

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A1**5.1.1 Titel:**

Zeitkontrolle ultraschneller chemischer Abläufe in Molekülen und Aggregaten

5.1.1 Fachgebiete und Arbeitsrichtung

Ultrakurzzeitspektroskopie, photochemische Reaktionen, Cluster

5.1.3 Leiter:**Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Ludger Wöste**

geb. 02.05.1946
Dienst- Freie Universität Berlin
anschrift Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14
14195 Berlin
Telefon 030/ 838 55566
FAX 030/ 838 55567
E-Mail ludger.woeste@physik.fu-berlin.de

Dr. habil. Albrecht Lindinger

geb. 16.02.1968
Dienst- Freie Universität Berlin
anschrift Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14
14195 Berlin
Telefon 030/ 838 56122
FAX 030/ 838 55567
E-Mail lindin@physik.fu-berlin.de

Dr. Torsten Siebert

geb. 17.09.1969
Dienst- Freie Universität Berlin
anschrift Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14
14195 Berlin
Telefon 030/ 838 56122
FAX 030/ 838 55567
E-Mail torsten.siebert@physik.fu-berlin.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Bericht

Das zentrale Anliegen des TP A1 bestand darin, Reaktionsabläufe in kleinen, freien Molekülen und Clustern mittels ultrakurzer Laserpulse zu charakterisieren und zu beeinflussen. Letzteres geschah durch optimierte Formung von Phase, Amplitude und Polarisation der eingesetzten ultrakurzen Laserpulse mittels selbstlernender Algorithmen. Dabei liefert die so erzielte Pulsform wichtige Informationen über den Reaktionspfad und das beteiligte System [1]. Ein Schwerpunkt der gesamten Förderperiode war es, diese Informationen in enger Kooperation mit der Theorie aus den gewonnenen Messresultaten zu extrahieren. Um die angestrebte Konvergenz von Experiment und Theorie zu erleichtern, gingen wir zunächst von einfachen molekularen Systemen mit einer geringen Anzahl von Freiheitsgraden aus. Zudem wurden Laserpulse mit relativ niedriger Spitzenleistung eingesetzt, um nichtlineare Effekte und Bandverbiegungen, die eine Interpretation der Ergebnisse erneut erschweren würden, zu vermeiden. Basierend auf diesem Ansatz wurde durch die Analyse der erzeugten optimalen Pulsformen ein Einblick in den Kontrollprozess ermöglicht, der Informationen über den Ablauf der untersuchten dynamischen Prozesse und die quantenmechanische Struktur der beteiligten Systeme liefert.

Da in der Entwicklung dieses Teilprojektes die Leitmotive der Förderperioden des SFB 450 klar erkennbar sind, wird nachfolgend eine abrissartige Darstellung der wichtigsten Resultate des gesamten Förderzeitraumes entlang dieser Leitlinien gegeben.

Analyse ultraschneller molekularer Abläufe

In der ersten Förderperiode wurden primär im Molekularstrahl hergestellte oder in einer Ionenfalle gespeicherte Moleküle und Cluster hinsichtlich ihrer Dynamik untersucht. Zur Ermittlung der molekularen Kernbewegungen bei elementaren photochemischen Reaktionsabläufen kam anfänglich zumeist die fs-Pump-Probe-Spektroskopie zum Einsatz. Das molekulare System wurde dabei zunächst durch elektronische Anregung in einen transienten Zwischenzustand transferiert (pump), wodurch unterschiedliche, sich teilweise überlagernde Kernbewegungsabläufe in Gang gesetzt werden. Durch einen weiteren, zeitverzögerten Lichtpuls (probe) konnte deren Ablauf abgefragt werden, was in diesem Teilprojekt durch Ionisation des Systems geschah. Das Experiment lieferte dabei die Möglichkeit, durch Vergrößerung der Masse eines Clusters die Erhöhung der Systemkomplexität zu studieren. Die Pump-Probe-Studien wurden exemplarisch an homo-

und hetero-nuklearen Alkaliclustern, an Ag/Au-Dimeren und -Trimeren, sowie an dem Modellsystem $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ durchgeführt.

Untersuchungen an Kaliumdimeren ergaben eine charakteristische isotopensensitive zeitliche Signatur des Ionisierungssignals. Das Pump-Probe-Spektrum des $^{39,41}\text{K}_2$ Isotopomers zeigte eine einfache Dephasierung und das Auftreten eines Revivalsignals, während das $^{39,39}\text{K}_2$ Pump-Probe-Spektrum ausgeprägte Schwebungsstrukturen mit Periodendauern von ca. 10 ps aufwies. Diese werden durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht, die zu der Verschiebung eines der beteiligten Schwingungsniveaus führt. In dem korrespondierenden Fourier-Spektrum zeigt sich dieses an zwei dicht beieinander liegenden, dominanten Frequenzpeaks, die die Schwebungsstruktur in dem Pump-Probe-Spektrum verständlich machen.

Nicht-stöchiometrische Natriumfluorid-Cluster ($\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$) boten die hervorragende Möglichkeit, die Dynamik tief liegender angeregter Zustände zu untersuchen; dabei zeigte sich eine Vielzahl ultraschneller Umlagerungsprozesse, die theoretisch simuliert wurden [2, 3]. Diese Cluster stellen ausgezeichnete Modellsysteme zur Untersuchung der Wellenpaketdynamik in der Nähe einer konischen Durchschneidung dar. Im Verlauf des Projektes gelang es uns, Natriumfluorid-Cluster chemisch zu erzeugen, mittels transientser Zweiphotonenionisation zu ionisieren und massenspektrometrisch nachzuweisen. Auf die Weise konnten zeitaufgelöste Pump-Probe Messungen an Na_2F durchgeführt werden, wobei das System bei einer zentralen Wellenlänge von 1208 nm in den angeregten Zustand gepumpt und nachfolgend mit einem Puls einer zentralen Wellenlänge von 405 nm ionisiert wurde. Die verwendeten Wellenlängen basierten auf ab initio Rechnungen durchgeführt im Teilprojekt C2. Die Anregung durch den Pump-Puls bewirkt einen Bruch der Na-Na Bindung, was in einer Biegeschwingung zwischen linearer und dreieckiger Struktur resultiert. Da beide Geometrien recht unterschiedliche Ionisationsenergien aufweisen, d.h. 3.3 eV im linearen und 3.06 eV im dreieckigen Fall, ist diese Bewegung bei einer Ionisationsenergie von 3.06 eV empfindlich nachweisbar.

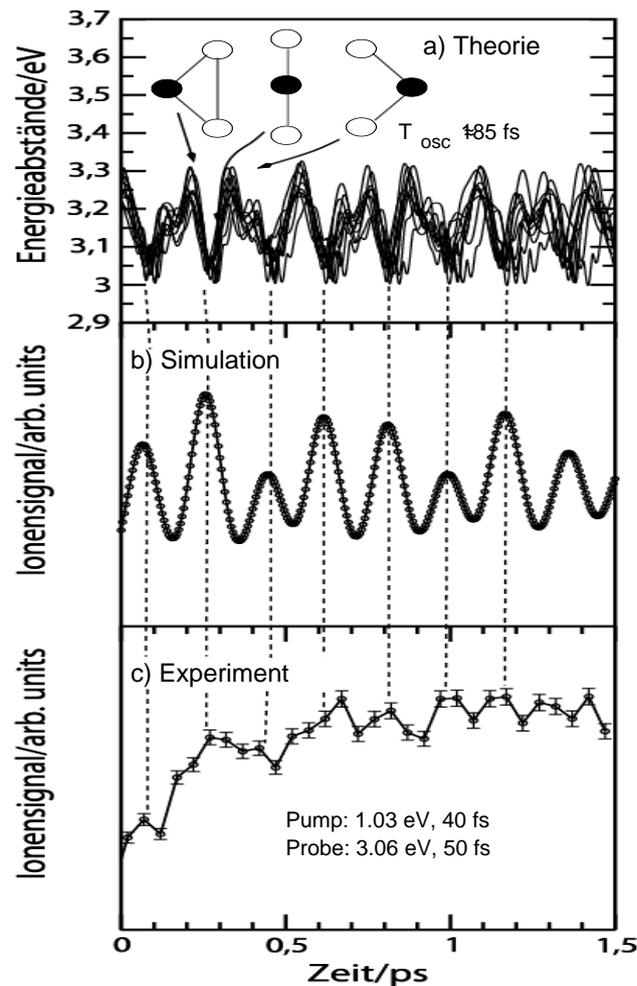


Abb. 1: Vergleich der theoretischen und experimentellen Resultate.
 a) Energieabstände zwischen dem ersten elektronisch angeregten Zustand und dem ionischen Grundzustand von Na_2F .
 b) Simuliertes Pump-Probe-Signal.
 c) Experimentell beobachtetes Ionensignal.

Die experimentell und in Teilprojekt C2 theoretisch gewonnenen Resultate sind in Abb. 1 aufgeführt. Die beobachtete Oszillation des Signals mit einer Periode von 185 fs zeigt eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Spektren. Die in Teilprojekt C2 verwendete *ab initio* Wigner-Verteilungs-Methode liefert den Beleg, dass dem photoinduzierten Bruch der Na-Na-Bindung eine schmetterlingsartige, periodische Geometrieänderung zwischen linearer und gewinkelter Struktur folgt. Dabei entspricht die Periode von 185 fs der halben Beugeschwingung im ersten angeregten Zustand. Da die Streckschwingung nicht wesentlich beiträgt, ist die interne Schwingungsumverteilung (IVR) für den angeregten Zustand von Na_2F vernachlässigbar. Es wurde also ein System untersucht, in dem periodische Umordnungsprozesse stattfinden; dabei verhindern die zwei starken ionischen Bindungen Fragmentation und IVR und führen so zu dem beobachteten schmetterlingsartigen Schwingungsverhalten.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt des Teilprojektes A1 war die Analyse der Kerndynamik von Metallclustern im elektronischen Grundzustand. Hier setzten wir die bewährte Methode der Ladungsumkehrspektroskopie (NeNePo) ein, um damit in enger

Zusammenarbeit mit Theoretikern (C2) die Schwingungsdynamik im elektronischen Grundzustand unter besonderer Berücksichtigung der beim dreiatomigen System einsetzenden IVR am Beispiel mehrerer homo- und heteronuklearer Edelmetallclustersysteme zu untersuchen [4,5,6, LBM07]. So konnte ein sehr umfassendes Bild über die Dynamik des gemischten Clustersystems Ag_2Au erarbeitet werden. Hierbei bot die elektronische Struktur des Überganges vom Anion zum Kation die Möglichkeit, die geometrische Relaxation und die begleitenden IVR-Prozesse auf der Potentialfläche des neutralen Grundzustands eindeutig und vollständig zu charakterisieren. Die an dem Prozess der Ladungsumkehrung beteiligten anionischen, neutralen und kationischen Potentialflächen, deren jeweilige Geometrien, sowie die eingestrahnten optischen Übergänge sind im linken Teil von Abb. 2 dargestellt. Die experimentell ermittelten transienten NeNePo-Signale zusammen mit der theoretischen Simulation sind rechts davon in Teil a-c von Abb. 2 aufgeführt. Analog zu früheren Untersuchungen am Ag_3 -System zeigt auch der anionische Grundzustand des gemischten Ag_2Au^- -Systems eine lineare Struktur [5]. Vertikales Elektronenablösen mittels des *pump*-Lasers bei 2.78 eV präpariert das System auf der neutralen Grundzustandsfläche im Übergangszustand der Franck-Condon-Region. Der zeitlich verzögerte, zum Kation führende *probe*-Puls, wurde bei Energien zwischen 7.7 und 6.1eV, also bei deutlich variierenden Franck-Condon-Fenstern eingestrahlt.

Dabei konnte ohne Überschussenergie bei der Ionisation, d.h. unter sog. *ZEKE*-Bedingungen, die geometrische Relaxation des Systems aus dem Übergangszustand der linearen Struktur (Abb. 2 (b)) in den Potentialbereich der Dreiecksstruktur identifiziert werden; und es wurde dann die in der Nähe des Potentialminimums folgende Dynamik einer aus der Biegeschwingung resultierenden IVR identifiziert (Abb. 2 (a)). Eine solche strukturelle Selektivität ist gemäß früherer, am Ag_3 erzielter Resultate bei einer, in den Kontinuumbereich des Kations reichenden, Abfrage nicht erreichbar (siehe Abb. 2 (c)). Insgesamt konnte somit durch die Realisierung des NeNePo-*ZEKE* Ansatzes der Transfer zwischen unterschiedlichen Potentialflächen aus definierten Geometrien des Systems im Neutralzustand demonstriert werden. Diese Möglichkeit des strukturelektiven Populationstransfers zwischen unterschiedlichen elektronischen Zuständen unter Nutzung definierter Franck-Condon-Fenster liefert interessante Perspektiven für weiterführende Arbeiten zur Kontrolle dieser Systemklasse im Rahmen der Ladungsumkehr-Spektroskopie.

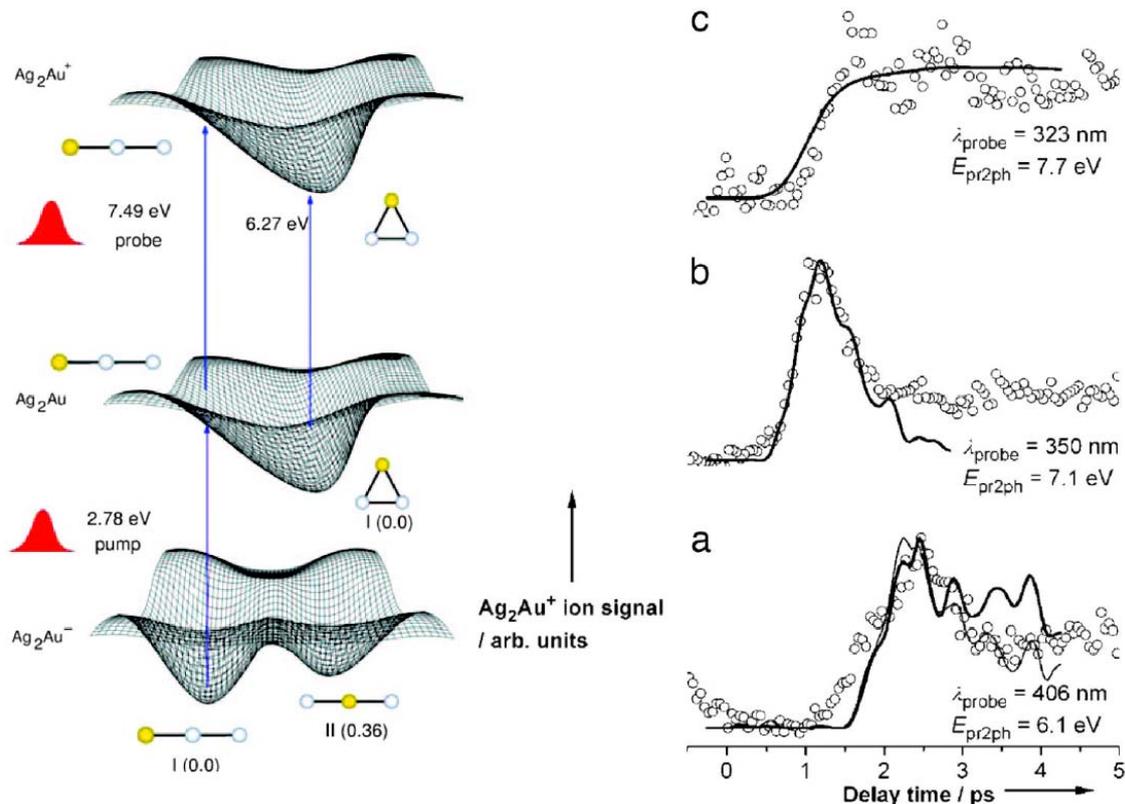


Abb. 2: (links) Potentialflächen der am NeNePo-Prozess beteiligten anionischen, neutralen und kationischen Zustände des Au_2Ag Systems. (rechts) Experimentelle Daten (Kreise) und theoretische Simulation (durchgezogene Linie) der Dynamik des Ag_2Au Systems unter unterschiedlichen Abfrageszenarien: (a) Abfrage der relaxierten Dreiecksstruktur im Potentialminimum der neutralen Grundzustandsfläche (b) Abfrage des linearen Übergangszustands aus der Franck-Condon Region und (c) Relaxation aus dem linearen Übergangszustand unter Abfrage durch Ionisation in das Kontinuum [6].

