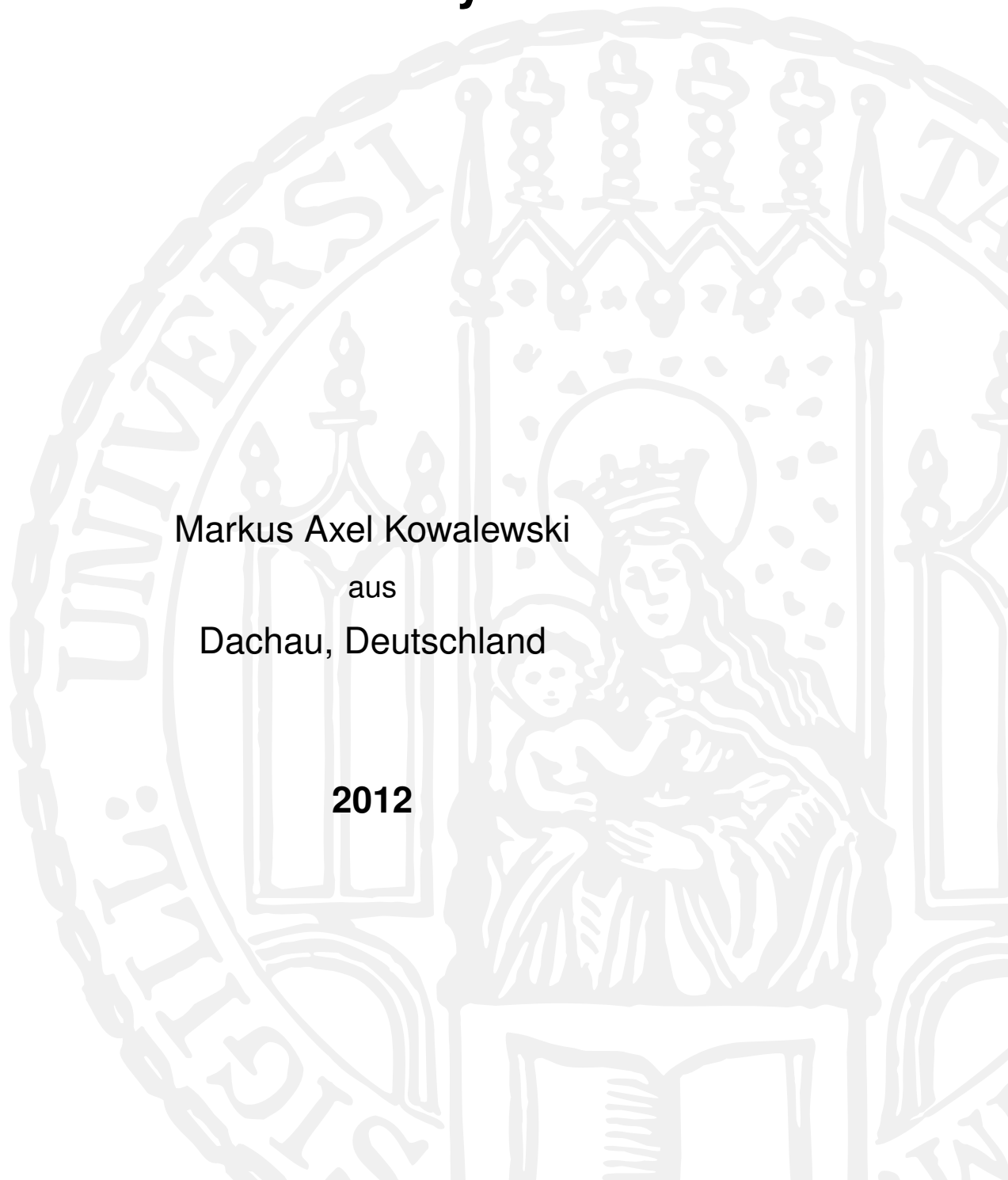


Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Quantendynamik isolierter molekularer Systeme

Markus Axel Kowalewski
aus
Dachau, Deutschland

2012



Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Frau Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 28.02.2012

Dissertation eingereicht am 28.02.2012

1. Gutachterin: Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle

2. Gutachter: Prof. Dr. Tobias Schätz

Mündliche Prüfung am 02.04.2012

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit drei verschiedenen Aspekten der Quantendynamik kalter, isolierter molekularer Systeme.

Im ersten Teil wird Effizienz von Resonator gestütztem Seitenbandkühlen theoretisch untersucht. Infrarotübergänge zwischen zwei Ro-vibronischen Zuständen werden dabei als geschlossenes Zwei-Niveausystem verwendet. Es wird angenommen, dass die Moleküle entsprechend ihrer Ladung, in einer Ionenfalle oder einem optischen Potenzial gefangen sind. Die Falle ist einem optischen Resonator hoher Güte positioniert, der die Spontanemission verstärkt. Unter der Annahme realistischer Parameter wird der Kühlvorgang für zwei repräsentative Beispiele, COS und MgH^+ , simuliert. Es wird gezeigt, dass es mit einem derartigen Aufbau möglich ist, Moleküle in den Grundzustand der Falle zu kühlen.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wird die Femtosekundenspektroskopie einzelner gefangener MgH^+ -Ionen untersucht. Die Moleküle sind in einem Coulomb-Kristall aus einigen Millikelvin kalten Mg^+ Ionen eingebettet. Es wird die gezielte Fokussierung von Femtosekunden Ultravioletten Laserpulsen auf einzelne Moleküle demonstriert und die induzierten molekularen Prozesse untersucht. Die Simulation der Wellenpaketbewegung der Kerne und die Dissoziation der Verbindung wurden verwendet, um das experimentelle Parameterregime vorherzusagen und gegen die Laborergebnisse zu vergleichen. Für diesen Zweck wurde ein Multiskalen-Modell entwickelt, das die Wellenpaketbewegung der Kerne und die in der Realität auftretende vibrationelle Erwärmung auf einer Millisekunden Zeitskala berücksichtigt.

Im dritten Teil wird die $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion von Methyljodid und Chlorid in Gasphase untersucht. Motiviert wird die Fragestellung durch die experimentellen Ergebnisse von Roland Wester und seinen Kollegen [Mikosch et al., *Science* **319**, 183 (2008)]. Die Kollision der Reaktionspartner wird mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung simuliert, die auf ab initio Potenzialflächen gelöst wird. Es kann ein Satz von reaktiven Koordinaten identifiziert werden, der die grundlegenden Effekte der kollinearen Stoßreaktion gut reproduziert. Die internen, reaktiven Koordinaten werden in ein Reaktionspfad basiertes Modell transformiert, das eine effiziente Beschreibung der Kerndynamik ermöglicht. Der Energietransfer während des Stoßes wird analysiert und mit experimentellen Befunden verglichen. Aus den daraus gewonnenen Erkenntnissen kann das Konzept einer dynamischen Barriere abgeleitet werden. Des Weiteren kann der Einfluss der symmetrischen CH_3 -Biegeschwingung auf die Reaktion aufgeklärt werden.

Abstract

The thesis involves three different aspects of quantum dynamics in cold and isolated molecular systems that are investigated theoretically with methods ranging from wave-packet dynamics to density matrix propagation.

In the first part the efficiency of cavity sideband cooling of trapped molecules is theoretically investigated for the case in which the infrared transition between two rovibrational states is used as a cycling transition. The molecules are assumed to be trapped either by a radio frequency or optical trapping potential, depending on whether they are charged or neutral, and confined inside a high-finesse optical resonator that enhances radiative emission into the cavity mode. Using realistic experimental parameters and Carbonyl sulfide as a molecular representative, we show that in this setup, cooling to the trap ground state is feasible.

The second part investigates femtosecond pump-probe spectroscopy of single MgH^+ ions confined in an ion trap. The molecular ions are embedded in a coulomb crystal of atomic magnesium ions which are laser cooled to a few millikelvin. Single molecules are addressed by femtosecond ultraviolet laserpulses and the induced molecular processes are investigated. The simulations of the wave packet motion and dissociation behavior were used to predict the experimental parameter regime and are compared directly to the laboratory results. For this purpose a multiscale model is developed which involves the wave packet motion as well as the problem of vibrational heating occurring on a millisecond time scale under laboratory conditions.

The third part investigates the gas phase $\text{S}_{\text{N}}2$ collision reaction of chloride and methyl iodine. Motivated by the experimental results of Roland Wester and co-workers [Mikosch et al., *Science* **319**, 183 (2008)], remaining questions were addressed. The collision reaction is simulated by solving the time dependent Schrödinger equation on ab initio potential energy surfaces. With the chosen reactive coordinates it is possible to reproduce the basic features of the immediate collision reaction. The internal molecular coordinates are transformed into reaction path based model which allows for an efficient numerical description of the nuclear dynamics. The energy transfer in the system is investigated and compared to the experimental results. From the new insight into the process, an intuitive concept of a dynamical barrier can be derived. Moreover the role of the spectator mode can be clarified.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	11
1 Allgemeine Grundlagen	13
1.1 Die molekulare Schrödingergleichung	13
1.1.1 Die elektronische Schrödingergleichung	14
1.1.2 Aufhebung der Born-Oppenheimer Näherung	17
1.1.3 Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Kerne	19
1.1.4 Stationäre Schrödingergleichung der Kerne	21
1.2 Dissipative Dynamik	21
1.3 Ratengleichungen	24
2 Seitenbandkühlen in Resonatoren	27
2.1 Theoretische Grundlagen	29
2.1.1 Das Fallenpotenzial	29
2.1.2 Seitenbandkühlen	32
2.1.3 Feldquantisierung im Resonator	35
2.2 Ergebnisse	39
2.2.1 Das Modell	39
2.2.2 Theoretische Beschreibung des Modells	41
2.2.3 Ratengleichungen	43
2.2.4 Numerische Entwicklung der Mastergleichung	44
2.2.5 Molekulare Kandidaten	46
2.2.6 Simulation für Carbonylsulfid	47
2.2.7 Simulation für Magnesiumhydrid Kationen	52
2.3 Zusammenfassung	54
3 Pump-Probe Simulation an Einzelmolekülonen	55
3.1 Einleitung	55
3.2 Verbindung zum Experiment	56
3.3 Quantenchemische Berechnungen	59
3.4 Pump-Probe Simulation in isolierter Umgebung	63
3.4.1 Kohärente Zeitentwicklung	64
3.4.2 Ratengleichungs Modell	67
3.5 Ergebnisse	72

