass in dem Frequenzspektrum des Pulses die beiden elektronischen Übergänge $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+$ und $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 4^1\Sigma_g^+$ enthalten sind, nicht aber der Übergang $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 5^1\Sigma_g^+$. Diese Wahl ist notwendig, da für einen erfolgreichen Start des Algorithmus der initiale Puls den gewünschten Zielzustand bereits geringfügig bevölkern muss (siehe Abschnitt 1.2.3).

Die aus dem Startpuls resultierende zeitliche Entwicklung der involvierten elektronischen Zustände ist in Abbildung 2.22 (b) dargestellt und zeigt, dass der Zielzustand mit bis zu 4 % bevölkert wird. Alle energetisch höher liegenden elektronischen Zustände werden wie beabsichtigt nicht besetzt. Somit handelt es bei der in Abbildung 2.22 (b) dargestellten Dynamik um eine sequenzielle Besetzung der Zustände $A^1\Sigma_u^+$ und $4^1\Sigma_g^+$.

Die OCT-Optimierung, ausgehend von diesem Startpuls, wurde mit einer gegebenen Wechselwirkungszeit $T = 75$ fs, einem Krotov-Parameter $\alpha_0 = 1$ au und einer Gaußfunktion für $s(t)$ gestartet. Nach 84 Iterationszyklen konvergierte der Algorithmus gegen den in Abbildung 2.23 (b) dargestellten Multipuls. Die Analyse der zeitlichen Phase $\phi(t)$ (siehe Gleichung 1.37), unter Verwendung einer Zentralfrequenz von $\omega_0 = 11600\text{cm}^{-1}$ ($\cong 860$ nm), resultiert in dem schwarzen Graphen in Abbildung 2.23 (b). $\phi(t)$ zeigt einen Phasensprung von $-\pi/2$ zwischen dem ersten und dem zweiten Subpuls, bei ca. 20 fs.

Bei Betrachtung der Populationsdynamik der beteiligten Zustände in Abbildung 2.23 (a) fällt zunächst auf, dass die Effizienz der selektiven Anregung von 66 % auf ca. 98,3 % gesteigert werden konnte. Des Weiteren zeigt Abbildung 2.23 (a) den Aufbau der Superposition zwischen dem $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand während der ersten 20 fs. Exakt nach dem $-\pi/2$ -Phasensprung wird die Population aus der Superposition in den $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand transferiert.

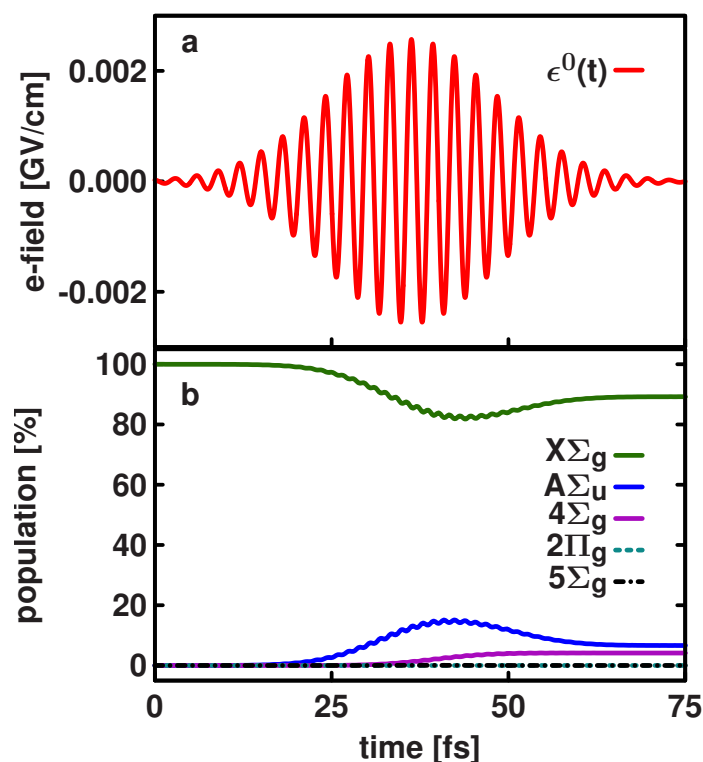


Abbildung 2.22.: Zeitlicher Verlauf der Populationsdynamik unter Verwendung des initialen Laserpulses zum Start des OCT-Algorithmus. (a) Initiales elektrisches Feld $\epsilon^0(t)$. (b) Populationsdynamik der involvierten elektronischen Zustände.

Die Populationsdynamik sowie die Pulsstruktur und die zeitliche Entwicklung der Phase $\phi(t)$ aus den Abbildungen 2.23 (a) und (b) sind denen aus den Abbildungen 2.19 (a) und (b) sehr ähnlich. Daraus kann gefolgert werden, dass der OCT-Algorithmus mit den zugrunde liegenden Start- und Randbedingungen den SPODS-Mechanismus als optimalen und robusten Pfad gefunden hat. Die gesteigerte Effektivität des OCT optimierten Pulses kann durch die zusätzlichen Kontrollknöpfe, derer sich der Algorithmus bedient, erklärt werden. So zeigt zum Beispiel das XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz einen deutlichen Up-Chirp, der nicht in der Doppelpulssequenz (siehe Abschnitt 2.2.1) enthalten ist.

Optimierung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes

Für die Optimierung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes wurde zunächst ebenfalls ein einfacher Gaußpuls verwendet. Damit jedoch bereits der Startpuls den Zielzustand zu geringen Anteilen besetzen kann, wurde zum einen die Halbwertsbreite des Pulses auf 12 fs verringert. Damit liegt die Frequenz des $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 5^1\Sigma_g^+$ -Übergangs im Spektrum des Pulses. Zusätzlich wurde das maximale elektrische Feld auf $0,025 \text{ GV/cm}$ erhöht, um

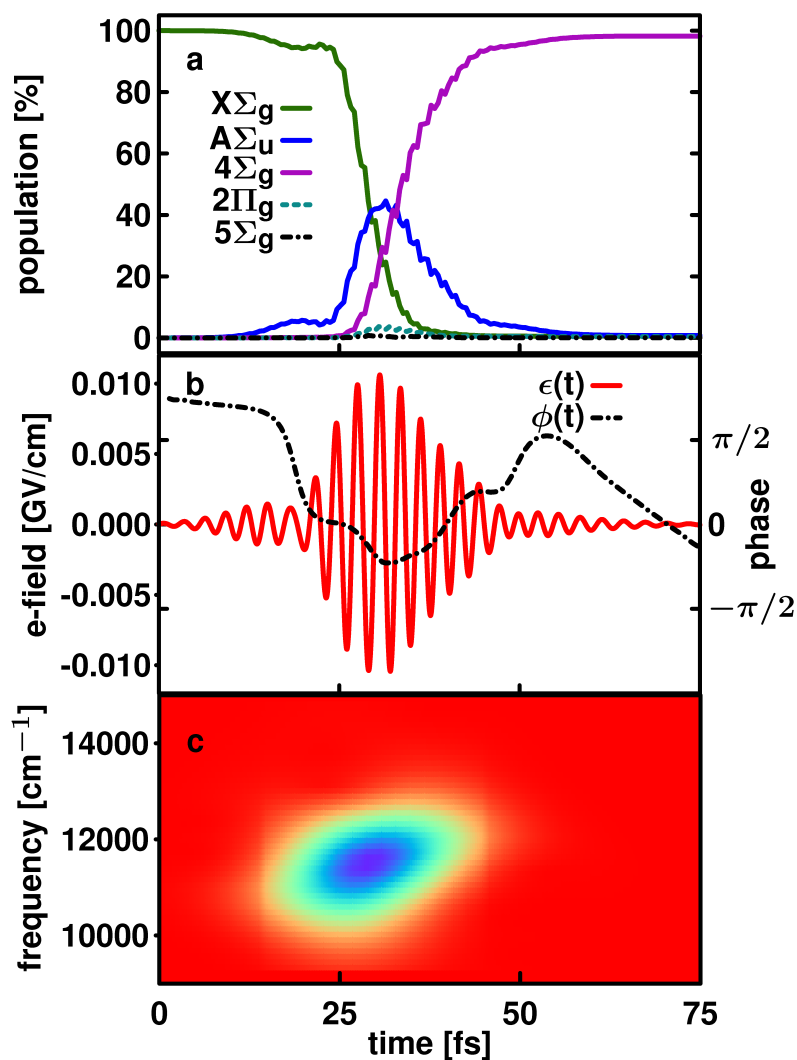


Abbildung 2.23.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Puls-Sequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz.

den Populationstransfer in den $5^1\Sigma_g^+$ zu bewerkstelligen. Mit diesen Parametern für den initialen Laserpuls liegt die finale Population des $5^1\Sigma_g^+$ Zielzustandes bei ca. 1,3 %.

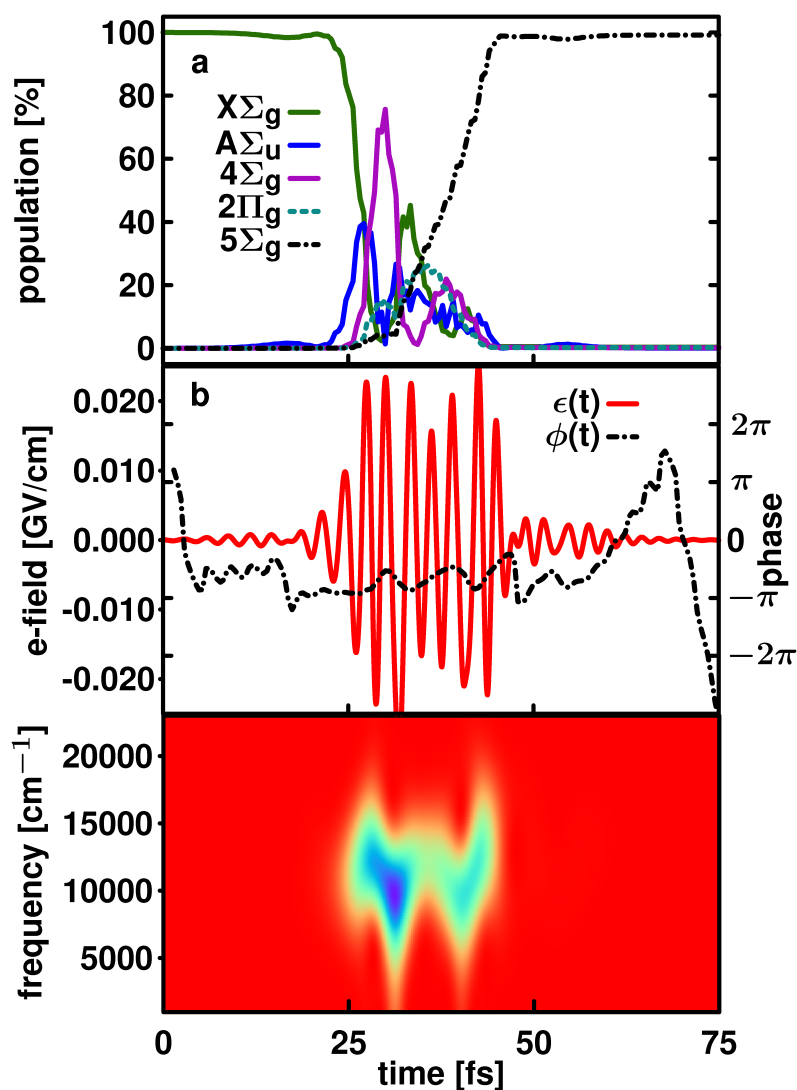


Abbildung 2.24.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Die Optimierung wurde mit einem einfachen Gaußpuls der FWHM=12 fs gestartet. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Puls-Sequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz.

Die OCT-Optimierung, ausgehend von dem Startpuls, wurde mit einer gegebenen

Wechselwirkungszeit $T = 75$ fs und einer Gaußfunktion für $s(t)$ gestartet. Der *Krotov*-Parameter wurde nach jeweils 100 Iterationszyklen in drei Schritten von $\alpha_0 = 0,1$ au auf $\alpha_0 = 10$ au erhöht. Der Algorithmus konvergierte schließlich bei einer Effizienz von 99,2%. Die entsprechende Populationsdynamik ist zusammen mit dem optimierten Laserfeld, der zeitlichen Phase $\phi(t)$ und dem XFROG-Spektrum in den Abbildungen 2.24 (a) bis (c) zu sehen. Aus der zeitlichen Entwicklung der Bevölkerung der beteiligten Zustände (siehe Abbildungen 2.24 (a)) geht hervor, dass auch hier in den ersten 20 fs eine Superposition aus den $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand gebildet wird. Anschließend wird die Population zunächst in den $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand und dann wieder in die Superposition transferiert. Erst nach ca. 35 fs beginnt der optimierte Laserpuls den Zielzustand zu besetzen. Die Abbildungen 2.24 (b) und (c) zeigen, dass sowohl der Puls und die zeitlich Phase (extrahiert unter Verwendung einer Zentralfrequenz von $\omega_0 = 11795\text{cm}^{-1} \hat{=} 847$ nm) als auch das XFROG-Spektrum (siehe Abbildungen 2.24 (c)) äußerst komplex strukturiert sind.

Anhand der Abbildungen 2.24 (a) bis (c) kann man zusammenfassen, dass der SPODS-Mechanismus in der durchgeführten Optimierung nicht gefunden wurde oder zumindest nicht der dominierende Mechanismus ist. Im Unterschied zur Optimierung des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes liegen zwei elektronische Potentiale energetisch zwischen den bekleideten Zuständen und dem $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand (siehe Abbildung 2.15).

Um den Einfluss dieser Zustände auf die OCT-Optimierung zu testen, wurden aus dem molekularen System die Zustände $4^1\Sigma_g^+$ und $2^1\Pi_g$ entfernt. Zum Start der Optimierung wurde der identische Startpuls wie im vorherigen Abschnitt verwendet. Die Optimierung wurde unter den identischen Bedingungen wie zuvor mit einem *Krotov*-Parameter von $\alpha_0 = 1$ au gestartet. Nach 96 Iterationszyklen wurde die Konvergenz mit einer Effizienz von 99,3% erreicht. Die Abbildungen 2.25 (a) bis (c) zeigen die zeitliche Entwicklung der Populationen der drei verwendeten elektronischen Zustände und der zeitlichen Phase $\phi(t)$ (extrahiert unter Verwendung einer Zentralfrequenz von $\omega_0 = 11735\text{cm}^{-1} \hat{=} 852$ nm) sowie den optimierten Laserpuls und das zugehörige XFROG-Spektrum. Aus der Populationsdynamik (Abbildung 2.25 (a)) geht hervor, dass die Besetzungen im $X^1\Sigma_g^+$ - $A^1\Sigma_u^+$ -Subsystem zunächst invertiert werden und sich die Superposition erst nach dem Durchlauf dieser Inversion ausbildet. Nach ca. 35 fs wird die Population aus der Superposition in den Zielzustand transferiert. Die Populationsdynamik durchläuft diese Besetzungsinversion, da der Startpuls bereits eine hohe Intensität hat um den Zielzustand überhaupt populieren zu können. Das optimierte elektrische Feld weist eine Doppelpulsstruktur bestehend aus einem intensitätsschwächeren Vorpuls, der die Superposition erzeugt, und einem darauf folgenden Hauptpuls auf. Betrachtet man zusätzlich die Phase $\phi(t)$ fällt auf, dass der Zielzustand erst nach dem $-\pi/2$ -Phasensprung bei ca. 30 fs stattfindet. Das XFROG-Spektrum im Teil (c) der Abbildung weist ebenfalls eine Doppelpulsstruktur, jedoch keine weiteren signifikanten Charakteristika, auf.

In diesem Mechanismus entspricht der $-\pi/2$ -Phasenwechsel, im Gegensatz zu den vorhergehenden Abschnitten, der selektiven Besetzung des energetisch höher liegenden bekleideten Zustandes. Dies ist deshalb der Fall, weil die Phase des Dipolmomentes durch die Besetzungsinversion um π springt. Schematisch ist dies in den Ab-

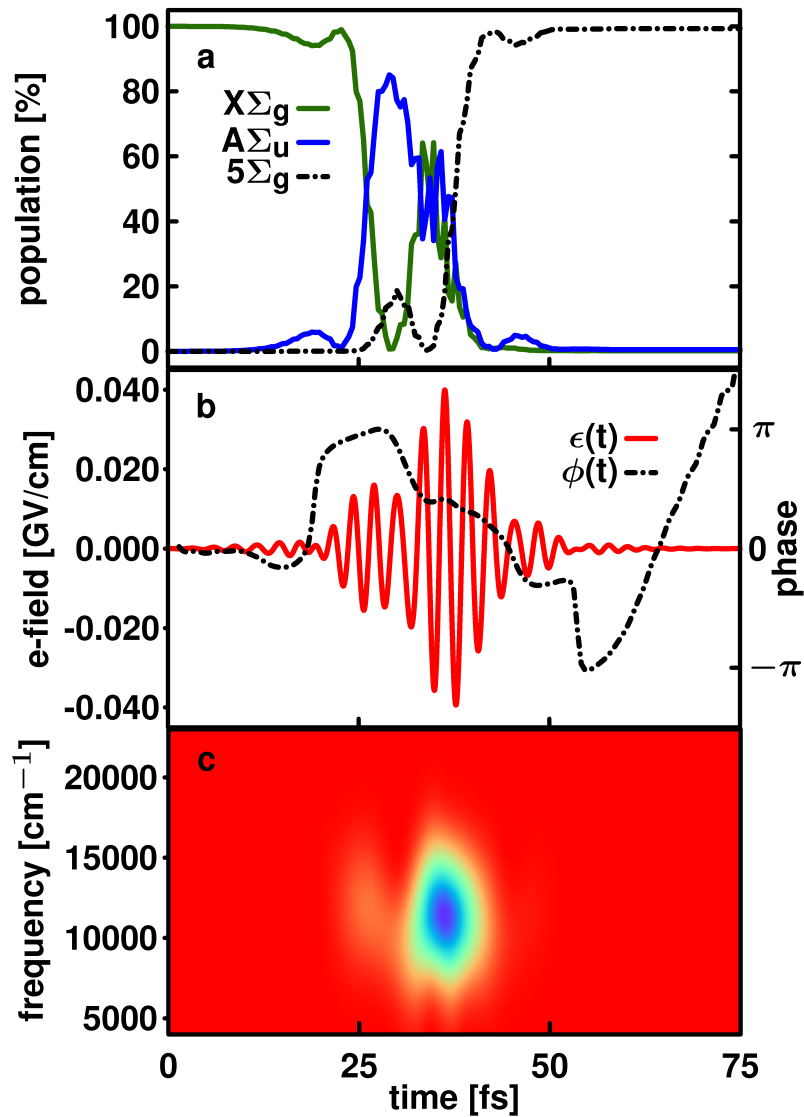


Abbildung 2.25.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Die Optimierung wurde mit einem einfachen Gaußpuls der FWHM=12 fs gestartet, wobei der $4^1\Sigma_g^+$ -Zustand nicht in die Optimierung mit einbezogen wurde. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Puls-Sequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz.

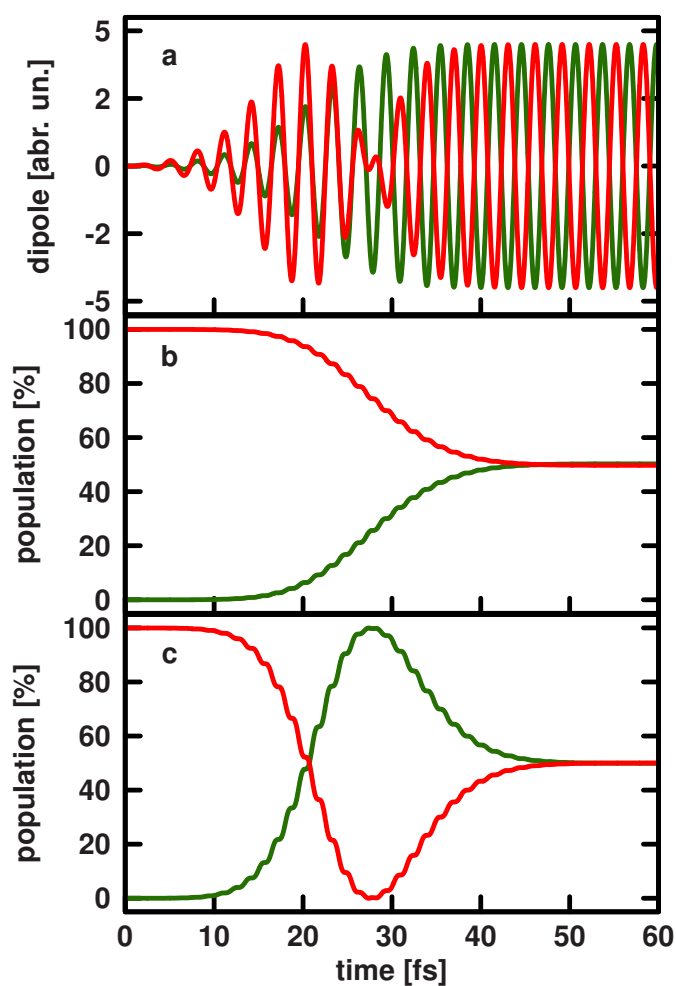


Abbildung 2.26.: Schematische Darstellung des induzierten Dipolmomentes am Beispiel eines Zwei-Zustands-Systems für verschiedene Superpositionen. (a) Grüne Linie: Zeitliche Entwicklung des Dipolmomentes während des direkten Aufbaus der Superposition (siehe Teil (b) der Abbildung). Rote Linie: Zeitliche Entwicklung des Dipolmomentes während des Aufbaus der Superposition nach einer Besetzungsinversion (siehe Teil (c) der Abbildung). (b) Populationsdynamik der beiden involvierten Zustände, die zum direkten Aufbau der Superposition führt. (c) Populationsdynamik der beiden involvierten Zustände, die zum Aufbau der Superposition über einen Rabi-Zyklus führt.

bildungen 2.27 (a) bis (c) für ein Zwei-Zustands-System gezeigt. Die grüne Linie im Teil (a) der Abbildung gibt den zeitlichen Verlauf des induzierten Dipolmomentes für einen direkten Aufbau der Superposition, wie in Teil (b) dargestellt, wieder. Hier nimmt die Amplitude stetig zu bis der Zustand maximaler Kohärenz erreicht wird. Die rote Linie in Abbildung 2.27 (a) zeigt den Verlauf des induzierten Dipolmomentes für den Aufbau der Superposition nach einer Besetzungsinversion (siehe Populationsdynamik in Abbildung 2.27 (c)). Für diesen Fall nimmt die Amplitude bis zum Erreichen des ersten Zustandes maximaler Kohärenz stetig zu, durchläuft ein Maximum und nimmt dann bis zur Besetzungsinversion ab. Beim erneuten Aufbau der Superposition schwingt der Dipol jedoch mit einem Phasensprung um π wieder an. Nach Erreichen der 50:50 Superposition schwingen die beiden Dipolmomente in Abbildung 2.27 (a) exakt um π phasenverschoben. Der $-\pi/2$ -Phasensprung in Abbildung 2.25 (b) entspricht der selektiven Besetzung des oberen bekleideten Zustandes, da hier nun das induzierte Dipolmoment und das elektrische Feld des Lichtpulses exakt um π in der Phase versetzt oszillieren.

Die Ergebnisse des reduzierten Systems in den Abbildungen 2.25 (a)–(c) zeigen, dass es möglich ist mit dem OCT-Algorithmus den SPODS-Mechanismus zur gezielten Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes zu optimieren. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass dieser Mechanismus einfach und robust ist. Allerdings benötigt das molekulare System K_2 zum Start der Optimierung einen sehr kurzen Puls mit extrem hoher Intensität. Innerhalb dieser Start- und Randbedingungen existieren jedoch, wie die Ergebnisse in den Abbildungen 2.24 (a)–(c) zeigen, konkurrierende Pfade im OCT-Suchraum.

Optimierung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes durch Anpassung der Startbedingungen

Wie in den vorhergehenden Abschnitten diskutiert ist es nicht ohne weitere Start- und Randbedingungen möglich, den SPODS-Mechanismus zur Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes mit Hilfe der OCT zu optimieren. Um dieses Ziel dennoch zu erreichen, müssen die Startbedingungen für den OCT-Algorithmus geändert werden, so dass der Mechanismus zur optimalen Lösung wird. Im Falle des SPODS-Mechanismus liegt es nahe einen Startpuls zur Optimierung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes aus dem für den $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustand optimierten Puls zu generieren.

Da der SPODS-Mechanismus sensitiv auf den Phasensprung zwischen den beiden Subpulsen ist, sollte durch eine Änderung des Phasenversatzes von $-\pi/2$ auf $+\pi/2$ der obere bekleidete Zustand selektiv besetzt werden. Damit ist dann der $5^1\Sigma_g^+$ -Zustand energetisch erreichbar. Daher wurde das Vorzeichen der extrahierten zeitlichen Phase aus dem Puls in Abbildung 2.23 (b) invertiert und anschließend das zugehörige Laserfeld rekonstruiert. Die Rekonstruktion wurde durch Umkehrung der Schritte zur Extraktion (siehe Gleichung 1.36) durchgeführt, wobei die zuvor invertierte Phase verwendet wurde. Abbildung 2.27 (a) zeigt in grün den ursprünglich optimierten Puls und dessen Phase $\phi(t)$ in schwarz. Die zugehörige invertierte Phase $\phi_r(t)$ sowie das rekonstruierte elektrische Feld $\epsilon_r(t)$ sind in cyan bzw. magenta dargestellt. Ein

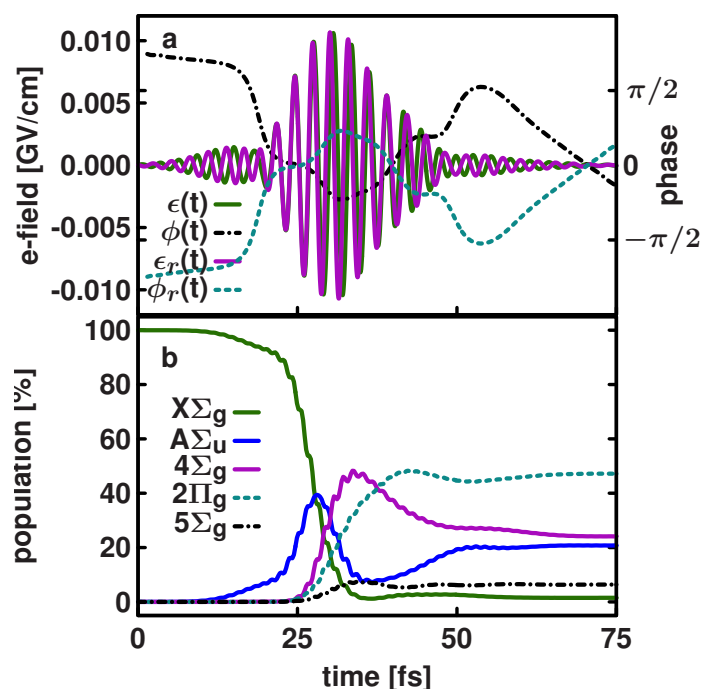


Abbildung 2.27.: (a) Laserpuls für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus zur Population des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes ($\epsilon(t)$, grüne Linie). Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. Puls-Sequenz mit der invertierten zeitlichen Phase ($\epsilon_r(t)$, magentafarbene Linie) und zugehöriger Verlauf der zeitlichen Phase $\phi_r(t)$ (cyanfarbene Linie). (b) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen unter Verwendung des Feldes $\epsilon_r(t)$.

Vergleich der Felder $\epsilon(t)$ und $\epsilon_r(t)$ zeigt deutlich den Phasenversatz von π vor dem Phasensprung in den ersten ca. 20 fs.

Abbildung 2.27 (b) zeigt die Populationsdynamik unter Verwendung von $\epsilon_r(t)$. Wie auch der ursprüngliche Puls bildet dieser in den ersten ca. 25 fs die Superposition aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - und den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Nach dem Phasensprung wird das Schalten zwischen den bekleideten Zuständen jedoch deutlich sichtbar. Der ursprüngliche Zielzustand wird durch den Puls mit der invertierten Phase, zugunsten der beiden energetisch höher liegenden Zustände, deutlich schwächer bevölkert. Ausgehend von dem oberen bekleideten Zustand liegen die Übergänge in alle drei elektronischen Zustände (also dem $4^1\Sigma_g^+$, dem $2^1\Pi_g$ und dem $5^1\Sigma_g^+$) innerhalb des Spektrums des Pulses. Die Verringerung der Population des $4^1\Sigma_g^+$ -Zustandes auf 20,8 % und die Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes zu 6,4 % durch die Änderung der zeitlichen Phase unterstreicht noch einmal, dass der OCT-Algorithmus auch tatsächlich den SPODS-Mechanismus in der Optimierung des $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustand gefunden hat.

Die OCT-Optimierung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes wurde unter den identischen Bedingungen wie in den vorherigen Optimierungen ($T = 75$ fs und Gaußförmige $s(t)$) und mit einem *Krotov*-Parameter von $\alpha_0 = 1$ gestartet. Nach 86 Iterationszyklen

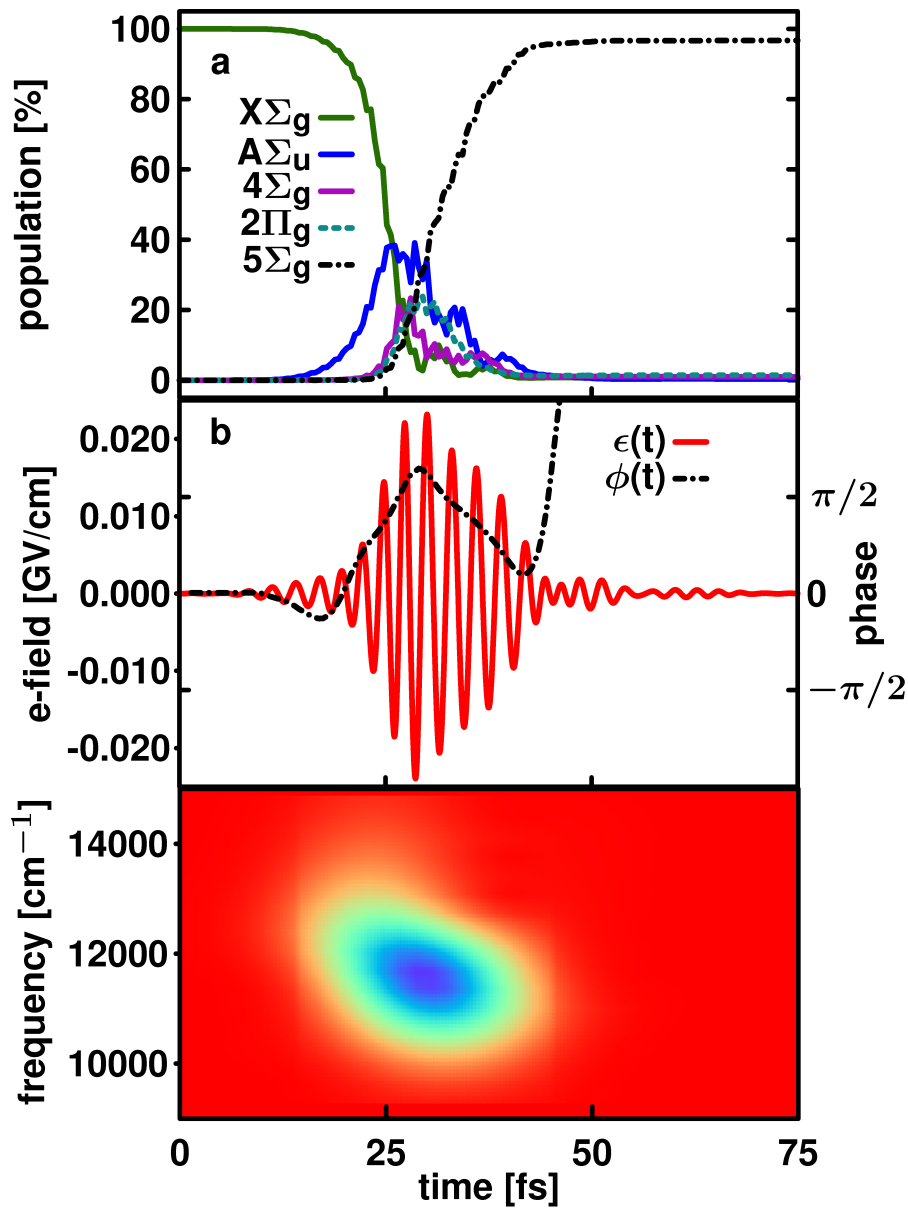


Abbildung 2.28.: Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Die Optimierung wurde mit dem phaseninvertierten für den $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustand optimierten Puls gestartet. (a) Zeitlicher Verlauf der Populationen in den involvierten elektronischen Zuständen. (b) Puls-Sequenz ($\epsilon(t)$ rote Linie) für die Population des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes. Die schwarze Linie zeigt den zeitlichen Verlauf der Phase $\phi(t)$. (c) XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz.

wurde die Konvergenz mit einer hohen Effizienz von 96,7 % erreicht. Die resultierende Populationsdynamik, der optimierte Laserpuls und die Pulscharakterisierung sind in den Abbildungen 2.29 zusammengefasst. Der zeitliche Verlauf der Populationen der beteiligten Zustände (Teil (a) der Abbildung) zeigt erneut den Aufbau der Superposition zwischen den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ in den ersten 25 fs. Exakt nach dem Phasensprung von $+\pi/2$ in $\phi(t)$ (extrahiert unter Verwendung einer Zentralfrequenz von $\omega_0 = 11800\text{cm}^{-1} \hat{=} 844 \text{ nm}$) im Intervall zwischen 15 und 25 fs beginnt der Populationstransfer in den $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustand. Aus der Populationsdynamik, der Pulsstruktur und dem Verlauf der Phase $\phi(t)$ kann direkt gefolgert werden, dass der OCT-Algorithmus den SPODS-Mechanismus zur gezielten Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes nutzt. Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Abbildungen 2.20 (a)–(c) mit denen aus den Abbildungen 2.28 (a)–(c) zeigt, dass sich der Optimierungsalgorithmus zur Steigerung der Effizienz zusätzlicher Pulsparameter bedient. Das XFROG-Spektrum der Puls-Sequenz in Abbildung 2.28 (c) zeigt einen Down-Chirp.