Steuerung molekularer Prozesse

In der zweiten Förderperiode wurde die Steuerung von Ionisations- und Fragmentierungsreaktionen unter Anwendung modulierter Laserpulse – vornehmlich am Modellsystem kleiner Alkalimetallcluster - untersucht. Als solche Prototypsysteme boten sich die gebundenen Alkalidimere NaK und K_2 , sowie der dissoziative Zustand von Alkalitrimersystemen wie Na_2K an, da sie leicht in einem resonanten dreiphotonischen Prozess angeregt und ionisiert werden können. Dies findet im schwachen Laserfeld des Oszillators statt, was vorteilhaft eine gute theoretische Behandlung in Störungsrechnung erster Ordnung zulässt und somit den Vergleich der erzielten Ergebnisse mit der Theorie ermöglicht.

Für die Maximierung der Ionenausbeute von NaK wurde experimentell ein Optimierungsfaktor von 1.6 bei einer zentralen Wellenlänge von 770 nm gefunden. Die erhaltene optimierte Pulsform zeigt im Wesentlichen drei dominante Unterpulse, mit einem intensivsten zentralen Puls, deren Abstände zueinander Vielfache der halben

Schwingungsperiode des ersten angeregten Zustands $A^1\Sigma^+$ sind (siehe Abb. 3). Daraufhin konnten wir ein einfaches Modell des Ionisierungsprozesses vorschlagen, in dem ein schrittweiser Anregungsprozess über die involvierten elektronischen Zustände stattfindet (Abb. 4). Die zur Optimierung ebenfalls beitragenden Modifikationen in der Frequenz (siehe Abb. 3 (b)), die die molekularen Eigenschaften des Systems widerspiegeln, sind in [7,8,9] eingehender beschrieben.

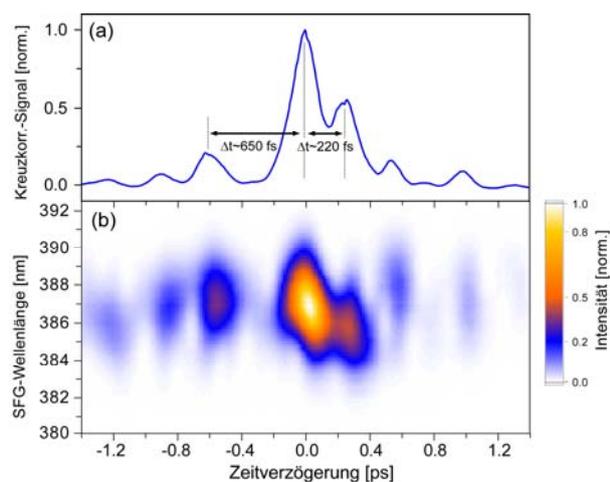


Abbildung 3: Optimale Pulsform der Ionisierung von NaK. a) zeigt die Kreuzkorrelation und (b) die XFROG-Spur des optimierten Pulses.

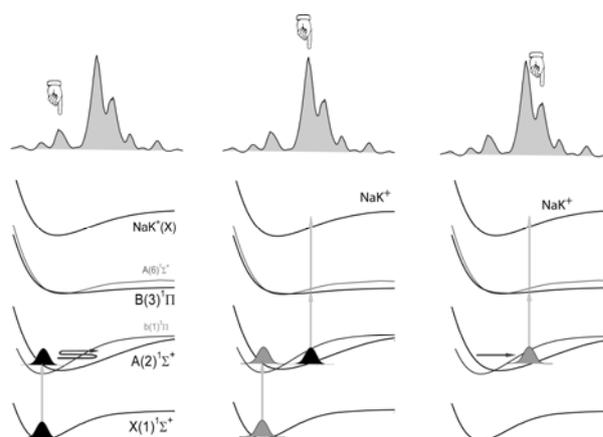


Abbildung 4: Vorgeschlagener Prozess zur Optimierung der Ionisierung von NaK.

Im Rahmen der Experimente an zweiatomigen Systemen wurde auch eine isotopenselektive Optimierung der Signale der Alkaliisotopomere $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ vorgenommen. Dabei wurde ein überraschend hoher Faktor von 140 zwischen Minimierung und Maximierung des Isotopenverhältnisses beobachtet. Der zugrunde liegende Prozess, verbunden mit dem für Optimierungsexperimente ungewöhnlich hohen Faktor, konnte durch die Analyse der Pulsformen weitgehend entschlüsselt werden [10].

Zur progressiven Erhöhung der Komplexität des Prozesses wurde die Optimierung von NaK^+ zusätzlich in Gegenwart von Trimeren im Clusterstrahl durchgeführt. Für das fragmentierende Na_2K wurde dabei eine Kontrolle der Moleküldynamik im Bereich der vermiedenen Kreuzungen und konischer Durchschneidungen mittels modulierter Pulse angestrebt. Die gemessene optimierte Pulsform (Abb. 5) zeigt Änderungen gegenüber der zuvor erwähnten Pulsform ohne Trimere, wobei jedoch wesentliche Bestandteile des Pulses erhalten bleiben. Es wurde ein Modell vorgeschlagen, nachdem die prädissoziative Potenzialkreuzung mittels eines entsprechend optimierten Laserpulses umgangen wird (Abb. 6). Dies kann durch stimulierte Ramanstreuung in den elektronischen Grundzustand und

anschließende Anregung auf die repulsive Potenzialkurve des Na_2K geschehen. Arbeiten zur Optimierung des Fragmentierungsprozesses von Trimeren und größeren Clustern nach NaK werden detailliert beschrieben in [7,9].

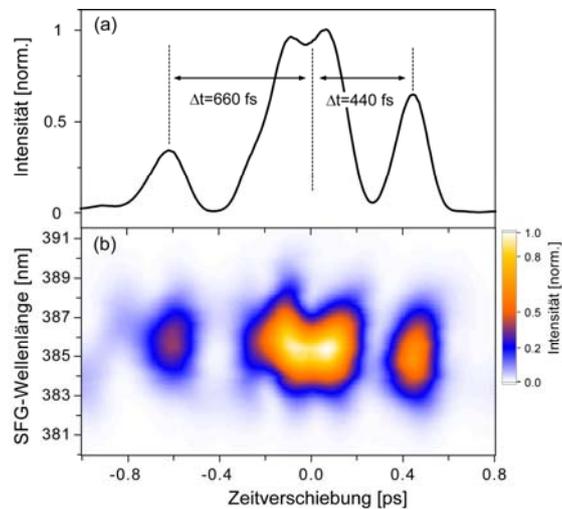


Abbildung 5: Optimale Pulsform der Ionisierung von NaK in Gegenwart von Trimeren. a) zeigt die Kreuzkorrelation und (b) die XFROG-Spur des optimalen Pulses.

Analyse durch Steuerung

In der dritten Förderperiode stand die Analyse der durch optimale Kontrolle experimentelle gewonnenen Ergebnisse im Vordergrund. Ziel war es, in enger Kooperation mit der Theorie aus den experimentell gewonnenen optimalen Laserpulsformen die intrinsisch darin verborgenen Informationen über den reaktiven Pfad und seine Reaktanden zu extrahieren. So wurden im Teilprojekt C2 vollständige quantenmechanische Rechnungen des Optimierungsvorgangs exemplarisch für beide Isotopomere von NaK durchgeführt [11]. Der in Abb. 7 (a) gezeigte Vergleich zwischen experimenteller und theoretisch gefundener Pulsform für die Maximierung des Isotopomenverhältnisses $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+ / ^{23}\text{Na}^{41}\text{K}^+$ mit Phasen- und Amplitudenmodulation liefert eine Übereinstimmung in den relevanten Unterpulsabständen. Abb. 7 (b) zeigt Momentaufnahmen für beide Isotopomere bei ausgewählten Unterpulsen. Sie verdeutlichen die für beide Systeme unterschiedliche Wellenpaketpropagation. Dabei werden die Wellenpakete durch die ersten Unterpulse so präpariert, dass sie in Antiphase zueinander laufen, wobei der intensivste Unterpuls die Population des leichteren Isotopomers genau dann in den ionischen Zustand transferiert, wenn sich das Wellenpaket am günstigen

äußeren Umkehrpunkt befindet. Da das schwerere Isotopomer zu dem Zeitpunkt nicht dort lokalisiert ist, wird das Ionenverhältnis $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+ / ^{23}\text{Na}^{41}\text{K}^+$ somit maximiert. Die Kombination von Experiment und optimalen Kontrollrechnungen ermöglicht es also, den Mechanismus der isotopenselektiven Ionisierung detailliert aufzudecken.

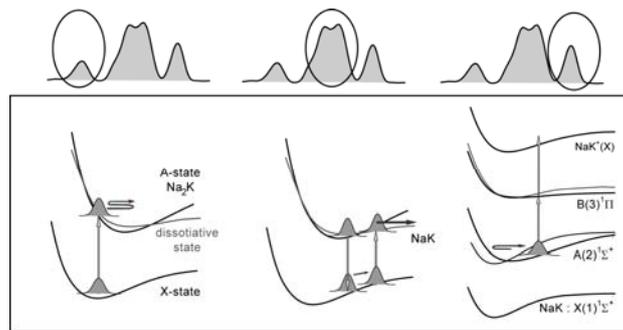


Abbildung 6: Vorgeschlagerener Prozess zur simultanen Optimierung von Fragmentierung und Ionisierung. Umgehung der konischen Durchschneidung durch einen Raman dump-pump-Prozess.

Bei diesen Experimenten können sich leicht sehr komplizierte und damit schwer verständliche Pulsformen ergeben. Diese wurden durch Methoden zur Einschränkung des Suchraumes mittels parametrischer Optimierungen [12,13] oder durch das sogenannte *pulsecleaning* [14,15] auf die wesentlichen physikalisch relevanten Pulsparameter reduziert. Experimentell wurde dieses erfolgreich am Testsystem verschiedener Alkalidimere erprobt. Der Ansatz erlaubt die Unterdrückung schwacher oder irrelevanter Parameter und damit die Ausprägung der in den Pulsformen enthaltenen quantenmechanischen Informationen. Daraus ergibt sich die Perspektive, Optimierungs-experimente auch an komplexeren Systemen in vertretbarem Umfang durchzuführen. Weiterhin wurden an den Alkali-Modellsystemen *multi-criteria*-Optimierungen durchgeführt, wobei auch die so genannte Pareto-optimale Front identifiziert wurde [15]. Die Form dieser Pareto-optimale Kurve liefert Informationen über die Korrelation der verschiedenen Prozesse, was zu einer deutlichen Erweiterung des methodischen Ansatzes führt.

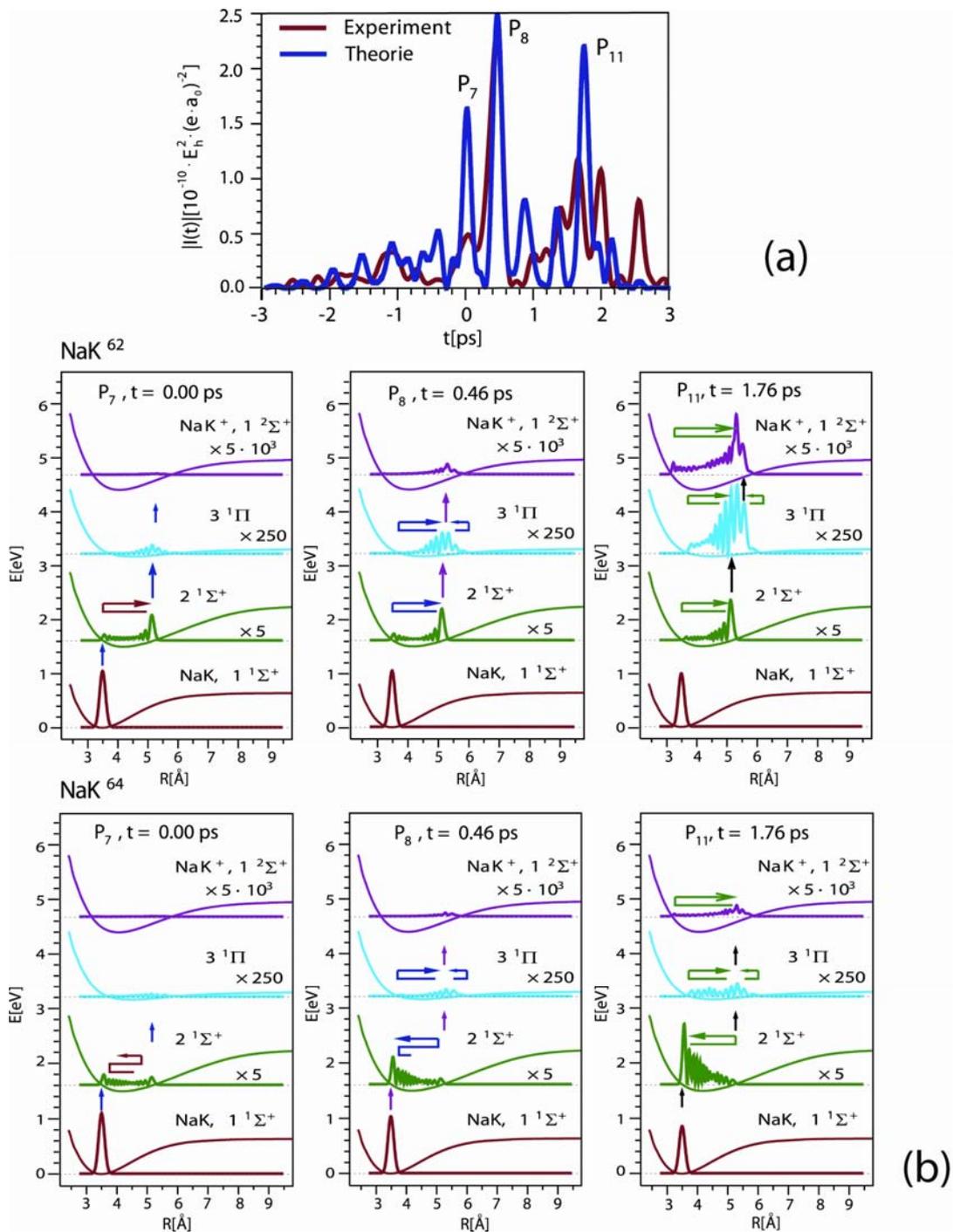


Abb. 7: (a) Vergleich der experimentellen und theoretischen Pulsformen für die Maximierung des Isotopenerhältnisses $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+ / ^{23}\text{Na}^{41}\text{K}^+$ mit Phasen- und Amplitudenmodulation. (b) Momentaufnahmen der Wellenpaketpropagation in den involvierten Potenzialkurven für beide Isotomere zu ausgewählten Zeitpunkten (siehe Markierung in (a)) [11].