3.5.1	Einfluß der Pulsparameter	72
3.5.2	Vergleich mit dem Pump-Probe-Experiment	78
3.5.3	Schema für gezielte Kühlung mittels Pulssequenz	79
3.5.4	Zusammenfassung	83
4	Quantendynamik der Stossreaktion: Chlorid + Methyliodid	85
4.1	Theoretische Grundlagen	86
4.1.1	G-Matrix Formalismus	86
4.1.2	Klassische Mechanik	89
4.2	Ergebnisse	91
4.2.1	Quantenchemische Berechnungen	91
4.2.2	Wahl der reaktiven Koordinaten	93
4.2.3	Potenzialflächen	97
4.2.4	Beschreibung mit zwei reaktiven Koordinaten	102
4.2.5	Klassische Trajektorien	108
4.2.6	Einfluss der Inversionsschwingung	112
4.2.7	Analyse des Energietransfers	114
4.2.8	Dynamische Barriere	117
4.2.9	Zusammenfassung	120
	Zusammenfassung und Ausblick	123
	A Rechnungen Magnesiumhydrid	127
A.1	Nicht-adiabatische Kopplungselemente	127
A.2	Übergangsdipolmomente	128
A.3	Tiefpassfilterung des Pump-Probe-Signals	128
	B Technische Daten zur Stossreaktion	133
B.1	Quantenchemische Daten	133
B.2	Hermitizität des G-Matrix Operators	134
B.3	Produktfilter	135
B.4	Wahl der Impulsvektoren in drei reaktiven Koordinaten	136
B.5	Impulsbasis auf dem Gitter	137
B.6	Flussintegration	139
	Abbildungsverzeichnis	143
	Tabellenverzeichnis	144
	Abkürzungen	145
	Literaturverzeichnis	147

Publikationen

- M. Kowalewski, P. Mayer, A. Schulz, and A. Villinger, „Reinvestigation of hydrazinium tetrafluoroborate“ *Act. Cryst. E* **62**, 248 (2006).
- M. Kowalewski, B. Krumm, P. Mayer, A. Schulz, and A. Villinger, „Transition-Metal-Free Boron-Carbon Bond Activation: Insertion of an NNP Fragment into a Boron-Carbon Bond“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5319 (2007).
- G. Morigi, P. W. H. Pinkse, M. Kowalewski, and R. de Vivie-Riedle, „Cavity Cooling of Internal Molecular Motion“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
- M. Kowalewski, G. Morigi, P. W. H. Pinkse, and R. de Vivie-Riedle, „Cavity cooling of translational and ro-vibrational motion of molecules: ab initio-based simulations for OH and NO“, *Applied Physics B* **89**, 459 (2007).
- C. Gollub, M. Kowalewski, and R. de Vivie-Riedle, „Monotonic Convergent Optimal Control Theory with Strict Limitations on the Spectrum of Optimized Laser Fields“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 073002 (2008).
- C. Gollub, M. Kowalewski, S. Thallmair, and R. Vivie-Riedle, „Chemoselective quantum control of carbonyl bonds in Grignard reactions using shaped laser pulses“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15780 (2010).
- P. von den Hoff, R. Siemering, M. Kowalewski, and R. de Vivie-Riedle, „Electron Dynamics and Its Control in Molecules: From Diatomics to Larger Molecular Systems“ *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of PP*, **99**, 1 (2011).
- P. von den Hoff, M. Kowalewski and R. de Vivie-Riedle „Searching for pathways involving dressed states in optimal control theory“ *Faraday Discuss.* **153**, 159 (2011).
- M. Kowalewski, G. Morigi, P. W. H. Pinkse, and R. de Vivie-Riedle „Cavity sideband cooling of trapped molecules“, *Phys. Rev. A* **84**, 033408 (2011).
- S. Kahra, G. Leschhorn, M. Kowalewski, A. Schiffrin, E. Bothschafter, W. Fuß, R. de Vivie-Riedle, R. Ernstorfer, F. Krausz, R. Kienberger, T. Schaetz, „Controlled delivery of single molecules into ultra-short laser pulses: a molecular conveyor belt“, *Nature Phys.* **8**, 238 (2012).
- C. Gollub, P. von den Hoff, M. Kowalewski, U. Troppmann, and R. de Vivie-Riedle „Vibrational energy transfer through molecular chains: an approach toward scalable information processing“ *Adv. Chem. Phys.*, eingereicht (2012).

Einleitung

Die Quantenmechanik ist ein faszinierendes Arbeitsgebiet, das uns tiefe Einblicke in die mikroskopische Welt bietet. Viele Gesetze, die in der makroskopischen Welt gelten und uns aus alltäglichen Erfahrungen heraus vertraut sind, werden im Kleinen jedoch von den Regeln der Quantenmechanik dominiert. Das Interessante und Herausfordernde an dieser Domäne der Physik sind die kontraintuitiven Ergebnisse, die oftmals unserem „klassischen Denken“ widersprechen. Während die Anfänge der Quantenmechanik bereits ein ganzes Jahrhundert zurückliegen und die Theorie inzwischen als gut verstanden bezeichnet werden kann, so konnten einige Vorhersagen erst in den letzten 20 bis 30 Jahren experimentell überprüft werden. Auch wenn die Quantenmechanik und die aus ihr hervorgegangenen Entwicklungen längst Einzug in unseren Alltag gefunden haben, so bietet sie trotz allem noch Phänomene, die sich nur in Temperaturbereichen abspielen, die unter natürlichen Bedingungen nicht vorzufinden sind. Ein populäres Beispiel für einen solchen lang vorhergesagten, aber spät bewiesenen Tieftemperatur Effekt ist das Bose-Einstein-Kondensat [1]. Die Quantennatur der Teilchen wird in einem solchen System, in dem sich die Teilchen alle im selben Zustand befinden, zu einem makroskopisch beobachtbaren Effekt. Die Präparation solcher Zustände stellt immer noch eine technische Herausforderung dar. In der Atomphysik sind die notwendigen Entwicklungen bereits sehr weit fortgeschritten und ermöglichen inzwischen auch die Herstellung kalter Fermionengase [2]. Die Präparation kalter und ultrakalter Moleküle ist hingegen noch ein sehr junges Arbeitsgebiet. Aufgrund der zusätzlichen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade wird erwartet, dass Moleküle eine noch größere Vielfalt an Effekten zu bieten haben. Unter den optimalen Bedingungen, die eine solche von der Umgebung isolierte Probe bietet, werden neuartige Präzisionsmessungen möglich. Hier ist zu erwarten, dass sich noch einige weitere theoretisch vorhergesagte Effekte, wie z. B. neuartige Quantenphasen dipolarer Moleküle, beobachten lassen [3].

Der erste Abschnitt dieser Arbeit leistet einen Beitrag zur Präparation kalter Moleküle. Hier werden die Möglichkeiten zum Resonator gestützten Seitenbandkühlen in einer harmonischen Falle untersucht. Die Problematik, die bei der Laserkühlung von molekularen Systemen zwangsläufig auftritt, ist, dass die bekannten Ansätze sich auf einen geschlossenen Übergang verlassen. Aufgrund der Franck-Condon Faktoren stehen der Spontanemission eine Vielzahl von möglichen Zerfallskanälen offen. Das Problem wird umgangen, indem hier ein Infrarotübergang verwendet wird, der lediglich in verschiedene Rotationszustände zerfallen kann. Die Effizienz der Seitenbandkühlung wird durch einen Resonator hoher Güte weiter gesteigert. Das Schema wird für zwei Verbindungen

simuliert, um der Frage nach der Machbarkeit von Grundzustandskühlen von Molekülen nachzugehen.

In Ionenfallen ist es möglich MgH^+ -Ionen mittels sympathetischer Kühlung auf wenige Millikelvin zu bringen [4]. Unter diesen Umständen findet man Moleküle vor, deren interne Freiheitsgrade nahezu vollständig von Umgebungseinflüssen abgeschirmt sind [5]. Zudem sind die Ionen innerhalb weniger Mikrometer lokalisiert und können über Zeiträume mehrerer Stunden betrachtet werden. Diese Systeme bieten einen Ausgangspunkt für Experimente unter idealen Bedingungen, wie sie weder in kondensierter Materie, noch in Molekularstrahlen vorzufinden sind. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die erstmalige Kombination von Femtosekunden Spektroskopie an Einzelionen demonstriert [6, 7]. Die Motivation für diese Untersuchung hat ihren Ursprung in der Kooperation innerhalb der Exzellenzinitiative „Munich Centre for Advanced Photonics“ (MAP) mit der experimentell arbeitenden Gruppe von Tobias Schätz, die dieses einzigartige Modellexperiment in die Tat umgesetzt hat. Es wird die gezielte Fokussierung von Femtosekunden Laserpulsen auf einzelne Moleküle demonstriert und die induzierten molekularen Prozesse untersucht. Für die theoretische Beschreibung wird ein Modell des Pump-Probe Prozesses erstellt, das die besonderen Gegebenheiten in der Probe berücksichtigt. Da die Moleküle unter experimentellen Bedingungen wiederholt vom Laser angeregt werden, werden deren Schwingungsfreiheitsgrade aufgeheizt. Die Einbettung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in ein Ratengleichungssystem erlaubt es, das Zusammenwirken der auf unterschiedlichen Zeitskalen auftretenden Effekte zu beschreiben. Die theoretischen Vorhersagen gehen dabei in die experimentelle Planung ein und erlauben eine zielgerichtete experimentelle Durchführung und die direkte Gegenüberstellung von Theorie und Experiment.

Betrachtet man chemische Reaktionen in isolierter Umgebung auf kurzen Zeitskalen, so findet man ein Verhalten vor, das der alltäglichen Labor Erfahrung durchaus widersprechen kann. Die dominierenden Effekte, die den Ablauf einer Reaktion bestimmen werden, sind nicht mehr mit thermodynamischen und statistischen Argumenten zu erklären. Die Abwesenheit eines Lösungsmittels oder einer Umgebung mit der Energie ausgetauscht werden könnte hat fundamentale Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf. Im dritten Abschnitt wird die Gasphasen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion von $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$ untersucht. Das Fehlen einer Barriere lässt darauf schließen, dass die Reaktion ohne Zufuhr von externer Energie stattfindet. Die experimentellen Untersuchungen [8, 9] zeigen jedoch eine deutliche Unterdrückung der unmittelbaren Stoßreaktion. Für genauere Untersuchungen der Reaktion wird ein Reaktionspfad orientiertes Koordinatensystem entwickelt, das eine effektive quantendynamische Beschreibung des Rückseitenangriffs erlaubt und zugleich die Frage nach den relevanten reaktiven Koordinaten beantwortet. Untersucht wird der Mechanismus der Reaktion auf der Femtosekunden Zeitskala und der damit verbundene Energietransfer.

Kapitel 1

Allgemeine Grundlagen

Im folgenden Kapitel soll ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen und Methoden gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Da die Quantendynamik molekularer Systeme untersucht werden soll, umfasst das Methodenspektrum die zeitabhängige und die stationäre Schrödingergleichung (SG). Um dissipative Prozesse erfassen zu können, kommen Dichtematrix Methoden in Form der von Neumann-Gleichung und der Lindblad-Mastergleichung zur Anwendung. Für die Beschreibung von Systemen zwischen deren Niveaus keinerlei Kohärenzen mehr auftreten, können vereinfachte Ratengleichungsmodelle verwendet werden.

1.1 Die molekulare Schrödingergleichung

Die stationäre SG für ein Molekül lautet [10]:

$$\hat{H}_{mol}\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Dabei ist \hat{H}_{mol} der Hamiltonoperator des gesamten molekularen Systems, E der Energieeigenwert und die $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{r})$ die molekulare Wellenfunktion. Die Koordinaten der Elektronen werden durch den Vektor \mathbf{r} und die Koordinaten der Kerne durch den Vektor \mathbf{x} gekennzeichnet.