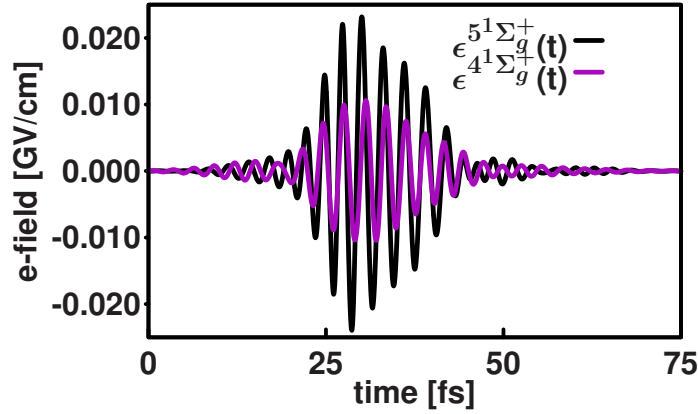


Abbildung 2.29.: Vergleich der OCT optimierten Puls-Sequenzen zur Population des $4^1\Sigma_g^+$ - ($\epsilon^{4^1\Sigma_g^+}(t)$) und $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes ($\epsilon^{5^1\Sigma_g^+}(t)$).

Ein direkter Vergleich der elektrischen Felder resultierend aus den Optimierungen der Zielzustände $4^1\Sigma_g^+$ und $5^1\Sigma_g^+$ ($\epsilon^{4^1\Sigma_g^+}(t)$ und $\epsilon^{5^1\Sigma_g^+}(t)$) (siehe Abbildungen 2.23 (b) und 2.28 (b)) ist in Abbildung 2.29 dargestellt. Hier zeigen sich die beiden Hauptunterschiede zwischen den zwei optimierten Pulsen. Der erste ist der π -Phasenversatz der elektrischen Felder im Zeitintervall zwischen 0 und 25 fs. Außerhalb dieses Zeitintervalls oszillieren beide Felder annähernd in Phase. Dieses Verhalten entspricht exakt den Erwartungen an den SPODS-Mechanismus. Ferner beweist dieses Verhalten, dass die Kontrolle, die durch den OCT-Algorithmus gefunden wird, auf diesem Mechanismus basiert. Darüber hinaus unterstreichen die kurzen Pulse und die sich zeitlich schnell ändernde Phase $\phi(t)$ den nicht-adiabatischen Charakter dieses Prozesses. Der zweite Unterschied zwischen den Pulsen zeigt sich in der Intensität des Hauptpulses. Während der erste Subpuls beider Felder annähernd die gleiche Feldstärke besitzt, ist der Hauptpuls von $\epsilon^{5^1\Sigma_g^+}(t)$ deutlich intensiver. Der Unterschied in den Intensitäten erklärt sich dadurch, dass die Energien der beiden Zielzustände

nicht symmetrisch um den doppelten Energieunterschied zwischen dem $X^1\Sigma_g^+$ - und $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand aufgeteilt sind. Eine solche energetische Verteilung würde dem idealen SPODS-Mechanismus entsprechen, der ausschließlich über das Vorzeichen des Phasenversatzes gesteuert werden kann. Für die gezielte Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes ist eine höhere Intensität notwendig, um die kompetitiven elektronischen Übergänge aus dem energetischen Spektrum der Pulssequenz zu schieben.

2.2.3. Resümee

In diesem Abschnitt wurde die Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik durch die relative Phase zweier Pulse in einer Puls-Sequenz untersucht. Als Modellsystem für einen solchen Kontrollmechanismus wurde das SPODS-Schema im Kalium-Dimer verwendet. Dieses Schema wurde in Abschnitt 2.2.1 zunächst durch Verwendung einer Doppelpulssequenz implementiert. Für die Erzeugung eines Zustandes maximaler Kohärenz im $X^1\Sigma_g^+$ - $A^1\Sigma_u^+$ -Subsystem wurde im ersten Schritt die Intensität des Vorpulses optimiert. Ausgehend von diesem ersten Puls wurde dann je eine Kontrolllandschaft für die gezielte Population des $4^1\Sigma_g^+$ - und des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes berechnet. Diese Kontrolllandschaften unterscheiden sich lediglich in dem Phasenversatz von $\pm\pi/2$ zwischen den beiden Pulsen. Als Kontrollvariablen dienten die Verzögerungszeit zwischen den beiden Subpuls und die Intensität des zweiten Hauptpulses. Die Berechnungen zeigten, dass innerhalb des betrachteten Parametersatzes für beide Kontrollziele eine Effizienz von 66 % erreicht werden kann. Die Kontrolllandschaften beinhalten entlang der Intensitätsachse Oszillationen, da die Resonanzbedingung abhängig von der energetischen Aufspaltung der bekleideten Zustände ist. Die Aufspaltung der bekleideten Zustände wird wiederum durch die Intensität des zweiten Pulses bestimmt. Durch die sich ändernde Resonanzbedingung entlang der Intensitätsachse wird auch die Population unterschiedlich effizient in den jeweiligen Zielzustand transferiert. Die zweite Gemeinsamkeit ist, dass beide Graphen ein ausgeprägtes Maximum entlang der Zeitverzögerungsachse aufweisen. Der Ursprung für dieses Verhalten wurde mit Hilfe des Ansatzes zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Amplitude des oszillierenden elektronischen Dipolmomentes nach Durchlaufen eines Maximums abnimmt und schließlich verschwindet. Des Weiteren wurde gefunden, dass die Dämpfung der Elektronendynamik aus den unterschiedlichen Dynamiken der Kernwellenpakete in den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ resultiert.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden im Abschnitt 2.2.2 OCT-Rechnungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Theorie wurde untersucht, ob sich der SPODS-Mechanismus, der im Starkfeld-Regime arbeitet, auch im Suchraum des OCT-Algorithmus befindet. Basierend auf diesen Rechnungen kann zum einen festgestellt werden, dass dieser Mechanismus im Suchraum liegt. Zum anderen zeigte sich, dass der OCT-Algorithmus die Effizienz im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abschnitt 2.2.1 erheblich steigern konnte. In der Optimierung der selektiven Population des energetisch tiefer liegenden $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes findet der Algorithmus den SPODS-Mechanismus ohne zusätzliche Start- oder Randbedingungen als optimalen

Pfad. Die Optimierung des energetisch höher liegenden $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes gelingt nicht ohne zusätzliche Startbedingung, da hier mehrere elektronische Zustände zwischen dem $A^1\Sigma_u^+$ und dem Zielzustand liegen. Darüber hinaus muss eine hohe Intensität für den Startpuls verwendet werden. Gibt man jedoch einen $+\pi/2$ Phasensprung im initialen Laserfeld vor, liegt der SPODS-Mechanismus auch für die selektive Besetzung des $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes im Suchraum des OCT-Algorithmus.

Eine Eigenschaft des OCT-Algorithmus ist, dass er hohe Kontrolleffizienzen und robuste Mechanismen auch für sehr komplexe Systeme mit einer hohen Anzahl von Kontrollvariablen liefert [126]. Daher kann, den durchgeführten Berechnungen zufolge, der SPODS-Mechanismus als robuster und einfacher Weg zur Population von energetisch hoch liegenden elektronischen Zuständen angesehen werden. Durch diese Eigenschaften kann dieser Mechanismus für zahlreiche Anwendungen verwendet werden, die von der Reaktionskontrolle in komplexen molekularen Systemen bis hin zur Diskriminierung von strukturell ähnlichen Molekülen in einer Mischung reichen.

3. Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik in komplexeren molekularen Systemen

Die drei Kontrollszenarien in den Modellsystemen D_2 , CO und K_2 (siehe Kapitel 2) zeigen, dass die Steuerung von molekularen Reaktionen über die Kontrolle der Elektronendynamik möglich ist. Allerdings sind alle drei Modellmoleküle zweiatomig und besitzen daher nur einen internen Freiheitsgrad. Damit sind die möglichen Reaktionen auf eine Dissoziation des Moleküls (siehe Abschnitt 2.1) oder eine elektronische Anregung in höher liegende gebundene Zustände (siehe Abschnitt 2.2) begrenzt. Die Modellstudien zeigen jedoch konkrete Faktoren auf, die die Dynamik der elektronischen Wellenpakete beeinflussen. Es existiert ein Zeitfenster in dem die Kontrolle des elektronischen Wellenpaketes möglich ist und das Ende der Elektronenbewegung muss mit dem, für die Reaktion entscheidenden, Zeitpunkt der Kernbewegung zusammenfallen.

Ein logischer nächster Schritt in Richtung Reaktionskontrolle durch die Steuerung der Elektronendynamik in komplexen Molekülen ist die Übertragung der erfolgreich angewendeten Kontrollszenarien auf größere Moleküle. Dabei besitzen dreiatomige Moleküle nicht nur internukleare Abstände, sondern auch einen Winkel zwischen den Bindungen als interne Freiheitsgrade. Allerdings liegen die drei Atome immer in einer Ebene. Vieratomige Moleküle beinhalten als weiteren Freiheitsgrad einen Diederwinkel, der die verschiedenen Ebenen im Molekül miteinander verknüpft. Diese zunehmende Zahl an internen Freiheitsgraden bietet eine größere Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten und erhöht zugleich auch die Komplexität des Kontrollmechanismus. Daher ist für ein erfolgreiches Steuern von Reaktionen in größeren Molekülen die genaue Kenntnis des Zeitfensters für eine effektive Kontrolle unverzichtbar.

Mit der Zahl der internen Freiheitsgrade steigt auch die Zahl der möglichen Ereignisse und Zeitpunkte in der Kerndynamik, die das Ende der Elektronendynamik verursachen können. Für Systeme mit zwei oder mehr Freiheitsgraden gibt es beispielsweise die Möglichkeit, dass sich zwei Potentialflächen der gleichen Symmetrie an sogenannten konischen Durchschneidungen (*Conical Intersections* kurz CoIns) kreuzen [14–16]. In der Umgebung dieser ausgezeichneten Punkte wird ein strahlungsloser Übergang zwischen den elektronischen Zuständen durch die nicht-adiabatische Kopplung (*Non-Adiabatic-Coupling* kurz NAC) ermöglicht [137]. Der Gruppe um

Olivucci, Bernardi und Robb gelang es durch die Entwicklung quantenchemischer Algorithmen und Methoden CoIns in vielen Molekülen zu lokalisieren und zu charakterisieren [138–141]. Wie bereits in dem Grundlagenbuch zu CoIns [142] diskutiert stellen diese Entartungspunkte keine Sonderfälle für seltene Moleküle dar, sondern sind ein wesentliches Konzept im Zusammenhang mit ultraschnellen Photoreaktionen. An diesen Kreuzungspunkten kommt es von Natur aus zu einer starken Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung. Aufgrund des geringen Energieunterschiedes der beteiligten Zustände darf die Wirkung des Operators \hat{T}_{nuc} auf elektronische Wellenfunktion $\psi_i(r; R)$ (siehe Abschnitt 1.1.1 und 1.2.2) nicht mehr vernachlässigt werden. Entsprechend sollte der Verlauf einer molekularen Reaktion, in der Umgebung einer CoIn, sehr sensibel auf die Kontrolle der Elektronendynamik reagieren. Damit sind diese ausgezeichneten Punkte ideale Endpunkte für die induzierte Elektronendynamik.

Im nächsten Abschnitt wird anhand der in Kapitel 2 diskutierten Beispiele das optimale Zeitfenster für eine effektive Reaktionskontrolle durch die Elektronendynamik herausgearbeitet. Diese Erkenntnisse werden dann in Abschnitt 3.2 verwendet, um ein Kontrollschema für Photoreaktionen, die durch CoIns verlaufen, vorzustellen. In diesem Schema basiert der Kontrollmechanismus auf der Steuerung von elektronischen Wellenpaketen.

3.1. Identifizierung des optimalen Zeitfensters für die Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik

Zur Identifikation des optimalen Zeitfensters für die Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der in Kapitel 2 diskutierten Modellsysteme verwendet. Parallel werden die einzelnen Faktoren anhand der zeitlichen Entwicklung der Elektronendichte $\rho_{\text{tot}}(r_1, t; R)$ (siehe Gleichung 1.41) diskutiert und näher erläutert. Ausschlaggebend für die Dynamik ist der zweite Summand in Gleichung 1.41, der Interferenzterm. Dieser besteht im Wesentlichen aus drei Termen, die im Inneren einer Doppelsumme stehen. Des Weiteren weist der Ausdruck „Verlust der elektronischen Kohärenz“ in diesem Abschnitt auf eine Situation hin, in welcher die Dynamik des elektronischen Wellenpaketes gedämpft bzw. gestoppt wird.

Im Falle der selektiven Population von bekleideten Zuständen im Kalium–Dimer (siehe Abschnitt 2.2.1) ist ein Verlust der elektronischen Kohärenz direkt nach der Ausbildung der Superposition zu beobachten (siehe Abbildung 2.21 (a)). Die Ursache für die Dämpfung nach ca. 40 fs und dem anschließenden Verlust des induzierten Dipolmomentes ist in Abbildung 3.1 (a) schematisch dargestellt. Nach der Laseranregung ist das System zunächst in einem Zustand maximaler Kohärenz, das heißt in einer ca. 50:50 Superposition aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Zu diesem Zeitpunkt zeigt die Elektronendynamik in Form des induzierten Dipols maximale Amplitude (siehe Abbildung 2.21 (a) bei ca. 40 fs). Somit besteht die gesamte Kernwellenfunk-

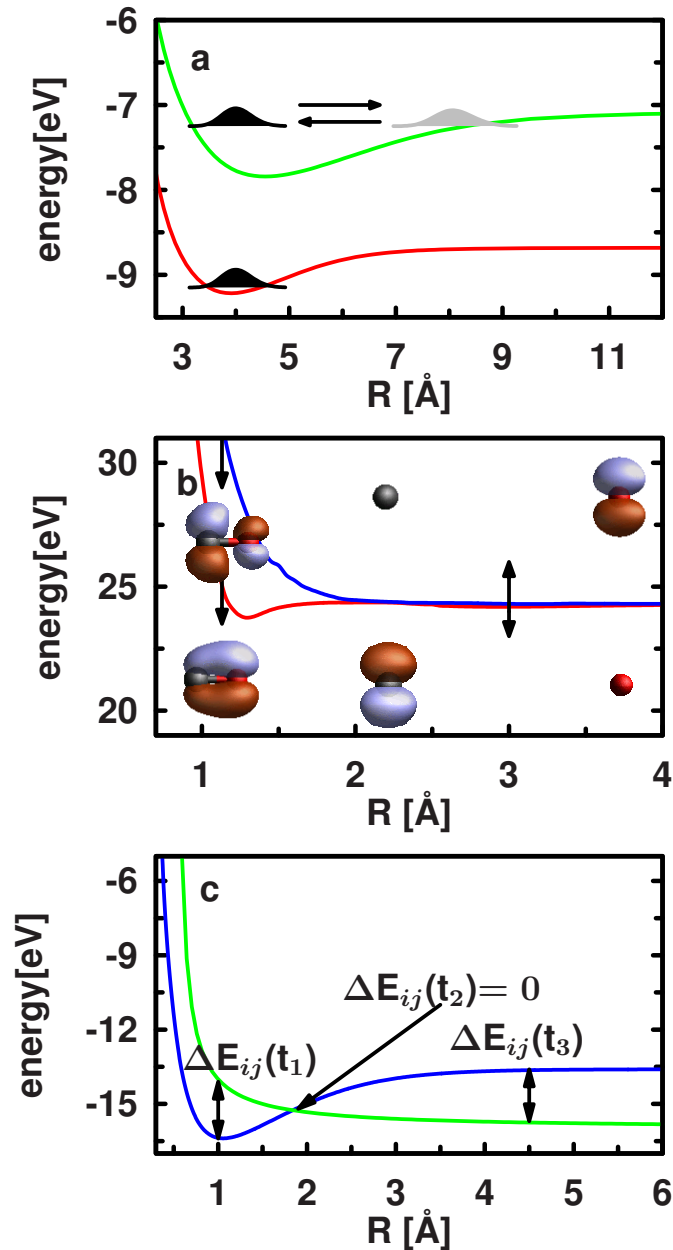


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung (a): zweier Wellenpakete auf zwei unterschiedlichen Potentialflächen. Der Überlappterm der Kernwellenfunktionen der beiden Zustände verschwindet, sobald sich die Wellenpakete unterschiedlich entwickeln. (b): der π - und π^* -Orbitale bei unterschiedlichen Kern-Kern-Abständen. Der Überlappterm der elektronischen Wellenfunktionen wird null, wenn die Orbitale auf den Zentren lokalisiert sind. (c) des Energieunterschieds der elektronischen Zustände. Entarten diese Zustände, stoppt die Phasenentwicklung des Interferenzterms. Damit stoppt auch die Elektronendynamik.

tion aus zwei Wellenpaketen in den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ (siehe schwarze Wellenpakete in Abbildung 3.1 (a)) mit einem großen örtlichen Überlapp. Folglich ist auch der Betrag des Überlappterms der Kern-Wellenpakete auf diesen beiden elektronischen Zuständen $\langle \chi_{A^1\Sigma_u^+}(R, t) | \chi_{X^1\Sigma_g^+}(R, t) \rangle_R$ nahe des Maximalwerts. Die Phase dieses Terms geht zusammen mit dem Exponentialterm in die Zeitentwicklung der Dynamik ein. Sobald die Laserwechselwirkung vorüber ist, sind die Wellenpakete auf den Potentialflächen nicht mehr gekoppelt und entwickeln sich getrennt gemäß des jeweiligen Potentials. Im Falle des K_2 -Moleküls ist das Minimum des $A^1\Sigma_u^+$ - gegenüber dem des $X^1\Sigma_g^+$ -Potentials zu größeren Kern-Kern-Abständen hin verschoben (siehe Abbildungen 2.15 und 3.1 (a)). Daher bewegt sich das Wellenpaket im oberen Zustand in Richtung des äußeren Umkehrpunktes, während das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand annähernd konstant an einem Ort verweilt (siehe graues Wellenpaket in Abbildung 3.1 (a)). Diese Dynamik im $X^1\Sigma_g^+$ - $A^1\Sigma_u^+$ -Subsystem hat unmittelbar zur Folge, dass der Betrag des Überlappterms der Kern-Wellenpakete auf diesen beiden elektronischen Potentialflächen abnimmt und schließlich null wird. Da dies auch für den gesamten Interferenzterm aus Gleichung 1.41 gilt, kommt es schließlich zum Verlust der elektronischen Kohärenz. Abbildung 2.21 (a) zeigt, dass der Verlust der elektronischen Kohärenz in diesem Fall reversibel ist. Nach ca. 500 fs bildet sich das Dipolmoment wieder aus, da das Wellenpaket im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand nach Erreichen des äußeren Umkehrpunktes wieder zum ursprünglichen internuklearen Abstand zurückkehrt.

Im Falle der dissoziativen Ionisation des Kohlenstoffmonoxids (siehe Abschnitt 2.1.2) tritt der Verlust der elektronischen Kohärenz durch die Dämpfung der Oszillationen von $P_{C^+}(t)$ ein (siehe Abbildung 2.13 (c)). Diese Verringerung der Amplitude hat ihren Ursprung in der Lokalisierung der zunächst delokalisierten MOs auf eines der beiden Atome während der Dissoziation. Dies ist schematisch in Abbildung 3.1 (b) dargestellt. Nach der Rekollisionsanregung befinden sich die gekoppelten Wellenpakete auf den involvierten elektronischen Zuständen im CO^+ in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes des CO -Moleküls. Für internukleare Abstände in dieser Größenordnung sind sowohl die bindenden als auch die antibindenden MOs über das ganze Molekül delokalisiert (siehe Beispiel in Abbildung 3.1 (b) linke Seite). Durch diese Delokalisierung hat auch der Überlappterm der elektronischen Wellenfunktionen $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ in Gleichung 1.41 reelle Werte. Während der Dissoziation wird der Kern-Kern-Abstand immer größer und die einzelnen MOs beginnen sich auf den jeweiligen Zentren zu lokalisieren (siehe Beispiel in Abbildung 3.1 (b) rechte Seite). Ursache hierfür ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Verlauf der Reaktion immer geringer und die MOs zu Atomorbitalen werden. In dem Maße, in dem sich die MOs lokalisieren wird auch der Überlapp zwischen den elektronischen Wellenfunktionen und damit der Betrag des Interferenzterms kleiner. Sind die Orbitale gegen Ende der Dissoziation völlig lokalisiert, so ist auch die elektronische Kohärenz und damit das elektronische Wellenpaket verloren. Dies ist der Fall, obwohl die Kernwellenfunktionen auf den beteiligten elek-

tronischen Flächen während der ganzen Dissoziation durch den Laserpuls gekoppelt bleiben und dadurch der Überlapp der Kernwellenfunktionen nicht null wird.

Im Rahmen der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls sind die Kernwellenfunktionen auf den beteiligten Flächen ebenfalls während der gesamten Dissoziation durch den Laserpuls gekoppelt. Im Unterschied zur dissoziativen Ionisation des CO -Moleküls lokalisieren sich die MOs, aufgrund der Symmetrie des Systems, mit steigendem Kern-Kern-Abstand nicht auf einem Zentrum, sondern bleiben völlig delokalisiert. Damit wird keiner der beiden Überlappterme im Interferenzterm (siehe Gleichung 1.41) wesentlich kleiner oder gar null. In diesem Fall stoppt die Elektronenbewegung, weil die beiden involvierten elektronischen Zustände während der Reaktion energetisch entarten. Dies ist schematisch in Abbildung 3.1 (c) zu sehen. Durch die energetische Annäherung der elektronischen Zustände, die schließlich zur Entartung führt, wird der Term $E_{ij}(t)$ immer kleiner und schließlich null. Dies bedeutet, dass die Zeitentwicklung des elektronischen Wellenpaketes durch den Phasenraum mit kleiner werdender Energiedifferenz immer langsamer wird und schließlich zum Stillstand kommt. Da die Phase jedoch rekursiv berechnet werden muss (siehe Gleichung 1.42), wird der Exponent in Gleichung 1.41 nicht null, sondern konvergiert gegen einen konstanten Wert. Dies wiederum bewirkt, dass der Exponentialterm konstant bleibt und die Dynamik zum Erliegen kommt. Dieser Unterschied zeigt sich auch in Abbildung 2.6 (c), da hier nicht die Amplitude der Oszillation gedämpft wird, sondern die Frequenz der Oszillation stetig abnimmt und die gezeigte Asymmetrie anschließend einen konstanten Wert annimmt. Aus dem Vergleich der dissoziativen Ionisation des D_2 - und des CO -Moleküls geht zudem hervor, dass Elektronendynamik am besten beeinflusst werden kann, wenn die Frequenz des Laserpulses resonant auf die elektronische Anregung ist.

Damit definieren drei Kriterien das optimale Zeitfenster für die Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik, die schematisch in Abbildung 3.1 zusammengefasst sind:

- 1) Die Kernwellenpakete auf den in der Superposition involvierten elektronischen Potentialflächen müssen einen großen örtlichen Überlapp haben, damit der Term $\langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R$ betragsmäßig groß wird.
- 2) Die zu den in der Superposition involvierten elektronischen Potentialflächen gehörenden Orbitale müssen möglichst delokalisiert sein, um einen großen Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ zu erreichen.
- 3) Die Energiedifferenz zwischen den in der Superposition involvierten elektronischen Potentialflächen sollte möglichst in Resonanz mit dem Laserfeld sein, das die Überlagerung erzeugt. Eine Entartung der Zustände führt zu einem Stopp der Elektronendynamik.

3.2. Phasenkontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik an konischen Durchschneidungen

Konische Durchschneidungen sind ein wesentliches Konzept in der Photochemie und an einer Vielzahl von ultraschnellen Reaktionen beteiligt. Darüber hinaus existiert an diesen ausgezeichneten Punkten von Natur aus eine starke Kopplung zwischen der Elektronen- und der Kernbewegung [137, 142]. Auch die Zeitskalen der Kern- und der Elektronendynamik sind aufgrund der ähnlichen Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen und den Schwingungszuständen gut synchronisiert. Direkt am Kreuzungspunkt ist der Energieunterschied zwischen den Potentialen null und die Elektronendynamik wird, analog dem Beispiel der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls (siehe Abschnitt 2.1.2), verlangsamt. Diese Eigenschaften machen eine CoIn zu einem idealen Ereignis in der gekoppelten Kerndynamik, um den Reaktionsverlauf in größeren molekularen Systemen mit Hilfe eines elektronischen Wellenpakets zu kontrollieren.

Aus theoretischer Sicht bewirkt die nicht-adiabatische Kopplung einer CoIn einen kohärenten Populationstransfer zwischen den beiden sich kreuzenden Potentialflächen, ähnlich einem phasenstabilen Laserfeld. Bewegt sich also ein molekulares System in einem elektronischen Zustand und kommt in den Bereich der NAC, so befindet sich das System im Bereich der CoIn in einer kohärenten Superposition aus den beiden beteiligten Zuständen. Die Phasenbeziehung in dieser Superposition ist dabei durch das nicht-adiabatische Kopplungselement der CoIn vorgegeben. Die Stärke der Kopplung beeinflusst die Populationsverteilung nach der Kopplung. Präpariert man vor dem Durchgang durch die CoIn ein elektronisches Wellenpaket, durch Bildung einer Superposition aus den beiden kreuzenden Zuständen, so kommt es, abhängig von der Phase der Superposition, zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen. Diese Interferenzeffekte können die Populationsverteilung nach Passieren des Kopplungsbereichs fundamental beeinflussen. Durch die gezielte Kontrolle der Phase in der Superposition kann die Populationsverteilung und damit die gesamte Reaktion gesteuert werden. Diese Phasebeziehung kann wiederum, analog zu Abschnitt 2.1, durch die absolute Phase (CEP) eines ultrakurzen, wenige Zyklen dauernden, Laserpuls eingestellt werden. Der optimale Zeitpunkt für die Präparation der Superposition und der Einstellung der Phasenbeziehung ist dabei durch die in Abschnitt 3.1 herausgearbeiteten Faktoren bestimmt.

3.2.1. Reaktionsschema für die Phasenkontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik an konischen Durchschneidungen

Um die oben diskutierten Möglichkeiten der CEP-Kontrolle an CoIns zu realisieren, bietet sich folgendes Anrege-Kontroll-Schema an. Zum Start der photochemischen

Reaktion wird das molekulare System mit einem ersten ultrakurzen Anrege-Puls vom elektronischen Grundzustand S_0 in einen energetisch höher liegenden elektronischen Zustand (zum Beispiel den S_2 -Zustand) angeregt. Dann entwickelt sich das System auf diesem Potential in Richtung der Kurvenkreuzung mit einem weiteren Zustand, beispielsweise dem S_1 -Zustand. Kurz bevor die Dynamik die Region der nicht-adiabatischen Kopplung erreicht, wird mit einem ultrakurzen, phasenkontrollierten Kontroll-Puls eine Superposition aus den Zuständen S_1 und S_2 präpariert, die dann die Kopplungsregion passiert. Die Ausbildung der Superposition mit einem ultrakurzen, phasenstabilen Kontroll-Puls erzeugt ein elektronisches Wellenpaket, dessen Phase durch die verwendete CEP gesteuert wird. Somit lässt sich das Besetzungsverhältnis der elektronischen Zustände S_2 und S_1 durch die Wahl der CEP kontrollieren.

Um dieses Schema auf eine molekulare Reaktion anwenden zu können, müssen zumindest zwei Bedingungen, die sich aus den Ergebnissen des Abschnittes 3.1 ableiten lassen, erfüllt sein. Erstens muss in dem Molekül in der Umgebung der CoIn ein entsprechendes Übergangsdipolmoment zwischen den Zuständen S_1 und S_2 vorhanden sein, damit ein elektronisches Wellenpaket präpariert und lokalisiert werden kann. Zweitens muss die Kopplung örtlich so dicht wie möglich am Kreuzungspunkt stattfinden, da die Gradienten der elektronischen Potentiale in der Umgebung einer CoIn in der Regel unterschiedliche Vorzeichen haben. Infolgedessen wird ein Kern-Wellenpaket des Überlagerungszustandes auf den Kreuzungspunkt hin beschleunigt, während das andere abgebremst wird. Eine zu früh präparierte Superposition verliert, vergleichbar mit dem K_2 in Abschnitt 2.2.1, seine elektronische Kohärenz, was schließlich zu einem Verlust der Reaktionskontrolle führt. Wird das elektronische Wellenpaket hingegen so nahe wie möglich an der CoIn erzeugt, so kann der Verlust des Überlapps der Wellenfunktionen auf den Zuständen S_1 und S_2 minimiert werden und die elektronische Kohärenz bleibt erhalten. Damit wird erreicht, dass das Zeitfenster für eine effektive Kontrolle der Elektronendynamik optimal mit dem für die Kerndynamik entscheidenden Zeitpunkt, das Erreichen der Kopplungsregion, überlappt. Dies maximiert die Effizienz des Reaktionsschemas.

3.2.2. Aufbau des Modellsystems für die Phasenkontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik an konischen Durchschneidungen

Zur Realisierung des im vorherigen Abschnitt vorgestellten Reaktionsschemas für die CEP-Kontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik an CoIns wurde ein zweidimensionales Modellsystem konstruiert, das die oben erwähnten Bedingungen erfüllt. In Übereinstimmung mit Referenz [143] wurden die drei beteiligten elektronischen Potentialflächen (H_{00}, H_{11} und H_{22}) zunächst in der diabatischen Basis als Funktion der beiden internen Koordinaten R_1 und R_2 aufgestellt. Die Kopplung der beiden energetisch höher liegenden Zustände H_{11} und H_{22} wird in diesem Bild durch das diabatische Kopplungselement H_{12} bewerkstelligt. Die R_1 -Koordinate entspricht primär der Reaktionskoordinate und treibt das molekulare System in Rich-

zung der Kopplungsregion. Entlang dieser Richtung wurden für die Potentialflächen des Modellsystems drei verschiedene Morse-Potentiale verwendet. Die zugehörigen Parameter wurden dabei so gewählt, dass sich die Flächen H_{11} und H_{22} schneiden. Die R_2 -Koordinate wird durch drei harmonische Potentiale beschrieben. Durch die unterschiedlichen Kraftkonstanten der Potentiale wird die Entartung entlang dieser Koordinate aufgehoben. Die Parameter für das Modellsystem sowie die verwendeten Massen m_{R_1} und m_{R_2} sind in Anhang A angegeben.

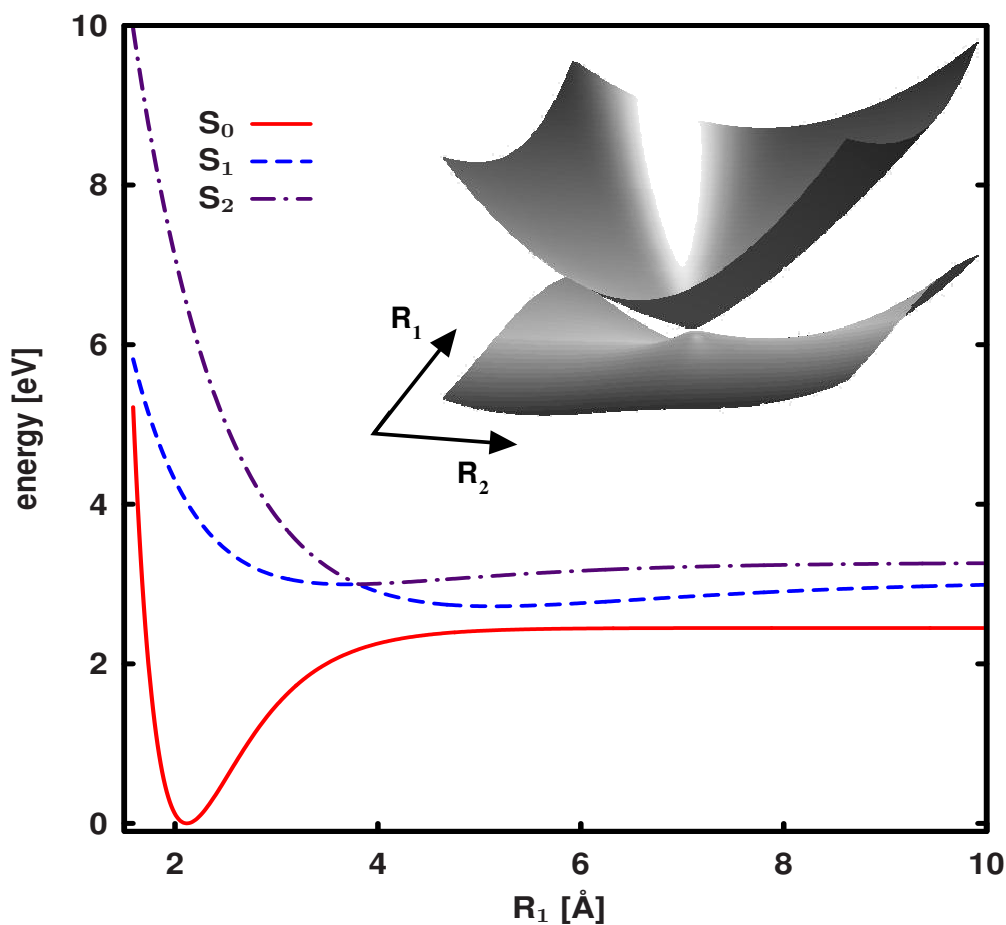


Abbildung 3.2.: Eindimensionaler Schnitt durch die zweidimensionalen, adiabatischen elektronischen Potentialflächen S_0 , S_1 und S_2 bei $R_2 = 0$. Einsatz: Zweidimensionaler Ausschnitt der Potentialflächen S_1 und S_2 in der Umgebung der CoIn.