Die mit dem Teilprojekt C1 untersuchte selektive Ligandenabspaltung von dem metallorganischen Komplex ($\text{CpMn}(\text{CO})_3$) stellt ein interessantes Beispiel der Optimierung eines komplexeren reaktiven Systems dar. Die Optimierung des Mutterionsignals lieferte eine aus drei Unterpulsen bestehende Pulsform. Ihr Abstand ist je 85 fs (siehe Abb. 8). Durch Kombination von hoch aufgelösten Pump-Probe-Messungen (siehe Abb. 9) sowie numerischer Simulation der involvierten Wellenpaketdynamik konnte der dabei zugrunde liegende Mechanismus entschlüsselt werden [16,17]. Demnach ist der optimale Puls so geformt, dass er die Ionisation des $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ maximiert, während konkurrierende Fragmentierungen unterdrückt werden. Der Pump-Puls regt das $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ Molekül in einem einphotonischen Übergang elektronisch an. Dann ionisiert der Abfragepuls das Molekül zeitverzögert dreiphotonisch, wie durch leistungsabhängige Messungen gezeigt werden konnte. Die experimentell aufgenommenen Pump-Probe-Signale für $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ und das erste Fragment $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ sind in Abb. 8 gezeigt. Die Signale erscheinen nacheinander mit dem höchsten Maximum bei $80 (\pm 15)$ fs für das Mutterion und $100 (\pm 15)$ fs für sein erstes Fragment. Dem sind schnell zerfallende Oszillationen mit einer Periode von etwa 85 fs überlagert. Die detaillierte Analyse dieser Oszillationen sowie ihres Zerfalls waren zur Ermittlung des durch den optimalen Puls ausgelösten Mechanismus essenziell.

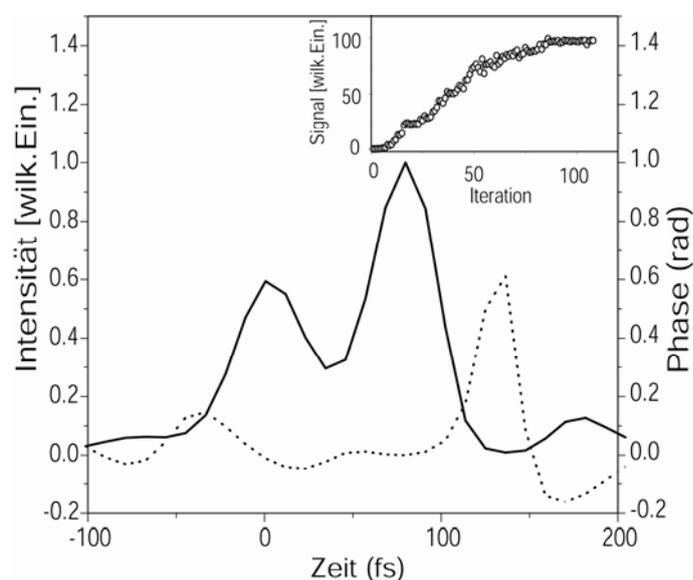


Abb. 8: Intensität (durchgezogene Linie) und Phase (gepunktete Linie) des optimalen Pulses, der das Ionensignal von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ maximiert. Die Einfügung rechts oben zeigt die Lernkurve des Mutterions als Funktion der Iteration [16].

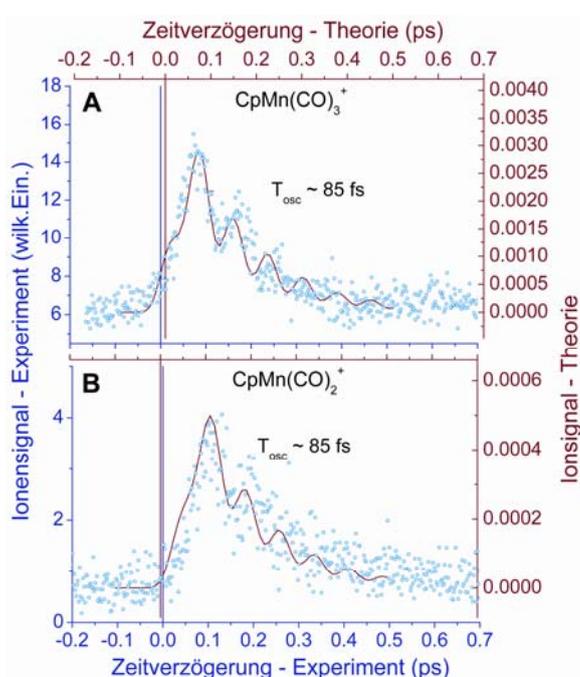


Abb 9: Experimentelle (gepunktete Linie) und theoretische (durchgezogene Linie) Pump-Probe-Spektren für $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ (A) und für das Fragment $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (B) [16].

Kontrolle als Werkzeug

Die letzte Förderperiode war dem Aspekt gewidmet, die Strahlkraft der kohärenten Kontrolle auch anderen Disziplinen zu vermitteln, und dabei die vielfältigen Möglichkeiten des Einsatzes optimierter Laserfelder auszuloten, und sie als Werkzeug nutzbar zu machen. Hierbei wurden im Rahmen des Teilprojektes A1 die folgenden Ergebnisse erzielt:

Kohärente Kontrolle ultrakalter Ensembles

Ein zentrales Forschungsvorhaben in der letzten Zeit war die Anwendung der kohärenten Kontrolle auf van der Waals-Systeme sowie ultrakalte, atomare Ensembles in einer magneto-optischen Falle (MOT). Das Ziel dieses Projektes bestand darin, die Photoassoziation aber auch andere Prozesse wie gezielte Anregung und Photostabilisierung an diesen translatorisch kalten Systemen mit geformten Laserpulsen durchzuführen. Von besonderem wissenschaftlichem Interesse ist hierbei die bisher kaum angegangene Kontrolle des translatorischen Freiheitsgrades zur gezielten nuklearen Abstandsänderung.

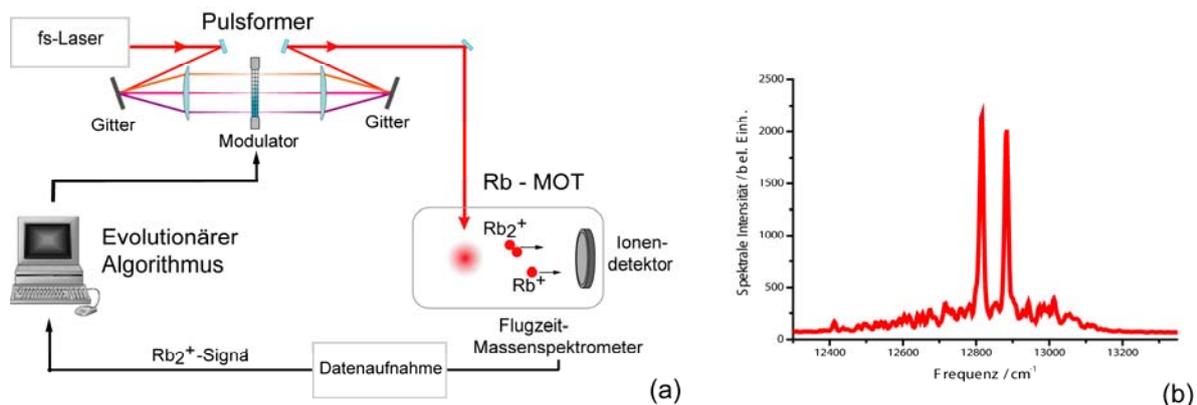


Abb. 10: Kohärente Kontrolle an ultrakalten Molekülen. (a) Experimenteller Aufbau, welcher die Techniken der optimalen Kontrolle und der ultrakalten Ensembles in Fallen kombiniert. (b) Spektrum des optimierten Pulses für die Ionisierung von Rb₂. Die zwei ausgeprägten Peaks konnten elektronischen Übergängen zugeordnet werden [WBM07].

Aufbauend auf einer spontan begonnenen Kooperation mit der Gruppe von Prof. M. Weidemüller aus Freiburg (jetzt Heidelberg) wurden Konzepte der Photoassoziation und des Strahlungskühlens mittels kurzer geformter Laserpulse behandelt. Dazu untersuchten wir in einer magneto-optischen Falle (MOT) die vom Lichtfeld gesteuerte Bildung und den Zerfall von Rubidiumdimeren. Der MOT-Aufbau war zu diesem Zweck aus Freiburg in unser Labor transferiert worden. Hintergrund dessen war die Fragestellung der photoinduzierten Erzeugung (Photoassoziation) von Molekülen aus Atomen eines ultrakalten Ensembles und

nachfolgender interner Kühlung. Mit kontinuierlicher Laseranregung auf sehr hohe Schwingungsniveaus im elektronisch angeregten Zustand war Photoassoziation in einer MOT zuvor bereits erfolgreich demonstriert worden [18]. Die erzeugten Moleküle sind jedoch vibratorisch heiß. In theoretischen Studien von Koch, Kosloff et al. wurden dann jedoch Konzepte kombinierter Photoassoziation und Strahlungskühlung mittels geformter Kurzpulssequenzen aufgezeigt [19,20] (siehe auch Teilprojekt C8).

In ersten Experimenten wurde das Konzept der kohärenten Kontrolle auf ultrakalte Ensembles in einer magneto-optischen Falle (MOT) angewandt (siehe Abb. 10). Die erhaltenen Resultate zur optimierten mehrphotonischen Anregung molekularer Ionen zeigten eine erfolgreiche Optimierung des Ionisationsprozesses verbunden mit einem hohen Optimierungsfaktor. Der zugrunde liegende Prozess konnte mit Hilfe des optimierten Spektrums (Abb. 10 (b)) aufgeklärt werden [WBM07].

Um erfolgreich auch Photoassoziation mit ultrakurzen Laserpulsen durchzuführen wurde der Anregungsschritt zunächst jedoch mittels Pump-Probe-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde ein Pump-Puls, bei dem die atomare Resonanz herausgeschnitten wurde, und ein Probepuls im Sichtbaren, hergestellt mit einem NOPA, verwendet. Die erhaltenen Pump-Probe-Ergebnisse konnten durch sogenannte kohärente Transienten verstanden werden (siehe Abb. 11) und lieferten erstmalig Hinweise auf Photoassoziationsprozesse mit ultrakurzen Laserpulsen [SME08].

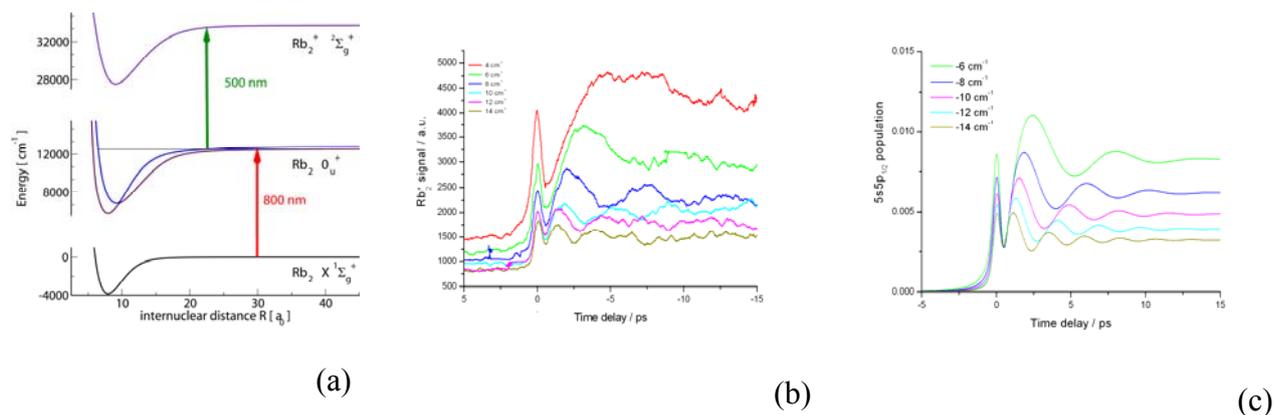


Abb. 11: (a) Potenzialkurvenschema für den zweifarbigen Anrege-Abfrage-Ionisierungsprozess in Rubidium. Die die ultrakalte Wolke störende atomare Resonanzlinie wurde aus dem Spektrum des Anregepulses herausgeschnitten. Resultierendes experimentelles (b) und theoretisches (c) zeitabhängiges Rb_2^+ -Signal, welches durch sogenannte kohärente Transienten erklärt werden kann und Hinweise auf Photoassoziation liefert [SME08].

Kohärent kontrollierte Photoassoziation von van der Waals Systemen

Die kohärente Kontrolle bimolekularer Reaktionen stellt eine große experimentelle Herausforderung dar, denn die Reaktanden müssen sich sehr nahe sein (und günstigenfalls in nur einigen definierten Quantenzuständen vorliegen) wenn gerade der Laserpuls eintrifft. Es sollte also am besten eine Verschränkung der beteiligten Quantensysteme schon vor der Reaktion gegeben sein. In der MOT wird dieses durch starke Kühlung erreicht; wobei die Partikelgeschwindigkeiten so weit herabgesetzt sind, dass dominante s-Wellenstreuung auftritt. Eine alternative Herangehensweise der optischen Kontrolle bimolekularer Reaktionen, besteht in der Erzeugung definierter Anfangsbedingungen durch van der Waals-Cluster. Die Idee besteht darin, die auf diese Weise in einem verschränkten, schwach gebundenen Anfangszustand befindlichen binären Systeme dann durch Photoanregung in einen stark attraktiven angeregten Zustand (Exciplex) zu transferieren, so dass sie nachfolgend einen reaktiven Prozess durchführen können. Die Optimierung einer so gearteten Reaktion ist von fundamentalem Interesse in der kohärenten Kontrolle. Entsprechende Experimente an geeigneten van der Waals Systemen wurden bereits begonnen.