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_K + \underbrace{\hat{T}_{el} + \hat{V}_{K-el}(\mathbf{x}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{el-el}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{K-K}(\mathbf{x})}_{\hat{H}_{el}}, \quad (1.2)$$

wobei \hat{T}_K und \hat{T}_{el} die Operatoren der kinetischen Energie der Kerne bzw. der Elektronen sind. Die Operatoren der potenziellen Energie \hat{V}_{K-el} , \hat{V}_{el-el} und \hat{V}_{K-K} repräsentieren hier die jeweiligen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kernen und den Elektronen. Unter der Annahme, dass die Born-Oppenheimer Näherung gilt [10], kann man

die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen separieren und die Wellenfunktion als Produkt von Kern- ψ_{nuc} und elektronischer Wellenfunktion χ_{el} ausdrücken.

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}) = \psi_{nuc}(\mathbf{x})\chi_{el}(\mathbf{x}; \mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Diese Näherung setzt voraus, dass die Bewegung der Kerne und der Elektronen – aufgrund der unterschiedlichen Massen – auf verschiedenen Zeitskalen stattfindet. In diesem Fall können die Elektronen einer Änderung der Kerngeometrie instantan folgen. Damit kann auch Gl. 1.1 in eine elektronische und eine nukleare SG separiert werden. Die Lösung der elektronischen SG ist Gegenstand der quantenchemischen Methoden [11] und wird im nächsten Kapitel zusammengefasst.

$$H_{el}\chi_{el}(\mathbf{x}; \mathbf{r}) = E_{el}\chi_{el}(\mathbf{x}; \mathbf{r}) \quad (1.4)$$

Für die Lösung der molekularen SG kann man erst die elektronische SG für eine feste Kerngeometrien \mathbf{x} lösen und den erhaltenen Eigenwert $E_{el}(\mathbf{x})$ aus Gl. 1.4 als Potenzial in die nukleare SG einsetzen: $\hat{V}(\mathbf{x}) = E_{el}(\mathbf{x})$. Für die stationäre und zeitabhängige SG der Kerne gilt somit:

$$\left(\hat{T}_K + \hat{V}(\mathbf{x})\right) \psi(\mathbf{x}) = E_{nuc}\psi(\mathbf{x}), \quad (1.5)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}) = \left(\hat{T}_K + \hat{V}(\mathbf{x})\right) \psi(\mathbf{x}). \quad (1.6)$$

1.1.1 Die elektronische Schrödingergleichung

Aufgrund der Coulomb Abstoßung der Elektronen V_{el-el} wird die SG für die Elektronen zu einem hochdimensionalen Vielteilchen-Problem, für das keine exakte analytische Lösung existiert. Die Quantenchemie befasst sich mit Näherungen zur Lösung der elektronischen SG. Hier muss grundlegend zwischen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [12] und den Hartree-Fock (HF)-basierten Methoden [11] unterschieden werden.

Hartree-Fock

Die elektronische Wellenfunktion eines Moleküls ist eine Vielteilchen-Wellenfunktion von ununterscheidbaren Teilchen. Das Pauli-Prinzip verlangt, dass die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen unter Vertauschung zweier Teilchen wechselt. Eine einfache Produktbasis genügt diesen Anforderungen nicht. Die Darstellung mittels einer sogenannten Slater-Determinante berücksichtigt die Antisymmetrie unter der Vertauschung zweier Elektronen und bildet so die Grundlage der HF-Wellenfunktion:

$$\chi^{HF}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \zeta_1(\mathbf{r}_1) & \zeta_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \zeta_1(\mathbf{r}_N) \\ \zeta_2(\mathbf{r}_1) & \zeta_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \zeta_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \zeta_N(\mathbf{r}_1) & \zeta_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \zeta_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.7)$$

Die Spinorbitale $\zeta_i(\mathbf{r}_i)$ der einzelnen Elektronen i setzen sich aus den Ortsorbitalen $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ und den Spinwellenfunktionen σ_i aller N -Elektronen zusammen:

$$\zeta_i(\mathbf{r}_i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\sigma_i. \quad (1.8)$$

Für die Ortsorbitale wird eine Linearkombination aus Atom-Basisfunktionen angesetzt, die dann die Molekülorbitale bilden (*linear combination of atomic orbitals, LCAO*).

Die HF-Gleichungen sind Eigenwertgleichungen der Form:

$$\hat{f}_i\zeta_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\zeta_i(\mathbf{r}_i). \quad (1.9)$$

Der Fock-Operator

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + v_i^{HF}, \quad (1.10)$$

besteht aus dem kinetischen Energieoperator der Elektronen, der Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen und dem HF-Potenzial v_i^{HF} . Das HF-Potenzial enthält die nicht lokalen Austauschwechselwirkungen und die Coulomb-Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Die Korrelation von Elektronen mit entgegengesetztem Spin wird vernachlässigt. Ein Elektron sieht somit das gemittelte Feld der anderen Elektronen. Da der Fock-Operator von der Wellenfunktion abhängig ist, sind die HF-Gleichungen nicht linear und werden durch ein iteratives, selbstkonsistentes Verfahren gelöst.

Konfigurationswechselwirkung

Um die elektronische SG für angeregte Zustände zu berechnen und zur Verbesserung der Korrelationsenergie, kommen Konfigurationswechselwirkungsmethoden (Configuration Interaction (CI)) zum Einsatz. Diese bauen auf dem HF-Verfahren auf und werden deshalb auch Post-HF Methode genannt. Die elektronische Wellenfunktion wird dabei als Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten formuliert [11].

$$\Phi^{CI} = c_0|\chi\rangle + \sum_{ar} c_a^r|\chi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs}|\chi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst}|\chi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (1.11)$$

Aus der Grundzustandswellenfunktion werden Elektronen von den besetzten (a, b, c, \dots) in unbesetzte Molekülorbitale (r, s, t, \dots) verschoben. Permutiert man alle Anregungen durch, so erhält man die exakte, nicht-relativistische Energie bzw. die exakte Wellenfunktion des Systems. Die mögliche Zahl der Konfigurationen in einem Molekül mit $2K$ Spinorbitalen und N Elektronen pro Determinante ist jedoch durch den Binomialkoeffizienten $\binom{2K}{N}$ bestimmt. Da diese Zahl bereits bei kleinen Molekülen

sehr groß wird, existieren abgewandelte Verfahren um die CI-Matrix auf eine Auswahl relevanter Konfigurationen zu beschränken. Dadurch lässt sich der Rechenaufwand verringern und man kann eine, für viele Probleme ausreichend gute, Beschreibung erzielen.

Für die Energie des Systems gilt das Variationstheorem, wobei die Variation nach den CI-Koeffizienten c_i^j erfolgt und die Energie der Gesamtwellenfunktion minimiert wird.

$$\langle E \rangle \leq \frac{\langle \Phi^{CI} | \hat{H} | \Phi^{CI} \rangle}{\langle \Phi^{CI} | \Phi^{CI} \rangle} \quad (1.12)$$

Für den Energieerwartungswert können mithilfe von Auswahlregeln Matrixelemente selektiert werden, die ungleich null sind. Hierzu gehören Determinanten, die Zustände gleicher Symmetrie und Spinmultiplizität repräsentieren. Unter Verwendung des Brillouin-Theorems und der Slater-Condon [11] Regeln lassen sich die Wechselwirkungen auf Zweielektronenanregungen beschränken. Einfachanregungen liefern keinen Beitrag zur Korrelationsenergie des HF Grundzustands. Auf die Wellenfunktion und davon abhängige molekulare Eigenschaften, wie zum Beispiel Dipolmomente, haben diese jedoch einen wichtigen Einfluss.

Bei dem Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) Verfahren definiert man einen aktiven Raum von Orbitalen, in dem sämtliche Anregungen permutiert werden. Da die CASSCF Methode ein Sonderfall des Multi Configuration SCF (MC-SCF) Verfahrens ist, werden bei der Anwendung des Variationstheorems nicht nur die CI-Koeffizienten optimiert, sondern auch die Molekül Orbital (MO)-Koeffizienten. Für eine gute Beschreibung chemischer Reaktionen oder Potentialkurven bis in den Dissoziationsbereich sind meist nur die Valenzorbitale von Bedeutung, so dass sich die Zahl der benötigten Determinanten für eine qualitativ gute Beschreibung der Wellenfunktion stark einschränken lassen.

Eine Kombination aus direkten CI-Verfahren wie Configuration Interaction Singles (CIS) und CI Singles Doubles (CISD) und dem CASSCF Ansatz stellt das Multi Reference CI (MRCI) Verfahren dar. Man bildet mithilfe der CASSCF Methode einen Satz an Slater-Determinanten. Diese Konfigurationen bilden einen Satz von Referenzfunktionen. Ausgehend von diesen Referenzen werden dann mittels einer nachfolgenden MRCI Rechnung Ein- und Zweielektronenanregungen gebildet. In der endgültigen Wellenfunktion werden dabei indirekt auch Mehrfachanregungen miteinbezogen. Bei der Variation werden dann nur noch die CI-Koeffizienten berücksichtigt. Dies erlaubt es, mit vertretbarem Rechenaufwand, die Beschreibung der Wellenfunktion weiter zu verbessern und gute Anregungsenergien zu erhalten.

Møller-Plesset Störungstheorie

Eine gängige und performante Methode die Korrelationsenergie des elektronischen Grundzustands zu verbessern, ist die Møller-Plesset (MP)-Störungstheorie [10]. Diese

ist abgeleitet von der Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie und beschreibt die konkrete Anwendung auf die HF-Gleichungen. Bei der MP2-Methode wird die Gesamtenergie durch einen Störterm zweiter Ordnung korrigiert.

$$E_0^{(2)} = \sum_{a,b,r,s} \frac{|\langle \chi_{ab}^{rs} | \hat{H}' | \chi^{HF} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_{ab,rs}^{(0)}} \quad (1.13)$$

Die Störanregungen sind dabei zweifach angeregte Slaterdeterminanten χ_{ab}^{rs} . Der Störoperator \hat{H}' ist die Differenz aus dem (mean-field) HF-Hamiltonoperator \hat{H}_0^{HF} und dem exakten Operator \hat{H} .

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0^{HF} \quad (1.14)$$

Die MP Methode ist, im Gegensatz zu den zuvor angeführten Methoden, nicht variational. Die berechnete Energie kann also unter dem exakten Wert liegen. Da die zugrunde liegende Störungstheorie nur für nicht-entartete Systeme gilt, können auftretende Entartungen von elektronischen Zuständen zu schweren Fehlern führen.

Dichtefunktionaltheorie

Bei der DFT wird über $3N - 3$ elektronischen Koordinaten integriert, sodass man eine Elektronendichte erhält, die durch drei Koordinaten ausgedrückt werden kann.

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \int \cdots \int \chi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{n-1}) \chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{n-1}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{n-1} \quad (1.15)$$

Durch die Reduktion auf drei Koordinaten wird die Beschreibung des elektronischen Systems erheblich vereinfacht. Gemäß dem Hohenberg-Kohn Theorem sind alle Eigenschaften des Moleküls bereits durch die Elektronendichte festgelegt. Die Grundzustandsenergie ist dann ein Funktional der Dichte:

$$E_0 = F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.16)$$

Da das exakte Funktional nicht bekannt ist, kommen hier unterschiedliche empirische Näherungen zum Einsatz [12]. Die genäherte Grundzustandsenergie kann durch Variation des Funktionals nach der Dichte gefunden werden. Die DFT ist in der Lage sowohl die Austauschkorrelation als auch die Korrelation zwischen Elektronen unterschiedlicher Spins gut zu beschreiben.