Um den in Abschnitt 1.2.2 vorgestellten adiabatischen Ansatz zur Berechnung der gekoppelten Dynamik verwenden zu können, müssen die diabatischen Potentiale in das adiabatische Bild transformiert werden. Dazu muss die Hamilton-Matrix inklusive des diabatischen Kopplungselementes H_{12} diagonalisiert werden [144]. Die Diagonalisierung der Matrix liefert zum einen die zugehörigen Eigenwerte, aus denen die adiabatischen elektronischen Potentialflächen S_0 , S_1 und S_2 resultieren. Zum ande-

ren erhält man den entsprechenden Mischungswinkel der diabatischen Zustände γ . Die berechneten adiabatischen Zustände weisen eine CoIn zwischen den Zuständen S_1 und S_2 bei den Koordinaten $R_1 \simeq 3,81 \text{ \AA}$ sowie $R_2 = 0$ auf. Ein eindimensionaler Schnitt entlang R_1 durch die verwendeten zweidimensionalen Potentialflächen bei $R_2 = 0$ ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Einsatz in Abbildung 3.2 zeigt einen zweidimensionalen Ausschnitt der Potentialflächen S_1 und S_2 in der Umgebung der CoIn.

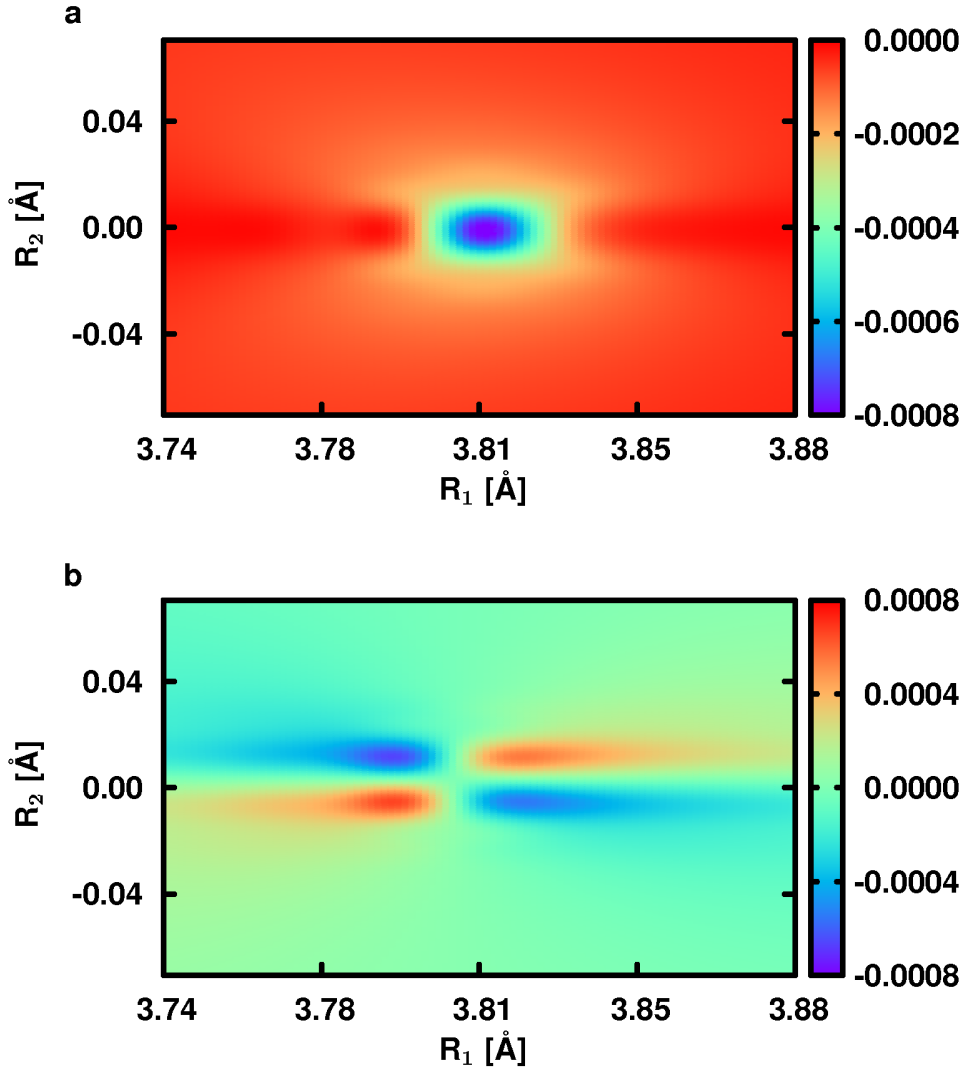


Abbildung 3.3.: NAC-Elemente $f_{12}^{(R_1)}$ (a) und $f_{12}^{(R_2)}$ (b), die bereits die reduzierten Massen beinhalten.

Die für die Dynamik benötigten nicht-diabatischen Kopplungselemente $f_{12}^{(R_1)}$ und $f_{12}^{(R_2)}$ wurden analog zu Referenz [144] durch die Ableitung des Mischungswinkels γ

nach den Kernkoordinaten R_1 und R_2 berechnet:

$$f_{12}^{(R_k)} = \langle \psi_1 | \frac{\partial}{\partial R_k} \psi_2 \rangle = \frac{\partial \gamma}{\partial R_k}. \quad (3.1)$$

Die resultierenden NACs (die bereits die reduzierten Massen beinhalten) in der Umgebung der CoIn sind in Abbildung 3.3 illustriert. Beide zeigen die typische lokalisierte bzw. divergente Form. Auch die maximalen Werte sind vergleichbar mit denen aus Referenz [35].

3.2.3. Phasenkontrolle der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik an konischen Durchschneidungen im Modellsystem

Unter Verwendung der NACs aus Abbildung 3.3 ist es nun möglich, die Dynamik des Modellsystems inklusive des strahlungslosen Populationstransfers zwischen den Zuständen S_1 und S_2 zu berechnen. Alle quantendynamischen Rechnungen wurden auf einem zweidimensionalen Gitter mit 600×256 Punkten in dem Intervall von $R_1 = 1,5 - 10 \text{ \AA}$ and $R_2 = -1,0 - 1,0 \text{ \AA}$ und unter Verwendung des Chebyshev-Verfahrens mit einem Zeitschritt Δt von 0,012 fs durchgeführt. Als Startwellenfunktion für alle Berechnungen wurde der Schwingungsgrundzustand im S_0 -Zustand verwendet.

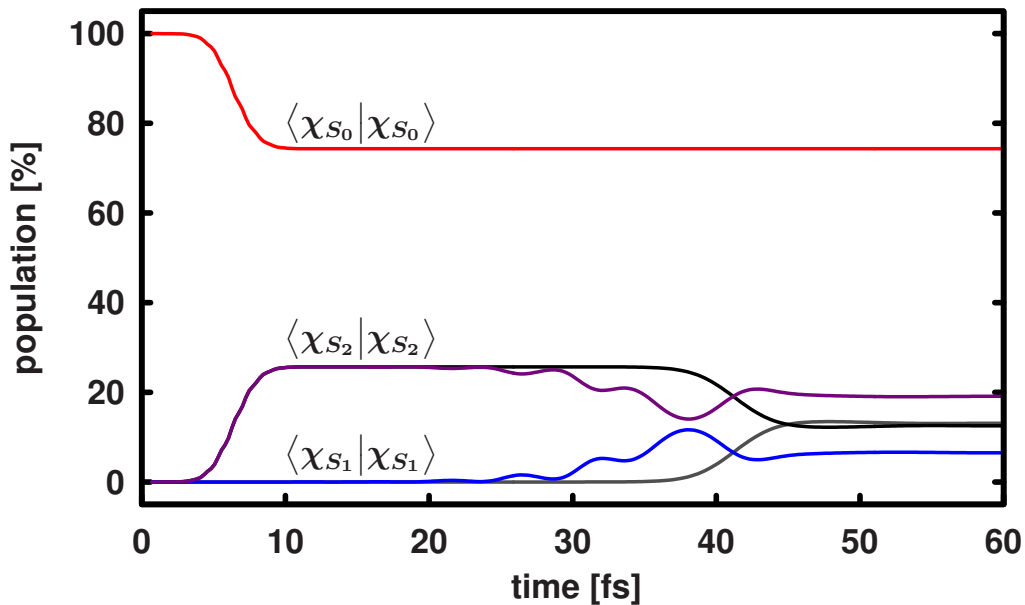


Abbildung 3.4.: Populationsdynamik des Modellsystems unter Verwendung des Anregepulses (durchgezogene rote, graue und schwarze Linie). Populationsdynamik des Modellsystems unter Verwendung des Anregepulses und des Kontrollpulses (rote, blaue und violette Linie)

Als Referenz wurde zunächst die Dynamik des Modellsystems unter dem Einfluss des Anrege-Pulses untersucht. Hierfür wurde ein Gaußpuls mit einer Halbwertsbreite $\text{FWHM} < 10$ fs (hier: 3 fs) und mit einer moderaten Intensität von 100 GV/cm verwendet. Die Zentralfrequenz des Pulses wurde resonant auf den $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang gewählt (hier: 190 nm). In diesem Reaktionsschema wird ein ultrakurzer resonanter Puls benötigt, um ein kompaktes und lokalisiertes Wellenpaket im angeregten Zustand zu erzeugen. Dieses kann später effizient mit dem S_1 -Zustand gekoppelt werden. Die resultierende Populationsdynamik ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Während der ersten 10 fs transferiert der Anrege-Puls 26 % der Population aus dem S_0 - (rote Linie in Abbildung 3.4) in den S_2 -Zustand (schwarze Linie in Abbildung 3.4). Anschließend entwickelt sich das System in Richtung der CoIn, welche nach ca. 35 fs erreicht wird. Zu diesem Zeitpunkt beginnt der strahlungslose Populationstransfer zwischen dem S_2 - und den S_1 -Zustand (graue Linie in Abbildung 3.4) über die nicht-adiabatische Kopplung. Nach ca. 50 fs verlässt das Wellenpaket die Kopplungsregion und beide Zustände sind zu gleichen Teilen besetzt.

Um das Reaktionsschema zu vervollständigen wurde anschließend die Dynamik unter dem Einfluss der gesamten Pulssequenz untersucht. Als Kontroll-Puls wurde ein phasenstabiler ($\text{CEP} = 0, 1\pi$) IR-Puls mit einer Wellenlänge von $3,0 \mu\text{m}$, einer Halbwertsbreite FWHM von 12 fs und einer Intensität von 100 GV/cm verwendet. Dieser wird mit einer Zeitverzögerung von 40 fs gegenüber dem Anrege-Puls eingestrahlt. Die zugehörige Populationsdynamik ist ebenfalls in Abbildung 3.4 dargestellt und weist erhebliche Unterschiede im Vergleich zu der zuvor diskutierten Kerndynamik auf. Wie erwartet transferiert der zweite Puls nach ca. 20 fs einen Teil der Population aus dem S_2 - (violette Linie in Abbildung 3.4) in den S_1 -Zustand (blaue Linie in Abbildung 3.4) und präpariert damit das elektronische Wellenpaket. Zu dem Zeitpunkt, an dem das Wellenpaket die CoIn erreicht (nach ca. 35 fs), sind beide Zustände durch den Kontroll-Puls nahezu gleich besetzt. Durch die folgende nicht-adiabatische Kopplung (zwischen 35 und 50 fs) wird der Aufbau der Superposition umgekehrt. Dies führt zu einer Population des initial besetzten S_2 -Zustandes von 19 %. Der S_1 -Zustand wird durch das vollständige Reaktionsschema nur zu 7 % bevölkert.

Wird nun das elektronische Wellenpaket durch Variation der CEP des IR-Pulses mit unterschiedlichen Phasen präpariert, so können die finalen Populationen der Zustände S_1 und S_2 kontrolliert werden. Abbildung 3.5 stellt den Verlauf der Populationen des S_1 - (blaue Linie) und S_2 -Zustandes (violette Linie) als Funktion der CEP des IR-Kontroll-Pulses dar. Die aufgetragenen Werte sind auf die im Anregungsprozess transferierte Population von 26 % normiert. Wie die Abbildung 3.5 zeigt, konnte das finale Populationenverhältniss $S_1:S_2$ mit den verwendeten Pulsparametern innerhalb der Grenzen von 24:76 und 74:26 % sehr präzise durch die Änderung der CEP des IR-Pulses kontrolliert werden. Der in Abbildung 3.5 zu erkennende Verlust der Kontrolleffizienz im Vergleich zu den maximal erreichbaren Grenzen von 0:100 und 100:0 % kann durch die nicht perfekt präparierte Superposition im Kontrollschritt erklärt werden.

Die gesamte Zeitentwicklung der Populationen in den Zuständen S_1 und S_2 für verschiedene CEP-Werte ist in den Abbildungen 3.6 (a)–(c) zu sehen. Die hier aufge-

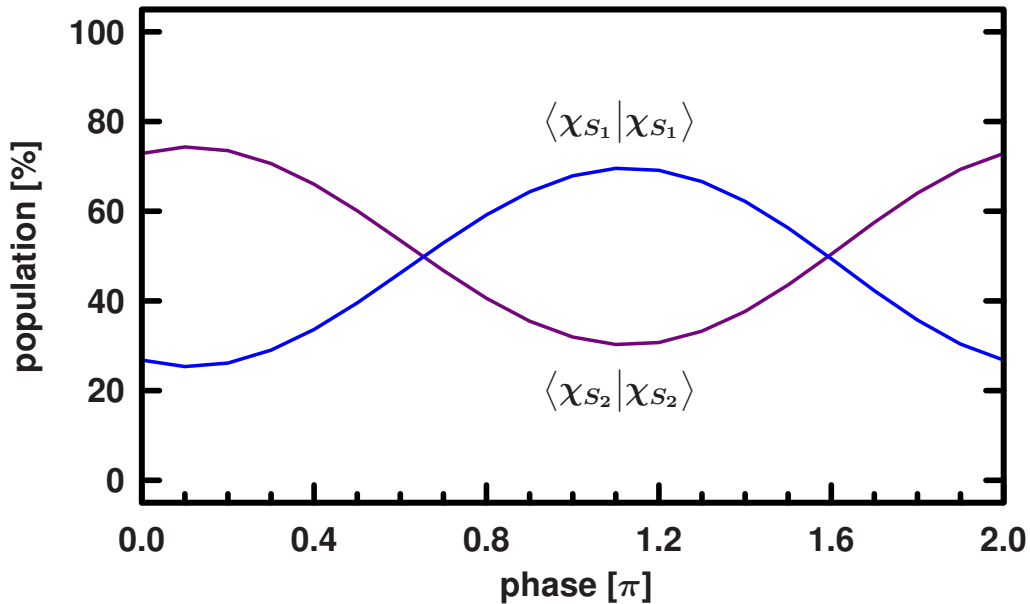


Abbildung 3.5.: Finale Population des S_1 - (blaue Linie) und S_2 -Zustandes (violette Linie) als Funktion der CEP des IR-Kontroll-Pulses. Die angegebenen Werte sind auf die im Anregungsprozess transferierte Population von 26 % normiert.

tragenen Werte sind ebenfalls auf die im Anregungsprozess transferierte Population von 26 % normiert. Für die Abbildungen wurden die CEP-Werte von $0,1$, $0,6$ und $1,1\pi$ verwendet, die zu den markanten Populationsverhältnissen von 24:76, 50:50 und 74:26 % aus Abbildung 3.5 gehören. In allen drei Abbildungen ist im Einsatz der verwendete Kontroll-Puls als schwarze Linie und der Referenzpuls mit einer CEP von 0π als graue Linie dargestellt. Während der ersten 35 fs verläuft die Populationsdynamik in den drei Abbildungen im Wesentlichen identisch. Der Anrege-Puls transferiert in den ersten 10 fs Population aus dem S_0 - (rote Linie) in den S_2 -Zustand (violette Linie). Anschließend präpariert der IR-Kontroll-Puls im Zeitraum zwischen 20 und 35 fs die Superposition zwischen dem S_2 - und S_1 -Zustand (blaue Linie). Die fundamentalen Unterschiede werden erst nach ca. 35 fs sichtbar, sobald die NAC die Dynamik dominiert. Für eine CEP von $0,1\pi$ (Abbildung 3.6 (a)) wird die zuvor durch das IR-Feld präparierte Superposition umgekehrt. Dies führt zu einem finalen Populationsverhältnis der sich kreuzenden Zustände von 24:76 %. In Abbildung 3.6 (b) wird durch eine CEP von $0,6\pi$ ein Populationsverhältnis von 50:50 % erreicht. Hier zeigt sich in der Populationsdynamik, dass nach 35 fs der S_1 -Zustand zunächst weiter aus dem S_2 -Zustand bevölkert wird. Dieser Transfer dreht sich jedoch nach ca. 40 fs um, was letztendlich zur Gleichverteilung der Bevölkerung führt. Der CEP-Wert von $1,1\pi$ (Abbildung 3.6 (c)) liefert eine finale Populationsverteilung von 74:26 %. Damit ist die Verteilung aus Abbildung 3.6 (a) invertiert. Dies wird durch den Phasensprung im Laserfeld um π reflektiert. Die Populationsdynamik selbst zeigt, dass der Kontroll-Puls die Superposition durch einen Transfer der Bevölkerung aus dem S_2 -

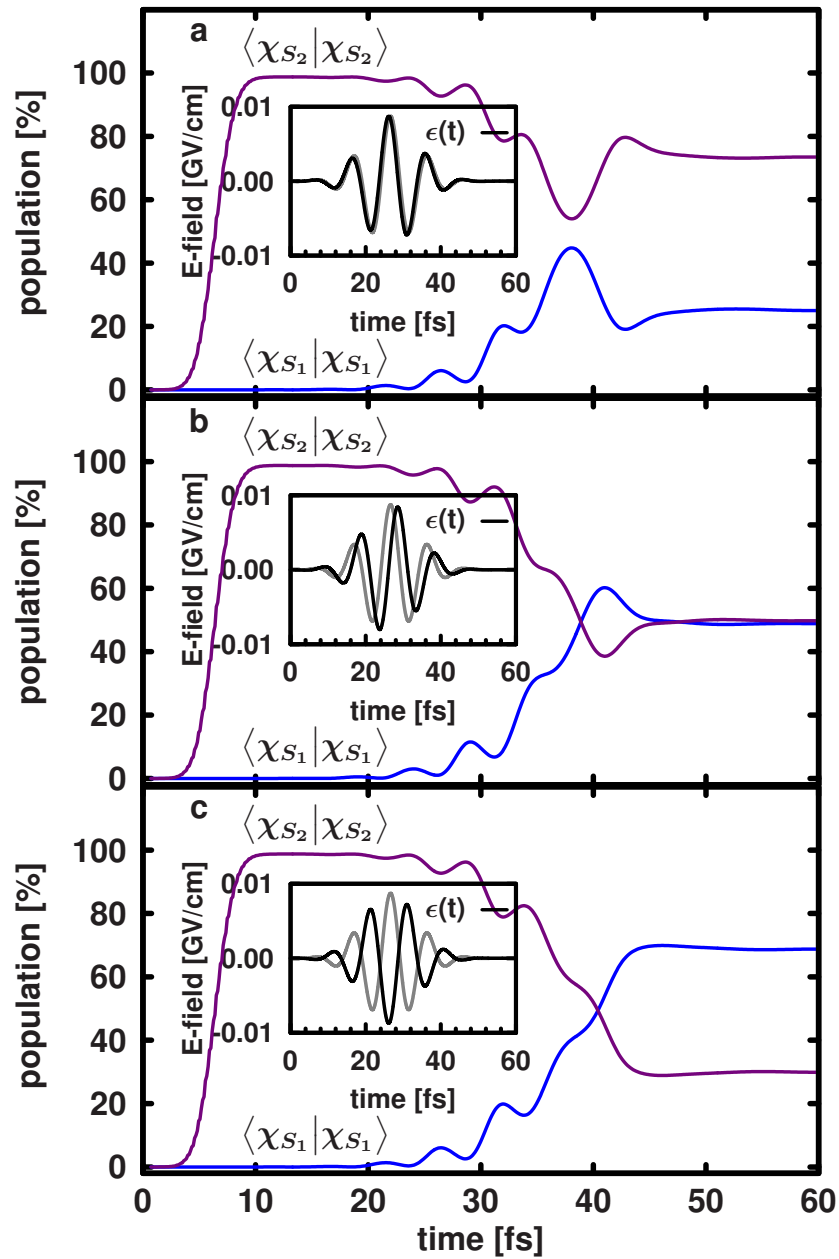


Abbildung 3.6.: Zeitlicher Verlauf der Populationen im S_1 - (blaue Linie) und S_2 -Zustand (violette Linie) für die CEP-Werte $0,1$ (a), $0,6$ (b) und $1,1\pi$ (c) entsprechend den ausgezeichneten Populationsverhältnissen von $24:76$, $50:50$ und $76:25\%$ in Abbildung 3.5. Die angegebenen Werte sind auf die im Anregungsprozess transferierte Population von 26% normiert. Die verwendeten Pulse sind in den jeweiligen Einsätzen in schwarz dargestellt. Der Referenzpuls mit einer CEP von 0π ist zum Vergleich in den Einsätzen in grau abgebildet.

3. Kontrolle der Kern- und Elektronendynamik in komplexeren Systemen

in den S_1 -Zustand aufbaut. Beim Eintreten des Wellenpaketes in den Bereich der nicht-adiabatischen Kopplung wird der Populationstransfer vorgeschaltet, was zu dem beobachteten Populationsverhältnis führt.

3.3. Resümee

In diesem Kapitel wurden zunächst drei verschiedene Szenarien molekularer Reaktionen im Hinblick auf ihre Kontrollierbarkeit über die Elektronenbewegung untersucht. Dabei konnten in Abschnitt 3.1 drei wesentliche Faktoren für die Lebensdauer eines erzeugten elektronischen Wellenpaketes identifiziert werden. Die Kenntnis dieses Zeitfensters der elektronischen Kohärenz ist elementar für die Entwicklung neuer bzw. für die Erweiterung bereits bekannter Kontrollszenarien für größere und damit komplexere Moleküle. Darüber hinaus erlaubt die Kenntnis dieser Faktoren zum einen das Auffinden bestimmter molekularer Konfigurationen, die sehr sensitiv auf die Kontrolle der Elektronendynamik ansprechen. Zum anderen lassen sich durch die Kenntnis auch Konfigurationen finden, welche die Elektronenbewegung stoppen und so die Reaktion zu einem definierten, kontrollierten Ende bringen.

Die gewonnenen Einblicke in das Zusammenspiel zwischen Kern- und Elektronendynamik wurden genutzt, um eine neue Kontrollstrategie für Photoreaktionen zu entwerfen, die über CoIns verlaufen. Dabei wurde diese Strategie explizit in Hinblick auf komplexere Systeme entwickelt. Der ausgezeichnete Punkt, die CoIn, wird in dieser Strategie sowohl für die Kontrolle als auch für den Endpunkt der induzierten Elektronendynamik verwendet. Die Kontrolle ergibt sich aus dem Zusammenspiel der CEP des IR-Feldes, das die Superposition präpariert, mit der nicht-adiabatischen Kopplung. Dabei wird durch die CEP die Phase des elektronischen Wellenpaketes gesteuert. Durch die Wechselwirkung dieser einstellbaren Phase mit der konstanten Phase der NAC entstehen konstruktive bzw. destruktive Interferenzen. Diese Interferenzeffekte kontrollieren die finalen Populationen der beteiligten Zustände. Für eine hohe Effizienz des Kontrollmechanismus muss das Zeitfenster für die optimale Kontrolle der Elektronendynamik mit dem reaktionsentscheidenden Zeitpunkt der Kern- dynamik möglichst gut überlappen.

Dieses Prinzip hinter dem Kontrollmechanismus ist ähnlich dem Prinzip der Hadamard-Transformation. In einem Zwei-Zustands-System bildet ein erster Hadamard-Puls einen Zustand maximaler Kohärenz. Eine zweite Hadamard-Operation löst die Superposition wieder auf. Abhängig von der Phasenbeziehung der beiden Pulse kann das System in den Ausgangszustand oder in den zweiten Zustand transformiert werden. In dem hier diskutierten Kontrollmechanismus spielt die CoIn die Rolle der zweiten Hadamard-Operation mit einer konstanten Phase. Der IR-Kontroll-Puls agiert als erste Operation mit einer flexiblen Phase, so dass sich jede beliebige Phasenbeziehung zwischen den beiden Operationen einstellen lässt. Diese Phasenbeziehung steuert die Populationsverteilung im Zusammenspiel beider Operationen.

Das vorgeschlagene Reaktionsschema wurde im Abschnitt 3.2.3 an einem entworfenen Modellsystem erfolgreich getestet. Bei der Wahl der Pulsparameter wurde explizit darauf geachtet, dass die Pulse experimentell realisierbar sind und ein komplexes Molekül nicht zerstören. Die erreichbaren Populationsverhältnisse innerhalb der gewählten Pulsparameter liegen in den Grenzen zwischen 24:76 und 74:26 %. Des Weiteren

3. Kontrolle der Kern- und Elektronendynamik in komplexeren Systemen

zeigte sich, dass die CEP ein hoch effizienter und sensibler Kontrollparameter in diesem Mechanismus ist.

4. Ionisation molekularer Systeme in starken Laserfeldern

Setzt man Moleküle extrem starken elektrischen Feldern aus, kann diese Wechselwirkung zu einer Ionisation des Systems führen. Diese Starkfeld-Ionisation stellt für viele experimentelle Untersuchungen von Photoreaktionen eine obere Intensitätsgrenze dar, da eine Ionisation das System auf unerwünschte Weise verändert. Andererseits bietet dieser Prozess auch einen Zugang zur Untersuchung der ionisierten Spezies des betrachteten Systems. Zusätzlich kann das bei der Ionisation herausgeschlagene Elektron für eine Vielzahl von Experimenten effektiv genutzt werden. Wie in den Abschnitten 2.1.1 und 2.1.2 gezeigt, kann diese Elektron zum Beispiel zur Rekollisionsanregung des Mutterions verwendet werden [10, 87]. Darüber hinaus kann das zurückkommende Elektron auch zur Verfolgung der Dynamik des Muttermoleküls verwendet werden [69]. Üblicherweise werden in der Starkfeld-Ionisation zwei Mechanismen unterschieden; die Multi-Photon-Ionisation und die Tunnel-Ionisation (siehe Abschnitt 1.5).

Die Ionisation des Systems über einen der beiden Mechanismen ist der initiale Schritt (Schritt eins in Abbildung 2.2) in den betrachteten Reaktion (siehe Abschnitte 2.1.1 und 2.1.2), auf dem alle folgenden Prozesse aufbauen. Daher ist ein Verständnis dieser Ionisations-Mechanismen sowie deren theoretische Beschreibung unbedingt erforderlich, um die experimentellen Ergebnisse zu erklären oder vorhersagen zu können. Die hochentwickelten experimentellen Analysetechniken wie zum Beispiel VMI oder COLTRIMS sind in der Lage die volle dreidimensionale Impulsverteilung der ionischen Fragmente sowie der freigewordenen Elektronen aufzunehmen. Daher ist es insbesondere wichtig, den Ionisationszeitpunkt sowie die Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Dabei bestimmt der Zeitpunkt der Ionisation die Impulse der gemessenen ionischen Fragmente. Die Winkelverteilung der detektierten Ionen im VMI- oder COLTRIMS-Spektrum korrelieren hingegen direkt mit der Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit.

Beide Aspekte wurden im Rahmen dieser Dissertation behandelt. Dabei wurde zum einen der in dieser Arbeit entwickelte quantenchemische Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit des Tunnel-Ionisationsprozesses (siehe Abschnitt 1.5.1) benutzt. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt 4.1 diskutiert. Zum anderen wurde der *Quantum-Monte-Carlo-Wellenpaket*-Ansatz (siehe Abschnitt 1.5.2) zur Bestimmung des Ionisationszeitpunktes verwendet. Die erzielten Resultate werden im Abschnitt 4.2 vorgestellt.

4.1. Winkelabhängigkeit der Tunnel–Ionisation

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse des entwickelten Ansatzes zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Tunnel–Ionisation vorgestellt. Die so berechneten Winkelabhängigkeiten werden mit dem Experiment und mit den theoretischen Vorhersagen des etablierten MO–ADK–Modells verglichen. Diese Untersuchungen wurden in einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von Matthias Kling durchgeführt, die die experimentellen VMI–Spektren aufgenommen haben. Als Testkandidaten wurden die sowohl theoretisch als auch experimentell gut untersuchten zweiatomigen Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO verwendet. Das einzige heteronukleare System, CO , nimmt in dieser Reihe eine besondere Stellung ein, da hier die Ionisationswahrscheinlichkeit von der Orientierung des Moleküls zur Laserpolarisationsachse abhängt. Wie in Abschnitt 2.1.2 bereits angedeutet, führt dieser Effekt bei der Verwendung von phasenstabilen Laserpulsen zu einer messbaren Asymmetrie in der Winkelverteilung der ionischen Fragmente.

Für alle vier Testsysteme wurden dieselben Pulsparameter wie in den zugehörigen Experimenten verwendet. In diesen wird das jeweilige Molekül im ersten Schritt durch einen ultrakurzen, linear polarisierten IR–Laserpuls ionisiert. Da die betrachteten Ionisationen ausschließlich durch Lichtpulse im infraroten Spektralbereich erfolgten, kann davon ausgegangen werden, dass die herausgeschlagenen Elektronen durch Tunnel–Ionisation erzeugt wurden. Somit kann der in Abschnitt 1.5.1 vorgestellte Ansatz angewendet werden. Des Weiteren wurde angenommen, dass eine Rekollision des Elektrons mit dem Mutterion stattfindet. Diese bewirkt eine elektronische Anregung und anschließend eine Dissoziation des Moleküls. In den Experimenten wurden extrem kurze Pulse mit einer moderaten Intensität verwendet. Die Moleküle selbst lagen in einem Ensemble vor, das zuvor weder ausgerichtet noch orientiert wurde. Damit spiegelt die mittels VMI aufgenommene Winkelverteilung der Fragmente direkt die Winkelverteilung der Ionen nach der Ionisation wieder [145]. Eventuelle Änderungen der Winkelverteilung durch die Rekollision oder durch eine Ausrichtung der Moleküle mittels dynamischer– oder Post–Ionisations–Effekte können bei den verwendeten Laserpulsparametern vernachlässigt werden [145].

Die Berechnungen der elektronischen Wellenfunktionen der einzelnen Systeme mit und ohne externem Feld erfolgten durch das Programmpaket MOLPRO [90] mit den Standard–Konvergenzkriterien. Für alle Moleküle außer N_2 (siehe Abschnitt 4.1.3) wurden ausreichend große Basissätze mit polarisations–Funktionen und diffusen Funktionen verwendet. Beide Erweiterungen verbessern die Beschreibung der Elektronen für große Entfernungen von den Kernen. In den durchgeführten CASSCF–Rechnungen wurden alle Valenzelektronen im aktiven Raum berücksichtigt. Die verwendete Methode zur Berechnung der elektronischen Wellenfunktion wird in den jeweiligen Abschnitten angegeben.

Für die MO–ADK–Rechnungen wurde das Verfahren aus Referenz [85] verwendet. Die hierfür notwendigen Expansions–Koeffizienten C_l für die Zerlegung der elektronischen Wellenfunktion in die Kugelflächenfunktionen sowie die Ionisationsenergien

und Gleichgewichtsabstände wurden ebenfalls von Referenz [85] übernommen. Die Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1.: Ionisationsenergien, Gleichgewichtsabstände und Expansionskoeffizienten für die Zerlegung der elektronischen Wellenfunktion in die Kugelflächenfunktionen C_l für die Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO .

	I_p [eV]	R [Å]	$C_{l=0}$	$C_{l=2}$	$C_{l=4}$	
D_2 (σ_g)	15,47	0,742	2,51	0,06	0,00	
N_2 (σ_g)	15,58	1,098	2,02	0,78	0,04	
O_2 (π_g)	12,03	1,208	0,00	0,62	0,03	
			$C_{l=0}$	$C_{l=1}$	$C_{l=2}$	$C_{l=3}$
CO (σ)	14,01	1,128	1,43	0,76	0,28	0,02

In beiden Modellen wurde ein statisches externes Feld für die Ionisation vorausgesetzt, welches dem maximalen elektrischen Feld des experimentellen ultrakurzen Laserpulses (FWHM= 4 bzw. 5 fs) entspricht. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die konkurrierenden Halbzyklen solcher Pulse weitaus weniger Intensität besitzen und somit eine wesentlich kleinere Ionisationswahrscheinlichkeit aufweisen.