Das endgültige Ziel dieser Experimente ist die Photoassoziation und Photostabilisierung von größeren und komplexeren Molekülen als Dimeren zu erreichen. Dafür wurde eine neue Molekularstrahlapparatur gebaut, die die Erzeugung, die Massenselektion und die Detektion von Clustern ermöglicht. Die Apparatur besteht aus einer Ofen als Quelle, einer *pick-up*-Zelle und einem Quadrupolmassenspektrometer mit Ionendetektor. Als Modellsysteme werden schwach gebundene van der Waals-Quecksilberhalogenid-Moleküle untersucht, die durch die Reaktion zwischen Quecksilber-Cluster und Halogen, z.B. Iod, entstehen. Quecksilber wurde schon in früheren Experimenten von Dantus et al. [21] als Modellsystem für Photoassoziationsuntersuchungen in einer Gaszelle erfolgreich verwendet. In diesen Experimenten wurde jedoch nur die Photoassoziation von Atomen zur Dimeren erreicht, wobei die Photoassoziation von größeren Molekülen bis jetzt noch nicht geschafft wurde.

Solche schwach gebundenen van der Waals-Quecksilber-Cluster können in der adiabatischen Expansion eines Molekularstrahles erzeugt werden. Nach Durchquerung einer mit Iod gefüllten Gaszelle, werden I_2 Moleküle zu dem Hg-Cluster hinzugefügt. Die so entstandenen Quecksilberhalogenide werden weiter (durch Photonen oder Elektronenstoß) ionisiert und mittels eines Massenspektrometers detektiert, siehe Abb. 12. Diese Hg_nI_m van der Waals-Komplexe setzen die Anfangsbedingungen der heteronuklearen Photoassoziationsreaktion fest. Das System wird anschließend durch ultrakurze Femtosekunden-Laserpulse

angeregt. Die Spektralbreite der Pulse wird dazu benutzt, die Pulse so zu formen, dass das System in eine für Photostabilisierung begünstigte Frank-Condon Region gesteuert werden kann. Durch einem *dump*-Puls kann das System dann in den Grundzustand eines stabilen Endproduktes (e. g. $\text{Hg}_{n-x}\text{I}_{2m-y}$ ($x = 0, \dots, n - 1$; $y = 0, 1$)) gebracht werden. An dem Ionisations- und Fragmentationsmustern der Reaktionsprodukte lässt sich dann ermitteln, ob das System stabilisiert wurde.

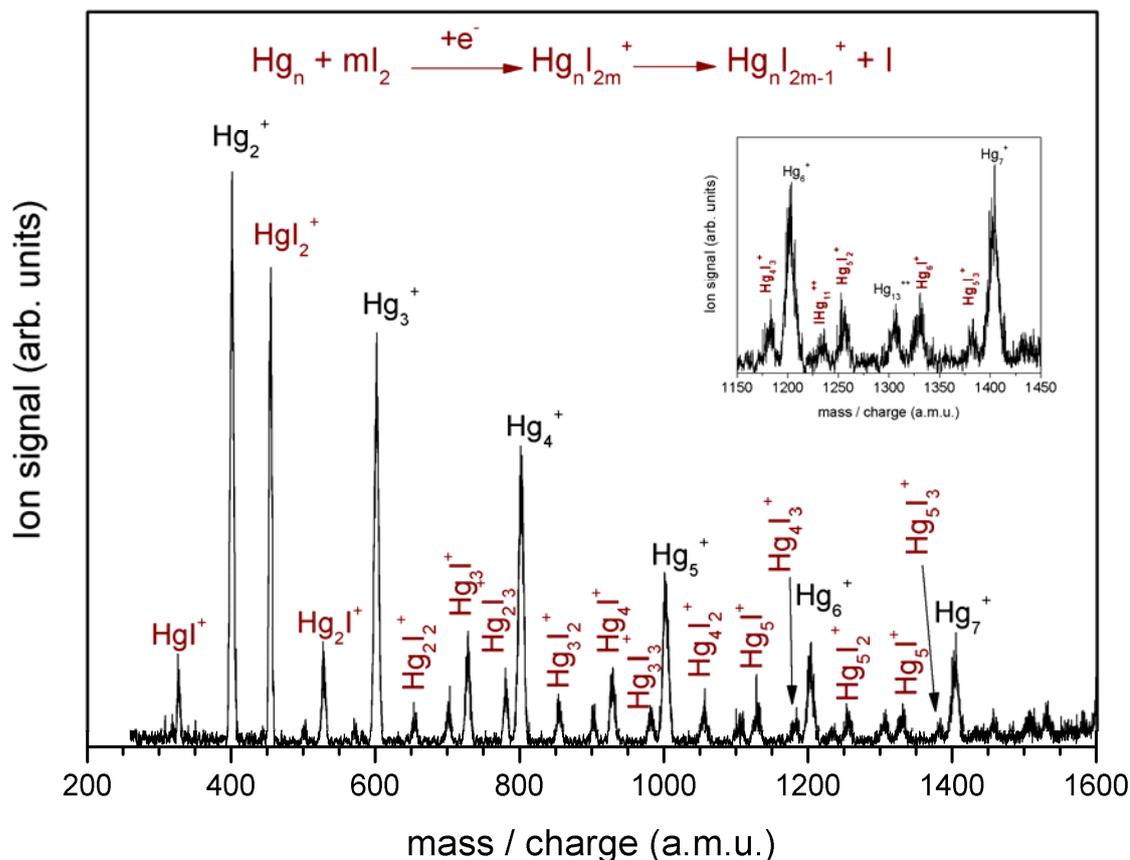


Abb. 12. Massenspektrum von $\text{Hg}_n \text{I}_m^+$ ($n=2-7$; $m=1-3$) van der Waals-Cluster zwischen 250 und 1600 amu. Das Signal für atomares Hg ist wegen der sehr hohen Intensität, die den Detektor sättigt, nicht gezeigt. Eingefügt ist ein vergrößerter Massenbereich zwischen 1150 und 1450 amu dargestellt, der die Erzeugung von doppelionisierten Hg_n^{++} und IHg_n^{++} Cluster beweist.

Weißlicht-Pulssynthese

Grundlegend für die Kontrolle molekularer Zustände durch die Wechselwirkung mit Licht ist die Fähigkeit auf die intrinsischen Resonanzen und Zeitskalen des entsprechenden Systems eingehen zu können. Dieser Ansatz bot zu Beginn der letzten Förderperiode die Motivation zur Entwicklung einer kohärenten Weißlichtquelle, bei der die spektrale Verbreiterung durch Filamentierung von nahinfraroten Femtosekundenpulsen aus einem konventionellen Verstärkersystem zu Bandbreiten von bis zu 400 THz einen vielversprechenden Ausgangspunkt darstellte. Für den Einsatz dieser Quelle als spektroskopisches Werkzeug wurden zuerst grundlegende Eigenschaften wie Stabilität und spektrale Homogenität überprüft. Die Vermessung der spektralen Phase des Weißlichts stellte eine besondere Herausforderung dar und benötigte die Entwicklung einer Korrelationsmethode mit der Fähigkeit, die entsprechende Bandbreite vom nahen UV über den gesamten sichtbaren und NIR Spektralbereich zu erfassen. Bis zu diesem Zeitpunkt waren keine Veröffentlichungen in der Literatur zu einer Korrelationsmethode bekannt, bei der diese Fähigkeit realisiert wurde. Die Vierwellenmischung bot in diesem Zusammenhang die Möglichkeit eine Phasenanpassung zu erreichen, die mit der Bandbreite der eingehenden Laserpulse skaliert. Hierdurch konnte die spektrale Phase über die gesamte Bandbreite der Weißlichtpulse erfasst werden. Dies stellte zum Zeitpunkt der Realisierung die höchste Bandbreite, die in einem FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*) Szenario korreliert wurde [SCH08].

Hinsichtlich einer Pulskompression konnten mit dieser Korrelationsmethode unterschiedliche Parameter der Filamentierung optimiert werden um Weißlichtpulse mit einem möglichst stetigen Verlauf der spektralen Phase zu erhalten (siehe Abb. 13). Erste Komprimierungsversuche mit gechirpten Spiegeln führten hierauf zu einer Pulsdauer unter 7 fs [SCH08]. Dieser unkomplizierte Zugang zur Phase des Weißlichtspektrums ermutigte die Konstruktion eines Flüssigkristall-basierten Weißlichtpulsformers um eine verfeinerte Kompression als auch die allgemeine Pulssynthese zu ermöglichen. Die erhebliche Dispersion über Bandbreiten im Weißlichtregime stellte hohe Anforderungen an die Konstruktion sowie Betrieb des Pulsformers und unterschiedliche Geometrien mit verschiedenen dispersiven Prozessen wurden geprüft um einen möglichst hohen Grad an Kontrolle über die Phase zu gewährleisten. Unter Einsatz genetischer Optimierungsstrategien konnte mit dem Pulsformer eine durchschnittliche Kompression von ca. 7 fs Pulsdauer erreicht werden. Der Ausgleich des Phasenverlaufs aus der nichtlinearen Propagation im Filament zu diesem Kompressionsgrad stellte den Ausgangspunkt für die allgemeine Pulssynthese mit einem

oktavüberschreitenden Pulsspektrum im sichtbaren bis NIR Spektralbereich. Diese Fähigkeit wurde mit dem Schreiben parametrischer Phasenfunktionen auf das Weißlichtspektrum demonstriert indem z.B. Pulszüge mit hohem Kontrast und Subpulsdauern von 15 fs über eine Bandbreite von 650 bis 950 nm erzeugt wurden (siehe Abb. 14). Mit der Übertragung nahezu beliebiger Phasenfunktionen auf das kohärente Weißlichtspektrum konnten die Grenzen der Pulssynthese überprüft werden. Pulse von über einer Picosekunde Gesamtdauer mit Substrukturen in einem variablen Spektralbereich der Einhüllenden des Weißlichtspektrums und ein Dauer von sub 20 fs stellen ein großes Potential für die Spektroskopie und Kontrolle molekularer Prozesse in Aussicht, *vide infra*. Die erste Erprobung dieser Quelle in Ladungsumkehrexperimenten an Clustersystemen mit niedriger Dimensionalität wird im nächsten Abschnitt ausführlich beschrieben.

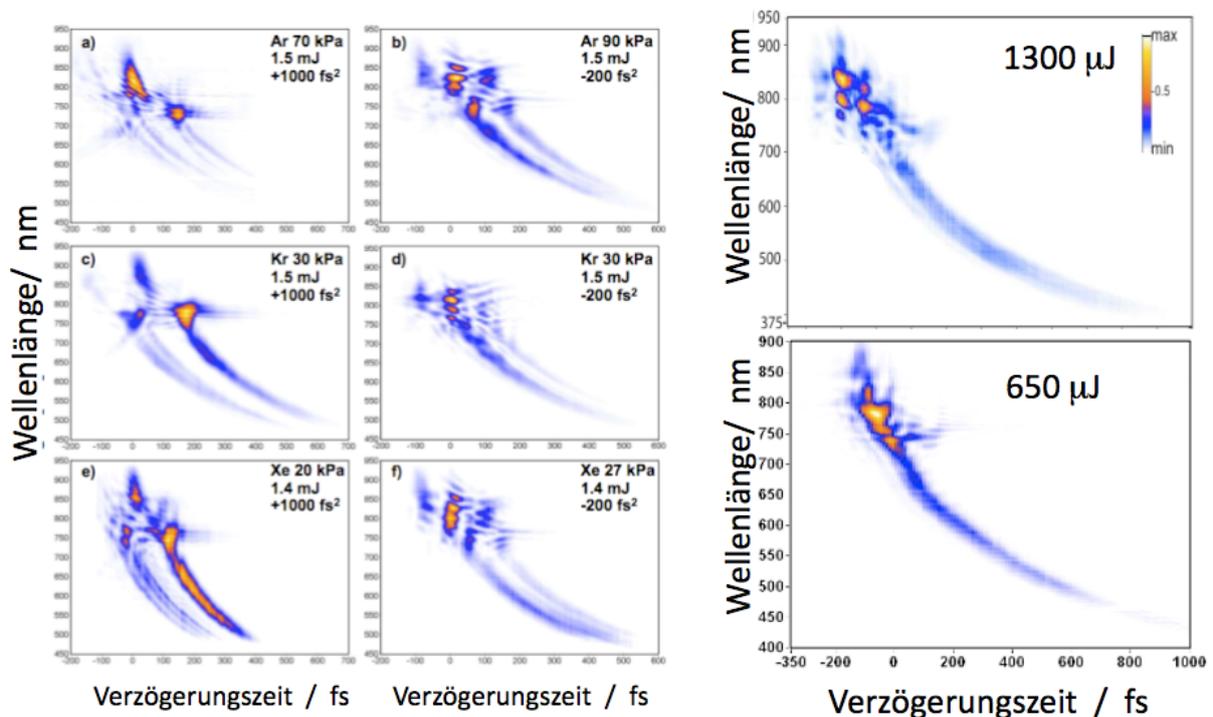


Abb. 13: Korrelation von Weißlichtpulsen für unterschiedliche Bedingungen in der Filamentierung. (links) Unterschiedliche Edelgasmedien für die Filamentierung unter verschiedenen Drücken sowie Energie und Chirp der Eingangspulse. (rechts) Optimierte Filamentierung an Luft mit Eingangspulse von 650 und 1300 mJ zur Erzeugung von Weißlichtpulsen mit möglichst stetigem Phasenverlauf [SCH08].

Um die besonderen Merkmale dieser Strahlungsquelle zu erweitern, d.h. um die Gewichtung der Frequenzkanäle im Weißlichtspektrum zunehmend auszugleichen und weitere Bandbreite im blauen Spektralbereich mit in die Pulssynthese einzubringen, wurde das allgemeine Schema der spektralen Verbreiterung auf zwei aufeinanderfolgende

Filamentierungs- und Kompressionsprozesse mit geschirpten Spiegel erweitert. Dieses Vorgehen ermöglicht die Zunahme im sichtbaren Anteil des Weißlichts von etwa einer Größenordnung in Relation zum Nahinfrarotanteil. Durch die verfeinerte Kompression mit einem Pulsformer konnte eine Pulsdauer erreicht werden, die mit sub 5 fs nahezu von der Trägerphase limitiert wird (siehe Abb. 15). Es wurde hierdurch der Spektralbereich zwischen 500 und 950 nm für die Pulssynthese zur Verfügung gestellt. In dieser Konfiguration wurde die Methode nochmals in der Fähigkeit erweitert kurze zeitliche Strukturen mit unterschiedlichen Frequenzanteilen variabel in einem Gesamtpulse zu gestalten.