1.1.2 Aufhebung der Born-Oppenheimer Näherung

In Bereichen vermiedener Kreuzungen oder konischer Durchschneidungen verliert die Born-Oppenheimer Näherung ihre Gültigkeit. Die Dynamik der Kerne und der Elektronen kann nicht mehr separiert werden, sondern findet auf einer ähnlichen Zeitskala statt. Die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen kann mit Hilfe von

nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelementen näherungsweise berücksichtigt werden [13, 14]. Man betrachtet dazu die elektronischen Zustände im adiabatischen Bild. In dieser Darstellung wechseln, in der Nähe der vermiedenen Kreuzung, die Wellenfunktionen ihren Charakter. Für die Beschreibung dieses Effekts bleibt man weiterhin in der Produktbasis der Born-Oppenheimer Näherung

$$\Psi = \sum_k \psi_{nuc,k}(\mathbf{x}) \chi_{el,k}(\mathbf{x}; \mathbf{r}) \quad (1.17)$$

und betrachtet die Wirkung des kinetischen Operators der Kerne

$$\hat{T}_K = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_j^2}, \quad (1.18)$$

auf die elektronische Wellenfunktion:

$$\hat{H}\Psi = \left(\hat{T}_K + \hat{V}(\mathbf{x}) \right) \sum_k \psi_k(\mathbf{x}) \chi_k(\mathbf{x}; \mathbf{r}). \quad (1.19)$$

Der Index k kennzeichnet hier den elektronischen Eigenzustand in der Born-Oppenheimer Näherung. Berücksichtigt man die entsprechenden Produktregeln bei der Differentiation, so führt dies nach einigen Umformungen [13, 15] zu einer modifizierten Form der zeitabhängigen SG, die den Übergang zwischen den elektronischen Zuständen k und l beschreibt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k = \left(\hat{T}_K + \hat{V}(\mathbf{x}) \right) \psi_k - \sum_{j,l} \frac{1}{m_j} \left(f_{kl}^{(i)}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} g_{kl}^{(i)}(\mathbf{x}) \right) \psi_k. \quad (1.20)$$

Die beiden Terme $f_{kl}^{(j)}(\mathbf{x})$ und $g_{kl}^{(j)}(\mathbf{x})$ enthalten die erste und zweite Ableitung der elektronischen Wellenfunktion χ_k nach den Kernkoordinaten:

$$f_{kl}^{(j)}(\mathbf{x}) = \langle \chi_k(\mathbf{x}) | \frac{\partial}{\partial x_j} \chi_l(\mathbf{x}) \rangle \quad (1.21)$$

$$g_{kl}^{(j)}(\mathbf{x}) = \langle \chi_k(\mathbf{x}) | \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \chi_l(\mathbf{x}) \rangle. \quad (1.22)$$

Wobei k und l die Indizes für die beiden Zustände sind, die miteinander gekoppelt sind und j der Index für die jeweilige kartesische Koordinate ist. Der Ausdruck für die erste Ableitung f_{kl} der elektronischen Wellenfunktion kann mit Programmen wie z. B. Molpro [16] numerisch bestimmt werden. Der Ausdruck für $g_{kl}(\mathbf{x})$ wird nicht explizit berechnet, sondern indirekt genähert. Setzt man $g_{kl}(\mathbf{x}) = 0$ so ist der Kopplungsoperator nicht mehr hermetisch. Mithilfe einer Symmetrisierung wird die Hermitizität wieder hergestellt, und zugleich die zweite Ableitung g genähert [13, S.52].

Der Kopplungsterm f wird durch die Summation über die kartesischen Komponenten in die internen, massegewichteten Koordinaten q des Moleküls überführt.

$$\tilde{f}_{kl}(\mathbf{q}) = \sum_j \frac{1}{m_j} f_{kl}^{(j)}(\mathbf{q}) \quad (1.23)$$

Gleichung 1.23 ergibt für ein zweiatomiges Molekül mit der reduzierten Masse μ und dem Atomabstand R^1 : $\tilde{f}_{kl}(R) = \frac{1}{\mu} f_{kl}(R)$. Der hermitesche Operator für die Kopplung zwischen zwei elektronischen Zuständen \hat{K}_{kl} lautet:

$$\hat{K}_{kl} = \frac{1}{\mu} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \left(\tilde{f}_{kl}(R) \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial R} \tilde{f}_{kl}(R) \right) \right). \quad (1.24)$$

1.1.3 Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die Kerne

Die Dynamik eines Quantensystems ist durch die zeitabhängige SG gegeben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t). \quad (1.25)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator und Ψ die Wellenfunktion des betrachteten Systems. Durch Trennung der Variablen, lässt sich Gl. 1.25 formal integrieren.

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H} dt'} \Psi(t_0) \quad (1.26)$$

Wenn \hat{H} keine Zeitabhängigkeit besitzt, kann man das Integral durch diskrete Zeitschritte $\Delta t = t - t_0$ ausdrücken. Der Propagator $\hat{U}(t, t_0)$ entwickelt das System vom Zeitpunkt t_0 zum neuen Zeitpunkt t .

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t} \Psi(t_0) \quad (1.27)$$

Für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren stellt Gl. 1.27 eine exakte Lösung der SG dar. Ist der Hamiltonoperator zeitabhängig, stellt Gl. 1.27 eine näherungsweise Lösung dar. In diesem Fall muss Δt ausreichend klein gewählt werden, sodass der zeitabhängige Anteil von $\hat{H}(t)$ gemäß des Nyquist-Shannon-Abtasttheorems [17] repräsentiert werden kann. Wie die praktische Realisierung von \hat{U} aussieht hängt dabei von der Darstellung des Hamiltonoperators ab.

$$\hat{H} = \hat{T} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} + V(\mathbf{x}) \quad (1.28)$$

¹Bei allgemeineren Koordinaten muss gegebenenfalls die Ableitung $\frac{\partial}{\partial x_i}$ entsprechend transformiert werden

Für Systeme, die in der Ortsdarstellung propagiert werden sollen, ist ein einfaches exponentieren des Hamiltonoperators aus Gl. 1.28 nicht möglich. Da \hat{T} und \hat{V} hier nicht kommutieren, kann die Summe der Exponenten nicht einfach in die Produkte der e-Funktionen umgeschrieben werden: $e^{A+B} \neq e^A e^B$. Mithilfe der Split-Operator (SPO) Methode [14, 18] können \hat{T} und \hat{V} getrennt voneinander berechnet werden.

$$\hat{U}(t, t_0) \approx e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.29)$$

Diese Näherung hat jedoch einen Phasenfehler zur Folge, der sich mit jeder Anwendung von $\hat{U}(t, t_0)$ akkumuliert. Die Zeitschritte Δt müssen daher entsprechend klein gewählt werden. Um den kinetischen Operator \hat{T} exponentieren zu können wird dieser mittels der Fouriertransformation \mathcal{F} von der Orts- in die Impulsdarstellung $p = \hbar k$ überführt²:

$$\mathcal{F}\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m}\mathbf{k}^2. \quad (1.30)$$

Setzt man Gl. 1.30 in Gl. 1.29 ein und berücksichtigt zusätzlich noch die Transformation der Wellenfunktion in den Impulsraum, so erhält man einen Propagator

$$\hat{U}(t, t_0) \approx e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t} \mathcal{F}^{-1} e^{-i\frac{\hbar}{2m}\mathbf{k}^2\Delta t} \mathcal{F} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\Delta t}, \quad (1.31)$$

der für Darstellungen in kartesischen Koordinaten geeignet ist.

Hamiltonoperatoren, die mehrere, gekoppelte elektronische Zustände oder kinetische Kopplungen involvieren, lassen sich nicht mehr auf eine einfache Art und Weise in Diagonalgestalt bringen. In diesem Fall verwendet man Reihenentwicklungen um den Propagator zu nähern [14, 18]. Zu nennen wären hier das *second order differentiating scheme*, welches auf einer Taylor-Reihenentwicklung basiert oder das *Short Iterative Lanczos* Verfahren. Beide Methoden erfordern jedoch sehr kurze Zeitschritte. Eine effizientere und präzisere Methode liefert der sogenannte Chebychev-Propagator [19].

$$e^z = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}dt} = \sum_{n=0}^N a_n T_n \left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}dt \right) \quad (1.32)$$

Der Exponent wird dabei mithilfe rekursiver Chebychev-Polynome T_n in beliebig hohe Ordnungen entwickelt. Die Koeffizienten a_n enthalten Besselfunktionen. Dieses Propagationsschema ist nicht auf kurze Zeitschritte angewiesen und formal exakt für unendlich große N . Da die Reihenentwicklung jedoch exponentiell konvergiert, kann eine hohe Genauigkeit mit einem begrenzten Aufwand erreicht werden. Die Entwicklung ist nur innerhalb der komplexen Ebene $|z| < 1$ definiert. Der Hamiltonoperator muss daher entsprechend verschoben und skaliert werden, um diese Forderung zu erfüllen [19]. Dieser Propagator ist auch geeignet für nicht-hermitesche Operatoren wie z. B. imaginäre oder absorbierende Potentiale [20].

²Fourier-Transformationsregel für Ableitungen: $\mathcal{F} \frac{\partial^n}{\partial x^n} = (ik)^n$

1.1.4 Stationäre Schrödingergleichung der Kerne

Um die Eigenfunktionen der nuklearen SG in den quantenchemisch berechneten Potenzialflächen zu erhalten, muss die entsprechende stationäre SG (Gl. 1.5) gelöst werden. Die Relaxationsmethode ist ein einfaches, aber sehr universelles Verfahren um Eigenfunktion in einem gebundenen Potential zu berechnen. Dazu betrachtet man die zeitliche Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion und stellt diese in der Basis der Eigenfunktionen ψ_i dar.

$$\Psi(t) = \sum_i c_i \psi_i e^{-iW_i t} \quad (1.33)$$

Die komplexen Koeffizienten c_i gewichten der Anteil der Eigenfunktion an der Gesamtwellenfunktion. Die Eigenwerte W_i sind die Eigenwerte des zugehörigen nuklearen Hamiltonoperators. Substituiert man die Zeit t durch eine imaginäre Zeit $\tau = -it$, so wird der Exponent real und beschreibt eine Dämpfung [21]:

$$\Psi(\tau) = \sum_i c_i \psi_i e^{-W_i \tau}. \quad (1.34)$$

Die Wirkung dieser Ersetzung wird klar, wenn man sich die Entwicklung der einzelnen Eigenfunktionen ansieht: Größere Eigenwerte W_i werden schneller gedämpft. Der Eigenvektor mit dem niedrigsten Eigenwert bleibt somit am längsten erhalten. Angeregte Zustände erhält man, in dem man die berechneten Funktionen aus der Startwellenfunktion $\Psi(t = 0)$ ausprojiziert und erneut propagiert. Da die Dämpfung nur für Zeiten $t = \infty$ vollständig ist, benötigt man entweder sehr lang Propagationszeiten oder erhält nur Näherungen für die Eigenfunktionen. Mit dieser Methode lassen sich beliebig viele Eigenfunktion bestimmen. Der Anteil einer Eigenfunktion c_i an der Startwellenfunktion ist nebensächlich. Aufgrund von numerischen Ungenauigkeiten ist c_i in der Praxis immer von null verschieden.