4.1.1. Experimentelle Ergebnisse

Der experimentelle Aufbau zur Messung der winkelabhängigen Ionisation der Testmoleküle ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt und weitgehend identisch mit dem in Abschnitt 2.1 verwendeten (für eine detaillierte Beschreibung siehe Referenz [111]). Für die Ionisation der Moleküle D_2 und CO wurde ein Laserpuls der Halbwertsbreite FWHM= 5 bzw. 4 fs mit einer Zentralfrequenz von 760 bzw. 740 nm und einer Intensität von 1,2 bzw. $0,8 \times 10^{14}$ W/cm² verwendet. Für die Moleküle N_2 und O_2 wurde ein geringfügig abweichender Aufbau eingesetzt, der Laserpulse mit einer Halbwertsbreite FWHM= 5 fs, einer Zentralfrequenz von 730 nm und einer Intensität von $1,6 \times 10^{14}$ W/cm² produziert. Die Ionisation und die darauf folgende Dynamik findet im Kreuzungspunkt des jeweiligen Molekularstrahls mit dem fokussierten, linear polarisierten Lichtpuls im Zentrum des VMI-Spektrometers statt. Die durch den Lichtimpuls erzeugten ionischen Fragmente werden im elektrischen Feld des Spektrometers beschleunigt und mittels einer Ionenoptik auf den Detektor fokussiert. Die auf dem Schirm entstehenden Bilder werden dann mit einer CCD-Kamera digitalisiert. Die so erhaltenen zweidimensionalen Spektren beinhalten die volle dreidimensionale Impulsverteilung der ionischen Fragmente entlang der Laborkoordinaten x , y und z . Durch einen iterativen Inversionsalgorithmus [112] können aus diesen Spektren einzelne zweidimensionale Schnitte durch den dreidimensionalen Raum rekonstruiert werden. Zur Analyse der Reaktionen wurden Schnitte senkrecht zur Laserpropagationsrichtung (z -Achse) mit $p_z = 0$ herangezogen. Somit wurden aus dem Gesamtensemble der Moleküle im Laserfokus nur diejenigen selektiert, deren Kern-Kern-Verbindungsachsen sich exakt in der Polarisationssebene des elektrischen Feldes (xy -Ebene) befunden

haben. Die Laserpolarisationsrichtung wurde hier als y -Achse definiert. Die entsprechenden VMI-Spektren der ausgewählten Moleküle sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

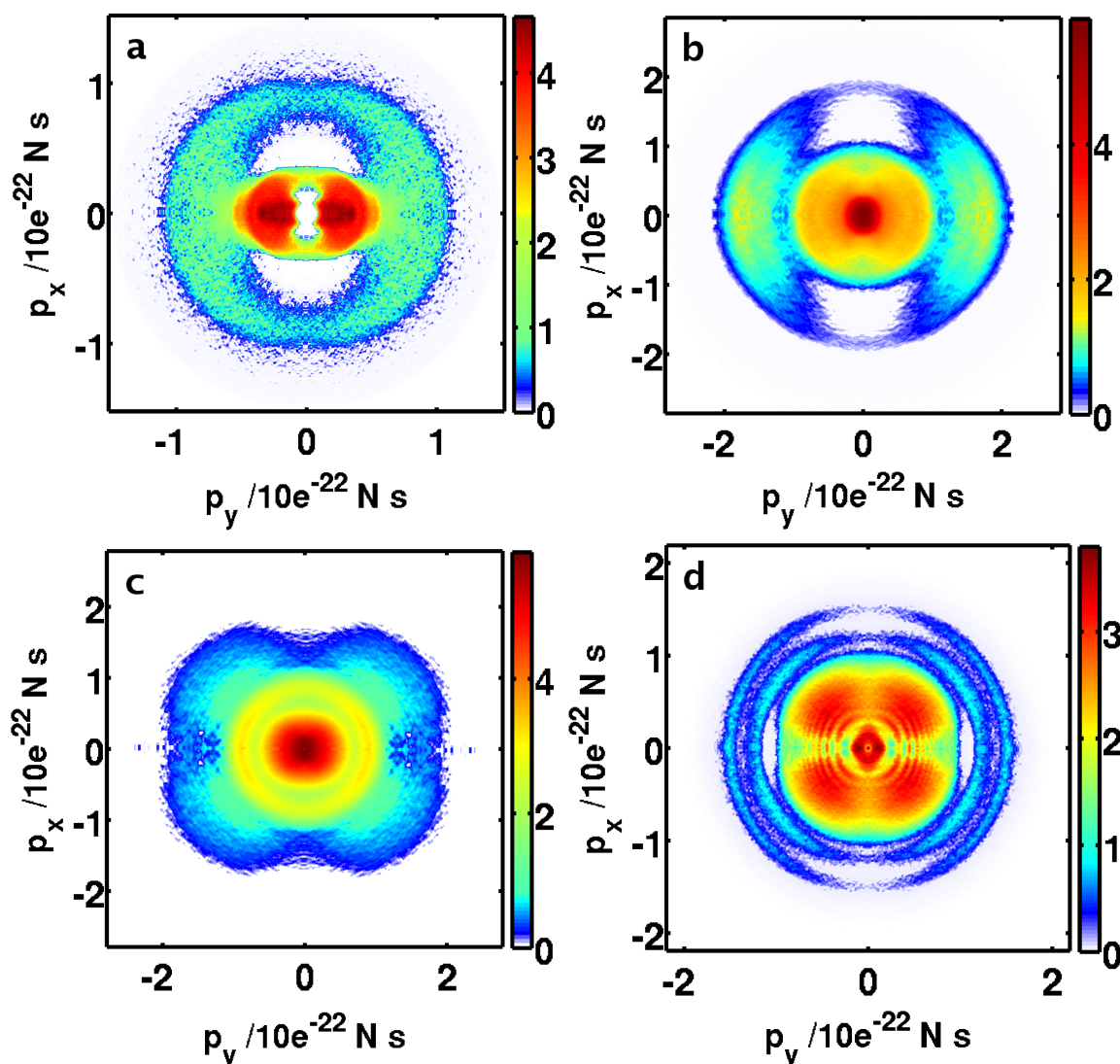


Abbildung 4.1.: VMI-Spektren (Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes ist horizontal) der ionischen Fragmente D^+ aus D_2 [10] (a), N^+ aus N_2 (b), O^+ aus O_2 (c) und C^+ aus CO [87] (d).

Die zweidimensionale D^+ -Impulsverteilung der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls ist in Abbildung 4.1 (a) zu sehen und zeigt zwei Hauptbeiträge [10]. Der erste liegt im Bereich zwischen $0,0$ bis $0,6 \times 10^{-22}$ Ns und stammt aus dem BS-Kanal der Reaktion (siehe Abschnitt 2.1.1 und Referenz [10]). Die Winkelverteilung in diesem Impulsbereich zeigt deutlich ein Maximum entlang der Laserpolarisationsachse (y -Achse) und ein Minimum senkrecht zu dieser Achse. Der zweite Hauptbeitrag liegt im Impulsintervall von $0,6$ – $1,0 \times 10^{-22}$ Ns und stammt aus der Rekollisionsanregung (siehe Abschnitt 2.1.1 und Referenz [10]). Auch dieser Beitrag zeigt ein Maximum

entlang der Polarisationsachse und ein im Vergleich zum ersten Beitrag weniger stark ausgeprägtes Minimum senkrecht zur Polarisationsachse.

Die zweidimensionale N^+ -Impulsverteilung der dissoziativen Ionisation des N_2 -Moleküls in Abbildung 4.1 (b) zeigt ebenfalls zwei Beiträge. Der erste Beitrag reicht von 0,0 bis $1,2 \times 10^{-22}$ Ns und beinhaltet ein Hintergrundsignal, das von dem doppelt geladenen Muttermolekül N_2^{2+} stammt. Dieses Ion besitzt das gleiche Masse-zu-Ladung-Verhältnis und damit auch die gleiche Flugzeit im Spektrometer wie das N^+ . Daher lässt sich die Detektion beider Ionen, unter den vorliegenden experimentellen Gegebenheiten, nicht voneinander trennen. Der zweite Beitrag liegt im Impulsbereich von 1,2 bis $2,2 \times 10^{-22}$ Ns und zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur [146, 147] ein Maximum der Ionisationsrate entlang der Polarisationsachse des Laserfeldes und ein Minimum senkrecht dazu.

Abbildung 4.1 (c) zeigt die zweidimensionale O^+ -Impulsverteilung der dissoziativen Ionisation des O_2 -Moleküls. Der Bereich im VMI-Spektrum mit Impulsen kleiner $1,2 \times 10^{-22}$ Ns beinhaltet, wie der entsprechende Bereich im N^+ -Spektrum (siehe Abbildung 4.1 (b)), ein Hintergrundsignal, das von dem doppelt ionisierten Muttermolekül O_2^{2+} stammt. Der Beitrag im Impulsintervall zwischen $1,2$ – $2,2 \times 10^{-22}$ Ns weist Maxima entlang $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ und Minima entlang $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° auf. Diese gemessene Winkelverteilung der emittierten Ionen ist in guter Übereinstimmung zu der aus Referenz [146].

Die zweidimensionale C^+ -Impulsverteilung der dissoziativen Ionisation des CO Moleküls ist in Abbildung 4.1 (d) dargestellt und weist insgesamt drei Beiträge in den Impulsbereichen $0,3$ – $0,9 \times 10^{-22}$ Ns, $1,1$ – $1,3 \times 10^{-22}$ Ns und $1,4$ – $1,6 \times 10^{-22}$ Ns auf. Der erste Beitrag besitzt das breiteste Impulsintervall und beinhaltet am meisten Signal. Darüber hinaus zeigen alle drei Beiträge eine ähnliche Winkelverteilung, mit Maxima entlang $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ und Minima entlang $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° . Allerdings besitzen hier die Maxima und Minima eine unterschiedliche Modulationstiefe. Diese experimentell gemessene Winkelverteilung der C^+ -Fragmente unterscheidet deutlich von den Ergebnissen von Alnaser et al. [148]. Dies deutet darauf hin, dass an der Ionisation nicht nur das HOMO (3σ) beteiligt ist, sondern auch des HOMO–1 ($1\pi_{x/y}$). Dies wird später im Abschnitt 4.1.5 diskutiert.

4.1.2. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das D_2 -Molekül

Die quantenchemischen Berechnungen für das D_2 -Molekül wurden auf dem theoretischen Niveau CASSCF(2,8)/6-311++G(p,d) und für ein elektrisches Feld der Intensität 0,058 au (das entspricht der experimentellen Intensität von $1,2 \times 10^{14}$ W/cm²) durchgeführt. Zum Rastern der Winkelabhängigkeit wurden die quantenchemischen Rechnungen für 37 Orientierungen des Moleküls relativ zum externen elektrischen Feld im Bereich zwischen 0° und 360° durchgeführt. Die Schrittweite betrug hierbei 10° . Die mit diesen Berechnungen bestimmte winkelabhängige Ionisationswahrschein-

lichkeit ist in Abbildung 4.2 als rote Linie dargestellt. Die roten Kreuze entlang dieser Linie markieren die berechneten Ionisationswahrscheinlichkeiten. Um die erhaltenen Werte besser vergleichen zu können, wurden sämtliche Daten (experimentelle wie theoretische) auf einen Maximalwert von 1,0 normiert. Die Berechnungen ergeben ein deutliches Maximum der Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Laserpolarisationsachse und ein schwaches Minimum senkrecht dazu. Eine quantitative Analyse der Daten zeigt, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit entlang der Polarisationsachse (0°) 2,1 mal höher ist als die senkrecht zu ihr (90°).

Die experimentelle winkelabhängige Ionisationsrate (blaue Linie in Abbildung 4.2) wurde aus dem VMI-Spektrum (siehe Abbildung 4.1 (a)) durch eine Integration über den Impulsbereich $0,6-1,0 \times 10^{-22}$ Ns (Bereich der Rekollisionsanregung) extrahiert. Auch die experimentellen Daten zeigen ein Maximum der Ionisationsrate entlang der Laserpolarisationsachse und ein schwaches Minimum senkrecht dazu. Das parallel-zu-senkrecht-Verhältnis für die winkelabhängige Ionisationsrate aus dem Experiment liegt bei 3,0.

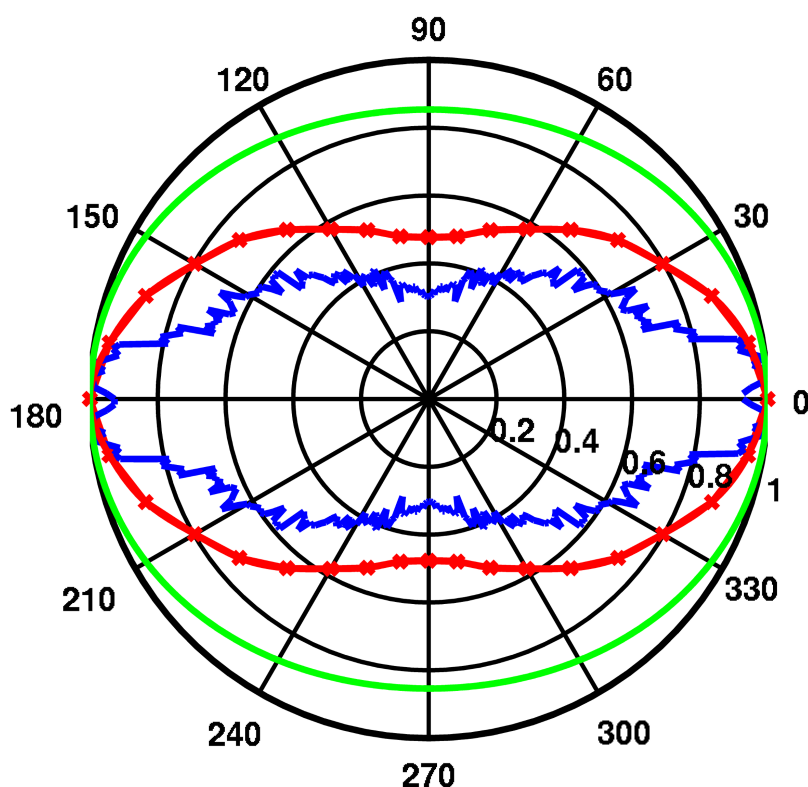


Abbildung 4.2.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des D_2 -Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Grüne Linie: Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des D_2 -Moleküls, berechnet mit dem MO-ADK Modell. Blaue Linie: Experimentell gemessene winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit.

Die Ergebnisse der winkelabhängigen MO-ADK-Rechnungen für die experimentelle Feldstärke von 0,058 au sind in Abbildung 4.2 als grüne Linie dargestellt. Die MO-ADK-Daten zeigen eine ähnliche Ionisationsrate für alle betrachteten Winkel. Das berechnete parallel-zu-senkrecht-Verhältnis für die winkelabhängige Ionisationsrate liegt hier bei 1,2.

Abbildung 4.2 zeigt deutlich, dass die Ionisationswahrscheinlichkeiten, die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ansatz berechnet worden sind, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten stehen. Dies gilt nicht nur für das parallel-zu-senkrecht-Verhältnis sondern auch für den generellen Verlauf der beiden Kurven. Die MO-ADK-Theorie prognostiziert in diesem Fall sowohl das falsche parallel-zu-senkrecht-Verhältnis, als auch den falschen Verlauf der gesamten Kurve. Vermutlich beruhen die aufgezeigten Fehler darauf, dass die MO-ADK-Methode die Einzentren-Näherung für die elektronische Wellenfunktion verwendet. Zur Beschreibung des σ_g -Orbitals des D_2 -Moleküls wird eine Linearkombination aus den Kugelflächenfunktionen mit $l = 0$ und $l = 1$ verwendet. Der symmetrische Anteil ($l = 0$) ist dabei sehr groß, während der Anteil mit $l = 1$, der die Symmetrie bricht, sehr klein ist (0,06 siehe Tabelle 4.1). Somit wird die Form des σ_g -Orbitals nicht exakt wiedergegeben, was schließlich zu den erwähnten Abweichungen führt. Darüber hinaus wird das Potential, das durch die Kerne und eines der Elektronen zu Stande kommt, mittels des effektiven Potentials $-\frac{Z_{\text{eff}}}{r}$ beschrieben. Dieser Effekt kann ebenfalls zu den aufgezeigten Abweichungen beitragen, da das Elektron in der Realität durch das Feld beider Kerne beeinflusst wird. In dem hier entwickelten Ansatz wird sowohl auf die Einzentren-Näherung als auch auf die Verwendung von effektiven Potentialen verzichtet, da explizite quantenchemische Berechnungen für die Moleküle durchgeführt werden.

4.1.3. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das N_2 -Molekül

Berechnet man die elektronische Struktur des N_2 -Moleküls mit der HF- oder der MCSCF-Methode unter Verwendung eines größeren Basissatzes als STO-3G, erhält man als Resultat eine vertauschte Reihenfolge der beiden energetisch höchst liegenden Valenzorbitale $3\sigma_g$ und $1\pi_u$. Dies ist ein altbekanntes Problem in der Quantenchemie [19]. Im isoelektronischen CO-Molekül, das im nächsten Abschnitt behandelt wird, haben die energetisch am höchsten liegenden Orbitale $2\sigma^*$ und 3σ die gleiche Symmetrie und können somit miteinander interagieren. Im N_2 -Molekül gehören die korrespondierenden Orbitale ($2\sigma_u$ und $3\sigma_g$) zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen und können sich somit nicht abstoßen. Dies hat zur Folge, dass durch die fehlende Wechselwirkung das $3\sigma_g$ energetisch nicht über das $1\pi_u$ -Orbital „gedrückt“ wird. Im N_2 -Molekül ist das $3\sigma_g$ das HOMO. Die entsprechende energetische Abfolge der Orbitale führt auch zum experimentell gefundenen elektronischen $A^2\Sigma_g^+$ -Grundzustand des N_2^+ -Ions. Eine Vertauschung dieser Reihenfolge führt so-

mit nicht nur zu einem falschen ionischen Grundzustand ($^2\Pi_g$) sondern auch zu einer falschen Vorhersage der Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit. Auch die hochentwickelten MCSCF-Methoden, die die Korrelationsenergie von spingepaarten Elektronen mitberücksichtigten, sind nicht in der Lage dieses Problem zu lösen. Die quantenchemische Methode HF/STO-3G hingegen liefert „aus versehen“ die richtige energetische Orbital-Reihenfolge. Daher wurde auf die Verwendung einer höherwertigen quantenchemischen Methode und eines größeren Basissatzes verzichtet, um die richtige energetische Orbital-Reihenfolge zu gewährleisten. In diesem Sinne wurden sämtliche quantenchemischen Rechnungen für das N_2 -Molekül auf dem HF/STO-3G Niveau durchgeführt. Die elektrische Feldstärke für die Berechnungen wurde auf 0,067 au festgesetzt, welche der experimentell verwendeten Intensität von $1,6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ entspricht.

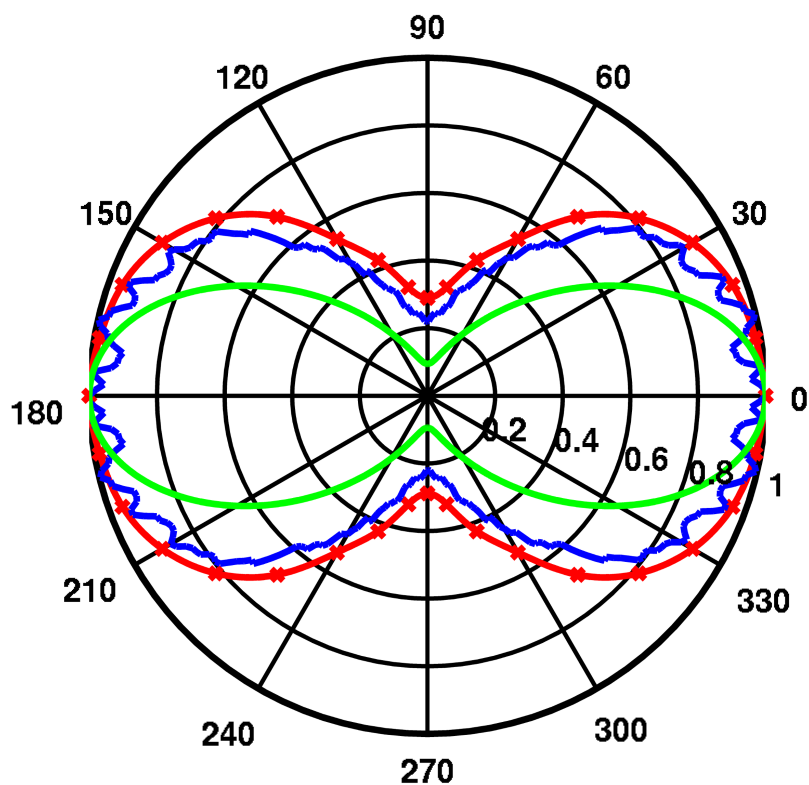


Abbildung 4.3.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des N_2 -Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Grüne Linie: Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des N_2 -Moleküls, berechnet mit dem MO-ADK Modell. Blaue Linie: Experimentell gemessene winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit.

Zum Rastern der Winkelabhängigkeit wurden die entsprechenden Rechnungen für 37 Orientierungen des Moleküls relativ zum externen elektrischen Feld im Bereich zwischen 0° und 360° durchgeführt. Die Schrittweite betrug hierbei 10° . Die so be-

rechnete Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 4.3 als rote Linie dargestellt und zeigt ein Maximum entlang der Polarisationsachse des Laserpulses und ein ausgeprägtes Minimum senkrecht dazu. Auch in dieser Abbildung wurden alle Datensätze zur besseren Vergleichbarkeit auf dem Maximalwert von 1,0 normiert. Das ausgeprägtere Minimum in der Winkelverteilung zeigt sich auch in dem im Vergleich zum D_2 -Molekül deutlich höheren parallel-zu-senkrecht-Verhältnis von 3,5. Die berechnete Winkelverteilung weist eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf, die durch Integration über den Impulsbereich von 1,2 bis $2,2 \times 10^{-22}$ Ns erhalten wurden (blaue Linie in Abbildung 4.3). Das experimentell ermittelte parallel-zu-senkrecht-Verhältnis beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur [147] 4,5.

Die winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten gemäß der MO-ADK-Theorie sind in Abbildung 4.3 als grüne Linie dargestellt. Der Verlauf der Winkelabhängigkeit mit der Orientierung des Moleküls wird in diesem Fall recht gut wiedergegeben, allerdings ist das parallel-zu-senkrecht-Verhältnis von 10,5 weit weg vom experimentellen Wert.

4.1.4. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das O_2 -Molekül

Die elektrischen Wellenfunktionen mit und ohne externem Feld wurden für das O_2 -Molekül auf dem theoretischen Niveau CASSCF(12,10)/6-311+G(d) berechnet. Als Feldstärke für das externe Feld wurde hier, wie im Falle des N_2 -Moleküls, der Wert 0,067 au verwendet. Dies entspricht der experimentellen Intensität von $1,6 \times 10^{14}$ W/cm². O_2 ist in seinem elektronischen Grundzustand ein Biradikal, wobei die beiden entarteten $1\pi^*$ -Orbitale (π_g Symmetrie) jeweils einfach besetzt sind. Diese Entartung wird durch ein angelegtes externes Feld nicht aufgehoben. Daher kann die Ionisation prinzipiell aus beiden Orbitalen erfolgen. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wird den Elektronen von vornherein erlaubt mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus beiden Orbitalen zu tunneln. Dies wird realisiert, indem die Ionisationswahrscheinlichkeit aus einer Linearkombination der *beiden* Orbitale $1\pi_x^*$ und $1\pi_y^*$ berechnet wird. Die resultierende winkelabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit ist als rote Linie in Abbildung 4.4 dargestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (blaue Linie in Abbildung 4.4). Zur Berechnung der experimentellen Werte wurde das VMI-Spektrum aus Abbildung 4.1 über das Impulsintervall von 1,1 bis $2,2 \times 10^{-22}$ Ns integriert. Der Verlauf der experimentellen Ionisationsrate mit der Orientierung des Moleküls ist auch in gutem Einklang mit der Literatur [146].

Für die Berechnungen im MO-ADK-Modell wurde, analog zu den Referenzen [85, 146], ausschließlich das in der Polarisations Ebene (xy -Ebene) liegende π_g -Orbital verwendet. Die externe Feldstärke wurde ebenfalls entsprechend der Intensität des Experimentes gewählt. Die berechneten Werte (grüne Linie in Abbildung 4.4)

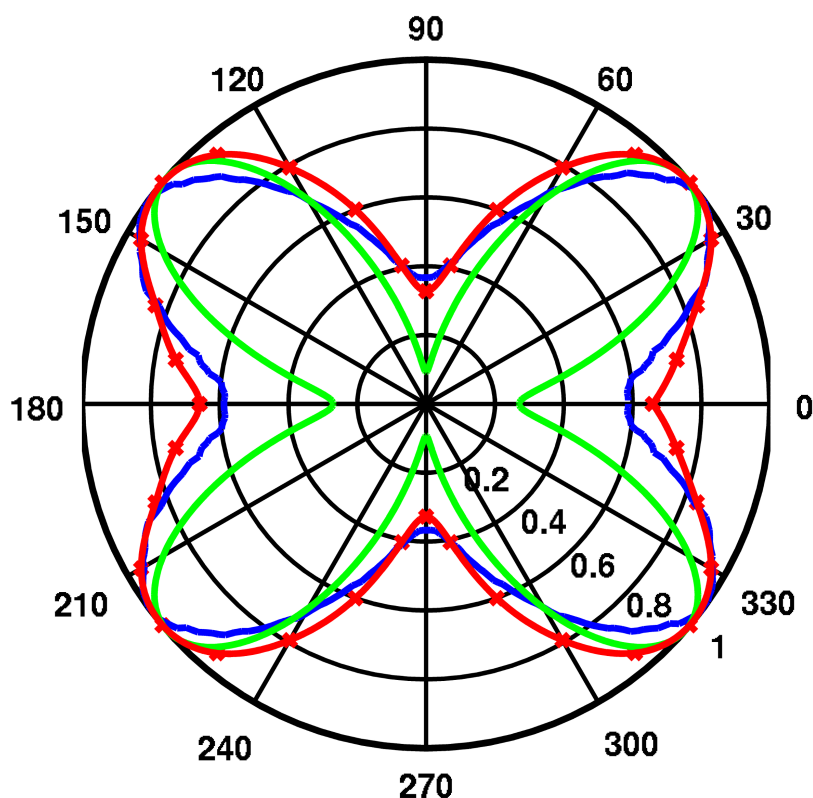


Abbildung 4.4.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO (Linearkombination aus den MOs $1\pi_x^*$ und $1\pi_y^*$) des O_2 -Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Grüne Linie: Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des N_2 -Moleküls, berechnet mit dem MO-ADK Modell. Blaue Linie: Experimentell gemessene winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit.

stimmen gut mit dem Experiment überein. Allerdings werden die Minima der Ionisationsrate für eine parallele bzw. eine senkrechte Orientierung des Moleküls überschätzt.

Abbildung 4.5 zeigt in grün die MO-ADK-Rechnung im Vergleich mit der in dieser Arbeit entwickelten quantenchemischen Methode unter der Annahme, dass die Ionisation nur aus *einem* MO (demselben wie im MO-ADK-Modell) erfolgen kann (rote Linie). Es ist ersichtlich, dass beide Graphen sehr ähnlich sind. Daraus ergibt sich, dass die MO-ADK-Theorie die Minima falsch vorhersagt, weil sie nur die Ionisation aus einem MO berücksichtigt. Werden in der hier entwickelten Methode jedoch beide π_g -Orbitale zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Ionisationsrate verwendet, stimmen sowohl die Minima entlang $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° als auch der gesamte Verlauf der Ionisationswahrscheinlichkeit wesentlich besser mit dem Experiment überein.

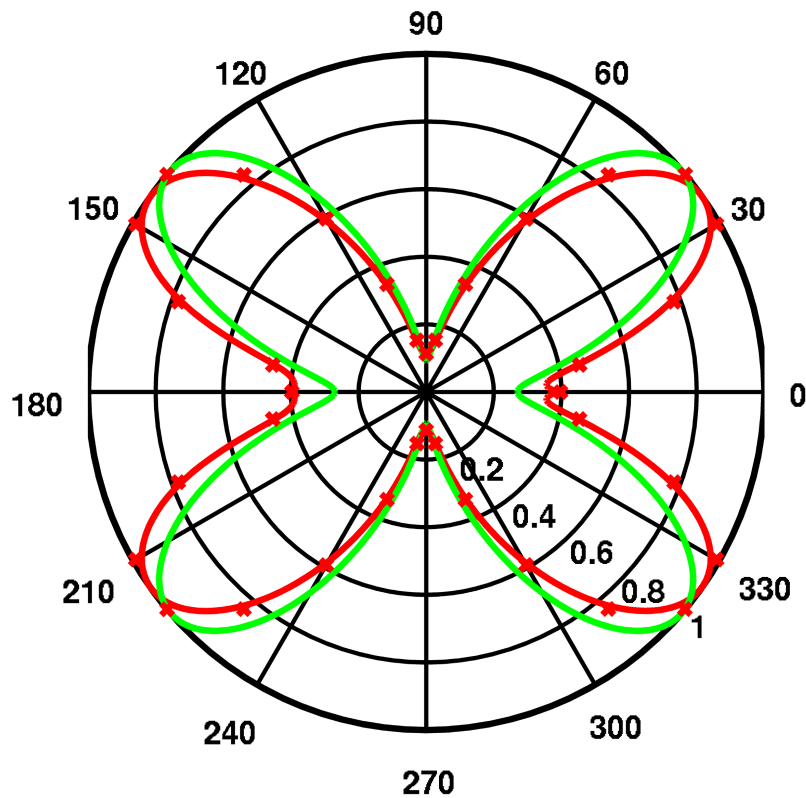


Abbildung 4.5.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO (dem $1\pi_x^*$ MO) des O_2 -Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Grüne Linie: Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des O_2 -Moleküls, berechnet mit dem MO-ADK Modell.

4.1.5. Winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für das CO-Molekül

Das CO-Molekül dient in diesen Untersuchungen als Testsystem für ein heteronukleares Molekül. In dieser Klasse von Molekülen sind die MOs nicht symmetrisch über beide Atome delokalisiert, sondern teilweise auf dem einen oder dem anderen Atom lokalisiert (siehe zum Beispiel Abbildung 2.11). Diese asymmetrische Verteilung der Elektronendichte führt im Ionisationsprozess dazu, dass die Wahrscheinlichkeit der Ionisation abhängig von der Orientierung des Moleküls (CO gegenüber OC) zum externen elektrischen Feld ist. Bei der Verwendung von ultrakurzen phasenstabilisierten Laserpulsen führen die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten zu einer Asymmetrie in der winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit. Dieser Effekt wird durch nicht phasenstabilisierte oder extrem lange Laserpulse ausgemittelt. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die winkelabhängigen Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten für

nicht phasenstabilisierte Laserpulse eingegangen. Darauf aufbauend werden dann die Ergebnisse der winkelabhängigen Tunnel-Ionisation unter Verwendung von phasenstabilen Lichtpulsen diskutiert.

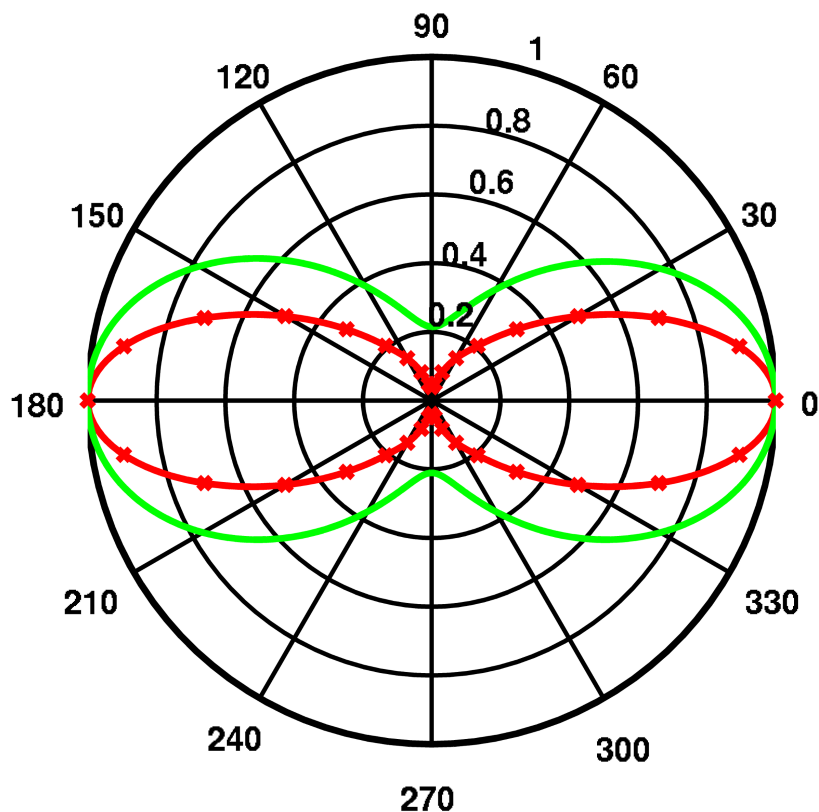


Abbildung 4.6.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO (dem 3σ MO) des CO-Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Grüne Linie: Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des CO-Moleküls, berechnet mit dem MO-ADK Modell.

Die elektronischen Wellenfunktionen des CO-Moleküls wurden auf dem theoretischen Niveau CASSCF(10,11)/6-311+G(d) berechnet. Als elektrische Feldstärke wurde $0,047$ au verwendet. Dies entspricht der experimentell verwendeten Intensität von $0,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Berechnet man die Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisation *ausschließlich* für das HOMO des CO-Moleküls (3σ), ergibt sich nach einer Mittelung über beide Orientierungen der in Abbildung 4.6 in rot dargestellte Verlauf der Ionisationswahrscheinlichkeiten. Dieser ist in vernünftiger Übereinstimmung mit den ebenfalls symmetrisierten Ionisationswahrscheinlichkeiten aus der MO-ADK-Theorie (siehe grüne Linie Abbildung 4.6). Beide winkelabhängigen Fragment-Muster sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Alnaser et al. [148].