Zusammenfassend stellt die entwickelte Weißlicht-Pulssynthese in beiden Ausführungen, eine leistungsstarke Kombination aus Filamentierung zur spektralen Verbreiterung, Pulssynthese mittels Flüssigkristallpulsformer und vollständige Charakterisierung nahezu beliebiger Pulsformen durch eine Vierwellenmischung basierte Korrelationstechnik. Im Vergleich mit anderen Ansätzen aus der Literatur zeigt sich die Methode als einzigartig in der Kombination aus der erreichten Gesamtpulsenergie und Bandbreite sowie Flexibilität in der Pulssynthese und Charakterisierung der Phase. Die gesamte Methode biete neue Möglichkeiten in der Spektroskopie und Kontrolle molekularer Zuständen.

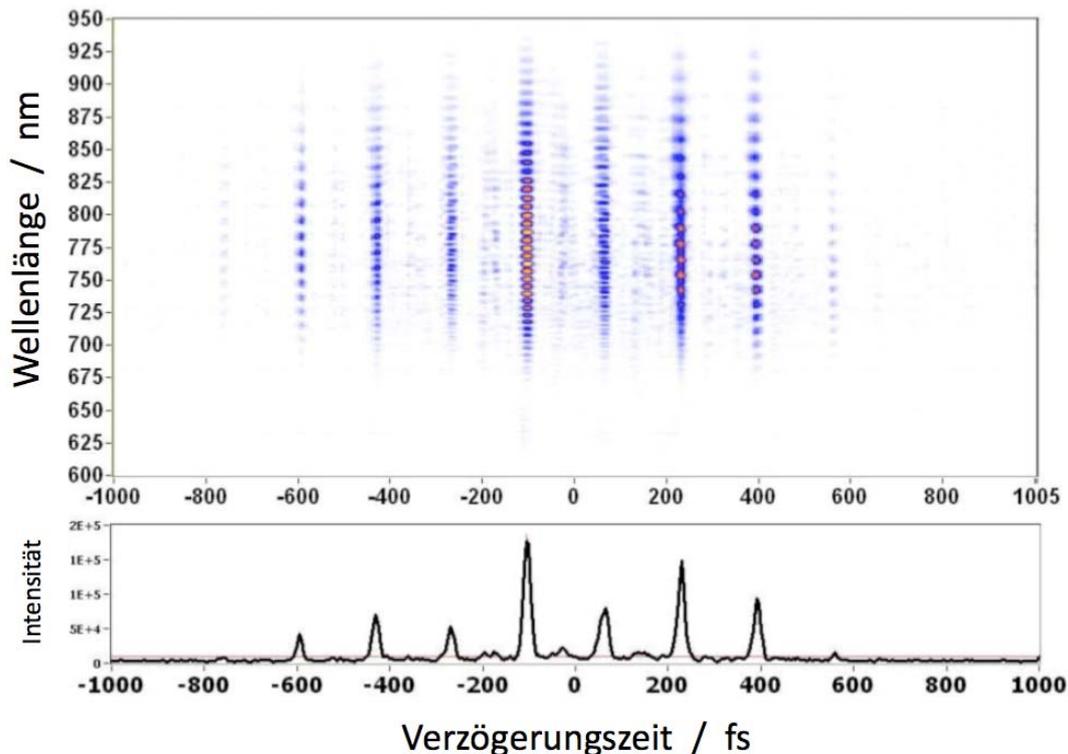


Abb. 14: Weißlicht-Pulssynthese mit einem Flüssigkristall-Pulsformer. Subpulsabstände von 180 fs und Subpulsdauer von 15 fs wurden mit entsprechender Sinusmodulation der Phase erreicht.

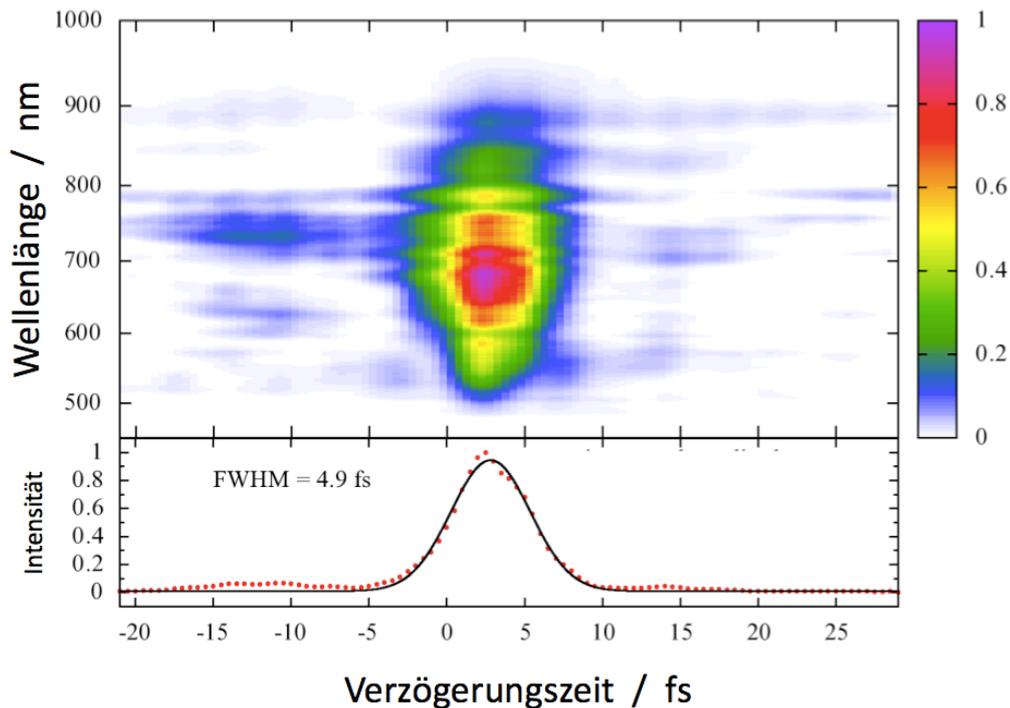


Abb. 15: Pulskompression des Weißlichts mit einem Flüssigkristall-Pulsformer nach zweifacher Filamentierung und anschließender Vorkompression mit geschirpten Spiegeln.

Kontrolle Cluster-basierter Photokatalyse

Die Arbeiten der letzten zwei Förderperioden zur thermischen Clusterreaktivität und elementaren Clusterdynamik im Rahmen der Ladungsumkehrspektroskopie haben die Grundlagen erarbeitet, photo-katalytische Prozesse an diesen Systemen mit den etablierten Kontrollstrategien zu manipulieren [4,5,6,7]. Hierbei standen zwei grundlegende Aspekte für die geplanten Arbeiten im Vordergrund: Die Steuerung reaktiver Prozesse in der katalytischen Umgebung kleiner Clustersysteme sollte nicht wie in Experimenten der vergangenen Förderperioden zum selektiven Bildungsbruch führen, sondern die gezielte Bindungsbildung optimieren. Des Weiteren sollte die völlig einzigartige Möglichkeit der Ladungsumkehrspektroskopie genutzt werden um alle Ladungszustände eines Systems in einen reaktiven Vorgang einzubeziehen. Hierdurch werden neue Freiheitsgrade für die Kontrolle chemischer Reaktionen gewonnen. Allgemein stand in bisherigen Experimenten die Dynamik des Neutralzustands des Clustersystems im Vordergrund, jedoch bietet die Ladungsumkehrspektroskopie intrinsisch die Einbindung eines anionischen, neutralen und kationischen Zustands durch die Massenselektion und Speicherung des Ausgangssystems als Anion und Abfrage des Systems zum Kation. Der Zugang zu diesen Zuständen ermöglicht erstmalig die Analyse und Nutzung von Ladung und Spin als Freiheitsgrade in der

Optimierung chemischer Reaktion. Hinzu tritt die Möglichkeit, die gesamte Progression elektronischer Zustände, vom anionischen Grundzustand über die neutralen Zustände bis zum kationischen Grundzustand in einer Cluster-katalysierten Reaktion einzubinden. Hierbei können die besonderen Merkmalen der einzelnen Zustände in räumlich Verteilung und Symmetrie der Elektronendichte für die Steuerung eingesetzt werden.

Aufgrund der Komplexität, die sich aus der Nutzung der oben beschriebenen Freiheitsgrade ergibt, wurde die Kontrolle von reaktiven Prozessen an definierten Clustersystemen in Teilschritten erarbeitet und in enger Zusammenarbeit mit Theorie im Kooperation mit Teilprojekt C2 durchgeführt. Um photoinduzierte Änderungen in Ladung, Spin und Struktur gezielt einzusetzen und mögliche Adsorbate an einem Clustersystem kontrolliert zur Reaktion zu bringen, wurde die Manipulation dieser Eigenschaften an nackten Silber- und Goldclustern reduzierter Dimensionalität (Di- und Trimere) zuerst erprobt. Die sukzessive Elektronenablösung und Ionisation am $\text{Ag}_3^{-/0/+}$ System wurde über die unterschiedlichen elektronischen Potentiale der entsprechenden Ladungs- und Spinzustände dieses Systems manipuliert, indem die spektrale Phase des treibenden Laserpulses unter Verwendung heuristischen Suchstrategien auf die Ladungsumkehr-effizienz optimiert wurde. Es konnte hierfür die zuvor beschriebene Weißlicht-Pulssynthese eingesetzt werden. Aufgrund der Bandbreite und Zeitauflösung können hierbei spezifische Resonanzen und ausgesuchte Geometrien bei der nichtlinearen elektronischen Anregung genutzt werden.

Experimente zum kontrollierten Durchlaufen elektronischer Zustände über verschiedene Spin und Ladungszustände ermöglichten gleichzeitig die Erprobung der neu entwickelten Weißlichtquelle. Die Optimierung der spektralen Phase des Weißlichts führte zu Pulsformen mit einer kurzen, sub 20 fs Substruktur im NIR Bereich und eine aufeinanderfolgende Pulssequenz mit unterschiedlichen Spektralanteilen im sichtbarem Spektrum (siehe Abb. 16). Der Mechanismus, mit dem diese Weißlicht-Pulssequenz das $\text{Ag}_3^{-/0/+}$ System durch die Progression der elektronischen Zustände führt, wird derzeit in enger Kooperation mit dem Teilprojekt C2 erarbeitet. Hierbei wird eine aus der Korrelation gewonnene optimierte Pulsform und das entsprechende zeitabhängige elektrische Feld im Rahmen von FISH (Field Induced Surface Hopping) direkt in die Theorie übersetzt [22, siehe auch Publikationen aus Teilprojekt C2].

Parallel zur freien Optimierung der spektralen Phase des Weißlichts wurden weitere Strategien zur Kontrolle von Clusterdynamik im Rahmen der Ladungsumkehrspektroskopie mit parametrisch geformten Pulsen verfolgt. Die gezielte Anregung einer Schwingungsmode mit Pulszügen bot einen besonders attraktiven Zugang für die Kontrolle der Clustergeometrie

und wurde im $\text{Ag}_2^{-/0/+}$ System erprobt. Hierbei stellten unter anderem die erfolgreichen Arbeiten aus den Gruppen von Silberberg [23] sowie Herek und Motzkus [24] zu dieser Technik die Motivation für diesen Ansatz. Es wurde der eindimensionale Silber-Dimer gewählt um die Wirkung eines Pulszugs ohne die Komplexität in der Kopplung und Energieumverteilung zwischen unterschiedlichen Moden einzubeziehen, wie es insbesondere im $\text{Ag}_3^{-/0/+}$ System der Fall ist. Pulszüge mit variablen Subpulsabständen wurden zur modulierten Elektronenablösung mit 1.54 eV auf den Übergang zwischen anionischen und neutralen Grundzustand abgestimmt. Ionisation zur zeitlichen Abfrage des Schwingungswellenpakets im Neutralzustand und Vervollständigung der Ladungsumkehrung wurde durch einen transform-limitierten Puls von ca. 60 fs mit 3.08 eV in einem dreiphotonischen REMPI Prozess erreicht. Im Fall einer Übereinstimmung von Subpulsabstand des Pulszugs und der Schwingungsperiode konnte eine deutliche Zunahme der Schwingungskohärenz gegenüber dem nicht-resonanten Fall erreicht werden (siehe Abb. 17). Hierdurch konnte die Fähigkeit demonstriert werden, Schwingungskohärenz auf unterschiedlichen Potentialen mit charakteristischen Schwingungsperioden in der Progression elektronischer Zustände einer Ladungsumkehrung auszuwählen und selektiv anzuregen.

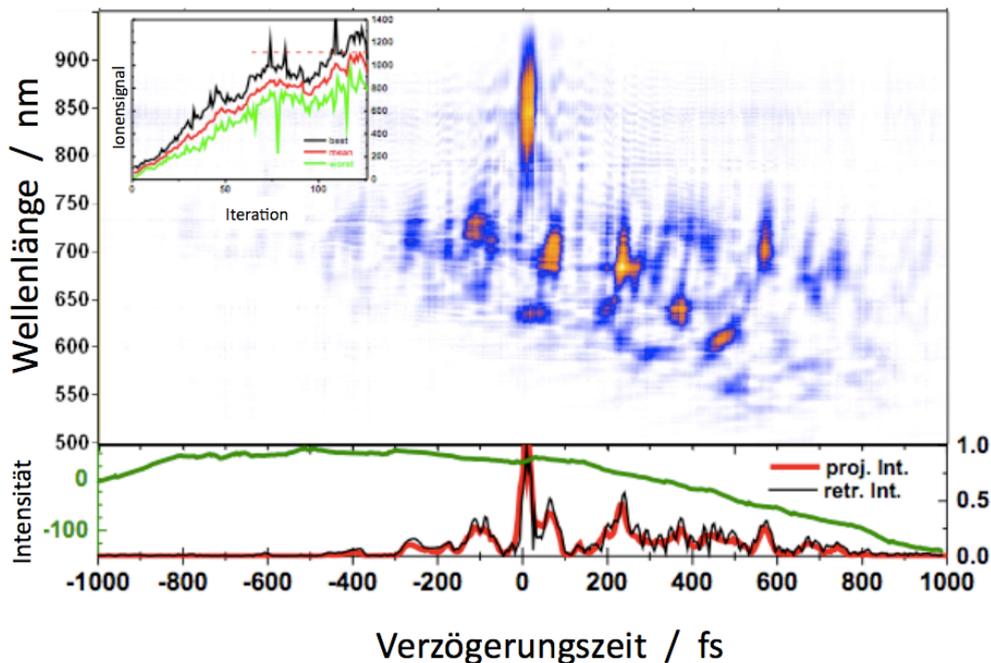


Abb. 16: Optimierter Weißlichtpuls für die Ladungsumkehrung im $\text{Ag}_3^{-/0/+}$ System.