1.2 Dissipative Dynamik

Die zeitabhängige SG beschreibt die Dynamik eines einzelnen Teilchens oder die von vielen Teilchen, die sich in exakt dem gleichen Zustand befinden. Möchte man nun ein Ensemble von gleichen Teilchen betrachten, in dem sich die einzelnen Teilchen in unterschiedlichen Quantenzuständen befinden, so muss man ein statistisches Modell wählen. Ein möglicher Ansatz ist die Wahl eines statistischen Dichteoperators $\hat{\rho}$ [14,22]:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (1.35)$$

Die Besetzung p_i bestimmt die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Zustand $|\psi_i\rangle$ vorzufinden. Die Summe läuft somit über alle möglichen im System vorkommenden Quan-

tenzustände (müssen nicht zwingend Eigenzustände sein). Die Dichtematrix

$$\rho = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle \quad (1.36)$$

$$\rho_{ij} = \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_j \rangle, \quad (1.37)$$

enthält nun nicht nur die Information über die Besetzung und Phase einzelner Zustände, wie sie in einem komplexen Vektor beschrieben werden sondern auch ein Maß für deren Kohärenz. Die Diagonalelemente ρ_{ii} ergeben die Besetzungen p_i , wobei für diese folgende Normierung gilt:

$$\text{Spur}(\rho) = 1. \quad (1.38)$$

Die Außerdiagonalelemente enthalten die Phasenbeziehungen zwischen den Quantenzuständen im Ensemble. Der Grad an vorhandener Phasenbeziehung ist über die Reinheit eines Zustands definiert:

$$S = \text{Spur}(\rho^2) \leq 1. \quad (1.39)$$

Eine „reiner“ Zustand, wie ihn auch eine Wellenfunktion repräsentieren könnte, ist dabei eins. Zustände geringerer Kohärenz mit $S < 1$, bezeichnet man als „gemischte“ Zustände.

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix lässt sich aus der zeitabhängigen SG herleiten [22].

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\Psi\rangle \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi| = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi| \hat{H} \quad (1.41)$$

Unter der Annahme, dass der Hamiltonoperator \hat{H} hermitesch ist, lässt sich so die Zeitentwicklung des Bra- und des Ket-Vektors ausdrücken. Leitet man nun analog den Dichteoperator nach der Zeit ab, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \\ &= \sum_i p_i \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_i\rangle \right) \langle \psi_i| + |\psi_i\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_i| \right) \right] \\ &= \sum_i p_i \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| + \frac{i}{\hbar} |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \hat{H} \right] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \underbrace{\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{\hat{H}\hat{\rho}} + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\sum_i (|\psi_i\rangle \langle \psi_i|)}_{\hat{\rho}\hat{H}} \hat{H} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Fasst man die Terme aus Gl. 1.42 nun zusammen und schreibt sie mithilfe des Kommutators, so erhält man die Von-Neumann-Gleichung, die nun die Zeitentwicklung der Dichtematrix beschreibt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] . \quad (1.43)$$

Gleichung 1.43 beschreibt also ein geschlossenes System. Die Reinheit S der Dichtematrix bleibt unter der Zeitentwicklung der Von-Neumann-Gleichung konstant. Eine unitäre Transformation, wie sie durch hermitesche Operatoren gegeben ist, kann S nicht verändern [23]. Verwendet man den Begriff „Kühlen“, so ist dieser jedoch mit einer Vergrößerung von S verbunden.

Zur Beschreibung eines offenen Quantensystems, das z. B. Energie an die Umgebung abgibt, kommt die *Lindblad Mastergleichung* [24, 25] zur Anwendung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho] + \mathcal{L}_D \rho \quad (1.44)$$

$$\mathcal{L}_D \rho \equiv \sum_n \frac{\Gamma_n}{2} (2C_n \rho C_n^\dagger - \{C_n^\dagger C_n, \rho\}) , \quad (1.45)$$

wobei $\{.,.\}$ hier den Antikommutator kennzeichnet. Der Superoperator \mathcal{L}_D ist dabei im Zustandsbild definiert und beschreibt Übergänge zwischen je zwei Niveaus, die durch einen inkohärenten Umgebungseinfluss verursacht werden. Der Parameter Γ_n ist die Rate mit der das System von einem Zustand $|b_n\rangle$ in einen Zustand $|a_n\rangle$ übergeht. Die Operatoren C_n und C_n^\dagger sind die zugehörigen Leiteroperatoren, die den Zustandswechsel beschreiben:

$$C_n = |a_n\rangle\langle b_n|, \quad C_n^\dagger = |b_n\rangle\langle a_n|. \quad (1.46)$$

Um die Wirkung des Lindblad-Terms zu veranschaulichen, verwendet man exemplarisch ein einzelnes Zwei-Niveausystem. Die zugehörigen Erzeuger und Vernichter in Matrixdarstellung lauten:

$$C^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.47)$$

Die zugehörige Dichtematrix des 2×2 Systems ist gegeben durch:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ab}^* & \rho_{bb} \end{pmatrix}. \quad (1.48)$$

Ausgehend von diesen Definitionen kann man den Lindblad-Term $\mathcal{L}_D \rho$ aus Gl. 1.45 wie folgt schreiben:

$$\mathcal{L}_D \rho \equiv \underbrace{\frac{\Gamma}{2} \begin{pmatrix} 2\rho_{bb} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}}_{2C\rho C^\dagger} - \underbrace{\frac{\Gamma}{2} \begin{pmatrix} 0 & \rho_{ab} \\ \rho_{ab}^* & -2\rho_{bb} \end{pmatrix}}_{\{C^\dagger C, \rho\}}. \quad (1.49)$$

Nimmt man nun an, dass die Zeitentwicklung unter dem Hamiltonoperator \hat{H} deutlich langsamer ist als die Dissipation, so kann man Gl. 1.49 bzw. Gl. 1.44 vereinfacht schreiben

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{aa} & \rho_{ab} \\ \rho_{ab}^* & \rho_{bb} \end{pmatrix} = \Gamma \begin{pmatrix} \rho_{bb} & -\frac{1}{2}\rho_{ab} \\ -\frac{1}{2}\rho_{ab}^* & -\rho_{bb} \end{pmatrix} \quad (1.50)$$

und erhält so die Zeitentwicklung der einzelnen Matrixelemente ρ_{ij} . Der Zustand $|b\rangle$ zerfällt mit der Rate Γ in den Zustand $|a\rangle$ (Populationsrelaxation). Der Zerfall der Kohärenzen ρ_{ab} findet hingegen mit $\Gamma/2$ statt (Phasenrelaxation). Aus Gl. 1.50 wird eine weitere, allgemein gültige, Eigenschaft des Lindblad Superoperators deutlich: Die Spur der Dichtematrix bleibt unter der Zeitentwicklung der Mastergleichung erhalten. Die Reinheit $S = \text{Spur}\{\rho^2\}$ des Systems ist jedoch zusätzlich von den Außerdiagonalelementen ρ_{ab} abhängig und kann sich somit verändern. Dies ist eine wichtige Voraussetzung, wenn man Entropieänderungen bzw. Temperaturänderungen an einem Ensemble beschreiben will.

Mit der Lindblad-Mastergleichung können Markov-Prozesse beschrieben werden. Das heißt, dass hier ein vollständig offenes System beschrieben wird – die Umgebung hat kein Gedächtnis. Werden bei der Spontanemission Photonen in Moden des Freiraums abgegeben, so kann man davon ausgehen, dass diese das betrachtete System unwiderruflich verlassen haben.

1.3 Ratengleichungen

Im Grenzfall einer vollständig inkohärenten Zeitentwicklung gehen die Bewegungsgleichungen der Lindblad-Mastergleichung in ein Ratengleichungssystem über und es reicht aus, die zeitliche Entwicklung der Populationen p_i in den einzelnen Zuständen zu betrachten. Die Dynamik wird durch ein Ratengleichungssystem beschrieben:

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_j \Gamma_{ij} p_j(t), \quad \Gamma_{ii} = -\sum_{i \neq j} \Gamma_{ji}. \quad (1.51)$$

Jede Zeile der Ratenmatrix Γ beschreibt einen Zustand i . Die Einträge in einer einzelnen Zeile stehen für die Raten, mit der Population von Zustand j nach i gelangt. Alle Außerdiagonalelemente haben per Definition ein positives Vorzeichen. Die Diagonalelemente stellen die Raten dar, mit der Population den Zustand i verlässt. Diese müssen die Spaltensumme der jeweiligen Spalte j ergeben und tragen somit per Definition ein negatives Vorzeichen. Ist diese Bedingung erfüllt, so handelt es sich um ein geschlossenes System, in dem die Gesamtpopulation konstant ist.

Eine Diagonalisierung der Ratenmatrix Γ liefert deren Eigenvektoren \mathbf{M} und deren Eigenwerte λ_k . Durch Multiplikation der inversen Eigenvektormatrix \mathbf{M}^{-1} mit dem Po-

pulationsvektor \mathbf{P} lässt sich dieser in die Diagonalebasis überführen.

$$\mathbf{S}(t) = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{P}(t) \quad (1.52)$$

In der Eigenwertbasis lässt sich ein System unabhängiger linearer Differentialgleichungen formulieren

$$\frac{d}{dt}S_k(t) = \lambda_k S_k(t), \quad (1.53)$$

welches durch Trennung der Variablen und Integration beider Seiten gelöst werden kann.

$$S_k(t) = S_k(0)e^{\lambda_k t} \quad (1.54)$$

Überführt man den Vektor $\mathbf{S}(t > 0)$ zum neuen Zeitpunkt $t > 0$ mithilfe der Eigenvektormatrix \mathbf{M} in die ursprüngliche Basis, so erhält man die Population des Systems zum neuen Zeitpunkt t :

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{M}\mathbf{S}(t). \quad (1.55)$$

Kapitel 2

Seitenbandkühlen in Resonatoren

Kalte Moleküle bieten ein breites Anwendungsspektrum um neue physikalische Phänomene zu erforschen [3]. Während die Realisierung eines atomaren Bose-Einstein-Kondensats (BECs) einen grossen Durchbruch in der Physik darstellte [1], so verspricht ein BEC aus dipolaren Molekülen noch eine größere Vielfalt an Phänomenen [26]. Aufgrund der zusätzlichen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade besitzen Moleküle eine, im Vergleich zu Atomen, ungleich komplexere Struktur. Ultra-kalte Moleküle bieten daher Möglichkeiten, um spektroskopische Messungen mit sehr hoher Auflösung durchzuführen und damit fundamentale physikalische Theorien zu überprüfen. Als Beispiel ist die Paritätsverletzung chiraler Moleküle zu nennen, die durch sehr kleine Unterschiede der Spektren beider Enantiomere nachzuweisen sein sollte [27]. Aufgrund des hohen Grades an Kontrolle über die Freiheitsgrade eines kalten molekularen Ensembles und der Abwesenheit von Dekohärenzen sind kalte Moleküle gut geeignet um Quantengatter zu realisieren [28–30].