Allerdings stehen die in Abbildung 4.6 gezeigten Winkelabhängigkeiten im Widerspruch zu den experimentellen Daten, die unter den oben genannten Parametern

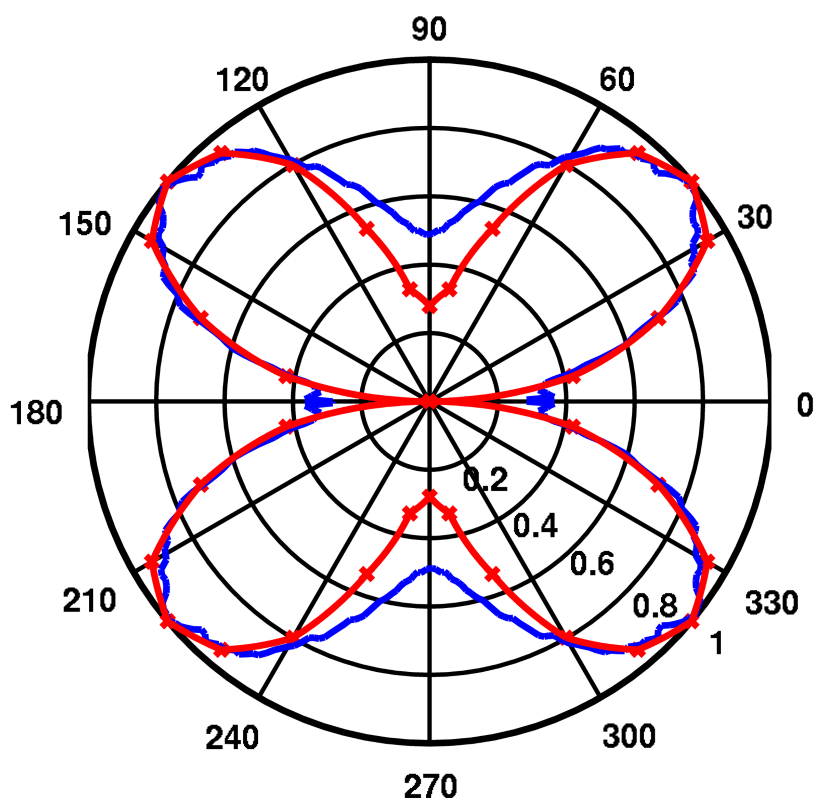


Abbildung 4.7.: Rote Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO und das HOMO–1 (den MOs 3σ und $1\pi_{x/y}$) des CO-Moleküls (die markierten Punkte kennzeichnen die berechneten Punkte). Blaue Linie: Experimentell gemessene winkelabhängige Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit.

gemessen worden sind (siehe Abbildung 4.1 (d)). Das VMI-Spektrum zeigt deutliche Maxima entlang der Winkel $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ und Minima entlang der Winkel $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° . Die blaue Linie in Abbildung 4.7 stellt die Integration des experimentellen Spektrums über den Impulsbereich von $0,3$ bis $0,9 \times 10^{-22}$ Ns dar. Auch hier ist dieses Fragment-Muster zu finden. Wie bereits eingangs angesprochen weist ein solches Muster darauf hin, dass das Elektron nicht nur aus dem HOMO ins Kontinuum tunnelt, sondern auch aus den energetisch tiefer liegenden entarteten HOMO–1-Orbitalen ($1\pi_{x/y}$). Werden nun diese drei Orbitale für die Berechnung der winkelabhängigen Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeiten verwendet, ergibt sich die in Abbildung 4.7 dargestellte rote Kurve. Vergleicht man diese mit den experimentellen Daten, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Datensätze. Auch das stärker ausgeprägte Minimum entlang der Winkel 0° und 180° gegenüber den Winkeln 90° und 270° wird von dem hier entwickelten Ansatz richtig vorhergesagt.

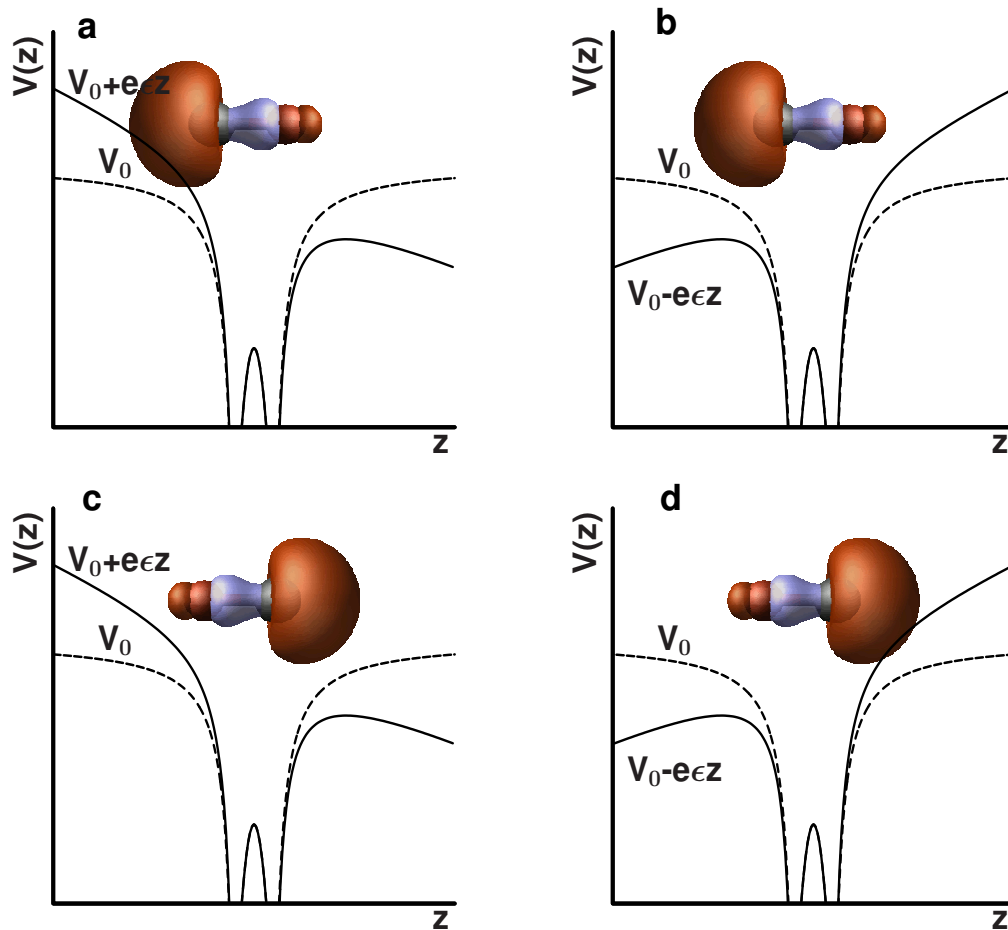


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellungen der orientierungsabhängigen (CO gegenüber OC) Ionisationswahrscheinlichkeit für das heteronukleare Molekül CO: (a) Ionisation von CO durch ein Maximum des elektrischen Feldes. (b) Ionisation von CO durch ein Minimum des elektrischen Feldes. (c) Ionisation von OC durch ein Maximum des elektrischen Feldes. (d) Ionisation von OC durch ein Minimum des elektrischen Feldes.

Asymmetrie in der winkelabhängigen Tunnel-Ionisation

Für die Beschreibung der Tunnel-Ionisation kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Ionisation mit größter Wahrscheinlichkeit um den Zeitpunkt des Maximalwertes von $|\epsilon(t)|$ erfolgt. $\epsilon(t)$ ist hier der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes. Werden nun phasenstabilisierte Pulse gemäß Gleichung 1.35 verwendet, so ist mit der CEP zum einen der Zeitpunkt des Maximalwertes von $|\epsilon(t)|$ und zum anderen auch das Vorzeichen bzw. die Richtung des elektrischen Feldes festgelegt. Verschiebt man die CEP eines Pulses um π , wechselt die Richtung des elektrischen Feldes. Der Zeitpunkt der Ionisation bleibt jedoch unverändert. Werden nun heteronukleare Moleküle wie das CO-Molekül durch einen solchen phasenstabilen Puls ionisiert, ist die Ionisationswahrscheinlichkeit von der Orientierung des Moleküls relativ zur Polarisationsachse abhängig. Dies ist schematisch in den Abbildungen 4.8 (a)–(d) gezeigt. Wird nun ein CO-Molekül von einem Maximum des elektrischen Feldes ionisiert, so ergibt sich das Bild wie Abbildung 4.8 (a). Hier ist das HOMO des CO-Moleküls zusammen mit einem Schnitt entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse durch das feldfreie Potential (gestrichelte schwarze Linie) sowie durch das gestörte Potential (durchgezogene schwarze Linie vgl. Abbildung 1.3) gezeigt. Abbildung 4.8 (b) zeigt grundsätzlich die gleiche Situation wie (a) mit dem Unterschied, dass hier die Ionisation durch ein Minimum des elektrischen Feldes induziert wird (sichtbar durch die gegenläufige Verkippung des gestörten Potentials). Bei einem Vergleich der schematischen Darstellungen in den Abbildungen 4.8 (a) und (b) wird ersichtlich, dass im zweiten Fall die Ionisationswahrscheinlichkeit wesentlich größer ist als im ersten. Die Ursache dafür ist, dass in (b) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Tunnelregion, durch den größeren Orbital-Lappen, deutlich höher ist als in (a). Betrachtet man nun zusätzlich die vertauschten Orientierungen des Moleküls, ergeben sich die in den Abbildungen 4.8 (c) und (d) gezeigten Situationen. Hier wird jeweils ein OC-Molekül durch ein Maximum (Abbildung 4.8 (c)) bzw. eine Minimum (Abbildung 4.8 (d)) ionisiert. Vergleicht man nun alle vier Abbildungen miteinander, fällt auf, dass die Abbildungen 4.8 (a) und (d) bzw. (b) und (c) die gleichen Situationen beschreiben. Dies bedeutet, dass eine Änderung der CEP um 1π äquivalent zu einer Änderung der Orientierung des Moleküls ist. Verwendet man einen phasenstabilen Laserpuls, so lässt sich eine deutliche Asymmetrie in der winkelabhängigen Ionisation erzeugen (siehe Abbildungen 4.8 (a) und (c) für die Orientierungen 0° und 180°). Eine explizite Berechnung der winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des CO-Moleküls unter Verwendung eines phasenstabilen Laserpulses mit der CEP 1π ist in Abbildung 4.9 als rote Linie gezeigt. Dieser Graph illustriert die beschriebene Orientierungsabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit. Wird nun zusätzlich die Ionisation aus den *beiden* entarteten HOMO-1-Orbitalen berücksichtigt, so ergibt sich die in Abbildung 4.9 grün dargestellte Winkelverteilung. Diese zeigt das Schmetterlings-Muster mit Maxima entlang der Winkel $45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$ und Minima entlang der Winkel $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° . Da die $1\pi_{x/y}$ -Orbitale ebenfalls eine asymmetrische Elektronenverteilung aufweisen (siehe Abbildung 2.11), beinhaltet

auch dieses Fragmentierungs-Muster eine orientierungsabhängige Asymmetrie bezüglich der Winkel 0° und 180° .

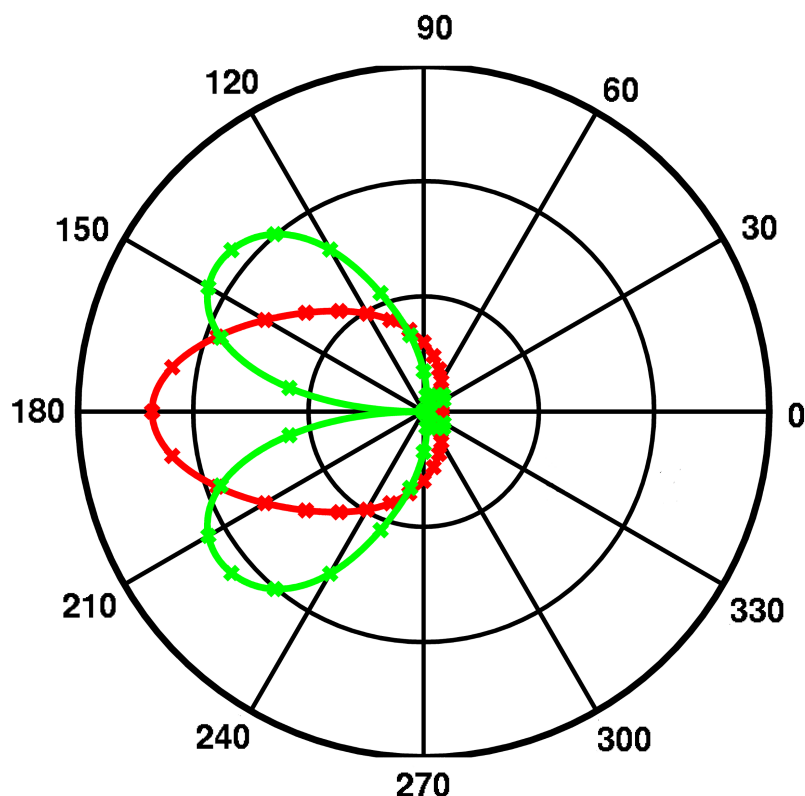


Abbildung 4.9.: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnelionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des CO-Moleküls unter Verwendung eines phasenstabilisierten Laserpulses.

Zur Quantifizierung der sichtbaren Asymmetrie wurden zunächst die winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten über die entsprechenden Winkel integriert. Damit werden die Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{left}}^{\text{ion}}$ und $P_{\text{right}}^{\text{ion}}$ des Ionisationsschrittes erhalten. Die beiden Wahrscheinlichkeiten sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} P_{\text{right}}^{\text{ion}} &= \int_{-\pi}^{\pi} T(\vartheta)^2 \sin(\vartheta) \, d\vartheta \\ P_{\text{left}}^{\text{ion}} &= \int_{\pi}^{3\pi} T(\vartheta)^2 \sin(\vartheta) \, d\vartheta. \end{aligned} \tag{4.1}$$

$T(\vartheta)$ entspricht hier der berechneten winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit nach Gleichung 1.47. Die Orientierungen des CO-Moleküls sind dabei so definiert, dass bei einem Winkel von 0° das C-Atom in Richtung der positiven y -Achse des Laborkoordinatensystems ausgerichtet ist. Mit Hilfe dieser Wahrscheinlichkeiten lässt

sich die Asymmetrie im Ionisationsschritt berechnen nach:

$$A_{\text{Ion}} = \frac{P_{\text{left}}^{\text{ion}} - P_{\text{right}}^{\text{ion}}}{P_{\text{left}}^{\text{ion}} + P_{\text{right}}^{\text{ion}}}. \quad (4.2)$$

Damit berechnet sich die Asymmetrie aus der Ionisation für einen phasenstabilen Puls der Intensität $0,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ und mit einer CEP von 1π zu $0,98$.

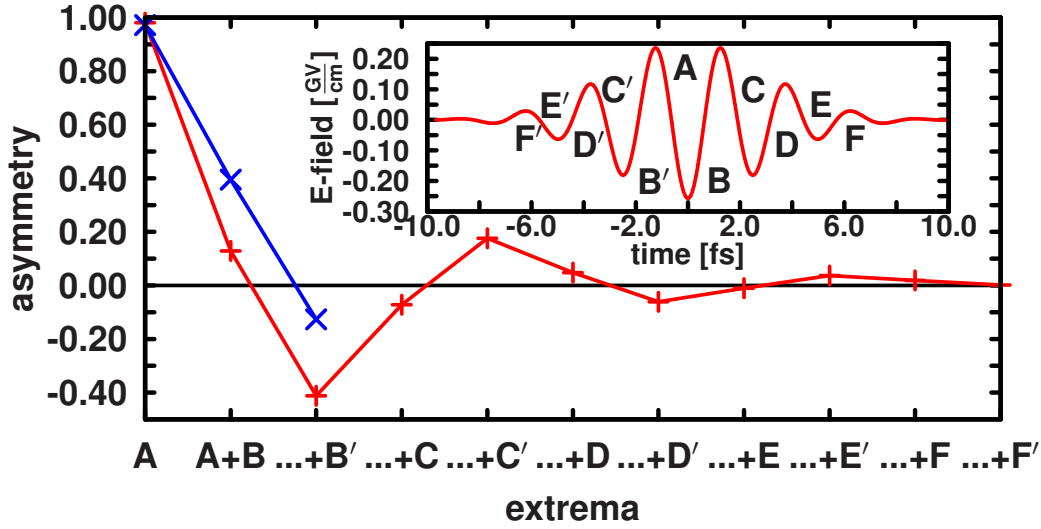


Abbildung 4.10.: Berechnete Asymmetrien (rote Linie mit +-Markierungen) für verschiedene Kombinationen der zur Ionisation beitragenden Halbzyklen des Laserpulses (gezeigt im Einsatz). Die gestrichelte Linie zeigt die entsprechenden Werte nach einer Mittelung über das Laser-Wechselwirkungs-Volumen.

Geht man nun davon aus, dass der Ionisationsprozess nicht nur am Maximum von $|\epsilon(t)|$ stattfindet, sondern auch an den Maxima bzw. Minima der benachbarten Halbzyklen des elektrischen Feldes, so müssen die winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten für die betreffenden Feldstärken (I_{ion}) unter Berücksichtigung des Vorzeichens des elektrischen Feldes berechnet werden. Aus diesen Ionisationswahrscheinlichkeiten $T(\vartheta, I_{\text{ion}})$ lassen sich dann die Wahrscheinlichkeiten $P_{\text{left}}^{\text{ion}}(I_{\text{ion}})$ und $P_{\text{right}}^{\text{ion}}(I_{\text{ion}})$ ermitteln. Die jeweiligen Asymmetrien ergeben sich durch Addition der $P_{\text{left}}^{\text{ion}}(I_{\text{ion}})$ - und $P_{\text{right}}^{\text{ion}}(I_{\text{ion}})$ -Wahrscheinlichkeiten und anschließender Berechnung der Asymmetrie (siehe Gleichung 4.2). Die so berechneten Asymmetrien für verschiedene Kombinationen der zur Ionisation beitragenden Halbzyklen des Laserpulses sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Der Einsatz in Abbildung 4.10 stellt den verwendeten Laserpuls zusammen mit der Zuordnung der Extrema des Laserpulses dar. Wird davon ausgegangen, dass ausschließlich das Minimum A zur Ionisation beiträgt, berechnet sich die Asymmetrie auf den Wert $0,98$ (siehe oben und rote Linie in Abbildung 4.10). Berücksichtigt man zusätzlich die beiden benachbarten Extrema B und B', ergibt sich

aus Abbildung 4.10, dass die Maxima B und B' die Asymmetrie verringern ($A+B$) bzw. das Vorzeichen wechselt ($A+B+B'$). Werden mehr und mehr ionisierende Extrema zur Berechnung der Asymmetrie herangezogen, konvergiert die Asymmetrie gegen null. Dies entspricht auch der Erwartung, dass sich für länger Picosekunden- oder Nanosekunden-Laserpulse mit vielen zur Ionisation beitragenden Extrema die Asymmetrie im Ionisationsschritt ausmittelt.

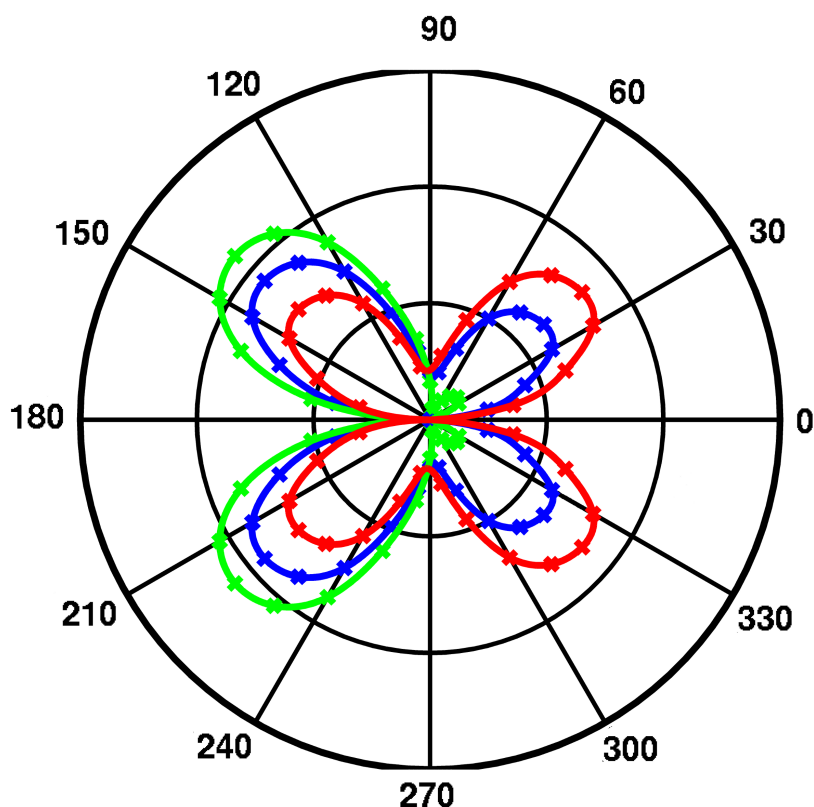


Abbildung 4.11.: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit nach der Mittelung über das Laser-Wechselwirkungs-Volumen für das HOMO und das HOMO-1 (den MOs 3σ und $1\pi_{x/y}$) des CO-Moleküls unter Verwendung eines phasenstabilisierten Laserpulses. Grüne Linie: Ionisation durch Maximum A. Blaue Linie: Ionisation durch Maxima A und B. Rote Linie: Ionisation durch Maxima A, B und B'.

Im experimentell verwendeten Aufbau wird der Laser auf den Kreuzungspunkt mit dem Molekularstrahl fokussiert. Dadurch wird ein Volumen definiert, in dem die Wechselwirkung zwischen dem Lichtpuls und den Molekülen stattfindet. Allerdings ist die Intensität des elektrischen Feldes senkrecht zur Laserpropagationsrichtung in diesem Volumen nicht konstant, sondern folgt einer Gaußverteilung mit der maximalen Intensität im Zentrum des Fokus. Dies wiederum hat zur Folge, dass nicht alle Moleküle im Interaktionsvolumen mit der gleichen Intensität ionisiert werden [149]. Um die Auswirkung dieses Effektes zu untersuchen, wurden die winkelabhängigen

Ionisationswahrscheinlichkeiten, nach Referenz [149], über das Fokusvolumen unter Verwendung eines gaußförmigen Intensitätsprofils gemittelt (siehe Abschnitt B). Die Ergebnisse für die drei ausgeprägtesten Halbzyklen sind in Abbildung 4.11 in blau dargestellt. Aus diesen drei ermittelten Werten lassen sich die, über das Fokusvolumen gemittelten, winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten berechnen. Diese sind in Abbildung 4.11 zusammengestellt. Wird nur das Minimum A als ionisierender Extrempunkt vorausgesetzt, so ergibt sich der asymmetrische grüne Graph. Die Einbeziehung des Maximums B führt zu einer deutlichen Verringerung der Asymmetrie und liefert die blaue Kurve in Abbildung 4.11. Bezieht man auch das Maximum B' in die Mittelung ein, so wechselt auch hier das Vorzeichen der Asymmetrie und es ergeben sich die in Abbildung 4.11 in rot dargestellten winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten. Vergleicht man die drei Punkte in der Abbildung 4.10, stellt sich heraus, dass die Mittelung über das Intensitätsprofil des Fokusvolumens den allgemeinen Trend des roten Graphen wiedergibt, die absoluten Werte etwas verringert sind.

Abbildung 4.12 zeigt zum einen die experimentellen Daten. Zum anderen ist in dieser Abbildung die durch Mittelung über das Fokusvolumen und Miteinbeziehung der drei ausgeprägtesten Halbzyklen erhaltenen winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten dargestellt. Ein Vergleich der beiden Datensätze offenbart, dass sowohl die gefundenen Winkelverteilungen der ionischen Fragmente als auch die Asymmetrien in Theorie und Experiment gut übereinstimmen. Allerdings gilt es hier noch einmal festzuhalten, dass die experimentell gemessene Asymmetrie sowohl die Asymmetrie des Ionisations- als auch des Dissoziationsschrittes (siehe Abschnitt 2.1.2) beinhaltet. Letztere ist nach den im Abschnitt 2.1.2 durchgeführten Berechnungen jedoch deutlich kleiner.

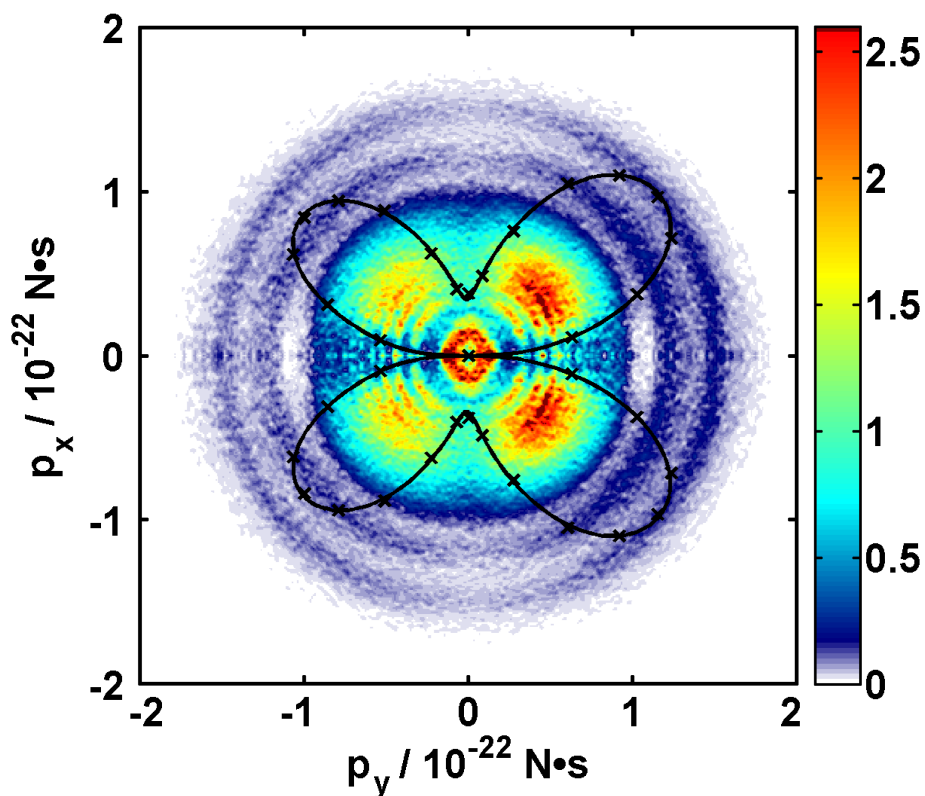


Abbildung 4.12.: Vergleich der experimentellen und theoretischen Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit: VMI-Spektren (Polarisationsrichtung des Laserpulses ist horizontal) der ionischen Fragmente C^+ aus CO (siehe Abbildung 4.1 (d)). Schwarze Linie: Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit nach der Mittelung über das Laser-Wechselwirkungs-Volumen für das HOMO und das HOMO-1 (den MOs 3σ und $1\pi_{x/y}$) des CO-Moleküls (entspricht der roten Linie in Abbildung 4.11).

4.2. QMC–Wellenpakete für die Simulation des Ionisationszeitpunktes

Neben der Kenntnis der Winkelabhängigkeit des Ionisationsprozesses ist vor allem die Berechnung des Ionisationszeitpunktes, bzw. der Ionisationszeitpunkte extrem wichtig für die Beschreibung von Starkfeld–Experimenten. In diesen haben die Ionisationsprozesse oftmals eine entscheidende Bedeutung. Zur Simulation dieser Zeitpunkte wurde im Rahmen dieser Dissertation der von Leth et al. [17] entwickelte und in Abschnitt 1.5.2 diskutierte MCWP–Ansatz verwendet. Stehen für ein beliebiges Molekül die benötigten Ionisationsraten zur Verfügung, kann dieser Ansatz sowohl einen einzelnen Ionisationsschritt als auch die sequenzielle Mehrfach–Ionisation beschreiben. Somit ist die MCWP–Methode besonders geeignet um Experimente zu beschreiben, in denen ein- und mehrfach–ionisierte Moleküle untersucht werden.

Der MCWP–Ansatz wurde von den Entwicklern an Hand der Doppelionisation des H_2 –Moleküls vorgestellt und getestet [17, 150]. Die benötigten abstandsabhängigen Ionisationsraten für die Reaktion wurden aus den Referenzen [151] und [152] entnommen. Diese sind jedoch ausschließlich zur Berechnung der Raten für das H_2 –Molekül geeignet. Im Gegensatz dazu ist der von Yudin und Ivanov entwickelte Ansatz zur Berechnung der abstandsabhängigen Ionisationsraten in der Lage, beliebige zweiatomige Moleküle zu behandeln [18]. Daher wurde im Rahmen dieser Dissertation die MCWP–Methode unter Verwendung der Raten aus den Referenzen [151, 152] implementiert und die Methode gegen die Referenzen [17, 150] getestet. Des Weiteren wurde der MCWP–Ansatz auch mit den Raten nach Yudin et al. [18] implementiert, um den Ansatz auf beliebige zweiatomige Moleküle zu erweitern. Eine explizite Diskussion der theoretischen Grundlagen der Ansätze zur Berechnung der abstandsabhängigen Ionisationsraten nach den Referenzen [18] und [151] ist im Forschungsbericht [153] zu finden.

4.2.1. Dissoziative Doppelionisation des H_2 –Moleküls

Um die beiden Implementierungen des MCWP–Ansatzes zu testen, wurde in dieser Arbeit ebenfalls die dissoziative Doppelionisation des H_2 –Moleküls in ultrakurzen, intensiven Laserfeldern untersucht. Dieses Testsystem wurde gewählt, da die Doppelionisation des Moleküls sowohl experimentell [154–159] als auch theoretisch [150, 154, 160, 161] bereits gut untersucht worden ist. Daher ist dieses System ein guter Bezugspunkt sowohl für die Methode selbst als auch für die abweichende Implementierung. In Anlehnung an Referenz [17] wurden insgesamt vier molekulare Zustände betrachtet. Einen generellen Überblick über die während der Reaktion ablaufenden Prozesse liefert Abbildung 4.13. Das molekulare System ist vor der Wechselwirkung mit dem Laserfeld im vibronischen und elektronischen Grundzustand des H_2 –Moleküls (siehe schwarze Potentialfläche und hellblaues Wellenpaket in Abbildung 4.13). Während der Interaktion des externen Feldes mit dem Molekül wird ein Elektron aus dem doppelt besetzten, bindenden MO entfernt. Diese erste Ionisati-

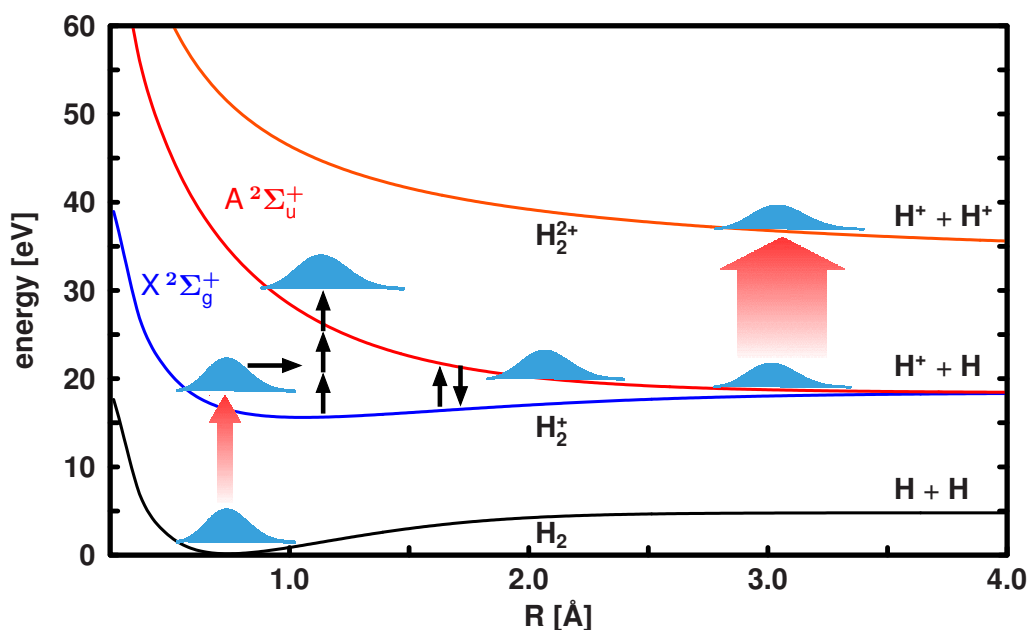


Abbildung 4.13.: Darstellung der während der dissoziative Doppelionisation des H_2 -Moleküls ablaufenden Prozesse und der vier beteiligten Potentialflächen. Während des ionisierenden Pulses wird das Wellenpaket zunächst vom neutralen Zustand (schwarze Potentialfläche) in den elektronischen Grundzustand des einfach geladenen Ions (blaue Potentialfläche) transferiert (schmälerer roter Pfeil). Zwischen der ersten und der zweiten Ionisation (breiterer roter Pfeil) koppelt der Laserpuls den $X^1\Sigma_g^+$ - mit dem $A^1\Sigma_u^+$ Zustand (rote Potentialfläche). Nach dem zweiten Ionisationsschritt dissoziiert das System entlang des repulsiven Potentials des H_2^+ -Moleküls (orange Potentialfläche). Beide Ionisationen passieren in bestimmten Zeiträumen. Die MCWP-Methode jedoch verwendet alle möglichen Ionisationszeiten und erhält das richtige physikalische Bild durch entsprechende Mittelung.

on kann als senkrechte Anregung des Systems aus dem elektronischen Grundzustand des H_2 -Moleküls in den elektronischen Grundzustand des H_2^+ -Moleküls angesehen werden (schmäler roter Pfeil in Abbildung 4.13). Somit liegt nach diesem Prozess ein vibronisches Wellenpaket im $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand vor (siehe blaue Potentialfläche und hellblaues Wellenpaket in Abbildung 4.13). Wie durch den horizontalen schwarzen Pfeil in Abbildung 4.13 angedeutet, propagiert dieses Wellenpaket nun in Richtung des äußeren Wendepunktes des bindenden Potentials. Während sich das System im einfach geladenen Zustand befindet, koppelt das noch vorhandene externe Laserfeld das Wellenpaket aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - mit dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand (vertikale schwarze Pfeile in Abbildung 4.13). Durch die weitere Wechselwirkung des ultrakurzen, intensiven Laserpulses mit dem einfach geladenen System wird schließlich das zweite Elektron aus dem Molekül entfernt. Auch diese zweite Ionisation kann als senkrechte Anregung aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - bzw. dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des H_2^+ -Moleküls in das stark repulsive Potential des H_2^{2+} -Moleküls betrachtet werden (breiter roter Pfeil in Abbildung 4.13). Auf die zweite Ionisation folgt die Coulomb-Explosion des Systems entlang des $1/R$ -Potentials (siehe orange Potentialfläche in Abbildung 4.13). Im Experiment kann die Impulsverteilung der H^+ -Fragmente mittels VMI oder COLTRIMS gemessen werden.