Mit der gewonnenen Erfahrung aus der freien sowie der parametrischen Pulsoptimierung im Rahmen der Ladungsumkehrspektroskopie am nackten $\text{Ag}_3^{-/0/+}$ und

$\text{Ag}_2^{-/0/+}$ Systemen, konnte die Kontrolle reaktiver Prozesse an kleinen Cluster-Adsorbat Komplexen weiter verfolgt werden. Es wurde aufgrund der weitreichenden thermischen Reaktivitätsstudien von Gold-Sauerstoffkomplexen in der vorherigen Förderperiode die photoinduzierte Reaktion von Sauerstoff mit Methan am Gold-Dimer verfolgt [4,5,6,7]. Die allgemeinen Bemühungen in der Katalyse zu einer Aktivierung und kontrollierten Reaktion von Methan motivierte zudem die Wahl dieses Systems. Die Einbeziehung von Spin und Ladung in einem Adsorbatkomplex von Methan und Sauerstoff in der elektronischen Umgebung des Gold-Dimers als katalytisches Zentrum hat folgende Überlegungen zu Grunde: Anionische Goldcluster mit gerader Anzahl der Atome weisen ein Dublett im elektronischen Grundzustand auf, die eine besondere Aktivierung von molekularen Sauerstoff in der entsprechenden Bindung zum Cluster zufolge hat. Hingegen bindet der Dublett Grundzustand des kationischen Gold-Dimers kein Sauerstoff aber er führt zur Aktivierung von Kohlenwasserstoffbindungen in der Wechselwirkung von Methan. Die photoinduzierte Ladungsumkehrung ermöglicht hierbei das Durchlaufen zwischen optimaler Aktivierung von Sauerstoff zur optimalen Aktivierung von Methan indem der neutrale Singlett- (und eventuell Quartett-) Zustand als Verbindung zwischen beiden Möglichkeiten dient. In der photoinduzierten Ladungsumkehrung können sequenziell unterschiedliche elektronische und geometrische Strukturen erreicht werden, die beide Adsorbate optimal in ihrer Aktivierung zur Reaktion führen.

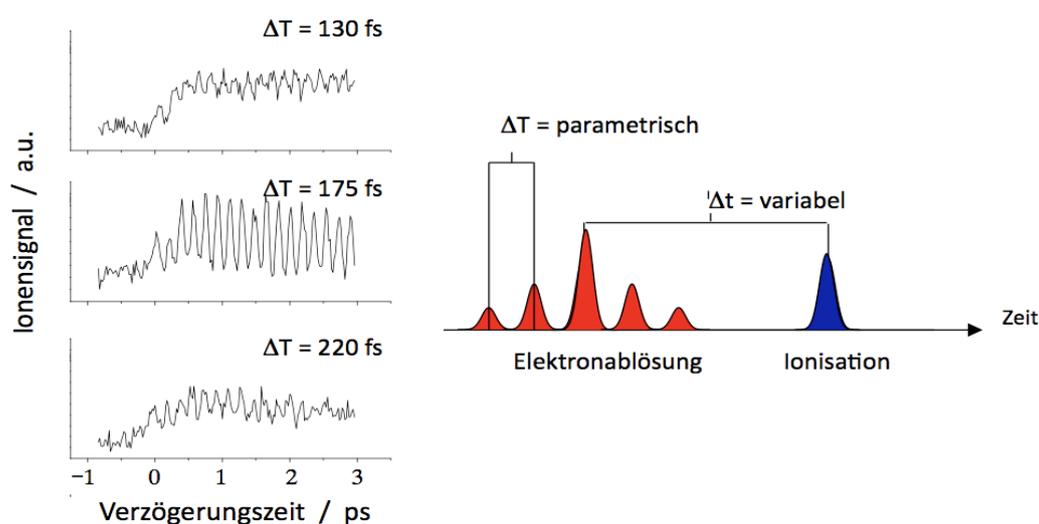


Abb. 17: (rechts) Zeitliches Schema der Ladungsumkehrspektroskopie mit einer modulierten Elektronenablösung durch Pulszüge mit variablen Pulszugabstand. (links) Transiente Ladungsumkehrspektroskopie mit resonanten ($\Delta T=175$ fs) und nicht-resonanten Pulszugabständen ($\Delta T=130 / 220$ fs). Der $[\text{Au}_2\text{O}_2\text{CH}_4]^-$ Adsorbatkomplex konnte in diesem Zusammenhang in der Ionenfalle synthetisiert werden. Ladungsumkehrung des Systems konnte durch eine aufeinanderfolgende

Elektronenablösung und ein REMPI Prozess mit einem 3.10 eV transform-limitierten Pulsen von etwa 60 fs erreicht werden. Das Massenspektrum der kationischen Photoprodukte zeigt neben dem freien Goldcluster und dessen Sauerstoffkomplex ein weiteres Signal bei $Au_2 + 16$ amu (siehe Abb. 18). Aufgrund der gleichen Masse von Methan und eines Sauerstoffatoms kann das Produkt nicht eindeutig identifiziert werden. Die Masse kann auf eine erfolgreiche Reaktion zwischen Methan und molekularem Sauerstoff mit einem zurückgebliebenen Sauerstoffatom am Komplex hinweisen oder auf den Verlust vom molekularem Sauerstoff ohne Reaktion am Komplex zurückgeführt werden. Die mögliche Kontrolle der beobachteten Reaktivität wurde mit einer Verzögerungszeit zwischen Elektronenablösung und REMPI erprobt. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit in der Ausbeute der Photoprodukte. Hierbei entwickelt sich das System in den ersten 1.4 ps zu einer Struktur, die ein deutlich Steigerung der Photoprodukte aufweist (siehe Abb. 18).

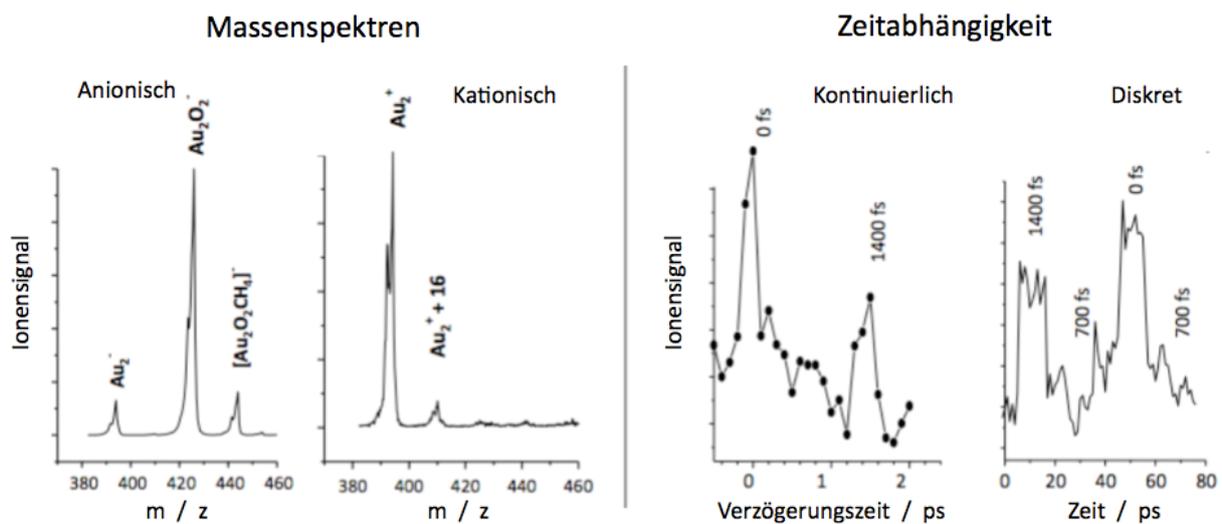


Abb. 18: (links) Anionische und kationische Massenspektrum vor und nach der Ladungsumkehrung am $[Au_2O_2CH_4]^{-/0/+}$ System. (rechts) Zeitliches Verhalten des Produktsignals als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Elektronenablösung und Ionisation in einem kontinuierlichen Scan und für diskrete Verzögerungszeiten.

Die Reaktivitätsstudien im Rahmen der Ladungsumkehrspektroskopie sind die ersten Arbeiten zur Einbindung von Spin und Ladung als Freiheitsgrade in der Kontrolle chemischer Reaktionen. Weiter Versuche mit isopenmarkierten Sauerstoff zur Aufklärung der Natur des Photoprodukts als auch zur Kontrolle des Systems mit optimierten Pulsformen werden

verfolgt. Hierdurch kann das Potential von Spin und Ladung neben der Strukturdynamik zur Steuerung chemischer Reaktionen erprobt werden.

Femtosekunden-Optimierung des MALDI-Prozesse

Der MALDI Prozess bietet sich zur optimalen Kontrolle insbesondere deshalb an, da dabei mehrere, zeitlich nicht diskriminierte molekulardynamische Elementarprozesse, wie die Desorption der Probe aus der Matrix, ihre Ionisation sowie weitere mögliche Fragmentationen stattfinden. Zeitlich darauf abgestimmte Lichtfelder könnten hier wesentliche Verbesserungen bewirken. In Experimenten mit einer MALDI-Quelle ist es gelungen, Peptide mit Hilfe von fs-Pulsen in die Gasphase zu überführen und massenspektrometrisch nachzuweisen (siehe Abb. 19 (a)). Dies konnte überraschenderweise auch mit Wellenlängen im nahen Infrarotbereich erreicht werden [WLW09a]. Dabei weist die verwendete Matrix einen verschwindend geringen einphotonischen Absorptionskoeffizienten auf. Das Verhalten lässt auf multiphotonische Übergänge schließen (siehe Abb. 19 (b)). Dadurch wird die Möglichkeit der direkten Formung der den MALDI-Prozess treibenden Laserpulse erheblich erleichtert, denn die Pulsmodulation in diesem Wellenlängenbereich ist technisch leichter zu realisieren als in dem für MALDI üblicherweise verwendeten nahen UV-Bereich.

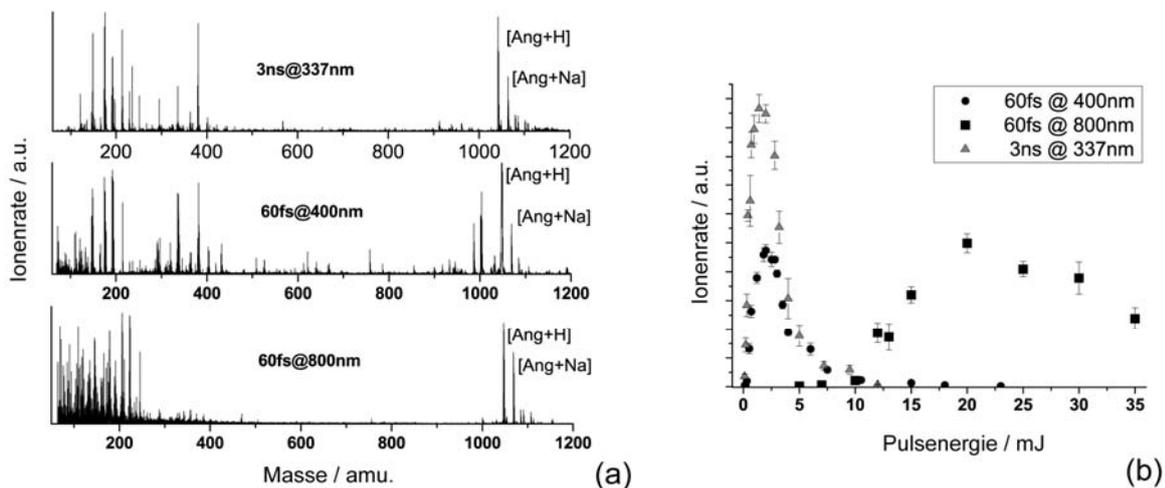


Abb. 19: (a) MALDI-Massenspektren von Angiotensin II für unterschiedliche Laserpulse. Die Pulsenergien betragen $2 \mu\text{J}$ für 337 nm und 400 nm, sowie $25 \mu\text{J}$ für 800 nm Zentralwellenlänge. (b) Laserpulsenergieabhängigkeit der Ionenausbeute von Angiotensin II für verschiedene Zentralwellenlängen.

Eine mögliche Beeinflussung des MALDI-Prozesses auf eine erhöhte Ionenausbeute oder Fragmentation hin wäre somit durch Optimierung der Pulsparameter denkbar, was zudem

Einsicht in den Prozessablauf liefern könnte. Die Herstellung von in der Gasphase befindlichen metallorganischen Hybridsystemen ist an der MALDI-Apparatur ebenfalls gelungen (siehe Ang+Na in Abb. 19 (a)). Es zeigte sich, dass sich bis zu drei Alkaliatome an Angiotensin II anlagern, welches auch durch Rechnungen gestützt werden konnte. Diese Systeme weisen in vielen Fällen eine höhere Stabilität auf als das Peptid [WLW09b], was deren photoinduzierte Dynamik interessant erscheinen lässt.

Diese Techniken sind insbesondere für Aggregate von biologischen Grundbausteinen mit Alkalimetallatomen relevant, denn diese Atome beeinflussen viele fundamentale biologische Prozesse und Enzymfunktionen [25] und spielen in Zellen z. B. zur Einstellung des metabolischen Gleichgewichtes eine entscheidende Rolle [25]. Zum Verständnis dieser Prozesse wird von einfachen Grundbausteinen ausgegangen, um möglicherweise ein qualitatives Verständnis auch für die komplexeren nativen Systeme zu erhalten.

Pulsoptimierung unter Einbeziehung der Polarisation

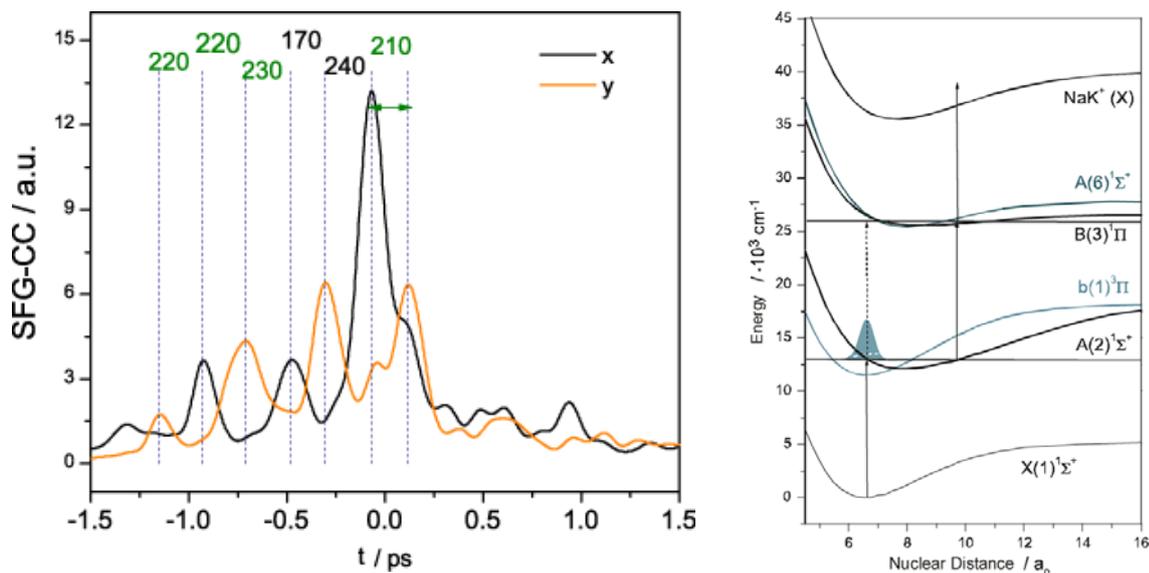


Abb. 20: Polarisationspulsform der Optimierung des Ionisierungsprozesses in NaK [WPW08]. Dargestellt sind die Kreuzkorrelationssignale in horizontaler (x) und vertikaler (y) Richtung. Es ist deutlich eine Folge von Unterpulsen mit abwechselnd linearer horizontaler und vertikaler Polarisation erkennbar, deren jeweiliger Abstand der halben Oszillationsperiode im ersten angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand entspricht. Damit wird die Richtungsänderung des Übergangsdipolmomentes von Σ - Σ^- zu Σ - Π -Übergängen nachvollzogen, wie in dem Potenzialenergieschema ersichtlich.