Eine weitere interessante Domäne stellt die kalte Chemie dar. Wenn die thermische Bewegung der Teilchen nahezu ausgefroren ist und somit die Kollisionsenergie unterhalb der Energie intramolekularer Wechselwirkungen liegt, kommen Quanteneffekte zum tragen [31]. Chemische Reaktionen verhalten sich in diesem Regime durchaus kontraintuitiv, da das Verhalten durch Resonanzen und durch die Quantennatur der Moleküle dominiert wird. So steigt bei einigen Reaktionen die Geschwindigkeit nahe des absoluten Nullpunkts wieder an [32], was im Gegensatz zur klassischen Übergangszustandstheorie steht.

Die Bereitstellung kalter Moleküle ist im Vergleich zu kalten Atomen nach wie vor eine große Herausforderung. Die bei der Erzeugung von BECs erfolgreichen Verfahren, wie Doppler- und Verdampfungskühlung, lassen sich nicht ohne weiteres auf Moleküle übertragen. Die etablierten Verfahren, die auf Laserkühlung basieren, benötigen einen geschlossenen Übergang, zwischen dem Anregungs- und spontane Emissionsprozesse wiederholt stattfinden können, ohne das Zwei-Niveausystem zu verlassen. Bei der Ver-

dampfungskühlung muss sichergestellt sein, dass keine in-elastischen Stöße, wie z. B. chemische Reaktionen, zwischen den Molekülen stattfinden.

Es existieren einige Vorschläge, die das Problem der geschlossenen Übergänge umgehen, in denen zweiatomige Moleküle diskutiert werden [33–35], die eine nahezu diagonale Franck-Condon Matrix besitzen – so können Fluoreszenz-Prozesse, die üblicherweise eine Verzweigung in viele Zielniveaus aufweisen vermieden werden. Hierbei handelt es sich meist um Verbindungen wie z. B. SrF, die niedrig liegende Anregungen aus d-Orbitalen ermöglichen und somit keine bindenden Molekülorbitale in die elektronische Anregung einbeziehen. Einige experimentell erfolgreiche Verfahren umgehen das Problem der direkten Kühlung, indem sie mit einer Probe von kalten Atomen beginnen und die Moleküle über Fotoassoziationsprozesse erzeugen [36–38]. Mithilfe dieser Verfahren sind die bisher kältesten Proben von Molekülen dargestellt worden. Eine neue und sehr aussichtsreiche Methode ist die Verwendung einer elektro-optischen Falle [39, 40], die bereits in der Lage ist, CH_3F auf 120 mK zu kühlen und mehrere Sekunden lang zu speichern.

Eine andere indirekte Möglichkeit der Kühlung ist die sympathetische Kühlung, bei dem die Moleküle mit einem kalten Puffergas thermalisieren [41, 42] und sowohl die internen als auch die externen Freiheitsgrade gekühlt werden. Eine andere Klasse von sympathetisch gekühlten Systemen stellt die indirekte Kühlung von Molekülionen dar [43–45]. Hier befinden sich die Moleküle zusammen mit Atomionen in einer Ionenfalle und können ihre Translationsenergie über die Coulomb-Wechselwirkung an die umgebenden Ionen abgeben. Die atomare Spezies wird in der Regel mithilfe der Dopplerkühlung auf sehr niedrige Temperaturen gebracht.

Optische Resonatoren hoher Güte sind vorgeschlagen worden um die Translation zu kühlen ohne sich dabei auf die Spontanemission verlassen zu müssen [46, 47]. Stattdessen übernimmt der Resonator die Rolle des dissipativen Elements. Die Photonen werden in die Resonatormoden gestreut und dann über Verlustprozesse an den Spiegeln in den Freiraum abgegeben. Für Rb-Atome konnte ein ähnliches Schema bereits experimentell demonstriert werden [48]. Außerdem wurde bereits experimentell gezeigt, dass es ebenfalls möglich ist, die Seitenbandkühlung von Ionen durch einen Resonator signifikant zu verstärken [49].

Die meisten der angeführten Verfahren kühlen entweder nur die externen Freiheitsgrade oder simultan interne und externe Freiheitsgrade. Mittels spektral geformter Laserpulse ist es jedoch auch möglich z. B. gezielt Vibrationszustände durch zyklisches Pumpen zu kühlen [50]. Im Zusammenhang mit kalten molekularen Ionen ist es auch bedingt möglich die Rotationszustände mithilfe der Schwarzkörperstrahlung zu kühlen [51, 52]. In vorangehenden theoretischen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels eines Resonators gezielt die Rotations- und Vibrationszustände zu kühlen [53, 54]. Bei dieser Methode werden mittels einer Resonatormode gezielt die Anti-Stokes Übergänge in einem kohärenten Ramanprozess angesprochen.

Als nächster logischer Schritt soll im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Kühlung gefangener Moleküle theoretisch untersucht werden. Ein resonatorverstärktes Seitenbandkühlschema [55] wird auf Moleküle angewandt. Das benötigte Zwei-Niveausystem wird dabei durch Vibrationsübergänge gebildet. Das Verfahren ist daher unabhängig von den Franck-Condon Faktoren. Die untersuchte Methode wird auf, im Gegensatz zu den meisten hier vorgestellten Verfahren – überwiegend nicht-metallische Verbindungen angewendet.

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Das Fallenpotenzial

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Fallentypen, die zum Fangen von Molekülen diskutiert werden, kurz vorgestellt werden. Zwei unterschiedliche Klassen sind hier von Relevanz: Das optische Potenzial ist für neutrale Moleküle geeignet. Die Ionenfalle hingegen ist eine etablierte Standardmethode zum Fangen von geladenen Teilchen und Molekülionen.

Beide Klassen von Fallen werden als Harmonischer Oszillator (HO) behandelt werden. Zur Vereinfachung wird im Folgenden die Falle nur in einer Dimension betrachtet. Die Schwerpunktsbewegung des Teilchens bzw. Moleküls ist unter dem Einfluss des äußeren Potenzials quantisiert und kann durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben werden.

$$\hat{H}_T = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\nu^2\hat{x}^2 \quad (2.1)$$

Wobei $\hat{p} = \frac{i}{\hbar} \frac{d}{dx}$ der Impuls-, \hat{x} der Ortsoperator der Schwerpunktsbewegung, m die Masse des Moleküls und ν die Fallenfrequenz ist. Unter der Verwendung der Auf- und Absteigeoperatoren b^\dagger und b , lässt sich Gl. 2.1 auch kompakter darstellen.

$$H_T = \hbar\nu \left(b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

Die bosonischen Leiteroperatoren sind dabei durch ihre Wirkung auf die Wellenfunktion und ihren Kommutator definiert:

$$\hat{b}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.3)$$

$$\hat{b} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.4)$$

$$\hat{b}^\dagger \hat{b} |n\rangle = \hat{n} |n\rangle = n |n\rangle \quad (2.5)$$

$$[b, b^\dagger] = 1 \quad (2.6)$$

Zusätzlich existiert auch eine Beziehung mit dem Orts- bzw. dem Impulsoperator.

$$b = \frac{i\hat{p} + m\nu\hat{x}}{\sqrt{2\hbar m\nu}} \quad (2.7)$$

Dieser Zusammenhang wird sich an späterer Stelle als sehr nützlich erweisen und ist zudem allgemeingültig für das Modell eines harmonischen Oszillators.

Optisches Potenzial

Das optische Fangen und manipulieren von neutralen Teilchen basiert auf dem Rückstoß, den Photonen auf das Teilchen ausüben. Diese Methode hat ein breites Anwendungsspektrum von der Atomphysik bis zur Biophysik, wo man sich diesen Effekt für optische Pinzetten zunutze macht [56]. Mittels eines Lasers wird in einem Molekül ein induziertes Dipolmoment erzeugt [57], welches wiederum mit dem elektrischen Feld wechselwirken kann. Die Wellenlänge des Lasers ist dabei so zu wählen, dass nur elastische Streuprozesse (Rayleighstreuung) stattfinden und somit keine internen Freiheitsgrade angeregt werden. Das dadurch ausgebildete Potenzial wird von der Starkverschiebung bestimmt (siehe S. 38). In einer stehenden Welle bildet sich entlang der Laserachse ein periodisches Potenzial aus [58]:

$$V(x) = -\frac{1}{2}\alpha|E(x)|^2 \quad (2.8)$$

Die molekulare Größe, welche die Tiefe des Potenzials bestimmt ist die (frequenzabhängige) Polarisierbarkeit α . Für das elektrische Feld $E(x)$ wird vereinfacht nur die Richtung entlang der Achse betrachtet. Setzt man hierfür nun eine Kosinus-förmige Stehwelle ein, ergibt sich folgende Potenzialform:

$$V(x) = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)^2, \quad (2.9)$$

Die Amplitude des elektrischen Feldes ist dabei gegeben durch ε und die Wellenlänge, welche die räumliche Breite bestimmt, ist λ . Für den Fall das α positiv ist, erhält man ein attraktives Potenzial mit Minima an den Bäuchen der Welle. Um die Funktion weiter zu vereinfachen entwickelt man das Potenzial um die Stelle $x = 0$ in eine Taylorreihe [59]. So erhält man für die kleinste Ordnung, die nicht null ist, einen quadratischen Term. Eine solche Falle kann daher durch einen HO genähert werden (Abb. 2.1).

$$V(x) \approx 2\alpha\left(\frac{\pi\varepsilon}{\lambda}x\right)^2 \quad (2.10)$$

Für die Fallenfrequenz ν (in Einheiten der Winkelgeschwindigkeit) des HO mit der Masse für ein Teilchen der Masse m ergibt sich somit

$$\nu = \frac{2\pi\varepsilon}{\lambda} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.11)$$

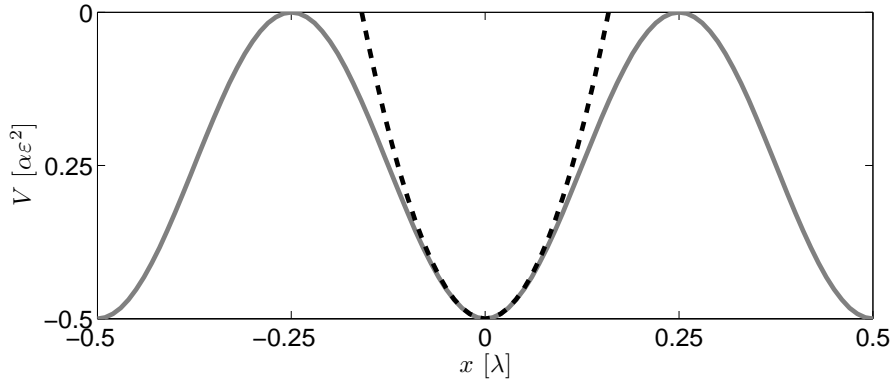


Abbildung 2.1: Darstellung des Stehwellenpotenzials in Abhängigkeit der axialen Position. Die graue Linie zeigt den Verlauf der exakten \cos^2 -förmigen Funktion (Gl. 2.9). Die schwarze gestrichelte Linie stellt den Verlauf des genäherten quadratischen Potentials aus Gl. 2.10 dar.