4.2.2. Theoretische Beschreibung der dissoziativen Doppelionisation des H_2 -Moleküls

Startpunkt der MCWP-Rechnungen war der vibronische und elektronische Grundzustand des H_2 -Moleküls $\chi_h(t=0, R)$. Für das neutrale System wurde ein elektronischer Zustand berücksichtigt, auf dem das System bis zur ersten Ionisation t_1 propagiert wurde. Zum Zeitpunkt der Ionisation wurde das Wellenpaket, unter Anwendung des Sprungoperators C_h , auf die Wellenfunktion $\chi_h(t=t_1, R)$ in den $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand des H_2^+ -Moleküls projiziert. Der Operator C_h (C_m -Operator für die Ionisation aus dem neutralen Zustand) wurde aus den entsprechenden Ionisationsraten nach Gleichung 1.51 berechnet. In der Dynamik des einfach geladenen Systems wurde die laserinduzierte Kopplung der Zustände $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$ berücksichtigt. Die zweite Ionisation zum Zeitpunkt t_2 führt schließlich zur Coulomb-Explosion des Systems entlang des repulsiven Potentials des H_2^{2+} -Moleküls. Dieser zweite Ionisationsschritt kann folglich aus beiden elektronischen Zuständen, also dem $X^1\Sigma_g^+$ - und dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, stattfinden. Daher erfolgte die Projektion auf das $1/R$ -Potential unter Verwendung der Wellenfunktionen $\chi_g(t=t_2, t_1, R)$ und $\chi_u(t=t_2, t_1, R)$ sowie unter Anwendung der berechneten Sprungoperatoren C_g (für die Ionisation aus dem $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand) und C_u (für die Ionisation aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand). Als Ergebnis wurden die Wellenfunktionen $\chi_{c_g}(t=t_2, t_1, R)$ bzw. $\chi_{c_u}(t=t_2, t_1, R)$ erhalten. Sie entsprechen also den Wellenfunktionen nach der ersten Ionisation zum Zeitpunkt T_1 und der zweiten Ionisation zum Zeitpunkt T_2 . Als Anknüpfungspunkt an die Experimente diente das Spektrum der kinetischen Energie des H^+ -Fragmentes nach vollständiger Dissoziation des H_2^{2+} -Moleküls. Zur Berechnung des Spektrums müssen die Wellenfunktionen $\chi_{c_g}(t=t_2, t_1, R)$ und $\chi_{c_u}(t=t_2, t_1, R)$ nicht auf dem H_2^{2+} -Potential propagiert

werden, da alle Informationen bezüglich der Verteilung der kinetischen Energie bereits in den Wellenfunktionen enthalten sind. Die Spektren der kinetischen Energie $E_g(t_1, t_2)$ bzw. $E_u(t_1, t_2)$ wurden somit direkt durch Projektion der Wellenfunktionen $\chi_{c_g}(t = t_2, t_1, R)$ bzw. $\chi_{c_u}(t = t_2, t_1, R)$ auf die energienormierten Eigenfunktionen des $1/R$ -Potentials berechnet [17, 153]:

$$E_a(t_1, t_2) = \sum_E |\langle \chi_E | \chi_{c_a}(t = t_2, t_1, R) \rangle|^2 \quad \text{mit } a \in \{g, u\}. \quad (4.3)$$

Dabei läuft die Summe über die diskreten Energien E . χ_E entspricht der Eigenfunktion des $1/R$ -Potentials mit der Eigenenergie E .

Zur Berechnung des über alle Ionisationszeiten t_1 und t_2 sowie alle Pfade gemittelten Spektrums der kinetischen Energie E_{tot} wurde das Verfahren des deterministischen Samplings verwendet (siehe Abschnitt 1.5.2). Somit ergibt sich E_{tot} durch:

$$E_{tot} = \sum_{t_1} \sum_{t_2} P_h(t_1) P_{gu}(t_2 | T_1) \times \left\{ \sum_{a=g,u} P(a | t_1, t_2) E_a(t_1, t_2) \right\}. \quad (4.4)$$

Der Gewichtungsfaktor $P_h(t_1)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass das System zum Zeitpunkt t_1 das erste Mal ionisiert wurde. Gemäß Gleichung 1.64 kann $P_h(t_1)$ durch die Abnahme der Norm im elektronischen Grundzustand des H_2 -Moleküls und unter Verwendung des nicht-hermiteschen Hamilton-Operators bestimmt werden. Darauf aufbauend ist der Gewichtungsfaktor $P_{gu}(t_2 | t_1)$ die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül zum Zeitpunkt t_2 das zweite Mal ionisiert wird, unter der Bedingung, dass die erste Ionisation zum Zeitpunkt t_1 stattgefunden hat. Dabei ist $P_{gu}(t_2 | t_1)$ unabhängig davon, aus welchem elektronischen Zustand ($X^1\Sigma_g^{+-}$ oder $A^1\Sigma_u^{+-}$ -Zustand) die zweite Ionisation stattfindet und kann analog zu $P_h(t_1)$ durch Gleichung 1.65 berechnet werden. Die Gewichtungsfaktoren $P(g | t_1, t_2)$ bzw. $P(u | t_1, t_2)$ spiegeln die Wahrscheinlichkeiten wider, dass die zweite Ionisation aus dem $X^1\Sigma_g^{+-}$ bzw. $A^1\Sigma_u^{+-}$ -Zustand stattgefunden hat¹.

Für die dissoziative Doppelionisation des H_2 -Moleküls wurde ein ultrakurzer, intensiver und gaußförmiger Laserpuls der Frequenz $\omega = 800$ nm, der Intensität 6×10^{13} W/cm² und einer Halbwertsbreite von FWHM = 40 fs (vgl. Abbildung 4.14) verwendet. Die einzelnen Potentiale und ortsabhängigen Operatoren wurden auf einem äquidistanten Ortsgitter mit 2048 Punkten in einem Intervall von 0,27 bis 26,47 Å dargestellt. Die zeitliche Entwicklung des Systems wurde mit Hilfe des Chebyshev-Verfahrens unter Verwendung eines Zeitschrittes von 24 as durchgeführt.

¹dabei gelten die Bedingungen, dass die erste Ionisation zum Zeitpunkt t_1 und die zweite zum Zeitpunkt t_2 stattgefunden hat.

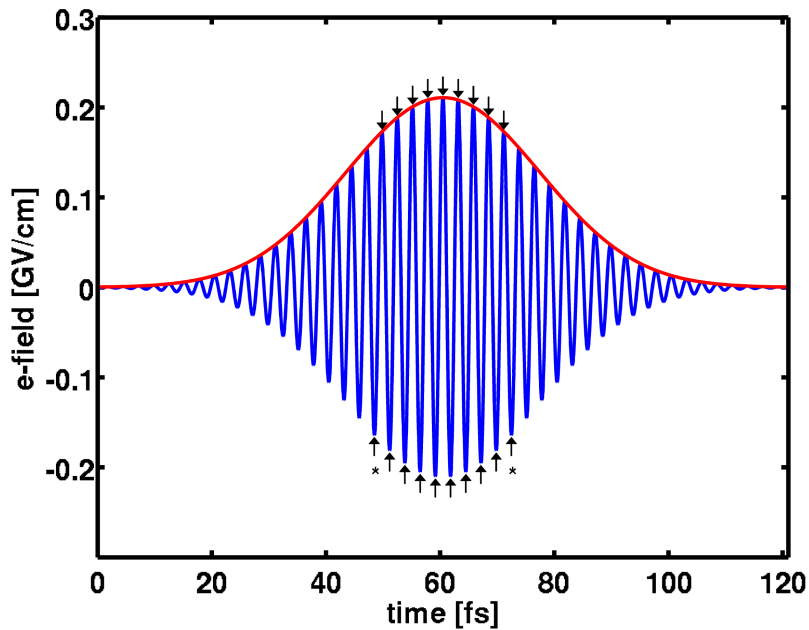


Abbildung 4.14.: Für die Simulation der Doppelionisation des H_2 -Moleküls verwendeter Laserpuls der Frequenz $\omega = 800$ nm, der Intensität 6×10^{13} W/cm^2 und einer Halbwertsbreite von $\text{FWHM} = 40$ fs. Die vertikalen Pfeile zeigen die für das deterministische Sampling verwendeten t_1 -Zeiten an (siehe Seite 127). Das Symbol * kennzeichnet die zwei zusätzlichen t_1 -Zeiten, die für die nach Yudin et al. modifizierte Implementierung zusätzlich verwendet wurden.

4.2.3. Theoretische Ergebnisse der dissoziativen Doppelionisation des H_2 -Moleküls

Für die Berechnung der Doppelionisation wurde zunächst eine Propagation im H_2 -Molekül unter Verwendung des nicht-hermiteschen Hamilton-Operators mit dem Sprungoperator C_h und dem Laserfeld aus Abbildung 4.14 durchgeführt. Der sich ergebende Verlauf der Norm unter Verwendung der Ionisationsrate aus Referenz [151] ist in Abbildung 4.15 a) dargestellt und weist eine stufenweise Abnahme der Norm im Zeitfenster zwischen 50 und 70 fs auf. Ein Vergleich des Verlaufes der Norm mit dem Laserpuls (Abbildung 4.14) zeigt, dass die jeweiligen Sprünge zu den Zeiten der Extrema des elektrischen Feldes erfolgen. Die Größe der jeweiligen Sprünge korrelieren mit der Intensität des elektrischen Feldes. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Ionisationswahrscheinlichkeit exponentiell von der Intensität des elektrischen Feldes abhängt [69]. Vergleicht man Abbildung 4.15 a) mit den Ergebnissen der Ionisationsrate aus Referenz [18] (Abbildung 4.15 b)), zeigt sich, dass sich der Verlauf der beiden Normveränderungen stark ähnelt. Dabei sind sowohl das stufenförmige Verhalten als auch das Zeitfenster weitgehend identisch. Lediglich der absolute Verlust der Norm unterscheidet sich in beiden Abbildungen.

Die Dynamik der Normverluste ist auch in den Abbildungen 4.16 a) und b) zu

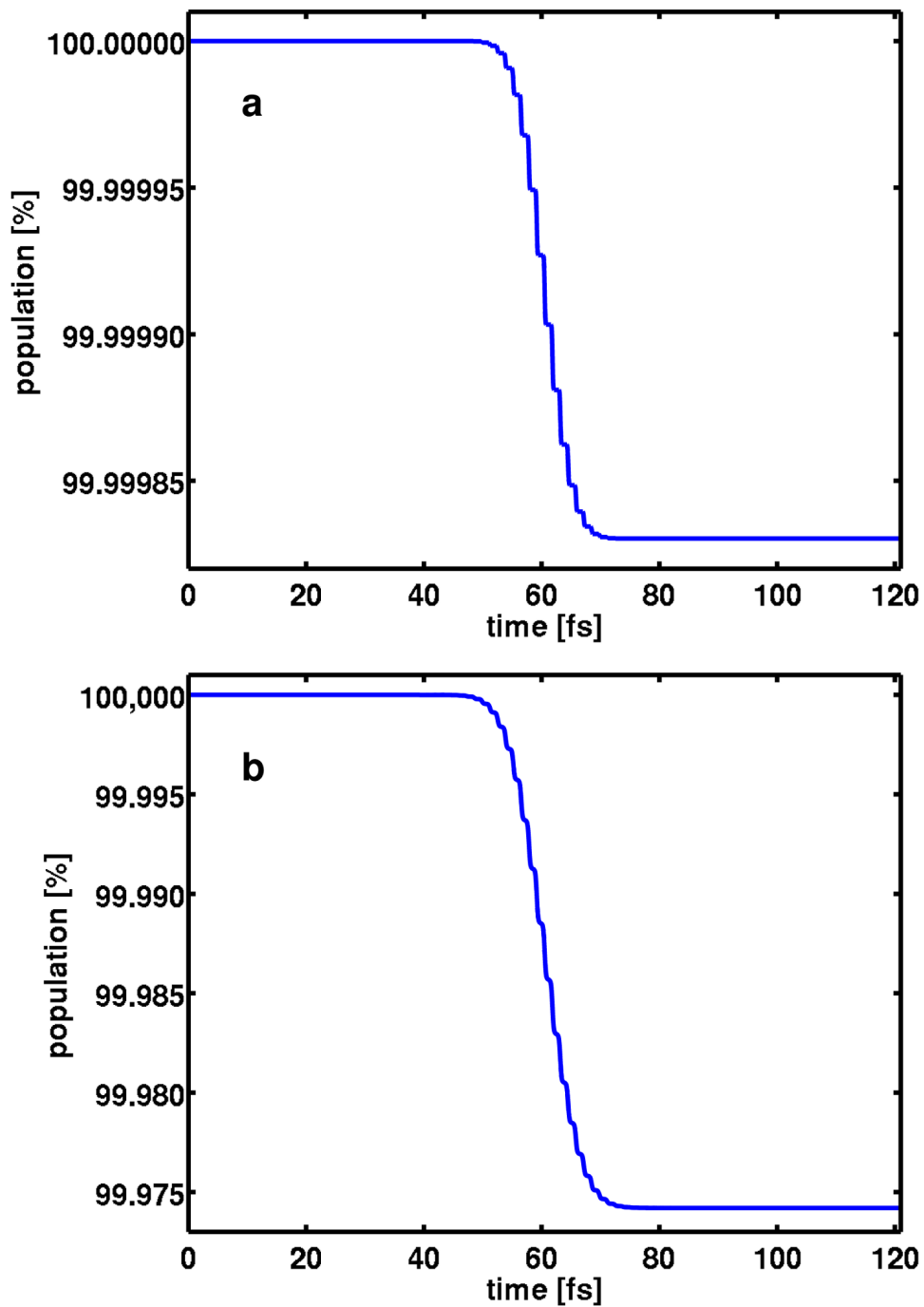


Abbildung 4.15.: Abnahme der Norm des Wellenpaketes im elektronischen Grundzustand des H_2 -Moleküls durch die Propagation mit dem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator: a) unter Verwendung der Ionisationsrate nach Leth et al. [17] b) unter Verwendung der Ionisationsrate nach Yudin et al. [18].

sehen. Beide Abbildungen zeigen die Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die auf den ionischen $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte wird durch Anwendung des Sprungoperators C_h (berechnet nach [151] für a) bzw. nach [18] für b)) auf die Wellenfunktion $\chi_h(t, R)$ und anschließender Bildung des Betragsquadrats erzeugt. Auch diese Abbildungen zeigen, dass die meiste Population in den ionischen Zustand transferiert wird, wenn das elektrische Feld einen Extrempunkt erreicht. Vergleicht man die R -Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte im $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand mit dem Gleichgewichtsabstand im H_2 -Molekül (0,79 Å), wird offensichtlich, dass die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion, welche auf den ionischen Zustand projiziert wird, zu größeren internuklearen Abständen hin verschoben ist. Diese Tatsache reflektiert die R -Abhängigkeit der Ionisationsrate. Für die nach Yudin et al. [18] berechneten Ionisationsraten (Abbildungen 4.16 b)) ist dieser Effekt ausgeprägter als für die Raten nach Leth et al. [17], da hier ein zweites Maximum in der Wahrscheinlichkeitsdichte bei größeren Kernabständen existiert. Dieses zweite Maximum könnte einer Charge-resonance-enhanced-ionization [162] Rechnung tragen. Die beiden unterschiedlichen Implementierungen in den Abbildungen 4.16 a) und b) zeigen deutlich, dass die nach Yudin et al. berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten etwa um den Faktor 100 größer sind als die nach Leth et al. berechneten.

Aus den Abbildungen 4.16 a) und b) kann ebenfalls gefolgert werden, dass nicht für alle möglichen t_1 Zeiten eine Propagation im einfach ionisierten H_2^+ -System durchgeführt werden muss, um eine aussagekräftige Mittelung zu erhalten. Die t_1 -Zeiten wurden so gewählt, dass diese mit den Extrema des elektrischen Feldes zusammenfallen. Dies ist vor allem deshalb gerechtfertigt, weil zu diesen Zeiten die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation am größten ist. Des Weiteren ist dieses Vorgehen sinnvoll, weil sich die Form der Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion entlang R , abgesehen von der Gesamt-Amplitude, nicht ändert. Für das deterministische Sampling wurden 17 bzw. 19 (für die Berechnung der Raten nach Referenzen [151, 152] bzw. nach Referenz [18]) Propagationen im einfach ionisierten H_2^+ -System mit verschiedenen initialen Zeiten t_1 und den zugehörigen Wellenfunktionen durchgeführt. Bei der Wahl der t_1 -Zeiten wurde darauf geachtet, dass immer beide Extrema mit der gleichen Intensität verwendet wurden. Die Anzahl der t_1 -Zeiten wurde systematisch erhöht, bis die Spektren der kinetischen Energieverteilung konvergiert waren. Die betrachteten t_1 -Zeiten sind in Abbildung 4.14 als schwarze Pfeile dargestellt. Das Symbol * in Abbildung 4.14 kennzeichnet die zwei t_1 -Zeiten, die für die nach Yudin et al. modifizierte Implementierung zusätzlich verwendet wurden.

Die Wahrscheinlichkeitsdichten der Wellenfunktion, die aus dem $X^1\Sigma_g^+$ - bzw. $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand im zweiten Ionisationsschritt auf das $1/R$ -Potential projiziert wurden, sind in den Abbildungen 4.17 und 4.18 als Funktion der Zeit dargestellt. Für beide Graphen gilt die Annahme, dass die erste Ionisation zum Zeitpunkt $t_1 = 52,5$ fs stattgefunden hat. Die Teile a) der Abbildungen zeigen die Wahrscheinlichkeitsdichten, die mit den nach Leth et al. [17] berechneten Ionisationsraten erzeugt worden sind. Die Teile b) der Abbildungen zeigen hingegen die Wahrscheinlichkeitsdichten,

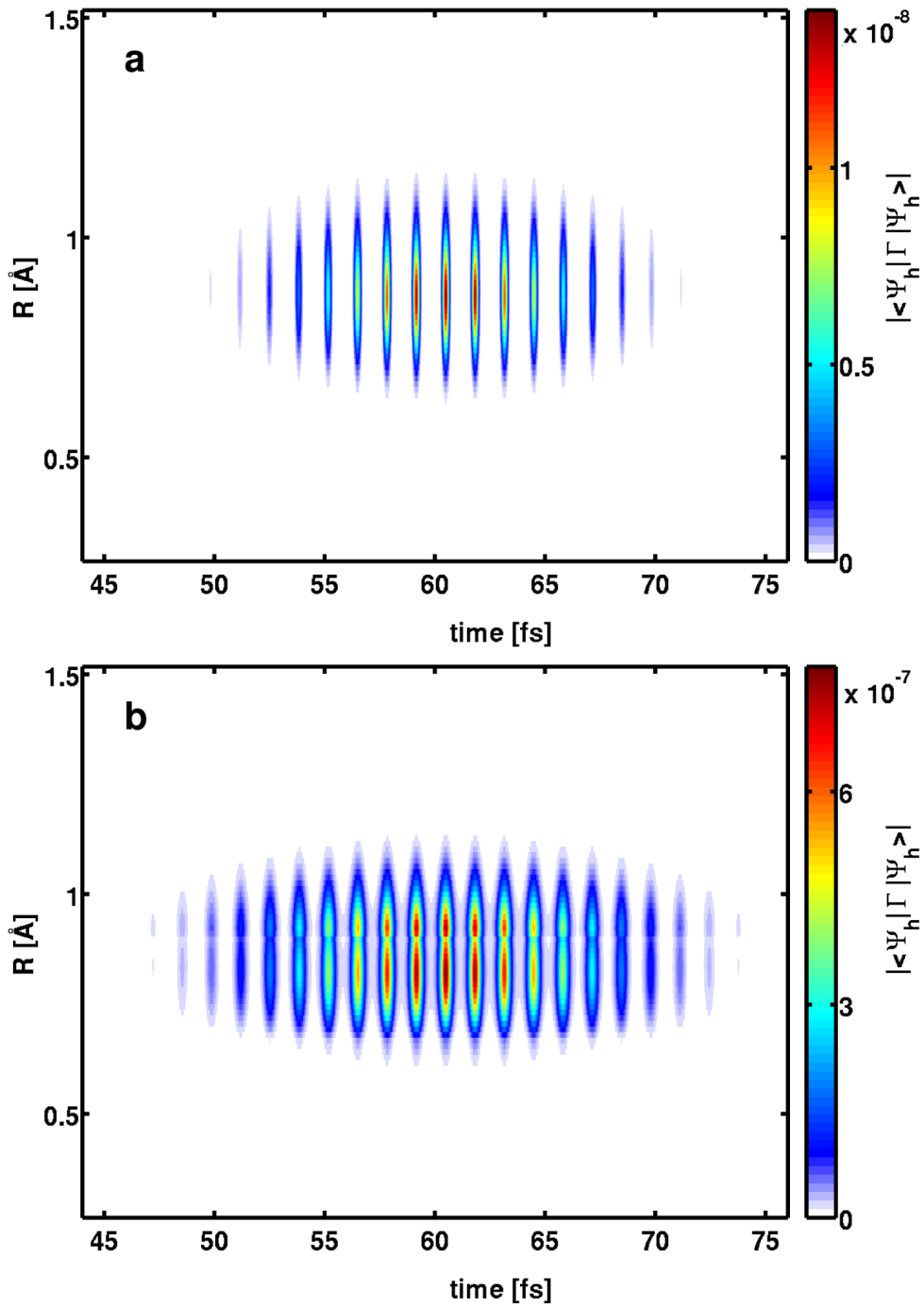


Abbildung 4.16.: Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die auf den ionischen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes: a) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Leth et al. [17] b) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Yudin et al. [18].

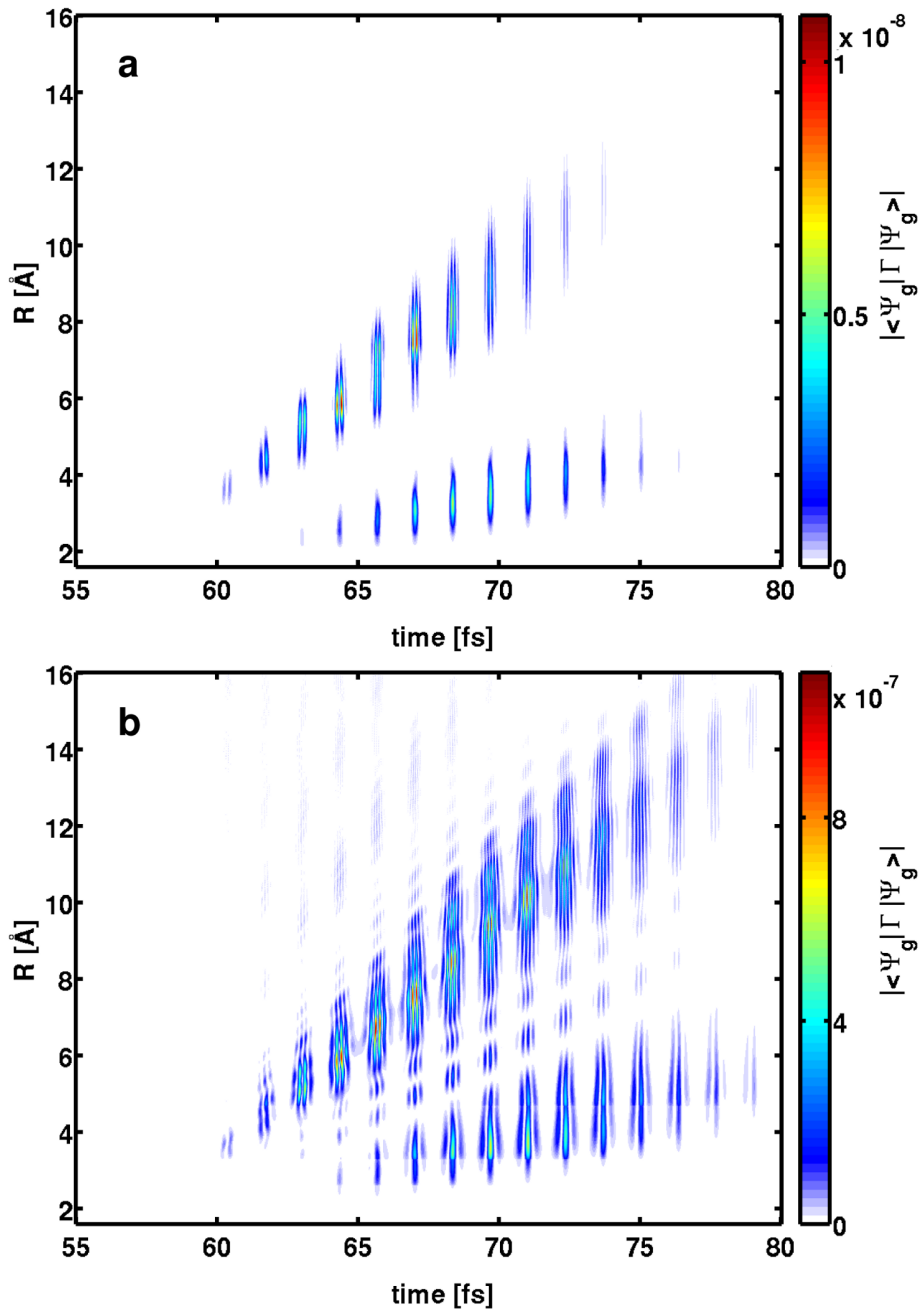


Abbildung 4.17.: Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand auf den doppelt geladenen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes für eine t_1 -Zeit von 52,5 fs: a) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Leth et al. [17] b) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Yudin et al. [18].

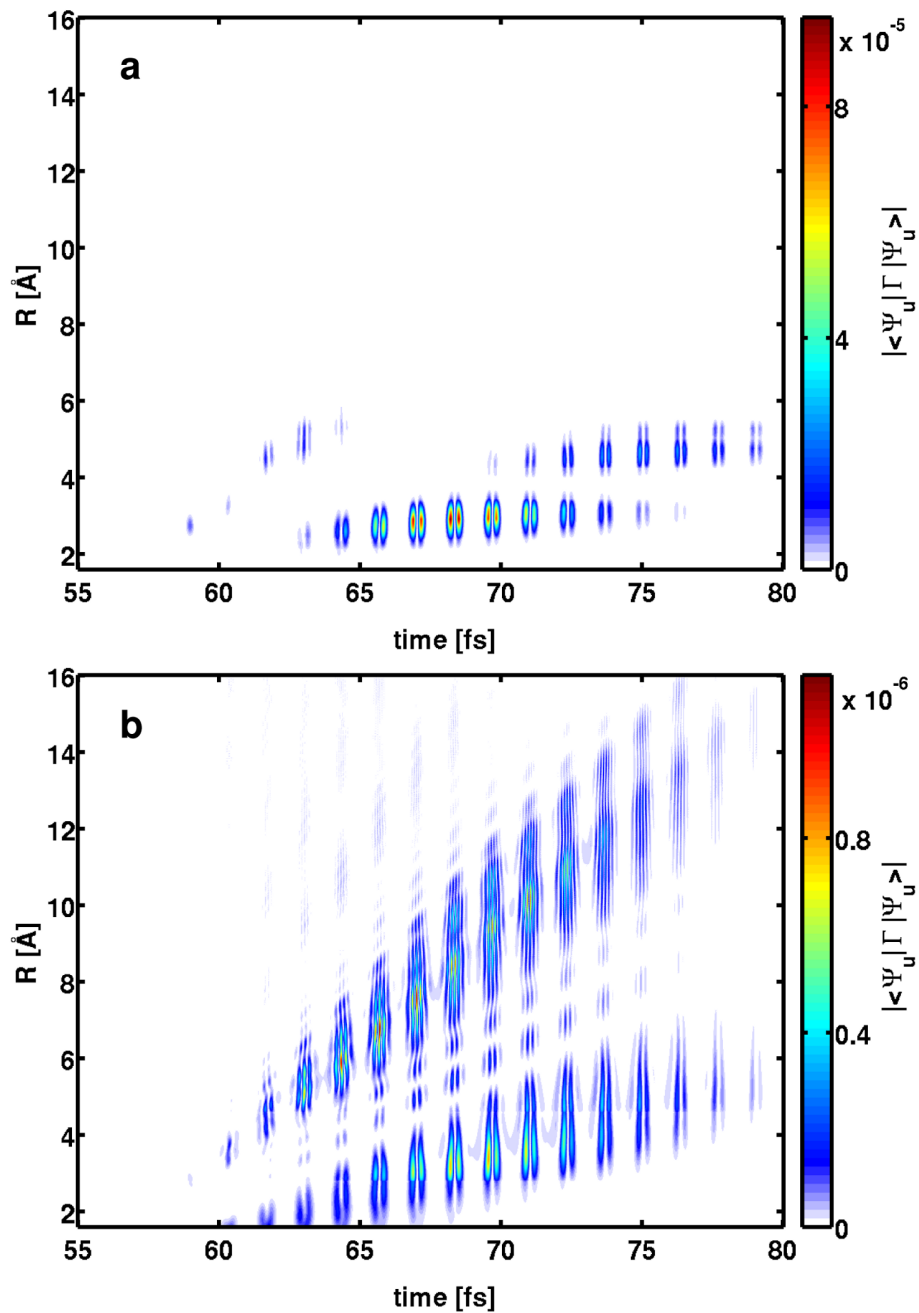


Abbildung 4.18.: Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die aus dem $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand auf den doppelt geladenen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes für eine t_1 -Zeit von 52,5 fs: a) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Leth et al. [17] b) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Yudin et al. [18].

die mit den nach Yudin et al. [18] berechneten Ionisationsraten erzeugt worden sind. Vergleicht man die beiden zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichten in der Abbildung 4.17 lässt sich feststellen, dass beide Verläufe sehr ähnlich sind. Auch hier sind die Ionisationswahrscheinlichkeiten nach Yudin et al. um den Faktor 100 größer als die in Abbildung 4.17 a). Des Weiteren zeigt sich in den Abbildungen, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit bei Kern-Kern-Abständen um 3 Å bzw. um 8 Å stark erhöht ist. Diese Erhöhung bei großen internuklearen Abständen ist auf die Charge-resonance-enhanced-ionization [152, 162] zurückzuführen.

Dieser Effekt ist auch für die Ionisation aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand in den Abbildungen 4.18 a) und b) zu finden. Allerdings zeigen sich hier zwischen den beiden implementierten Methoden deutliche Unterschiede. Zum einen sind die nach Referenz [17] berechneten Wahrscheinlichkeitsdichten für die Ionisation aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, im Vergleich zu den nach Referenz [18] berechneten, zu eher kürzeren Kern-Kern-Abständen hin verschoben. Zum anderen ist die Ionisationswahrscheinlichkeit aus diesem Zustand nach Leth et al. um den Faktor 100 größer als die nach Yudin et al. berechnete. Damit kehrt sich hier das Größenverhältnis im Vergleich zu den Abbildungen 4.17 und 4.16 um. Allerdings sind in beiden Implementierungen die Ionisationsraten aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand deutlich höher als die aus dem den $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Energiedifferenz zwischen dem $A^1\Sigma_u^+$ - und dem $1/R$ -Potential deutlich geringer ist als die zwischen dem $X^1\Sigma_g^+$ - und $1/R$ -Potential.

Die berechneten Spektren der kinetischen Energieverteilung (nach Gleichung 4.4) sind in den Abbildungen 4.19 a) und b) zu sehen. Hier zeigt sich, dass die Spektren beider Implementierungen den gleichen Energiebereich zwischen 2,5 und 20,0 eV abdecken. Aufgrund der unterschiedlichen Raten im zweiten Ionisationsschritt ergeben sich jedoch auch Unterschiede in Spektrum. So zeigt das mit den Ionisationsraten nach Yudin et al. berechnete Spektrum (Abbildungen 4.19 b)) deutlich mehr Fragmente mit höherer kinetischer Energie (zwischen 7,0 und 20,0 eV) als das mit den Raten nach Leth et al. berechnete (Abbildungen 4.19 a)). Der Peak bei kleineren kinetischen Energien (zwischen 2,5 und 7,0 eV) ist für beide Implementierungen jedoch weitgehend identisch.

Ein Vergleich der beiden Implementierungen zeigt, dass sich lediglich die Ionisationsraten für die zweite Ionisation nennenswert voneinander unterscheiden. Dabei werden die nach Leth et al. verwendeten Raten aus der Referenz [152] entnommen und auf die entsprechenden Intensitäten inter- oder extrapoliert. Die Raten nach Yudin et al. werden „on the fly“, mit der entsprechenden Intensität berechnet und sollten daher deutlich präziser sein.