Ein neuer Aspekt bei der Steuerung von molekularen Prozessen besteht in der Hinzunahme der Polarisation von Laserfeldern, wodurch sich eine zusätzliche Dimension zur Beeinflussung von quantenmechanischen Abläufen eröffnet. Dies kann die erwünschten Ausbeuten erhöhen und neue Optimierungspfade erschließen. Erste in diese Richtung gehende Untersuchungen sind von Brixner et al. [26] bereits durchgeführt worden, wobei Phase und Polarisation von Laserpulsen zur gezielten Beeinflussung von Molekülen eingesetzt wurden; sie erlauben jedoch noch keine vollständige Formung der Lichtfelder.

In diesem Teilprojekt wurde ein Verfahren entwickelt, welches eine unabhängige Modulation der Phase, Amplitude und Polarisation von Lichtpulsen ermöglicht [PWW07]. Dazu sind verschiedene Pulsformeraufbauten realisiert worden, welche auch eine uneingeschränkte Modulation aller Parameter des Lichtfeldes erlauben [27]. Exemplarisch ist eine Optimierung des Ionisierungsprozesses in NaK durchgeführt worden [WPW08], wobei senkrecht zueinander stehende linear polarisierte Unterpulse gefunden wurden. Sie vollziehen, wie in Abb. 20 dargestellt, die Richtungsänderung des Übergangsdipolmomentes von Σ - Σ - zu Σ - Π -Übergängen nach, und lassen gegenüber Pulssequenzen mit nur einer Polarisationsrichtung höhere Optimierungsfaktoren erreichen. Diese Pulsformungsmethode erlaubt es, Modulationen unter Ausnutzung aller Parameter des Lichtfeldes zu realisieren. Zusätzlich wurden Arbeiten zur Erzeugung parametrischer Pulsfolgen durchgeführt [WPW08]. Dabei können die jeweiligen Unterpulse hinsichtlich Form und Polarisation gezielt im Hinblick auf die Beeinflussung molekularer Prozesse moduliert werden.

Zur Laserpulsformung wird vorteilhaft ein räumlicher 4-f Pulsformer verwendet. In einfachen Ausführungen mit zwei senkrecht zueinander stehenden optischen Achsen der

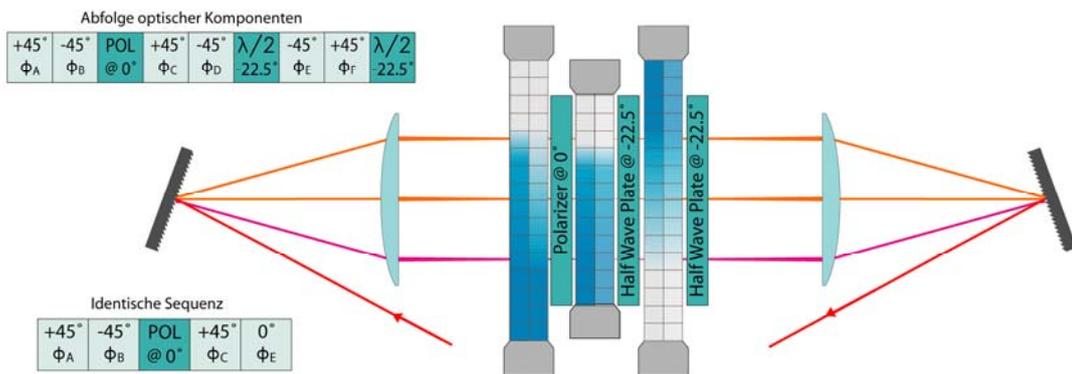


Abb.21: Pulsformersdesign zur uneingeschränkten Modulation von Amplitude, Phase und Polarisation. Die Flüssigkristallelemente und der Polarisator sind nahe der Fourier-Ebene des Pulsformers positioniert. Da die notwendige Sequenz (siehe unten links) noch nicht kommerziell erhältlich ist, werden ersatzweise die erhältlichen Doppelarray-Modulatoren verwendet. Um damit den effektiven 45° Winkel zwischen den letzten Arrays herzustellen wird der letzte Modulator zwischen zwei λ/2-Wellenplatten positioniert, welche die Lichtpolarisation um 45° hin und zurück drehen.

Flüssigkristallarrays ($\pm 45^\circ$ zur Eingangspolarisation) kann man mit diesem Pulsformer die Phase und eingeschränkt die Polarisation modulieren. Mit einem zusätzlichen Polarisator hinter den Flüssigkristallarrays sind Phasen- und Amplitudenmodulationen möglich. Weitere Flüssigkristallarrays nach dem Polarisator mit $\pm 45^\circ$ zur Polarisatoreinstellung ausgerichteten optischen Achsen erlauben Phasen-, Amplituden- und eingeschränkte Polarisationsmodulation. Die Einschränkung besteht in der nicht unabhängigen Amplitudenmodulation für die beiden senkrecht zueinander stehenden optischen Komponenten und lässt nur Polarisationsellipsen mit festen Hauptachsen zu. Zur uneingeschränkten Pulsformung ist noch mindestens ein weiteres Flüssigkristallarray mit der optischen Achse vorteilhaft unter 45° zum vorhergehenden einzusetzen (siehe Abb. 21) [WLi09]. Dies erlaubt eine vollständige parametrische Pulsformung auch mit beliebig gedrehten Polarisationsellipsen (siehe Abb.22)[WLi10].

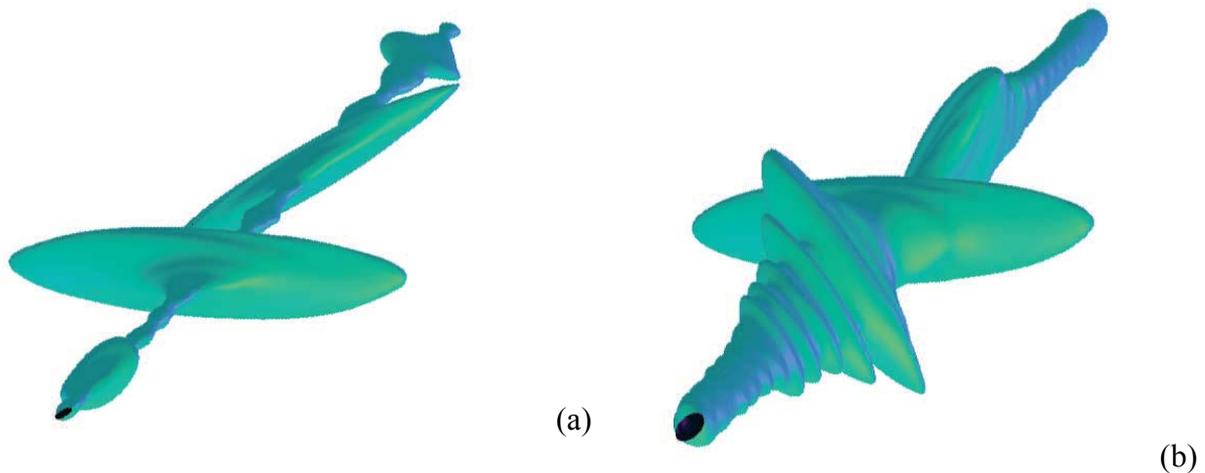


Abb. 22: Beispielpulse für parametrische simultane Pulsformungsmöglichkeiten in Phase, Amplitude und Polarisation. (a) Doppelpuls mit zwei linear polarisierten Unterpulsen unter einem Winkel von 30° zueinander. (b) Dreifachpuls aus linear polarisierten Unterpulsen mit jeweils Winkeln von 60° zueinander, wobei der erste und letzte Unterpuls zusätzlich Chirps zweiter Ordnung mit entgegengesetzten Vorzeichen aufweist.

Transmission polarisationsgeformter Laserpulse durch optische Fasern

Als relevante neuartige Anwendung wurde in der letzten Phase der Förderperiode die Transmission dieser polarisationsgeformten Laserpulse durch optische Fasern erforscht. Die Verwendung optischer Fasern zur Leitung von kurzen Laserpulsen führte bisher zu diversen Anwendungen von grundlegender Bedeutung (Laserphysik, Datenübertragung, *remote sensing*, Endoskopie, Materialbearbeitung, usw.). Sehr gebräuchlich sind in diesem aktiven Forschungsgebiet die *single mode* Stufenindex-Fasern, die nach dem Prinzip der Totalreflexion funktionieren. Für hohe Pulsintensitäten treten jedoch nichtlineare Prozesse

auf, welche die Pulseigenschaften stark verändern können [28]. Dies verhindert in vielen Fällen die Anwendungen der hindurchtretenden Laserpulse zur Beeinflussung von optisch induzierten Prozessen. Durch Reduktion der Peakintensität mittels dispersiver Elemente [29], konnte die Intensitätsgrenze zur Herstellung kurzer Pulse um eine Größenordnung heraufgesetzt werden.

In den letzten Jahren sind neuartige photonische Kristall-Fasern (PCF) entwickelt worden [30], wobei durch periodische Mikrostrukturierung eine photonische Bandlücke entsteht, welche einen Austritt des Lichtes aus dem Faserkern verhindert. Besonders vorteilhaft sind sogenannte *“hollow-core“* Fasern mit einem Hohlraum im Inneren, in dem der Laserpuls vorwiegend propagiert. Dies reduziert die Dispersion und nichtlineare Effekte wie Selbstphasenmodulation drastisch, da nur ein kleiner Teil des Lichtes durch Glas läuft. Es lassen sich daher auch sehr viel energiereichere Laserpulse im Nanojoulebereich durch die Faser leiten [31], was z.B. entscheidende Vorteile bei der endoskopischen Zweiphotonen-Mikroskopie bietet [32]. In medizinischen Untersuchungen werden beide Fasertypen eingesetzt. Dabei wird durch Gradientenindex (GRIN) -Linsen und Mikroelektro-Mechaniken (MEMS) [33,34] die notwendige Verkleinerung erreicht, um innerhalb körperinnerer Hohlräume endoskopische Untersuchungen vornehmen zu können [35].

Die Polarisations-eigenschaften von optischen Fasern hängen sensitiv vom Aufbau der Fasern ab. Isotrope Fasern beeinflussen durch einen nicht perfekten Aufbau und mechanische Spannungen die Polarisation in ungewollter eher zufälliger Weise, welches zu Polarisations-Moden-Dispersion (PMD) führt. In polarisationserhaltenden Fasern werden diese doppelbrechenden Effekte gewollt, z.B. durch einen elliptischen Querschnitt [36] oder durch gerichtete mechanische Spannungen [28], erzeugt. Damit findet eine Entkopplung in der Interaktion der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen statt, so dass eine entsprechend eingestellte lineare Polarisation auch nach der Faser erhalten bleibt.

Vor diesem Hintergrund wurden die Untersuchungen zur zielgerichteten stabilen Herstellung von simultan in Phase, Amplitude und Polarisation geformten Laserpulsen nach Transmission durch optische Fasern durchgeführt. Die Experimente erfolgten an gebräuchlichen Stufenindex-Fasern und an hochaktuellen doppelbrechenden Hohlkernfasern. Es konnten dabei alle der insgesamt möglichen Parameter des Lichtfeldes gleichzeitig und unabhängig voneinander nach der Faser moduliert werden, wobei neu entwickelte Methoden der Laserpulsformung zum Einsatz kamen. Zur Herstellung der vom Benutzer gewünschten Laserpulsformen nach vorkompensierter Interaktion beim Faserdurchgang wurden

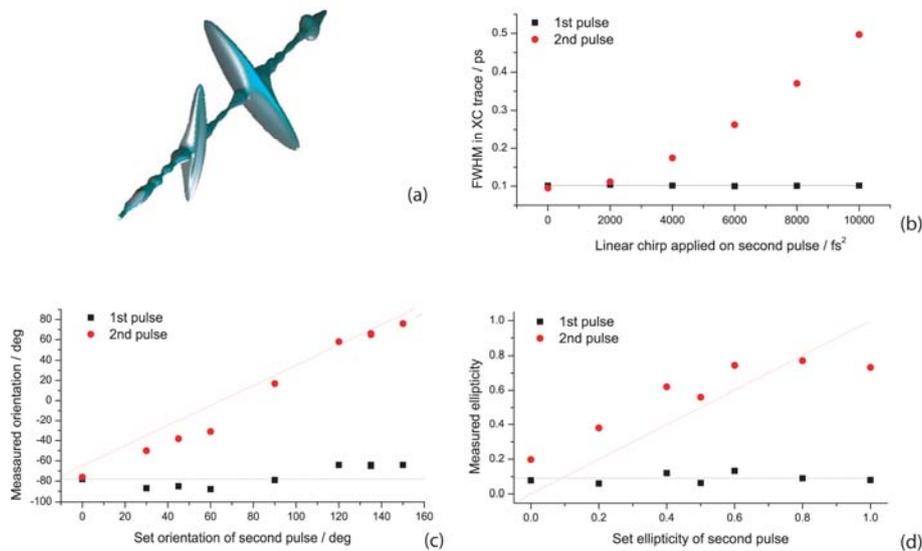


Abb.23: Systematische Darstellung der Pulsformungsmöglichkeiten nach einer Hohlkernfaser. (a) 3D-Darstellung eines Beispieldulses mit zwei linear polarisierten Unterpulsen, die unter einem Winkel von 30° zueinander stehen. (b) Unterpulsdauern für Chirp des zweiten Unterpulses. (c) Unterpulsorientierungen für unterschiedlich eingestellte Orientierungen des zweiten Unterpulses. (d) Unterpulselliptizitäten bei Änderung der eingestellten Unterpuls-Elliptizität.

insbesondere analytische Verfahren der parametrischen Pulsformung eingesetzt. Dabei sind die Beeinflussungen durch die Fasern vorzukompensieren und parametrische Laserpulsformungen so einzustellen, dass die vom Benutzer gewollten Laserpulsformen stabil am Faserausgang herauskommen (siehe Abb. 23). Dies erlaubt auch die Durchführung adaptiver Optimierungsmethoden zur kontrollierten Prozessbeeinflussung nach der Faser, welches für die Optimierung der Ionisierung von Kaliumdimeren im Molekularstrahl demonstriert wurde. Dabei konnte eine beträchtliche Verbesserung des Optimierungsfaktors bei Hinzunahme der Polarisation des Laserpulses beobachtet werden. Zudem wurde ein Reflexionsverfahren für eine kontinuierliche Detektion der erhaltenen Pulsformen angegeben. Dazu wird ein Teil des Laserlichtes wieder zurück durch die Faser reflektiert und die bei der Anwendung vorliegende Pulsform aus der am Fasereingang austretende Pulsform unter Einberechnung der Fasereigenschaften rekonstruiert. Dadurch wird eine in medizinischen Verfahren räumlich problematische Detektion am Faserausgang überflüssig und es eröffnen sich neue Perspektiven für präzise endoskopische Anwendungen.