Gleichung 2.11 lässt sich entsprechend umformen, sodass sie durch die Laserleistung P und den Strahldurchmesser w_0 ausgedrückt werden kann:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{32\alpha P}{c_0 \epsilon_0 w_0^2 m}} \quad (2.12)$$

wobei c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist. Eine weitere charakteristische Größe ist die Tiefe des Potentials, welche sich aus der Amplitude des elektrischen Feldes ableitet.

$$V_d = \frac{4\alpha P}{\pi c_0 \epsilon_0 w_0^2} \quad (2.13)$$

Derartige, weit verstimnte Fallen sind z. B. für atomare Spezies mit CO_2 -Lasern im Infrarot (IR) realisiert worden [58, 60]. Es existieren aber auch Vorschläge [61] mit kurzwelligeren Lasern, bis hinein in den Bereich des sichtbaren Lichts, um deutlich höhere Fallenfrequenzen zu erreichen. Optische Potentiale werden oft als Dipolfallen bezeichnet. Wobei hier eine deutliche Abgrenzung getroffen werden sollte. Ist der Laser nur wenige Linienbreiten von einer atomaren Resonanz verstimmt, so erhält man eine Falle, in der aktives Dopplerkühlen über dissipative Prozesse möglich ist. Das hier behandelte Potenzial soll jedoch ein Potenzial sein, das eine konservative Kraft ausübt. Die Besetzung angeregter Zustände durch den Fallenlaser wird durch eine nicht-resonante Anwendung weitestgehend vermieden. Für eine Verwendung des optischen Potentials bei Molekülen ist dies besonders wichtig, da inelastische Streuvorgänge die internen Freiheitsgrade, wie Rotationen und Vibrationen aufheizen. Im Extremfall würden dadurch elektronisch angeregte Zustände zugänglich. Die Moleküle könnten unter diesen

Umständen die Falle durch Streuprozesse verlassen, weiter aufgeheizt oder durch Dissoziation zerstört werden.

Ionenfalle

Ionenfallen stellen eine etablierte Technik dar um geladene Atomionen zu fangen und mit Hilfe von Lasern zu kühlen [62]. Die Wechselwirkung elektrischer und magnetischer Felder mit der Ladung der Ionen stellt eine, im Vergleich zu den optischen Potenzialen, viel stärkere Wechselwirkung dar. Das Earnshaw-Theorem [63] besagt, dass es keine stabile Falle für elektrisch geladene Teilchen geben kann, die ausschließlich mit statischen Feldern arbeitet. Zwei Fallentypen seien hier kurz erwähnt: Die Penning-Falle [64], welche mit statischen elektrischen und magnetischen Feldern funktioniert und die Paulfalle [65], die mit einem statischen Quadrupolfeld sowie einem oszillierenden elektrischen Feld arbeitet. Die Fallen können sehr gut harmonisch genähert werden und sind im Vergleich zu den optischen Potenzialen um ein vielfaches tiefer.

2.1.2 Seitenbandkühlen

Die Schwerpunktbewegung der Moleküle ist aufgrund der Falle nun quantisiert und kann im Zustandsbild eines harmonischen Oszillators beschrieben werden. Zunächst soll das Energieniveauschema und die möglichen Übergänge betrachtet werden. Um die Übergänge zwischen den Fallenniveaus als Seitenbänder zu beschreiben, ist ein Zwei-Niveausystem interner Freiheitsgrade erforderlich, die einen dipolerlaubten Übergang haben. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Schwingungszustände eines Moleküls gewählt. Diese beiden internen Freiheitsgrade werden mit $|g\rangle$ (Grundzustand) und $|e\rangle$ (angeregter Zustand) bezeichnet und sind um den Energiebetrag $\hbar\omega_0$ verschieden. Die Eigenzustände der Falle $|n\rangle$ können zusammen mit den molekularen Eigenzuständen durch Produktzustände ausgedrückt werden (Abb. 2.2 (a)). Eine wichtige Voraussetzung für die Darstellung in einer Produktbasis ist, dass die Fallenfrequenz ν deutlich kleiner ist als die des molekularen Übergangs¹ ω_0 . Im Spektrum (Abb. 2.2 (b)) erhält man den senkrechten Übergang $|g, n\rangle \rightarrow |e, n\rangle$, welcher unverändert dem molekularen Übergang entspricht. Die sogenannten Seitenbänder erster Ordnung sind nun um die Fallenfrequenz $\pm\nu$ gegenüber dem direkten Übergang verschoben. Treibt man gezielt die Übergänge in das rote Seitenband $|g, n\rangle \rightarrow |e, n-1\rangle$ mithilfe eines Lasers und nutzt die Spontanemission um das System in den molekularen Grundzustand $|g\rangle$ zurückkehren zu lassen, so endet dieser Prozess im Grundzustand des Systems $|g, 0\rangle$. Hierbei wird eine wichtige Forderung deutlich – die Linienbreite γ des Übergangs muss deutlich

¹Wenn gewährleistet ist, dass sich die Bewegung der Fallenzustände und der molekularen Freiheitsgrade auf unterschiedlichen Zeitskalen befinden, ist ein Separationsansatz – ähnlich der Born-Oppenheimer Näherung – gerechtfertigt.

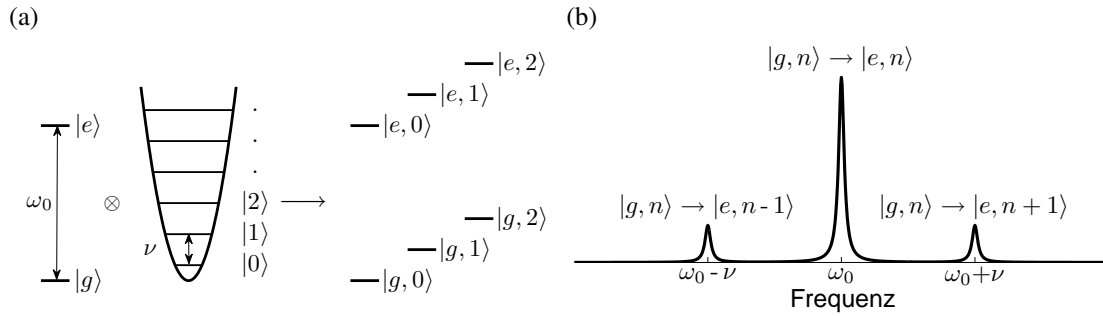


Abbildung 2.2: In (a) ist das kombinierte Niveauschema dargestellt. Die Molekülzustände $|g\rangle$ und $|e\rangle$ bilden zusammen mit den Zuständen der Falle $|n\rangle$ eine Produktbasis. In (b) ist das zugehörige Spektrum schematisch gezeigt. In erster Näherung sind nur Übergänge mit $\Delta n = 0, \pm 1$ erlaubt. Dadurch ergeben sich die sogenannten Seitenbänder, die um $\pm\nu$ gegenüber dem molekularen Übergang verschoben sind. Die Intensität ist um den Faktor η^2 schwächer als der direkte Übergang.

kleiner sein, als die Fallenfrequenz ν , da die Übergänge sonst nicht klar voneinander unterschieden werden können.

Im nächsten Abschnitt soll kurz auf die theoretische Beschreibung der nötigen Übergangsmatrixelemente eingegangen werden. Die gesuchte Wechselwirkung lässt sich als Dipolwechselwirkung formulieren:

$$\begin{aligned} \langle g(r), n | \hat{V}_c | e(r), n' \rangle &= \langle g(r), n | E(t, x) \hat{\mu}(r) | e(r), n' \rangle \\ &= \langle g(r), n | \varepsilon_{max} e^{-i(kx - \omega t)} \hat{\mu}(r) | e(r), n' \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Das elektrische Feld des Anregungslasers $E(t, x)$ wird dabei in komplexer Darstellung in Abhängigkeit der Zeit t und der Schwerpunktskoordinate x ausgedrückt. Der Dipoloperator $\hat{\mu}(r)$ hingegen ist nur abhängig von der internen Koordinate r des Moleküls, da r deutlich kleiner als die Wellenlänge des Anregungslichtes ist (Dipolnäherung). Mit der Annahme dass die Fallenfrequenz sehr viel kleiner ist, als die Frequenz des internen Übergangs, kann das Integral aus Gl. 2.14 in interne und externe Freiheitsgrade separiert werden.

$$\langle g(r), n | \hat{V}_c | e(r), n' \rangle = \varepsilon_{max} e^{i\omega t} \langle g | \hat{\mu} | e \rangle \langle n | e^{-ikx} | n' \rangle \quad (2.15)$$

Das Dipolmatrixelement $\langle g | \hat{\mu} | e \rangle$ ist eine molekulspezifische Größe und kann im weiteren Verlauf als Konstante behandelt werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Matrixelement $U_{nn'}$, welches mittels des ortsabhängigen Anteils der laufenden Welle e^{-ikx} zwei Zustände des HO koppelt.

$$U_{nn'} = \langle n | e^{-ik\hat{x}} | n' \rangle \quad (2.16)$$

Die Wellenlänge des Lichtes ist im Vergleich zur Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion der Falle größer, aber nicht zu vernachlässigen. Die Dipolnäherung, wie sie

bei molekularen Übergängen verwendet wird, ist nicht anwendbar. Die Ortsabhängigkeit der Welle muss hier explizit berücksichtigt werden. Das Matrix-Element $U_{nn'}$ wird zu einem „Franck-Condon Faktor“ der Falle. Um einen auswertbaren Ausdruck für das Integral $U_{nn'}$ zu erhalten wird der Ortsoperator, wie in Gl. 2.7, durch Leiteroperatoren ausgedrückt:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\nu}}(b + b^\dagger). \quad (2.17)$$

Ersetzt man den Ortsoperator \hat{x} durch Gl. 2.17 und substituiert die Vorfaktoren im Exponenten durch $\eta = k\sqrt{\frac{\hbar}{2m\nu}}$, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$U_{nn'} = \langle n | e^{-i\eta(b+b^\dagger)} | n' \rangle. \quad (2.18)$$

Entwickelt man den Operator $e^{-i\eta(b+b^\dagger)}$ nach η in eine Taylorreihe [66] um die Stelle $\eta = 0$ und bricht die Reihenentwicklung nach der ersten Ordnung ab, so erhält man:

$$e^{-i\eta(b+b^\dagger)} = \hat{u}^{(0)} + \hat{u}^{(1)} + \mathcal{O}(\eta^2) = 1 - i\eta(b + b^\dagger) + \mathcal{O}(\eta^2). \quad (2.19)$$

Betrachtet man nun das Matrixelement für das Glied nullter Ordnung,

$$U_{n,n'}^{(0)} = \langle n | 1 | n' \rangle = \delta_{n,n'}, \quad (2.20)$$

so erhält man aufgrund der Orthonormierung der HO Eigenfunktionen eine Eins als Vorfaktor für die senkrechten Übergänge mit $\Delta n = 0$. Wertet man den Term der ersten Ordnung aus, so führt dies unter Berücksichtigung der Regeln für die Aufsteige- und Absteigeoperatoren (Gl. 2.4 und 2.3) zu:

$$\begin{aligned} U_{n,n'}^{(1)} &= \langle n | -i\eta(b + b^\dagger) | n' \rangle \\ &= -i\eta \left[\sqrt{n'}\delta_{n,n'-1} + \sqrt{n'+1}\delta_{n,n'+1} \right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Aus Gl. 2.21 wird deutlich, dass in erster Ordnung Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$, also zwischen den benachbarten Fallenniveaus erlaubt sind. Der Parameter, der nun die Stärke des Übergangs beschreibt, ist η , welcher als *Lamb-Dicke (LD) Parameter* [66] bezeichnet wird. Betrachtet man Gl. 2.21 so liegt die Interpretation nahe, dass η einen Feldgradient beschreibt². Die Reihenentwicklung liefert eine gute Näherung so lange $\eta \ll 1$ (LD-Regime). Durch Umformung der in η vorkommenden Größen, lässt sich das Ergebnis auch noch anders formulieren [66]:

$$\eta = \sqrt{\frac{\epsilon_{rec}}{\nu}} = \frac{\pi a_0}{\lambda}. \quad (2.22)$$

²Das erinnert an einen Infrarotübergang im Molekül, bei dem die Steigung des Dipolmoments entlang der Schwingungsordinate die Stärke des Übergangs charakterisiert

So gibt η^2 zum Beispiel das Verhältnis der Photonenrückstoßenergie ϵ_{rec} zur Fallenfrequenz an. Außerdem wird die ursprüngliche Annahme, dass die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion a_0 nicht verschwindend klein gegenüber der Wellenlänge des Lichts λ ist direkt durch η quantifiziert.