Vergleicht man allgemein die Abbildungen 4.15–4.19–a) mit den Ergebnissen von Leth et al. [17], lässt sich eine gute Übereinstimmung der erzielten Ergebnisse mit der Literatur erkennen. Allerdings lassen sich die Spektren der kinetischen Energieverteilung nicht direkt mit den experimentellen Daten vergleichen, da das experimentelle Spektrum nur im Intervall zwischen 2,0 und 8,0 eV gezeigt wird [17]. Damit lässt sich nicht klären, welche der beiden Implementierungen die experimentellen Daten im Be-

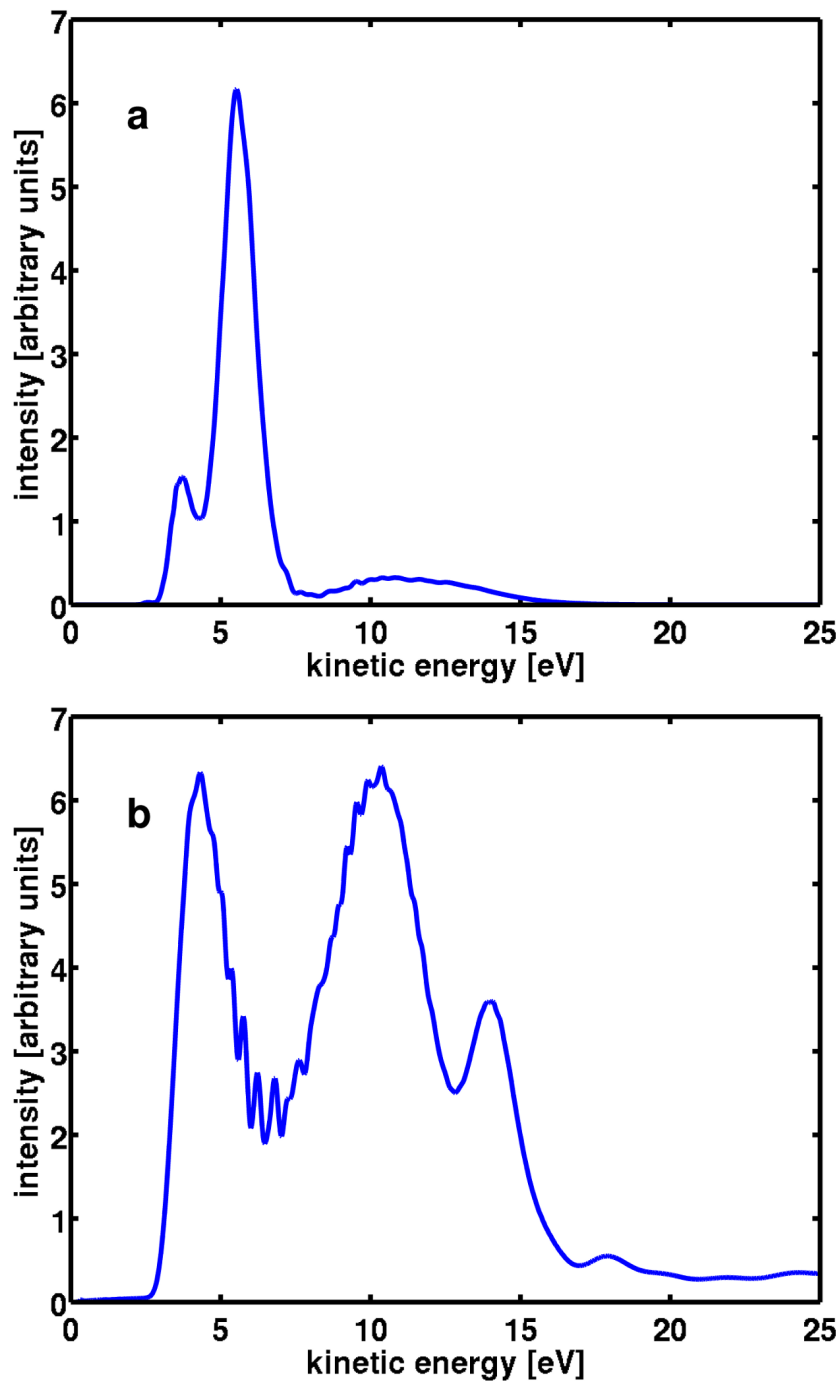


Abbildung 4.19.: Spektrum der kinetischen Energie der emittierten H^+ -Fragmente nach der Doppelionisation des H_2^+ -Moleküls: a) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Leth et al. [17] b) unter Verwendung der Ionisationsraten nach Yudin et al. [18].

reich höherer kinetischer Energien besser wiedergibt. Im kinetischen Energiespektrum zwischen 2,5 und 8,0 eV liefern beide Implementierungen vergleichbare Daten.

4.3. Resümee

In diesem Kapitel wurden zwei Methoden zur theoretischen Beschreibung verschiedener Aspekte der Starkfeld-Ionisation vorgestellt. Dabei wurde das Hauptaugenmerk zum einen auf die Berechnung der Winkelabhängigkeit der Ionisation (siehe Abschnitt 4.1) und zum anderen auf den Zeitpunkt der Ionisation (siehe Abschnitt 4.2) gelegt. Eine gute theoretische Beschreibung beider Aspekte ist für die Interpretation von Starkfeld-Experimenten extrem wichtig, da der Ionisationsprozess in einer Vielzahl von Experimenten oftmals der erste und damit grundlegende Schritt ist.

Für die Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit wurde der, im Rahmen dieser Dissertation, entwickelte quantenchemische Ansatz verwendet. Dieser Ansatz geht über die, in der MO-ADK-Theorie verwendete, Ein-Orbital-Ein-Zentren-Näherung hinaus und ist dadurch in der Lage, die Ionisation aus mehreren Orbitalen kohärent zu behandeln. Mit Hilfe dieses Ansatzes wurden die winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten für die Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO berechnet und mit dem Experiment verglichen. Dabei zeigte sich für alle vier Moleküle eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten. Des Weiteren wurde erstmals gezeigt, dass bei der Ionisation von Molekülen mit energetisch dicht beisammen liegenden MOs (zum Beispiel O_2 und CO) nicht nur die Ionisation aus dem HOMO betrachtet werden muss, sondern auch die kohärente Ionisation aus den energetisch tiefer liegenden Orbitalen (siehe Abschnitt 4.1.4 und 4.1.5).

Zur Simulation des Ionisationszeitpunktes wurde der von Leth et al. entwickelte MCWP-Ansatz implementiert und an der laserinduzierten Doppelionisation des H_2 -Moleküls getestet. In seiner ursprünglichen Implementierung verwendet dieser Ansatz die Ionisationsraten aus den Referenzen [151, 152] und ist somit ausschließlich zur Beschreibung des H_2 -Moleküls geeignet. Deshalb wurde der MCWP-Ansatz mit der Berechnung der abstandsabhängigen Ionisationsraten nach Yudin et al. [18] implementiert, der diese Raten für beliebige zweiatomige Moleküle ermitteln kann. In diesem Ansatz werden „on the fly“, mit der entsprechenden Intensität des elektrischen Feldes berechnet und sind daher präziser als die in Referenz [17]. Diese erweiterte Implementierung wurde ebenfalls erfolgreich an der Doppelionisation des H_2 -Moleküls getestet. Die erzielten Ergebnisse wurden mit denen des ursprünglichen Ansatzes verglichen. Durch die Erweiterungen der MCWP-Methode können nun die Ionisationszeitpunkte von zweiatomiger Moleküle simuliert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Dissertation wurden Reaktionen der zweiatomigen Moleküle D_2 , CO und K_2 untersucht, die über die Kontrolle der Elektronenbewegung gesteuert werden konnten. Zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik in diesen Systemen wurde der in Abschnitt 1.4 vorgestellte Ansatz verwendet. Dieser konnte zur Untersuchung der Moleküle CO und K_2 erfolgreich auf Mehrelektronensysteme erweitert werden. In allen drei Systemen wurde ein elektronisches Wellenpaket durch eine kohärente Superposition von zwei oder mehr elektronischen Zuständen erzeugt, das durch die Wechselwirkung mit einem Laserpuls gesteuert werden konnte.

In der dissoziativen Ionisation der Moleküle D_2 und CO wurde die gekoppelte Kern- und Elektronendynamik durch die absolute Phase, der CEP, eines ultrakurzen Laserpulses kontrolliert. Mit Hilfe der durchgeführten Berechnungen am CO^+ -Molekül war es erstmals möglich, die Mechanismen, welche die Kern- und Elektronendynamik kontrollieren, zu identifizieren und die experimentellen Ergebnisse zu erklären. Die beiden Moleküle können als Modellsysteme für homo- und heteronukleare zweiatomige Moleküle angesehen werden. Ein genauer Vergleich der Kontrollmechanismen zeigt drei signifikante Unterschiede. Der erste tritt bei der Initialisierung des elektronischen Wellenpaketes auf. Im Falle des D_2^+ -Moleküls bildet sich das Wellenpaket durch die Kopplung der elektronischen Zustände mit dem Laserfeld. Im CO^+ -Molekül hingegen bildet sich die Superposition durch die Rekollisionsanregung. Der zweite Unterschied in den Kontrollmechanismen zeigt sich in der Amplitude der induzierten Dynamik. Hier liefert der resonante Populationstransfer im D_2^+ -Molekül eine sehr effiziente Elektronendynamik, während die unresonante Laserwechselwirkung im CO^+ -Molekül zu einer moderaten Dynamik führt. Der dritte Unterschied zwischen den Reaktionen wird im Stopp der initiierten Elektronenbewegung sichtbar. Im CO^+ -Molekül endet die Elektronendynamik, da sich die Molekülorbitale während der Dissoziation auf den Atomzentren lokalisieren und der Überlapp verschwindet. Im Falle des D_2^+ -Moleküls entarten die beiden involvierten elektronischen Zustände. Dies führt wiederum zum Stopp der Dynamik. Diese Unterschiede haben unmittelbar zur Folge, dass sich die Rolle der CEP im Kontrollmechanismus ändert. In der dissoziativen Ionisation des D_2^+ -Moleküls entscheidet die absolute Phase des Laserpulses, mit welcher elektronischen Phase die beiden Zustände besetzt werden. Damit ist das Vorzeichen der Linearkombination und die initiale Lokalisierung des Elektrons vollständig bestimmt. Im Falle des CO^+ -Moleküls wird die Superposition und damit ein Dipolmoment schon durch die Rekollisionsanregung initiiert. Das elektrische Feld des Pulses wechselwirkt im Anschluss an diese Anregung mit diesem Dipolmoment. Diese Laser-Dipol-Wechselwirkung wird durch die CEP gesteuert.

Im Kalium-Dimer wurde die gekoppelte Kern- und Elektronendynamik des

SPODS-Schemas untersucht. Hier wird die Kontrolle der Elektronenbewegung durch die relative Phase zweier Subpulse in einer Puls-Sequenz erreicht. Zur Implementierung dieses Mechanismus wurde zunächst eine Doppelpulssequenz verwendet. Eine systematische Variation der beiden Kontrollvariablen Verzögerungszeit zwischen den beiden Subpulsen und Intensität des zweiten Subpulses zeigte, dass für beide Kontrollziele eine Effizienz von 66 % erreicht werden kann. Die durch die Variation der Kontrollvariablen berechneten Kontrolllandschaften beinhalten entlang der Intensitätsachse Oszillationen. Diese begründen sich darin, dass die Resonanzbedingung im System abhängig von der energetischen Aufspaltung der bekleideten Zustände und damit von der Intensität des zweiten Subpulses ist. Des Weiteren zeigen beide Graphen ein ausgeprägtes Maximum entlang der Zeitverzögerungsachse. Der Ursprung für dieses Verhalten wurde ebenfalls mit Hilfe des Ansatzes zur Beschreibung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik identifiziert. Es zeigte sich, dass die Amplitude des oszillierenden elektronischen Dipolmomentes nach Durchlaufen eines Maximums abnimmt und dann verschwindet. Diese Dämpfung der Elektronendynamik hat ihre Ursache in der Kopplung mit den unterschiedlichen Dynamiken der Kernwellenpakete in den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $A^1\Sigma_u^+$.

Ausgehend von den Doppelpulssequenzen wurden OCT-Rechnungen durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich der SPODS-Mechanismus im Suchraum des OCT-Algorithmus befindet. Basierend auf den Rechnungen kann zum einen festgestellt werden, dass dieser Mechanismus im Suchraum liegt. Zum anderen zeigte sich, dass der OCT-Algorithmus die Effizienz, im Vergleich zu den Doppelpulssequenzen, erheblich steigern konnte. In der Optimierung der selektiven Population des energetisch tiefer liegenden $4^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes findet der Algorithmus den SPODS-Mechanismus ohne zusätzliche Start- oder Randbedingungen als optimalen Pfad. Die Optimierung des energetisch höher liegenden $5^1\Sigma_g^+$ -Zustandes gelingt nur mit einem $+\pi/2$ Phasensprung im initialen Laserfeld als zusätzliche Startbedingung. Bekannte Eigenschaften des OCT-Algorithmus sind, dass er eine hohe Kontrolleffizienz und robuste Mechanismen auch für sehr komplexe Systeme mit einer hohen Anzahl von Kontrollvariablen liefert [126]. Im Umkehrschluss kann der SPODS-Mechanismus als robuster und einfacher Weg zur Population von energetisch hoch liegenden elektronischen Zuständen eingestuft werden. Durch diese Eigenschaften kann der SPODS-Mechanismus für zahlreiche Anwendungen verwendet werden, die von der Reaktionskontrolle in komplexen molekularen Systemen bis hin zur Diskriminierung von strukturell ähnlichen Molekülen in einer Mischung reichen.

Die durch die Modellsysteme D_2 , CO und K_2 gewonnenen Einblicke in das Zusammenspiel zwischen Kern- und Elektronendynamik wurden im zweiten Teil dieser Arbeit genutzt, um Faktoren zu identifizieren, welche die Effizienz der Kontrolle über die Elektronenbewegung beeinflussen. Dabei konnten drei wesentliche Faktoren für die Lebensdauer eines erzeugten elektronischen Wellenpaketes identifiziert werden, die auch das Zeitfenster für die optimale Kontrolle definieren:

- 1) Die Kernwellenpakete auf den in der Superposition involvierten elektronischen

Potentialflächen müssen einen großen örtlichen Überlapp haben, damit die Terme $\langle \chi_i(R, t) | \chi_j(R, t) \rangle_R$ betragsmäßig groß werden.

- 2) Die zu den in der Superposition involvierten elektronischen Potentialflächen gehörenden Orbitale müssen möglichst delokalisiert sein, um einen großen Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen $\int \psi_{i,0}^*(r; R(t)) \psi_{j,0}(r; R(t)) dr_2 \dots dr_N$ zu erreichen.
- 3) Die Energiedifferenz zwischen den in der Superposition involvierten elektronischen Potentialflächen sollte möglichst in Resonanz mit dem Laserfeld sein, das die Überlagerung erzeugt. Eine Entartung der Zustände führt zu einem Stopp der Elektronendynamik.

Diese Erkenntnisse wurden genutzt um eine neue Kontrollstrategie für über konische Durchschneidungen verlaufende Photoreaktionen zu entwerfen. Dabei wurde diese Strategie explizit für komplexere Systeme entwickelt. Der ausgezeichnete Punkt, die konische Durchschneidungen, wird in dieser Strategie sowohl für die Kontrolle als auch für das Ende der induzierten Dynamik verwendet. Die Kontrolle ergibt sich aus dem Zusammenwirken der CEP eines IR-Feldes, das die Superposition präpariert, mit der nicht-adiabatischen Kopplung. Dabei wird durch die CEP die Phase des elektronischen Wellenpaketes gesteuert. Durch die Wechselwirkung dieser variablen Phase mit der statischen Phase der Kopplung entstehen konstruktive bzw. destruktive Interferenzen, die die finalen Populationen der beteiligten Zustände kontrollieren. Das vorgeschlagene Reaktionsschema wurde an einem entworfenen Modellsystem erfolgreich getestet. Bei der Wahl der Pulsparameter wurde explizit darauf geachtet, dass die Pulse experimentell realisierbar sind und ein komplexes Molekül nicht zerstören. Die erreichbaren Populationsverhältnisse innerhalb der gewählten Pulsparameter liegen in den Grenzen zwischen 24:76 und 74:26 %. Des Weiteren zeigte sich, dass die CEP in diesem Mechanismus ein hoch effizienter und sensibler Kontrollparameter ist.

Im dritten Teil dieser Dissertation wurde die Starkfeld-Ionisation hinsichtlich ihrer Winkelabhängigkeit und ihres Zeitpunktes untersucht. Dazu wurden entsprechende Methoden zur Beschreibung des Ionisationsprozesses entwickelt und implementiert. Eine gute theoretische Beschreibung der Starkfeld-Ionisation ist für die Interpretation von Starkfeld-Experimenten extrem wichtig, da dieser Prozess in einer Vielzahl von Experimenten oftmals der erste und damit grundlegende Schritt ist.

Für die Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit wurde der in dieser Arbeit entwickelte quantenchemische Ansatz verwendet. Dieser Ansatz geht über die in der MO-ADK-Theorie verwendete Ein-Orbital-Ein-Zentren-Näherung hinaus und ist dadurch in der Lage, die Ionisation aus mehreren Orbitalen kohärent zu behandeln. Mit Hilfe dieses Ansatzes wurden die winkelabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeiten für die Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO berechnet und mit dem Experiment verglichen. Dabei zeigte sich für alle vier Moleküle eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten. Des Weiteren wurde erstmals gezeigt, dass bei der Ionisation von Molekülen mit energetisch

dicht beisammen liegenden MOs (zum Beispiel O_2 und CO) nicht nur die Ionisation aus dem HOMO betrachtet werden muss, sondern auch die Ionisation aus den energetisch tiefer liegenden Orbitalen (siehe Abschnitt 4.1.4 und 4.1.5).

Zur Simulation des Ionisationszeitpunktes wurde der von Leth et al. entwickelte MCWP-Ansatz implementiert und an der laserinduzierten Doppelionisation des H_2 -Moleküls getestet. Des Weiteren wurde der MCWP-Ansatz mit der Berechnung der abstandsabhängigen Ionisationsraten nach Yudin et al. [18] implementiert. Dieser Ansatz ist in der Lage die abstandsabhängigen Ionisationsraten für beliebige zweiatomige Moleküle zu ermitteln. Diese erweiterte Implementierung wurde ebenfalls erfolgreich an der Doppelionisation des H_2 -Moleküls getestet. Durch diese Erweiterung der Methode können nun die Ionisationszeitpunkte zweiatomiger Moleküle simuliert werden.

Basierend auf den in dieser Dissertation erzielten Ergebnissen können zukünftige Arbeiten im Wesentlichen in drei Richtungen gehen. Einerseits ist es notwendig, den quantenchemischen Ansatz zur Berechnung der Winkelabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit auf komplexere molekulare Systeme anzuwenden bzw. zu erweitern. Dies ist vor allem im Hinblick auf zukünftige Experimente mit größeren Molekülen wichtig [89, 163]. Darüber hinaus kann der neu implementierte MCWP-Ansatz genutzt werden, um Starkfeld-Ionisationen an molekularen Systemen wie N_2 , O_2 usw. zu untersuchen. Da die MCWP-Methode eine Kombination aus dem Dichtematrix-Ansatz und der Propagation von Wellenfunktionen im Ortsraum ist, kann diese allgemeine Methode auch zur Simulation anderer raten-getriebener Prozesse im Ortsraum verwendet werden. Damit eignet sich diese Methode um beispielsweise dissipative Prozesse, wie sie bei photochemischen Reaktionen in der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eine Rolle spielen, im Ortsraum zu untersuchen. Eine Weiterentwicklung des Ansatzes in diese Richtung würde das interessante Feld, der theoretischen Beschreibung von Reaktionen in Lösemitteln, öffnen.

Andererseits gilt es, das hier vorgeschlagene Kontrollscenario theoretisch weiter zu entwickeln und die Kontrolleffizienz zu steigern. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen zur Kontrollierbarkeit molekulare Prozesse durch die Steuerung der Elektronenbewegung kann eine reale molekulare Reaktion gesucht werden, an der der Kontrollmechanismus getestet und experimentell implementiert werden kann. Die Verknüpfung der CEP-Kontrolle von elektronischen Wellenpaketen mit den allgemeinen Methoden der Optimal-Control-Theorie kann den direkten Weg zur Lichtwellen kontrollierten „Chemie“ aufzeigen. Des Weiteren können mit dem hier gefundenen Zeitfenster für die optimale Kontrolle der Elektronenbewegung auch weitere Kontrollscenarien entwickelt werden, die andere entscheidende Zeitpunkte in der Kerndynamik als konische Durchschneidungen ausnutzen, um Reaktionen über die Elektronendynamik zu steuern.

A. Parameter zum Aufbau des zweidimensionalen Modellsystems

Das zweidimensionale Modellsystem ist gegeben durch die drei diabatischen elektronischen Zustände H_{00}, H_{11} und H_{22} , sowie durch das diabatische Kopplungselement H_{12} zwischen den Flächen H_{11} und H_{22} :

$$\begin{aligned} H_{ii} &= D_i \left(1 - e^{-\alpha_i(R_1 - X_i)}\right)^2 + \frac{1}{2} K_i R_2^2 + \Delta_i \\ H_{12} &= \gamma R_2 e^{-\beta_1(R_1 - X_3)^2} e^{-\beta_2 R_2^2}. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Für die oben definierten Parameter wurden, für das hier verwendete Modellsystem die folgenden Werte verwendet (in atomaren Einheiten):

$$\begin{aligned} D_0 &= 0,09; & D_1 &= 0,012; & D_2 &= 0,01; \\ X_0 &= 4,0; & X_1 &= 9,7; & X_2 &= 7,0; & X_3 &= 7,2; \\ \alpha_0 &= 0,9; & \alpha_1 &= 0,26; & \alpha_2 &= 0,36; \\ K_0 &= 0,75; & K_1 &= 0,036; & K_2 &= 0,09; \\ \Delta_0 &= 0,0; & \Delta_1 &= 0,1; & \Delta_2 &= 0,11; \\ \beta_1 &= 0,5; & \beta_2 &= 1,5; & \gamma &= 0,01; \\ M_{R_1} &= 22680,0; & M_{R_2} &= 10000,0 \end{aligned}$$

B. Mittelung über das Fokusvolumen

In den hier vorgestellten Experimenten wird der Laser auf den Kreuzungspunkt mit dem Molekularstrahl fokussiert. Dadurch wird ein Volumen definiert, in dem die Wechselwirkung zwischen dem Lichtpuls und den Molekülen stattfindet. Im Experiment erfahren nicht alle Moleküle in diesem Wechselwirkungsvolumen die selben Feldstärken, da die maximale Intensität des Laserpulses vom Ort anhängt. Daher ist es für Reaktionen, die sehr stark von der Intensität des elektrischen Feldes abhängen, in manchen Fällen sinnvoll die theoretischen Rechnungen über verschiedenen Intensitäten durch zu führen und zu mitteln. Dafür müssen die einzelnen Ergebnisse für die verschiedenen Intensitäten mit dem Teil des Wechselwirkungsvolumens gewichtet werden, indem die Moleküle verwendete maximale Intensität erfahren.

Die räumliche Abhängigkeit der Intensitätsverteilung eines radialsymmetrischen, gaußförmigen Laserstrahls, der entlang y propagiert, ist gegeben durch [164]:

$$I(r, y) = \frac{I_0}{1 + (y/y_r)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2 [1 + (y/y_r)^2]}\right). \quad (\text{B.1})$$

Hier ist I_0 die maximale Intensität und w_0 die räumliche Ausdehnung des Laserpulses. Die Variable r ist der radiale Abstand in der Ebene senkrecht zur Propagationsrichtung y . Die Rayleigh-Länge $y_r \equiv \pi w_0^2 / \lambda$ entspricht dem Abstand, an dem der Radius des Laserstrahls um den Faktor $\sqrt{2}$ abgenommen hat. Löst man Gleichung B.1 für die Intensität $I = I_i$ nach den Radius r auf, so ergibt sich:

$$r_i = \sqrt{\frac{w_0^2}{2} [1 + (y/y_r)^2] \ln\left(\frac{I_0/I_i}{1 + (y/y_r)^2}\right)}. \quad (\text{B.2})$$

Ist die Ausdehnung des Molekularstrahls entlang der y -Achse sehr viel kleiner als die Rayleigh-Länge (wie in den hier vorgestellten Experimenten), kann die Intensitätsänderung entlang y vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für die räumliche Abhängigkeit der Intensität:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right), \quad (\text{B.3})$$

mit den Iso-Intensitätsradien:

$$r_i = \sqrt{\frac{w_0^2}{2} \ln \frac{I_0}{I_i}}. \quad (\text{B.4})$$

Damit ergibt sich das Wechselwirkungsvolumen mit Intensitäten $I > I_i$ durch das Schnittvolumen eines Zylinders mit dem Radius r_i (Laserstrahl) und eines Quaders (Molekularstrahl) mit den Kantenlängen h und l entlang der Koordinaten z und y [149]. Das Schnittvolumen berechnet sich zu:

$$V(I > I_i) = \int_0^{r_i} r \kappa(r) l dr, \quad (\text{B.5})$$

mit

$$\kappa(r) = \begin{cases} 2\pi & , \quad r \leq h/2 \\ 4 \arcsin \frac{h}{2r} & , \quad r > h/2 \end{cases}. \quad (\text{B.6})$$

Die Lösung des Integrals in Gleichung B.5 führt zu dem Ausdruck:

$$V(I > I_i) = \begin{cases} r_i^2 l \pi & , \quad r \leq h/2 \\ 2r_i^2 l \arcsin \frac{h}{2r_i} + r_i h l \sqrt{1 - \left(\frac{h}{2r_i}\right)^2} & , \quad r > h/2 \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Setzt man den Ausdruck für r_i (Gleichung B.4) in Gleichung B.7 ein, so erhält man:

$$V(I > I_i) = \begin{cases} \frac{w^2}{2} \ln \frac{I_0}{I_i} l \pi & , \quad I \geq I_0 e^{h^2/(2w^2)} \\ w^2 \ln \frac{I_0}{I_i} l \arcsin \frac{h/w}{\sqrt{2 \ln(I_0/I_i)}} + \frac{w}{2} h l \sqrt{2 \ln \frac{I_0}{I_i} - \frac{h^2}{w^2}} & , \quad I < I_0 e^{h^2/(2w^2)} \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Mit Gleichung B.8 ist es nun möglich das Volumen zu berechnen, das die Intensitäten zwischen der maximalen Intensität I_0 und einer beliebigen Intensität I_i enthält. Diese Volumina können zur Mittelung über das Wechselwirkungsvolumen verwendet werden.

Abkürzungsverzeichnis

ADK	Ammosov–Delone–Krainov
BS	Bond Softening
CASSCF	Complete–Active–Space–Self–Consistent Field
CEP	Carrier–Envelope–Phase
CI	Configuration–Interaction
CoIn	Conical Intersection
COLTRIMS	Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy
CP	Zirkular Polarisiert
FFT	Fast–Fourier–Transform
FWHM	Full Width at Half Maximum
HF	Hartree–Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	Infraroter–Spektralbereich
KER	Kinetic Energy Release
LP	Linear Polarisiert
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF	Multi–Configuration–Self–Consistent Field
MCWP	Monte Carlo Wave Packet
MO	Molekülorbitale
MP	Møller–Plesset
NAC	Non–Adiabatic Coupling
OCT	Optimal–Control–Theorie
RAP	Rapid Adiabatic Passage
RCE	Recollision Excitation
SCF	Self–Consistent Field
SFA	Strong–Field–Approximation
SPODS	Selective Population of Dressed States
STIRRAP	Stimulated Raman Rapid Adiabatic Passage
UV	Ultravioletter–Spektralbereich
Vis	Sichtbarer–Spektralbereich
VMI	Velocity–Map Imaging
XFROG	Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Darstellung von Laserfeldern unterschiedlicher CEP und der zugehörigen Einhüllenden.	16
1.2.	Pulssequenz bestehend aus zwei Subpulsen mit einem relativem Phasensprung von $-\frac{\pi}{2}$	17
1.3.	Schematische Darstellung der Tunnel-Ionisation in einem zweiatomigen Molekül.	22
2.1.	Darstellung des bindenden und antibindenden Orbitals des D_2^+ -Moleküls sowie der positiven und negativen Linearkombination.	32
2.2.	Schematische Darstellung einer dissoziativen Ionisation durch drei Teilschritte.	33
2.3.	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Emissionsrichtung von ionischen Fragmenten aus der dissoziativen Ionisation von D_2 und CO	34
2.4.	Potentialflächen des D_2^- und D_2^+ -Moleküls inklusive einer schematischen Darstellung der Reaktionsschritte, die zur Bildung der D^+ -Fragmente führen.	36
2.5.	Experimentell gemessene Asymmetrie der D^+ -Fragmente aus der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls.	37
2.6.	Zusammenfassung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik während des Dissoziationsschrittes in der dissoziativen Ionisation des D_2 -Moleküls.	40
2.7.	Die für die dissoziative Ionisation wichtigsten Potentialflächen des CO^- und CO^+ -Moleküls inklusive einer schematischen Darstellung der Reaktionsschritte, die zur Bildung der C^+ - und O^+ -Fragmente führen.	42
2.8.	Experimentelle Ergebnisse der dissoziativen Ionisation von Kohlenstoffmonoxid.	44
2.9.	KER-Spektren der emittierten C^+ -Fragment aus der dissoziativen Ionisation des CO -Moleküls.	46
2.10.	Zeitlicher Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte des Wellenpaketes in dem $C^2\Sigma^+$ -Zustand als Funktion des Kern-Kern-Abstandes.	47
2.11.	CASSCF optimierte Molekülorbitale des CO^+ -Moleküls sowie deren energetische Lage.	49
2.12.	Möglichkeiten der Elektronenlokalisierung im CO^+ -Molekül durch Überlagerung verschiedener elektronischer Zustände.	50

2.13. Zusammenfassung der gekoppelten Kern- und Elektronendynamik während des Dissoziationsschrittes in der dissoziativen Ionisation des CO-Moleküls.	51
2.14. Orbitale des CO ⁺ - und D ₂ ⁺ -Moleküls und deren Linearkombinationen für zwei verschiedene Kern-Kern-Abstände.	52
2.15. Darstellung des SPODS-Mechanismus im Kalium-Dimer.	58
2.16. Schematische Darstellung der SPODS-Puls-Sequenz zur selektiven Population des oberen bekleideten Zustandes am Beispiel eines Zwei-Zustands-Systems.	59
2.17. CASSCF optimierte Orbitale des K ₂ -Moleküls.	62
2.18. Kontrolllandschaften für die Population des 4 ¹ Σ _g ⁺ - und des 5 ¹ Σ _g ⁺ -Zielzustandes über den SPODS-Mechanismus.	64
2.19. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den in der Kontrolllandschaft optimalen SPODS-Mechanismus. Zielzustand: 4 ¹ Σ _g ⁺	66
2.20. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den in der Kontrolllandschaft optimalen SPODS-Mechanismus. Zielzustand: 5 ¹ Σ _g ⁺	67
2.21. Zeitlicher Verlauf in ausschließlicher Anwesenheit des ersten Pulses von dem Erwartungswert des induzierten Dipolmomentes, dem Überlappterm der Kernwellenfunktionen und dem Erwartungswert des internuklearen Abstandes.	68
2.22. Zeitlicher Verlauf der Populationsdynamik unter Verwendung des initialen Laserpulses zum Start des OCT-Algorithmus.	72
2.23. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Zielzustand: 4 ¹ Σ _g ⁺	73
2.24. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Zielzustand: 5 ¹ Σ _g ⁺	74
2.25. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Die Optimierung wurde mit einem einfachen Gaußpuls der FWHM=12 fs gestartet.	76
2.26. Schematische Darstellung des induzierten Dipolmomentes am Beispiel eines Zwei-Zustands-Systems für verschiedene Superpositionen.	77
2.27. Laserpuls und Populationsdynamik nach Invertierung der zeitlichen Phase des OCT-optimierten Pulses.	79
2.28. Populationsdynamik, Laserpuls und Pulscharakterisierung für den OCT optimierten SPODS-Mechanismus. Zielzustand: 5 ¹ Σ _g ⁺	80
2.29. Vergleich der OCT optimierten Puls-Sequenzen.	81
3.1. Schematische Darstellung zweier Wellenpakete auf zwei unterschiedlichen Potentialflächen, der π- und π*-Orbitale bei unterschiedlichen Kern-Kern-Abständen und des Energieunterschiedes der elektronischen Zustände.	87

3.2.	Eindimensionaler Schnitt durch die zweidimensionalen, adiabatischen elektronischen Potentialflächen und zweidimensionaler Ausschnitt der Potentialflächen in der Umgebung der CoIn.	92
3.3.	Darstellung der NAC-Elemente.	93
3.4.	Populationsdynamik des Modellsystems unter Verwendung des Anrege-Pulses sowie des Anrege- und Kontroll-Pulses.	94
3.5.	Finale Population des S_1 - und S_2 -Zustandes als Funktion der CEP des IR-Kontroll-Pulses.	96
3.6.	Zeitlicher Verlauf der Populationen im S_1 - und S_2 -Zustand für die CEP-Werte 0,1, 0,6 und $1,1\pi$	97
4.1.	VMI-Spektren der ionischen Fragmente D^+ aus D_2 , N^+ aus N_2 , O^+ aus O_2 , und C^+ aus CO	104
4.2.	Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das D_2 -Molekül.	106
4.3.	Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das N_2 -Molekül.	108
4.4.	Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das O_2 -Molekül.	110
4.5.	Vergleich der berechneten Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das $1\pi_x^*$ MO des O_2 -Moleküls.	111
4.6.	Vergleich der berechneten Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das 3σ MO des CO -Moleküls.	112
4.7.	Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das CO -Molekül.	113
4.8.	Schematische Darstellung der orientierungsabhängigen (CO gegenüber OC) Ionisationswahrscheinlichkeit für das heteronukleare Molekül CO	114
4.9.	Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit für das HOMO des CO -Moleküls unter Verwendung eines phasenstabilisierten Laserpulses.	116
4.10.	Berechnete Asymmetrien für verschiedene Kombinationen der zur Ionisation beitragenden Halbzyklen des Laserpulses.	117
4.11.	Berechnete Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit nach der Mittelung über das Laser-Wechselwirkungs-Volumen.	118
4.12.	Vergleich der experimentellen und theoretischen Winkelabhängigkeit der Tunnel-Ionisationswahrscheinlichkeit.	120
4.13.	Darstellung der während der dissoziativen Doppelionisation des H_2 -Moleküls ablaufenden Prozesse und der vier beteiligten Potentialflächen	122
4.14.	Für die Simulation der Doppelionisation des H_2 -Moleküls verwendeter Laserpuls und T_1 -Zeiten.	125
4.15.	Abnahme der Norm des Wellenpaketes im elektronischen Grundzustand des H_2 -Moleküls durch die Propagation mit dem nicht-hermiteschen Hamilton-Operator.	126