Literatur

- [1] R.S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500 (1992).
- [2] S. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn, L. Wöste, M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 2134041 (2002).
- [3] C. Lupulescu, S. Vajda, A. Lindinger, A. Merli, L. Wöste, *Eur. Phys. J. D* **24**, 173 (2003).
- [4] T. M. Bernhardt, J. Hagen, L. D. Socaciu, R. Mitrić, A. Heidenreich, J. Le Roux, D. Popolan, M. Vaida, L. Wöste, V. Bonačić-Koutecký, and J. Jortner; *Europ. J. of Chem. Phys. and Phys. Chem. (ChemPhysChem)* **6**, 243 (2005).
- [5] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, T. M. Bernhardt, L. Wöste, J. Jortner; *Adv. Chem. Phys.* **132**, 179 (2006).
- [6] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, U. Werner, L. Wöste, and R. S. Berry; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **103**, 10594 (2006).
- [7] A. Lindinger, C. Lupulescu, A. Bartelt, S. Vajda, and L. Wöste, *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 1109-24 (2003).
- [8] C. Lupulescu, A. Lindinger, M. Plewicki, A. Merli, S.M. Weber, and L. Wöste, *Chem. Phys.* **296**, 63-69 (2003).
- [9] A. Bartelt, A. Lindinger, S. Vajda, C. Lupulescu, and L. Wöste; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1679 (2004).
- [10] A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewicki, F. Vetter, S. M. Weber, A. Merli, and L. Wöste; *Phys. Rev. Lett.* **93**, 033001 (2004).
- [11] B. Schäfer-Bung, V. Bonacic-Koutecky, F. Sauer, S. M. Weber, L. Wöste, and A. Lindinger, *J. Chem. Phys.* **125**, 214310 (2006)
- [12] T. Hornung, R. Meier, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 445 (2000).
- [13] S. M. Weber, A. Lindinger, F. Vetter, M. Plewicki, A. Merli, and L. Wöste; *Eur. Phys. J. D* **33**, 39-42 (2005).
- [14] J. M. Geremia, W. Zhu, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **113**, 10841 (2000).
- [15] A. Lindinger, S. M. Weber, C. Lupulescu, F. Vetter, M. Plewicki, A. Merli, L. Wöste, A. Bartelt, and H. Rabitz; *Phys. Rev. A* **71**, 013419-1-7 (2005).
- [16] C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, L. Wöste, *Science* **299**, 536 (2003).
- [17] S. Vajda, C. Lupulescu, A. Lindinger, A. Merli, L. Wöste, *Ultrafast Phen. XIII*, Springer, 79 (2002).

- [18] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, Phys. Rev. Lett. **80**, 4402 (1998).
- [19] J. Vala, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, and R. Kosloff, Phys. Rev. A **63**, 013412 (2000).
- [20] C. P. Koch, J. P. Palao, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws, Phys. Rev. A **70**, 013402 (2004).
- [21] U. Marvet, M. Dantus, Chem. Phys. Lett. **245**, 393 (1995).
- [22] R. Mitric, J. Petersen, V. Bonacic-Koutecky, Phys. Rev. A **79**, 053416/1 (2009).
- [23] N. Dudovich, D. Oron, Y. Silberberg, Nature **418**, 512 (2002).
- [24] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, M. Motzkus, Science **417**, 533-535 (2002).
- [25] S. J. Lippard and J. M. Berg, Principles of Bioorganic Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California (1994).
- [26] T. Brixner, G. Krampert, T. Pfeifer, R. Selle, G. Gerber, M. Wollenhaupt, O. Graefe, C. Horn, D. Liese, and T. Baumert, Phys. Rev. Lett. **92**, 208301 (2005).
- [27] M. Plewicki, S. M. Weber, F. Weise, and A. Lindinger; Appl. Opt. **45**, 8354 (2006).
- [28] *Nonlinear Fiber Optics*, G. P. Agrawal, Academic Press, San Diego, California, USA (1995).
- [29] S. W. Clark, F. Ö. Ilday, and F. W. Wise, Optics Letters **26**, 1320 (2001).
- [30] P. Russell, Science **299**, 358 (2003).
- [31] W. Göbel, A. Nimmerjahn, and F. Helmchen, Opt. Lett. **29**, 1285 (2004).
- [32] S.-P. Tai, M.-C. Chan, T.-H. Tsai, S.-H. Guol, L.-J. Chen, and C.-K. Sun, Optics Express **12**, 6122 (2004).
- [33] L. Fu and M. Gu, Journal of Microscopy **226**, 195 (2007).
- [34] B. A. Flusberg, E. D. Cocker, W. Piyawattanametha, J. C. Jung, E. L. M. Cheung, and M. J. Schnitzer, Nature Methods **2**, 941 (2005).
- [35] C. J. Engelbrecht, R. S. Johnston, E. J. Seibel, and F. Helmchen, Opt. Express **16**, 5556 (2008).
- [36] W. Urbanczyk, T. Martynkien, and W. J. Bock, Apl. Opt. **40**, 1911 (2001).

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

begutachtete Veröffentlichungen

- [WLi10] *Full parametric pulse shaping in phase, amplitude, and polarization using an effective four array modulator*, F. Weise and A. Lindinger, Appl. Phys. B, in press (2010).
- [MSG09] *Photoassociation and coherent transient dynamics in the interaction of ultracold rubidium atoms with shaped femtosecond pulses - I. Experiment*, T. G. Mullins, W. Salzmänn, S. Götz, M. Albert, J. Eng, R. Wester, and M. Weidemüller, F. Weise, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, L. Wöste, and A. Lindinger, Phys. Rev. A **80**, 063416 (2009) (also published in the Virtual Journal of Ultrafast Science and in the Virtual Journal of Atomic Quantum Fluids, January 2010)
- [MEW09] *Photoassociation and coherent transient dynamics in the interaction of ultracold rubidium atoms with shaped femtosecond pulses. II. Theory*, A. Merli, F. Eimer, F. Weise, A. Lindinger, W. Salzmänn, T. G. Mullins, R. Wester, M. Weidemüller, R. Ađanođlu, C. P. Koch, Phys. Rev. A **80**, 063417 (2009) (also published in the Virtual Journal of Ultrafast Science and in the Virtual Journal of Atomic Quantum Fluids, January 2010)
- [WME09] *Characteristic oscillations in the coherent transients of ultracold rubidium molecules using red and blue detuned pulses for photoassociation*, F. Weise, A. Merli, F. Eimer, S. Birkner, F. Sauer, L. Wöste, A. Lindinger, W. Salzmänn, T. G. Mullins, R. Wester, M. Weidemüller, R. Ađanođlu, and C. P. Koch, J. Phys. B **42**, 215307 (2009)
- [EWM09] *Spectrally resolved coherent transient signal for ultracold rubidium molecules*, F. Eimer, F. Weise, A. Merli, S. Birkner, F. Sauer, L. Wöste, A. Lindinger, R. Ađanođlu, C. P. Koch, W. Salzmänn, T. Mullins, S. Götz, R. Wester, and M. Weidemüller, Eur. Phys. J. D **54**, 711-714 (2009)
- [WLi09] *Full control over the electric field using four liquid crystal arrays*, F. Weise and A. Lindinger, Optics Letters **34**, 1258-60 (2009) (also published in the Virtual Journal of Ultrafast Science, May 2009)
- [WLW09a] *Matrix assisted laser desorption/ionization of potassium adapted angiotensine II using femtosecond laser pulses*, J. Wichmann, C. Lupulescu, L. Wöste, and A. Lindinger, Eur. Phys. J. D **52**, 151-154 (2009)
- [WLW09b] *Matrix-assisted laser desorption/ionization by using femtosecond laser pulses in the near-infrared wavelength regime*, J. Wichmann, C. Lupulescu, L. Wöste, and A. Lindinger, Rapid Commun. Mass Spectrom. **23**, 1105-1108 (2009)

- [SCH08] *Poor man's source for sub 7 fs: a simple route to ultrashort laser pulses and their full characterization*, B. E. Schmidt, W. Unrau, A. Mirabal, S. Li, M. Krenz, L. Wöste, T. Siebert, *Opt. Express* **16**, 18910 (2008).
- [SME08] *Coherent transients in the femtosecond photoassociation of ultracold molecules*, W. Salzmann, T. Mullins, J. Eng, M. Albert, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicky, F. Weise, L. Wöste, and A. Lindinger, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 233003 (2008) (selected for cover figure of Volume 100, Number 23 and for the July 2008 issue of the Virtual Journal of Ultrafast Science)
- [WPW08] *Parametric polarization pulse shaping demonstrated for optimal control of NaK*, S. M. Weber, M. Plewicky, F. Weise, and A. Lindinger, *J. Chem. Phys.* **128**, 174306 (2008) (also published in the Virtual Journal of Ultrafast Science, June 2008)
- [WBM07] *Optimal control of multiphoton ionization of Rb₂ molecules in a magneto-optic trap*, F. Weise, S. Birkner, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, L. Wöste, A. Lindinger, W. Salzmann, T. G. Mullins, J. Eng, M. Albert, R. Wester, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. A* **76**, 063404 (2007)
- [WWP07] *Interferometric generation of parametrically shaped polarization pulses*, S. M. Weber, F. Weise, M. Plewicky, and A. Lindinger, *Appl. Opt.* **46**, 5987-5990 (2007)
- [WSP07] *Multi-objective optimization on alkali dimers*, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicky, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger, *J. Mod. Opt.* **54**, 2659-2666 (2007)
- [SMW07] *High resolution coherent control measurements on KRb*, F. Sauer, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger, *Chem. Phys.* **334**, 138-143 (2007)
- [PWW07] *Independent control over the amplitude, phase, and polarization of femtosecond pulses*, M. Plewicky, S. M. Weber, F. Weise, and A. Lindinger, *Appl. Phys. B* **86**, 259-263 (2007)
- [MSW07] *Isotope selective optimization of the ³⁹K⁸⁵Rb⁺ and ⁴¹K⁸⁷Rb⁺ ion yields using optimal control*, A. Merli, F. Sauer, L. Wöste, and A. Lindinger, *Eur. Phys. J. D* **42**, 217-220 (2007)
- [WWP07] *Application of phase, amplitude, and polarization shaped pulses for optimal control on molecules*, F. Weise, S. M. Weber, M. Plewicky, and A. Lindinger, *Chem. Phys.* **332**, 313-317 (2007)
- [RLE07] *Towards biosensing of arteriosclerotic nanoplaque formation using femtosecond spectroscopy*, M. Rodriguez, A. Lindinger, N. P. Ernsting, M. Malmsten, and G. Siegel, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **460**, 92-99 (2007)

Buchbeiträge

- [LWW08] *Phase, amplitude, and polarization shaping by interferometric pulse generation*, A. Lindinger, S. M. Weber, F. Weise, and M. Plewicki, *Atomic Cluster Collisions, Structure and Dynamics from the Nuclear to the Biological Scale*, J.-P. Connerade and A. Solov'yov (eds.), Imperial College Press, London, p283-293 (2008)
- [BBE07] *TW lasers in air: ultra-high powers and optimal control strategies – art. No. 67332K*, L. Bonacina, P. Bejot, J. Extermann, E. Salmon, J. Kasparian, R. Salame, P. Rohwetter, K. Stelmaszczyk, S. Li, and J.-P. Wolf, *International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Proceedings of the Society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE)*, volume 6733, page K7332-K7332 (2007)
- [LBM07] *Analysis and control of small isolated molecular systems*, A. Lindinger, V. Bonacic-Koutecky, R. Mitric, D. Tannor, C. P. Koch, V. Engel, T. M. Bernhardt, J. Jortner, A. Mirabal, and L. Wöste, *Analysis and control of small ultrafast photoinduced reactions*, O. Kühn, L. Wöste (eds.), Springer Series in Chemical Physics, Vol. 87, Springer, Heidelberg, p25-156 (2007)

Patente

akzeptiert

- [LPW10] *Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung und Detektion in Amplitude, Phase und Polarisation geformter Laserpulse*, A. Lindinger, M. Plewicki, S. M. Weber und F. Weise, Patent application at the German Patent- und Markenamt, DE 10 2006 029 035 A1, accepted for patent (2010)
- [LLW10] *Verfahren, Vorrichtung und Computerprogramm zur Trennung von Molekülen mit unterschiedlichen Anregungsspektren*, A. Lindinger, C. Lupulescu, L. Wöste, Patent application at the German Patent- und Markenamt, DE 103 36 057, accepted for patent (2010)
- [LLW08] *Procedure and device for separating molecules of different excitation spectra*, A. Lindinger, C. Lupulescu und L. Wöste, Patent declaration at the US Patent office, US 0023127A1, accepted for patent (2008)

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	58.8	15.0	0	73.8
2008	117.6	18.0	0	135.6
2009	117.6	30.0	0	147.6
2010/1	58.8	15.0	17.7	91.5
Summe	352.8	78.0	17.7	448.5

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundaussstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Wöste, Ludger, Prof. Dr.	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/0998 – 06/2010	/
	2. Lindinger, Albrecht, Dr.	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/2004 – 06/2010	
	3. Siebert, Torsten, Dr.	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/2007 – 06/2010	
Ergänzungsaussstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	4. Weise, Stefan, Doktorand	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	05/2006 – 06/2010	BAT IIa2/3
	5. Wichmann, Jörg, Doktorand	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	02/2007 – 06/2010	BAT IIa2/3
	6. Pawlowska, Monika, Doktorandin	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	12/2008 – 06/2010	BAT IIa2/3
	7. Achazi, Georg, Doktorand	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	03/2010 – 06/2010	BAT IIa2/3
	8. Rohwetter, Philipp, Doktorand	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/2008 – 06/2010	BAT IIa1/1
	9. Stelmaszyk, Kamil, Dr.	Experimentalphysik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/2008 – 09/2009	BAT IIa1/1