4.16. Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die auf den ionischen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes.	128
4.17. Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand auf den doppelt geladenen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes für eine t_1 -Zeit von 52,5 fs.	129
4.18. Wahrscheinlichkeitsdichte der Wellenfunktion, die aus dem $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand auf den doppelt geladenen Zustand projiziert wird, als Funktion der Zeit und des internuklearen Abstandes für eine t_1 -Zeit von 52,5 fs.	130
4.19. Spektrum der kinetischen Energie der emittierten H^+ -Fragmente nach der Doppelionisation des H_2^+ -Moleküls.	132

Tabellenverzeichnis

2.1. Die Konfigurationen der CASSCF-Wellenfunktionen der betrachteten Zustände mit einem CI-Koeffizienten $> 0,25$	63
2.2. Optimierte Laserparameter für die gezielte Population des $4^1\Sigma_g^+$ - und $5^1\Sigma_g^+$ -Zielzustandes.	65
4.1. Ionisationsenergien, Gleichgewichtsabstände und Expansions-Koeffizienten für die Zerlegung der elektronischen Wellenfunktion in die Kugelflächenfunktionen C_l für die Moleküle D_2 , N_2 , O_2 und CO	103

Literatur

- [1] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000). 1, 5
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses*, Science **282**, 919 (1998). 1, 14
- [3] R. J. Levis, G. M. Menkir und H. Rabitz, *Selective Bond Dissociation and Rearrangement with Optimally Tailored, Strong-Field Laser Pulses*, Science **292**, 709 (2001). 1
- [4] T. Brixner und G. Gerber, *Quantum Control of Gas-Phase and Liquid-Phase Femtochemistry*, Chem. Phys. Chem. **4**, 418 (2003). 1, 31
- [5] P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner und G. Gerber, *Femtosecond quantum control of molecular dynamics in the condensed phase*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2470 (2007). 1, 31
- [6] R. de Vivie-Riedle und U. Troppmann, *Femtosecond Lasers for Quantum Information Technology*, Chemical Reviews **107**, 5082 (2007). 1
- [7] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher und F. Krausz, *Attosecond metrology*, Nature **414**, 509 (2001). 1, 19, 31
- [8] E. Goulielmakis, V. S. Yakovlev, A. L. Cavalieri, M. Uiberacker, V. Pervak, A. Apolonski, R. Kienberger, U. Kleineberg und F. Krausz, *Attosecond Control and Measurement: Lightwave Electronics*, Science **317**, 769 (2007). 1, 19
- [9] A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch und F. Krausz, *Attosecond control of electronic processes by intense light fields*, Nature **421**, 611 (2003). 1, 19, 36
- [10] M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz und M. J. J. Vrakking, *Control of Electron Localization in Molecular Dissociation*, Science **312**, 246 (2006). 2, 21, 33, 38, 101, 104

-
- [11] M. F. Kling, C. Siedschlag, I. Znakovskaya, A. J. Verhoef, S. Zherebtsov, F. Krausz, M. Lezius und M. J. J. Vrakking, *Strong-field Control of Electron Localization during Molecular Dissociation*, Mol. Phys. **106**, 455 (2008). 2, 21, 33
- [12] P. von den Hoff, *Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik in Molekülen*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2007). 2, 33
- [13] M. Wollenhaupt, A. Assion, O. Bazhan, C. Horn, D. Liese, C. Sarpe-Tudoran, M. Winter und T. Baumert, *Control of interferences in an Autler-Townes doublet: Symmetry of control parameters*, Phys. Rev. A **68**, 015401 (2003). 2
- [14] F. Hund, *Zur Deutung der Molekelspektren. I.*, Z. Physik **40**, 742 (1927). 2, 85
- [15] J. v. Neumann und E. Wigner, *Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen.*, Physik. Zeitschr. **XXX**, 467 (1929). 2, 85
- [16] E. Teller, *The Crossing of Potential Surfaces*, J. Phys. Chem. **41**, 109 (1937). 2, 85
- [17] H. A. Leth, L. B. Madsen und K. Mølmer, *Monte Carlo wave packet approach to dissociative multiple ionization in diatomic molecules*, Phys. Rev. A **81**, 053409 (2010). 3, 25, 26, 28, 29, 30, 121, 124, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133
- [18] G. L. Yudin und M. Y. Ivanov, *Nonadiabatic tunnel ionization: Looking inside a laser cycle*, Phys. Rev. A **64**, 013409 (2001). 3, 121, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 138
- [19] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publication, inc. Mineoaa, New York (1996). 6, 7, 9, 107
- [20] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5. Aufl. (2000). 6, 7, 8
- [21] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, West Sussex, 2. Aufl. (2004). 7
- [22] C. Møller und M. S. Plesset, *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*, Phys. Rev. **46**, 618 (1934). 8, 9
- [23] P.-O. Löwdin, *Correlation problem in many-electron quantum mechanics*, in: I. Prigogine (Hrsg.), *Adv. Chem. Phys.*, Bd. 2, S. 207, John Wiley & Sons Inc., New York (1959). 9
- [24] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist und B. O. Roos, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 (1992). 9
- [25] J. Cizek und J. Paldus, *Coupled Cluster Approach*, Physica Scripta **21**, 251 (1980). 9

-
- [26] J. Paldus und X. Li, *A Critical Assessment of Coupled Cluster Method in Quantum Chemistry*, Adv. Chem. Phys. **110**, 1 (1999). 9
- [27] P. Carsky, *Configuration Interaction*, in: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III und P. R. Schreiner (Hrsg.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Bd. 1, S. 485–497, John Wiley & Sons (1998). 9
- [28] R. Shepard, *The multiconfiguration self-consistent-field method*, in: K. P. Lawley (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics*, Bd. 69, S. 63, John Wiley & Sons Inc., New York (1987). 9
- [29] W. P. Kraemer und B. O. Roos, *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations*, in: K. P. Lawley (Hrsg.), *Advances in Chemical Physics; Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*, Bd. 69, S. 399, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (1987). 9, 10
- [30] B. O. Roos, *Theoretical Studies of Electronically Excited States of Molecular Systems Using Multiconfigurational Perturbation Theory*, Acc. Chem. Res. **32**, 137 (1999). 10
- [31] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991). 10, 11
- [32] H. Tal-Ezer und R. Kosloff, *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. **81**, 3967 (1984). 11
- [33] D. Kosloff und R. Kosloff, *A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics*, J. Comp. Phys. **52**, 35 (1983). 13
- [34] W. Domcke und G. Stock, *Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time*, Adv. Chem. Phys. **100**, 1 (1997). 14
- [35] A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *Adiabatic approach for ultrafast quantum dynamics mediated by simultaneously active conical intersections*, Chem. Phys. Lett. **346**, 299 (2001). 14, 94
- [36] J. Voll, T. Kerscher, D. Geppert und R. de Vivie-Riedle, *Influence of static and dynamical structural changes on ultrafast processes mediated by conical intersections.*, J. Photochem. Photobiol. A **190**, 352 (2007). 14
- [37] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. L. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000). 14

- [38] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler und M. Motzkus, *Quantum control of energy flow in light harvesting*, Nature **417**, 533 (2002). 14
- [39] R. J. Levis und H. Rabitz, *Closing the Loop on Bond Selective Chemistry Using Tailored Strong Field Laser Pulses*, J. Phys. Chem. A **106**, 6427 (2002). 14
- [40] R. A. Bartels, T. C. Weinacht, S. R. Leone, H. C. Kapteyn und M. M. Murnane, *Nonresonant Control of Multimode Molecular Wave Packets at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett. **88**, 033001 (2002). 14
- [41] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger und G. Gerber, *Optimal Control of Photoisomerization*, Phys. Rev. Lett. **94**, 068305 (2005). 14
- [42] D. J. Tannor und S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985). 15
- [43] D. J. Tannor, V. Kazakov und V. Orlov, *Control of Photochemical Branching: Novel Procedures for Finding Optimal Pulses and Global Upper Bounds*, in: J. Broeckhove und L. Lathouwers (Hrsg.), *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, S. 347–360, Plenum (1992). 15
- [44] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population*, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998). 15
- [45] W. Zhu und H. Rabitz, *A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator*, J. Chem. Phys. **109**, 385 (1998). 15
- [46] J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998). 15
- [47] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999). 15
- [48] R. de Vivie-Riedle, K. Sundermann und M. Motzkus, *Laser control strategies for energy transfer reactions in atom molecule collisions*, Faraday Discuss. **113**, 0 (1999). 15
- [49] J. Somloi, V. A. Kazakov und D. J. Tannor, *Controlled dissociation of I_2 via optical transitions between the X and B electronic states*, Chem. Phys. **172**, 85 (1993). 15
- [50] J. P. Palao und R. Kosloff, *Optimal control theory for unitary transformations*, Phys. Rev. A **68**, 062308 (2003). 15

-
- [51] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Kap. 1, Optics and Photonics, Academic Press, Inc., San Diego (1995). 18
- [52] D. J. Kane und 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 (1993). 18
- [53] D. J. Kane, G. Rodriguez, A. J. Taylor und T. S. Clement, *Simultaneous measurement of two ultrashort laser pulses from a single spectrogram in a single shot*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 935 (1997). 18
- [54] I. Barth und J. Manz, *Periodic Electron Circulation Induced by Circularly Polarized Laser Pulses: Quantum Model Simulations for Mg Porphyrin*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 2962 (2006). 19
- [55] T. Klamroth, *Optimal control of ultrafast laser driven many-electron dynamics in a polyatomic molecule: N-methyl-6-quinolone*, J. Chem. Phys. **124**, 144310 (2006). 19
- [56] M. Kanno, H. Kono und Y. Fujimura, *Control of π -Electron Rotation in Chiral Aromatic Molecules by Nonhelical Laser Pulses*, Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 7995 (2006). 19
- [57] K. C. Kulander, *Time-dependent Hartree-Fock theory of multiphoton ionization: Helium*, Phys. Rev. A **36**, 2726 (1987). 19
- [58] E. Runge und E. K. U. Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984). 19
- [59] T. Klamroth, *Laser-driven electron transfer through metal-insulator-metal contacts: Time-dependent configuration interaction singles calculations for a jellium model*, Phys. Rev. B **68**, 245421 (2003). 19
- [60] N. Rohringer, A. Gordon und R. Santra, *Configuration-interaction-based time-dependent orbital approach for ab initio treatment of electronic dynamics in a strong optical laser field*, Phys. Rev. A **74**, 043420 (2006). 19
- [61] T. Kato und H. Kono, *Time-dependent multiconfiguration theory for electronic dynamics of molecules in an intense laser field*, Chem. Phys. Lett. **392**, 533 (2004). 19
- [62] J. Zanghellini, M. Kitzler, T. Brabec und A. Scrinzi, *Testing the multi-configuration time-dependent Hartree Fock method*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 763 (2004). 19
- [63] A. I. Kuleff, J. Breidbach und L. S. Cederbaum, *Multielectron wave-packet propagation: General theory and application*, J. Chem. Phys. **123**, 044111 (2005). 19

- [64] F. Remacle und R. D. Levine, *An electronic time scale in chemistry*, PANS **103**, 6793 (2006). 19
- [65] A. D. Bandrauk, S. Chelkowski und H. S. Nguyen, *Attosecond localization of electrons in molecules*, Int. J. Quant. Chem **100**, 834 (2004). 19, 33
- [66] V. Roudnev und B. D. Esry, *General Theory of Carrier-Envelope Phase Effects*, Phys. Rev. Lett. **99**, 220406 (2007). 19
- [67] M. Nest, *The multi-configuration electron-nuclear dynamics method*, Chem. Phys. Lett. **472**, 171 (2009). 19
- [68] D. Geppert, P. von den Hoff und R. de Vivie-Riedle, *Electron dynamics in molecules: a new combination of nuclear quantum dynamics and electronic structure theory.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 074006 (2008). 19, 20, 21, 33, 41
- [69] M. Lein, *Molecular imaging using recolliding electrons*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **40**, R135 (2007). 21, 43, 101, 125
- [70] P. B. Corkum, *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993). 21
- [71] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, J. C. Kieffer, P. B. Corkum und D. M. Villeneuve, *Tomographic imaging of molecular orbitals*, Nature **432**, 867 (2004). 21
- [72] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, A. D. Bandrauk, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve und P. B. Corkum, *Sub-laser-cycle electron pulses for probing molecular dynamics*, Nature **417**, 917 (2002). 21
- [73] H. Niikura, F. Légaré, R. Hasbani, M. Y. Ivanov, D. M. Villeneuve und P. B. Corkum, *Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs*, Nature **421**, 826 (2003). 21
- [74] M. F. Kling, J. Rauschenberger, A. J. Verhoef, E. Hasovic, T. Uphues, D. B. Milosevic, H. G. Muller und M. J. J. Vrakking, *Imaging of carrier-envelope phase effects in above-threshold ionization with intense few-cycle laser fields*, New J. Phys. **10**, 025024 (2008). 21
- [75] M. F. Kling und M. J. J. Vrakking, *Attosecond Electron Dynamics*, Annu. Rev. Phys. Chem. **59**, 463 (2008). 21, 33
- [76] A. M. Perelomov, V. S. Popov und M. V. Terent'ev, *Ionization of Atoms in an alternating electric field*, Sov. Phys. JETP **23**, 924 (1966). 23
- [77] A. M. Perelomov, V. S. Popov und M. V. Terent'ev, *Ionization of Atoms in an alternating electric field: II*, Sov. Phys. JETP **24**, 207 (1967). 23

-
- [78] M. V. Ammosov, N. B. Delone und V. Krainov, *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*, Sov. Phys. JETP **64**, 1191 (1986). 23
- [79] B. M. Smirnov und M. I. Chibisov, *The breaking up of atomic particles by electric field and by electron collision.*, Sov. Phys. JETP **22**, 585 (1966). 23, 24
- [80] B. Buerke und D. D. Meyerhofer, *Measurement of hydrogenic tunneling rates in a high-intensity laser focus*, Phys. Rev. A **69**, 051402 (2004). 23
- [81] S. Augst, D. Strickland, D. D. Meyerhofer, S. L. Chin und J. H. Eberly, *Tunneling Ionization of Noble Gases in a High-Intensity Laser Field*, Phys. Rev. Lett. **63**, 2212 (1989). 23
- [82] S. Augst, A. Talebpour, S. L. Chin, Y. Beaudoin und M. Chaker, *Nonsequential triple ionization of argon atoms in a high-intensity laser field*, Phys. Rev. A **52**, 914 (1995). 23
- [83] F. H. M. Faisal, A. Becker und J. Muth-Böhm, *Intense-Field Many-Body S-Matrix Theory: Applications to Processes in Femtosecond Laser Pulses*, Laser Physics **9**, 115 (1999). 23
- [84] J. Muth-Böhm, A. Becker und F. H. M. Faisal, *Suppressed Molecular Ionization for a Class of Diatomics in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2280 (2000). 23
- [85] X. M. Tong, Z. X. Zhao und C. D. Lin, *Theory of molecular tunneling ionization*, Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002). 23, 24, 102, 103, 109
- [86] B. K. McFarland, J. P. Farrell, P. H. Bucksbaum und M. Gühr, *High Harmonic Generation from Multiple Orbitals in N₂*, Science **322**, 1232 (2008). 23
- [87] I. Znakovskaya, P. von den Hoff, S. Zherebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J. J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle und M. F. Kling, *Attosecond Control of Electron Dynamics in Carbon Monoxide*, Phys. Rev. Lett. **103**, 103002 (2009). 23, 33, 34, 44, 101, 104
- [88] O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum und M. Y. Ivanov, *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*, Nature **460**, 972 (2009). 23
- [89] M. Kotur, T. C. Weinacht, C. Zhou und S. Matsika, *Strong-Field Molecular Ionization from Multiple Orbitals*, Phys. Rev. X **1**, 021010 (2011). 23, 138
- [90] H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer,

- A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni und T. Thorsteinsson, *MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs* (2006), see <http://www.molpro.net>. 23, 38, 45, 60, 102
- [91] I. Barth, H.-C. Hege, H. Ikeda, A. Kenfack, M. Koppitz, J. Manz, F. Marquardt und G. K. Paramonov, *Concerted quantum effects of electronic and nuclear fluxes in molecules*, Chem. Phys. Lett. **481**, 118 (2009). 24
- [92] V. Weisskopf und E. Wigner, *Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie*, Z. Phys, A **63**, 54 (1930), 10.1007/BF01336768. 25
- [93] G. C. W. und Z. P., *Quantum Noise*, Springer Berlin / Heidelberg (2000). 25, 26
- [94] M. B. Plenio und P. L. Knight, *The quantum-jump approach to dissipative dynamics in quantum optics*, Rev. Mod. Phys. **70**, 101 (1998). 26
- [95] K. Mølmer und Y. Castin, *Monte Carlo wavefunctions in quantum optics*, Quantum and Semiclassical Optics: Journal of the European Optical Society Part B **8**, 49 (1996). 26
- [96] Y. Castin und K. Mølmer, *Monte Carlo Wave-Function Analysis of 3D Optical Molasses*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3772 (1995). 27
- [97] R. de Vivie-Riedle, H. Rabitz und K. L. Kompa, *Laser Control of Quantum Dynamics (Special Issue Preface)*, Chem. Phys. **267**, 1 (2001). 31
- [98] J. L. Herek, *Coherent control of photochemical and photobiological processes (Special Issue)*, J. Photochem. Photobiol. A **180**, 225 (2006). 31
- [99] V. Roudnev, B. D. Esry und I. Ben-Itzhak, *Controlling HD^+ and H_2^+ Dissociation with the Carrier-Envelope Phase Difference of an Intense Ultrashort Laser Pulse*, Phys. Rev. Lett. **93**, 163601 (2004). 33
- [100] G. L. Yudin, S. Chelkowski, J. Itatani, A. D. Bandrauk und P. B. Corkum, *Attosecond photoionization of coherently coupled electronic states*, Phys. Rev. A **72**, 051401 (2005). 33
- [101] S. Chelkowski, M. Zamojski und A. D. Bandrauk, *Laser-phase directional control of photofragments in dissociative ionization of H_2^+ using two-color intense laser pulses*, Phys. Rev. A **63**, 023409 (2001). 33
- [102] S. Chelkowski, A. Conjusteau, T. Zuo und A. D. Bandrauk, *Dissociative ionization of H_2^+ in an intense laser field: Charge-resonance-enhanced ionization, Coulomb explosion, and harmonic generation at 600 nm*, Phys. Rev. A **54**, 3235 (1996). 33

-
- [103] S. Chelkowski, C. Foisy und A. D. Bandrauk, *Electron-nuclear dynamics of multiphoton H_2^+ dissociative ionization in intense laser fields*, Phys. Rev. A **57**, 1176 (1998). 33
- [104] J. Levesque, S. Chelkowski und A. D. Bandrauk, *Quasistatic models of the laser control of the dissociative ionization of H_2^+ , HD^+ and HT^+ at high intensities.*, J. Mod. Opt. **50**, 497 (2003). 33
- [105] X. M. Tong und C. D. Lin, *Dynamics of Light-Field Control of Molecular Dissociation at the Few-Cycle Limit*, Phys. Rev. Lett. **98**, 123002 (2007). 33
- [106] X. M. Tong, S. Watahiki, K. Hino und N. Toshima, *Numerical Observation of the Rescattering Wave Packet in Laser-Atom Interactions*, Phys. Rev. Lett. **99**, 093001 (2007). 33
- [107] F. He, C. Ruiz und A. Becker, *Control of Electron Excitation and Localization in the Dissociation of H_2^+ and Its Isotopes Using Two Sequential Ultrashort Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **99**, 083002 (2007). 33
- [108] D. S. Murphy, J. McKenna, C. R. Calvert, I. D. Williams und J. F. McCann, *Ultrafast coherent control and quantum encoding of molecular vibrations in D_2^+ using intense laser pulses*, New J. Chem. **9**, 260 (2007). 33
- [109] S. Graefe und M. Y. Ivanov, *Effective Fields in Laser-driven Electron Recollision and Charge Localization*, Phys. Rev. Lett. **99**, 163603 (2007). 33, 47
- [110] P. von den Hoff, I. Znakovskaya, M. F. Kling und R. de Vivie-Riedle, *Attosecond control of the dissociative ionization via electron localization: a comparison between D_2 and CO* , Chem. Phys. **366**, 139 (2009). 34, 37
- [111] M. Schultze, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, M. Hofstetter, J. Kim, D. Kim, F. Krausz, U. Kleineberg et al., *Powerful 170-attosecond XUV pulses generated with few-cycle laser pulses and broadband multilayer optics*, New J. Phys. **9**, 243 (2007). 34, 103
- [112] M. J. J. Vrakking, *An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments*, Rev. Sci. Instr. **72**, 4084 (2001). 35, 103
- [113] J. Hu, M.-S. Wang, K.-L. Han und G.-Z. He, *Attosecond resolution quantum dynamics between electrons and H_2^+ molecules*, Phys. Rev. A **74**, 063417 (2006). 35
- [114] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, Comp. & Maths. with Appls. **8**, 273 (1982). 38
- [115] L. M. Peek, *Eigenparameters for the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ Orbitals of H_2^+* , J. Chem. Phys. **43**, 3004 (1965). 38

- [116] R. S. Mulikan, *Intensities of Electronic Transition in Molecular Spectra*, J. Chem. Phys. **7**, 20 (1938). 38
- [117] S. Micheau, Z. Chen, A. T. Le, J. Rauschenberger, M. F. Kling und C. D. Lin, *Accurate Retrieval of Target Structures and Laser Parameters of Few-Cycle Pulses from Photoelectron Momentum Spectra*, Phys. Rev. Lett. **102**, 073001 (2009). 44
- [118] U. Thumm, T. Niederhausen und B. Feuerstein, *Time-series analysis of vibrational nuclear wave-packet dynamics in D_2^+* , Phys. Rev. A **77**, 063401 (2008). 48
- [119] J. Köhler, M. Wollenhaupt, T. Bayer, C. Sarpe und T. Baumert, *Zeptosecond precision pulse shaping*, Opt. Express **19**, 11638 (2011). 57
- [120] B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov und A. Stolow, *Dynamic Stark Control of Photochemical Processes*, Science **314**, 278 (2006). 57
- [121] R. Netz, T. Feurer, G. Roberts und R. Sauerbrey, *Coherent population dynamics of a three-level atom in spacetime*, Phys. Rev. A **65**, 043406 (2002). 57
- [122] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann und 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 (1990). 57
- [123] K. Bergmann, H. Theuer und B. W. Shore, *Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules*, Rev. Mod. Phys. **70**, 1003 (1998). 57
- [124] E. T. Sleva, J. I. M. Xavier und A. H. Zewail, *Photon locking*, J. Opt. Soc. Am. B **3**, 483 (1986). 57
- [125] S. R. Hartmann und E. L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame*, Phys. Rev. **128**, 2042 (1962). 57
- [126] A. D. Hammerich, R. Kosloff und D. Tannor, *Excitation without demolition: Radiative excitation of ground-surface vibration by impulsive stimulated Raman scattering with damage control*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2172 (1992). 57, 83, 136
- [127] M. Wollenhaupt, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, D. Liese und T. Baumert, *Strong field quantum control by selective population of dressed states*, Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics **7**, S270 (2005). 57, 60
- [128] M. Wollenhaupt, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, D. Liese und T. Baumert, *Quantum control by selective population of dressed states using intense chirped femtosecond laser pulses*, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **82**, 183 (2006), 10.1007/s00340-005-2066-0. 60

-
- [129] M. Wollenhaupt, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran, D. Liese und T. Baumert, *Quantum control and quantum control landscapes using intense shaped femtosecond pulses*, J. Mod. Opt. **52**, 2187 (2005). 60
- [130] M. Wollenhaupt, D. Liese, A. Präkelt, C. Sarpe-Tudoran und T. Baumert, *Quantum control by ultrafast dressed states tailoring*, Chem. Phys. Lett. **419**, 184 (2006). 60
- [131] M. Wollenhaupt und T. Baumert, *Ultrafast strong field quantum control on K_2 dimers*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **180**, 248 (2006). 60, 61
- [132] S. Magnier und P. Millié, *Potential curves for the ground and numerous highly excited electronic states of K_2 and NaK*, Phys. Rev. A **54**, 204 (1996). 61
- [133] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll und L. v. Szentpaly, *A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds*, Chem. Phys. Lett. **89**, 418 (1982). 61
- [134] W. Müller und W. Meyer, *Ground-state properties of alkali dimers and their cations (Including the elements Li, Na, and K) from ab initio calculations with effective core polarization potentials*, J. Chem. Phys. **80**, 3311 (1984). 61
- [135] G.-H. Jeung, *Evaluation of the Volume Effect in the Core-Core Interaction Energy for Alkali Diatomics*, J. Mol. Spec. **182**, 113 (1997). 61
- [136] H. Rabitz, *Controlling quantum phenomena: why does it appear easy to achieve?*, J. Mod. Opt. **51**, 2469 (2004). 70
- [137] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel (Hrsg.), *Conical Intersections. Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, Bd. 15, World Scientific (2004). 85, 90
- [138] F. Bernardi, S. De, M. Olivucci und M. A. Robb, *Mechanism of Ground-State-Forbidden Photochemical Pericyclic Reactions: Evidence for Real Conical Intersections*, J. Am. Chem. Soc. **112**, 1737 (1990). 86
- [139] F. Bernardi, M. Olivucci und M. A. Robb, *Potential Energy Surface Crossings in Organic Photochemistry*, Chem. Soc. Rev. **25**, 321 (1996). 86
- [140] F. Bernardi, M. Olivucci und M. A. Robb, *The role of conical intersections and excited state reaction paths in photochemical pericyclic reactions*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **105**, 365 (1997). 86
- [141] I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi und M. Olivucci, *Optimization and characterization of the lowest energy point on a conical intersection using an MC-SCF Lagrangian*, Chem. Phys. Lett. **197**, 217 (1992). 86

- [142] M. Klessinger und J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York (1995). 86, 90
- [143] P. Cattaneo und M. Persico, *Wave Packet Dynamics in the Presence of a Conical Intersection*, J. Phys. Chem. A **101**, 3454 (1997). 91
- [144] D. Simah, B. Hartke und H.-J. Werner, *Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled ab initio potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **111**, 4523 (1999). 92, 93
- [145] X. M. Tong, Z. X. Zhao, A. S. Alnaser, S. Voss, C. L. Cocke und C. D. Lin, *Post ionization alignment of the fragmentation of molecules in an ultrashort intense laser field*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, 333 (2005). 102
- [146] D. Pavičić, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum und D. M. Villeneuve, *Direct Measurement of the Angular Dependence of Ionization for N_2 , O_2 , and CO_2 in Intense Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **98**, 243001 (2007). 105, 109
- [147] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve und P. B. Corkum, *Alignment-Dependent Strong Field Ionization of Molecules*, Phys. Rev. Lett. **90**, 233003 (2003). 105, 109
- [148] A. S. Alnaser, C. M. Maharjan, X. M. Tong, B. Ulrich, P. Ranitovic, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, C. L. Cocke und I. V. Litvinyuk, *Effects of orbital symmetries in dissociative ionisation of molecules by few-cycle laser pulses*, Phys. Rev. A **71**, 031403 (2005). 105, 112
- [149] D. Pavičić, *Coulomb Explosion and Intense-Field Photodissociation of Ion-Beam H_2^+ and D_2^+* , Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2004). 118, 119, 142
- [150] H. A. Leth, L. B. Madsen und K. Mølmer, *Monte Carlo Wave Packet Theory of Dissociative Double Ionization*, Phys. Rev. Lett. **103**, 183601 (2009). 121
- [151] A. Saenz, *Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields. II. Comparison of ab initio and Ammosov-Delone-Krainov rates*, Phys. Rev. A **66**, 063408 (2002). 121, 125, 127, 133
- [152] M. Plummer und J. F. McCann, *Field-ionization rates of the hydrogen molecular ion*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 4625 (1996). 121, 127, 131, 133
- [153] J. Zaulik, *Quantum-Monte-Carlo-Wellenpakete für die Simulation des Ionisationszeitpunkts*, Forschungsbericht an der Ludwig-Maximilians-Universität München (2011). 121, 124
- [154] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, A. Staudte und P. B. Corkum, *Dynamic nuclear interference structures in the Coulomb explosion spectra of a hydrogen molecule in intense laser fields: Reexamination of molecular enhanced ionization*, Phys. Rev. A **76**, 013405 (2007). 121

-
- [155] F. Légaré, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, F. Quéré, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve und P. B. Corkum, *Time-Resolved Double Ionization with Few Cycle Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **91**, 093002 (2003). 121
- [156] A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, V. L. B. de Jesus, T. Ergler, C. Dimopoulou, C. D. Schröter, R. Moshhammer und J. Ullrich, *Fragmentation dynamics of molecular hydrogen in strong ultrashort laser pulses*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38**, 487 (2005). 121
- [157] G. N. Gibson, M. Li, C. Guo und J. Neira, *Strong-Field Dissociation and Ionization of H_2^+ Using Ultrashort Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2022 (1997). 121
- [158] I. D. Williams, P. McKenna, B. Srigengan, I. M. G. Johnston, W. A. Bryan, J. H. Sanderson, A. El-Zein, T. R. J. Goodworth, W. R. Newell, P. F. Taday und A. J. Langley, *Fast-beam study of H_2^+ ions in an intense femtosecond laser field*, J. Phys. B: At. Mol. and Opt. Phys. **33**, 2743 (2000). 121
- [159] D. Pavičić, A. Kiess, T. W. Hänsch und H. Figger, *Intense-Laser-Field Ionization of the Hydrogen Molecular Ions H_2^+ and D_2^+ at Critical Internuclear Distances*, Phys. Rev. Lett. **94**, 163002 (2005). 121
- [160] M. Vafaee, *Nuclear kinetic energy spectra of D_2^+ in an intense laser field: Beyond the Born-Oppenheimer approximation*, Phys. Rev. A **78**, 023410 (2008). 121
- [161] A. Staudte, D. Pavičić, S. Chelkowski, D. Zeidler, M. Meckel, H. Niikura, M. Schöffler, S. Schössler, B. Ulrich, P. P. Rajeev, T. Weber, T. Jahnke, D. M. Villeneuve, A. D. Bandrauk, C. L. Cocke, P. B. Corkum und R. Dörner, *Attosecond Strobng of Two-Surface Population Dynamics in Dissociating H_2^+* , Phys. Rev. Lett. **98**, 073003 (2007). 121
- [162] T. Zuo und A. D. Bandrauk, *Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers*, Phys. Rev. A **52**, R2511 (1995). 127, 131
- [163] M. Kotur, T. C. Weinacht, C. Zhou und S. Matsika, *Following Ultrafast Radiationless Relaxation Dynamics With Strong Field Dissociative Ionization: A Comparison Between Adenine, Uracil, and Cytosine*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics S. 1–8 (2011). 138
- [164] A. E. Siegmann, *Lasers*, Mill Valley, Calif. : University Science Books (1986). 141

Lebenslauf

Name Philipp Tobias von den Hoff
Geburtsdatum, Geburtsort 09.09.1982, München

Schulausbildung

1989 – 1993 Grundschule an der Gardinistraße
1993 – 2002 Klenze-Gymnasium München
Juni 2002 Abitur, Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

2002 – 2004 Grundstudium Chemie, LMU München
28. Okt. 2004 Diplom-Vorprüfung in Chemie, LMU München
2004 – 2007 Hauptstudium Chemie, LMU München
26. Apr. 2007 Diplomprüfung in Chemie
Juni – Dez. 2007 Diplomarbeit unter der Anleitung von Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle an der LMU München; Thema: *Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik in Molekülen*
Feb. 2008 – Dez. 2011 Anfertigung der Doktorarbeit bei Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle an der LMU München; Thema: *Gekoppelte Kern- und Elektronendynamik: Molekulare Systeme und deren Kontrolle durch die Bewegung der Elektronen*

Auszeichnungen

2008 Römer-Stipendium für die Diplomarbeit der Dr. Klaus Römer Stiftung zur Förderung der Forschung am Department Chemie und am Department Biochemie der LMU München.
2011 Römer-Stipendium für die Promotion der Dr. Klaus Römer Stiftung zur Förderung der Forschung am Department Chemie und am Department Biochemie der LMU München.

Danksagung

„Last but not least“: ein großes Danke an all diejenigen, die mich durch die knapp vier Jahre Doktorarbeit begleitet haben:

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle für die Aufnahme in ihre Gruppe und die interessante Themenstellung, sowie für die zahlreichen Diskussionen und Denkanstöße zur Weiterentwicklung meiner Arbeit. Insbesondere Ihr menschliches Engagement und die wissenschaftlichen Freiräume haben einen wesentlichen Teil zu dieser Arbeit beigetragen. Außerdem möchte ich mich bei ihr dafür das entgegengebrachte Vertrauen, sowie für die Möglichkeit meine Ergebnisse auf zahlreichen Konferenzen zu präsentieren, bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kooperationspartnern in den Arbeitsgruppen von Matthias Kling und Thomas Baumert, für die gute, spannende und interessante Zusammenarbeit bedanken. Nicht zu vergessen an dieser Stelle sind auch meine F-Praktikanten, Bacheloranden und Masteranden Robert Siemering und Julius Zauleck.

Auch bei allen anderen Mitglieder dieser Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Stimmung und für die Hilfestellungen, Diskussionen und lustigen Stunden bedanken.

Ein weiteres Danke geht an meine beiden Mitkämpfer im Chemiestudium Andreas Wagner und Julian Willibald, ohne die das ganze Studium nicht halb so interessant und lustig gewesen wäre!

Für den sportlichen und geistigen Ausgleich zum täglichen Arbeiten vor dem Computer möchte ich mich bei meinen guten Freunden Maximilian Seefried und Christian Kurth bedanken.

Ein herzliches Danke geht auch an Cornelia Stemmler und Jürgen Kurth für die viele Arbeit, die sie sich mit dem Korrekturlesen des Manuskripts gemacht haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern und meiner lieben Freundin Conny für die großartige Unterstützung bedanken. Ohne Euch hätte das ganze so nicht funktioniert!