Die Kühlgeschwindigkeit, die sich realisieren lässt, wird durch die Spontanemission limitiert. Nimmt man an, dass der angeregte Zustand $|e\rangle$ durch Pumpen maximal zur Hälfte besetzt werden kann, so ist die Rate, mit der man auf der harmonischen Leiter hinabsteigen kann, begrenzt durch $\frac{\gamma}{2}$.

Die Methode des Seitenbandkühlens ist eine etablierte Methode um gefangene Teilchen bis zum Grundzustand der Falle zu kühlen. Das erste Mal gezeigt wurde die Methode an Quecksilber Ionen [67].

2.1.3 Feldquantisierung im Resonator

In einem optischen Resonator, der im einfachsten Fall aus zwei gekrümmten Spiegeln besteht, können sich nur Stehwellen ausbilden, wenn die Länge des Resonators durch die halbe Wellenlänge teilbar ist – es gilt die Randbedingung, dass die Welle an den Spiegeln null sein muss. Im einfachen Fall lässt sich eine solche Resonatormode durch eine normierte Modenfunktion mit gaussförmigen Profil beschreiben, welche eine Lösung der Wellengleichung in drei Raumdimensionen darstellt [68–70].

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sin\left(\frac{\omega_c z}{c_0}\right) e^{-\frac{x^2+y^2}{w_0^2}} \quad (2.23)$$

Dabei ist w_0 die transversale Modenbreite, ω_c die Kreisfrequenz der Stehwelle und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Das Volumen der Mode ist gegeben durch das Integral über die Mode

$$V = \int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

Es lässt sich zeigen, dass der Energieinhalt einer Mode in Einheiten der Photonenenergie $\hbar\omega_c$ quantisiert ist [71]. Der hierbei angewandte Formalismus der Feldquantisierung führt zu einem harmonischen Oszillatormodell. Die Konsequenz daraus ist eine Nullpunktsenergie der Mode und ein nicht verschwindendes elektrische Feld im Grundzustand – dem sogenannten Vakuumzustand.

Der zugehörige quantenmechanische Hamiltonoperator \hat{H}_C für eine Mode ist entsprechend:

$$\hat{H}_C = \hbar\omega_c \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right). \quad (2.25)$$

Die Operatoren a und a^\dagger sind bosonische Leiteroperatoren, die ein Photon in der Mode vernichten bzw. erzeugen. Die zugehörigen Eigenzustände von \hat{H}_C sind die sogenannten Fock-Zustände und werden mit $|n_c\rangle$ bezeichnet. Eine entscheidende Folge der

harmonischen Behandlung der Feldquantisierung ist die nicht verschwindende Energie des Vakuumzustandes $|0_c\rangle$. Ein Zustand mit null Photonen hat also die Energie $\hbar\omega_c/2$. Mithilfe des Feldoperators $\hat{\varepsilon}$ lässt sich zeigen, dass ein solcher Zustand auch eine nicht verschwindende Intensität des elektrischen Feldes hat [72, S. 292].

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon_c \Psi(\mathbf{r}) \frac{i}{\sqrt{2}} (a - a^\dagger) , \quad (2.26)$$

wobei ε_c das Vakuumfeld ist. Betrachtet man zunächst den Erwartungswert des Feldes

$$\langle \hat{\varepsilon} \rangle = \varepsilon_c \Psi(\mathbf{r}) \frac{i}{\sqrt{2}} \langle n_c | a - a^\dagger | n_c \rangle , \quad (2.27)$$

so wird deutlich, dass dieser aufgrund der Orthonormierung der Photonenzustände verschwindet, wie man es von einem oszillierenden Feld erwartet. Die Intensität des elektromagnetischen Feldes ist jedoch proportional zum Quadrat des Feldes:

$$\langle \hat{\varepsilon}^2 \rangle = -\frac{1}{2} \varepsilon_c^2 \Psi^2(\mathbf{r}) \langle n_c | aa - aa^\dagger - a^\dagger a + a^\dagger a^\dagger | n_c \rangle . \quad (2.28)$$

Terme die zwei Quanten erzeugen oder vernichten (a^2 und $(a^\dagger)^2$) müssen verschwinden, da diese wieder zu $\langle n_c |$ orthogonale Zustände erzeugen. Die Mischterme aa^\dagger und $a^\dagger a$ hingegen ergeben wieder den Ausgangszustand und sind somit von null verschieden. Der Ausdruck aus Gl. 2.28 für die Intensität verhält sich analog zu den Energieeigenwerten:

$$\langle \hat{\varepsilon}^2 \rangle = \varepsilon_c^2 \Psi^2(\mathbf{r}) \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2.29)$$

Die Intensität der Mode steigt somit proportional zur Anzahl der Photonen. Für den Vakuumzustand $|0_c\rangle$ ergibt sich Intensität des Nullfeldes:

$$\langle 0_c | \hat{\varepsilon}^2 | 0_c \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon_c^2 \Psi^2(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Infolgedessen wird ε_c , welches durch das Modenvolumen V und die Frequenz ω_c bestimmt wird, auch als Vakuumfeld bezeichnet.

$$\varepsilon_c = \sqrt{\frac{\hbar\omega_c}{V\epsilon_0}} \quad (2.31)$$

Jaynes-Cummings Modell

Ein einfaches Modell, das die Wechselwirkung des quantisierten Feldes mit einem Zwei-Zustandssystem beschreibt, ist das Jaynes-Cummings Modell [73, 74]. Der entsprechende Hamiltonoperator H_{JC} setzt sich zusammen aus der Resonatormode \hat{H}_C ,

den Molekülzuständen \hat{H}_M und einer Dipolwechselwirkung V_I die beide Hilberträume miteinander koppelt:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{JC} &= \hat{H}_C + \hat{H}_M + \hat{V}_I \\ &= \hbar\omega_c a^\dagger a + \frac{\hbar}{2}\omega_0 (\sigma^\dagger \sigma - \sigma \sigma^\dagger) + \hbar g (a + a^\dagger) (\sigma + \sigma^\dagger)\end{aligned}\quad (2.32)$$

Die Operatoren $\sigma^\dagger = |e\rangle\langle g|$ und $\sigma = |g\rangle\langle e|$ sind die molekularen Auf- und Absteigeoperatoren. Bei \hat{H}_C wurde die Nullpunktverschiebung aus Gl. 2.25 bewusst weggelassen, da sich diese bei der Betrachtung der Übergänge aufhebt. Die Stärke der Kopplung wird durch die Vakuum-Rabi-Frequenz g bestimmt

$$g = \frac{\varepsilon_c \mu_{ge}}{\hbar}, \quad (2.33)$$

die sich aus Gl. 2.31 ergibt. Das molekulare Übergangsdipolmoment ist hier mit μ_{ge} gekennzeichnet. Für die ortsabhängige Modenfunktion wird hier zur Vereinfachung angenommen, dass sich das Teilchen am Maximum befindet ($\Psi(r) = 1$). Formuliert man H_{JC} in der rotating wave approximation (RWA), so entfallen die schnell rotierenden Terme $a\sigma$ und $a^\dagger\sigma^\dagger$, die lediglich Korrekturen höherer Ordnung darstellen.

$$\hat{H}_{JC} = \hbar\omega_c a^\dagger a + \frac{\hbar}{2}\omega_0 (\sigma^\dagger \sigma - \sigma \sigma^\dagger) + \hbar g (a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger) \quad (2.34)$$

Im Kopplungsterm werden dann nur noch die folgenden Prozesse beschrieben: Absorption eines Photons und Anregung des Moleküls bzw. die Emission eines Photons und Übergang in den molekularen Grundzustand. Gleichung 2.34 lässt sich auf elegante Art und Weise in Diagonalgestalt bringen [71]. Das Ergebnis ist die sogenannte *dressed state* Darstellung der gekoppelten Eigenzustände von Molekül und elektromagnetischem Feld. Die neuen Basisfunktionen $|n_c, \pm\rangle$ lassen sich in Abhängigkeit der Produktzustände $|n_c, e\rangle$ und $|n_c + 1, g\rangle$ schreiben:

$$|n_c, +\rangle = \cos \frac{\vartheta}{2} |n_c, e\rangle + \sin \frac{\vartheta}{2} |n_c + 1, g\rangle \quad (2.35)$$

$$|n_c, -\rangle = -\sin \frac{\vartheta}{2} |n_c, e\rangle + \cos \frac{\vartheta}{2} |n_c + 1, g\rangle \quad (2.36)$$

mit dem Mischungswinkel ϑ

$$\vartheta = \tan^{-1} \left(\frac{2g\sqrt{n_c + 1}}{\Delta_c} \right), \quad (2.37)$$

und der Verstimmung zwischen der Resonatormode und dem molekularen Übergang $\Delta_c = \omega_0 - \omega_c$. In der neuen Basis lassen sich die gekoppelten Eigenzustände von Feld

und Molekül $|n_c, \pm\rangle$ somit kompakt ausdrücken, da jeweils nur zwei benachbarte Zustände der Produktbasis miteinander wechselwirken. Die Eigenwerte der gekoppelten Zustände werden durch eine Aufspaltung der ursprünglichen Zustände beschrieben.

$$E_{\pm}(n_c) = \hbar\omega_c \left(n_c + \frac{1}{2} \right) \pm \frac{1}{2} \hbar \sqrt{\Delta_c^2 + 4g^2(n_c + 1)} \quad (2.38)$$

Sind Molekül und Cavity in Resonanz so beträgt die Aufspaltung im Grundzustand der Mode genau g , also die Nullfeldaufspaltung. Allgemein wird diese Aufspaltung auch als Stark-Verschiebung bezeichnet.

Überhöhung der Spontanemission

Eine weitere wichtige Konsequenz, die aus dem Vakuum-Feld und der veränderten Modenstruktur resultiert, ist die Modifikation der Spontanemission im Resonator [75]. Im vorherigen Abschnitt wurde die Vakuumfluktuation eingeführt, die zu einem elektromagnetischen Feld ohne Photonen geführt hat. Mittels dieses Feld ist es möglich, stimulierte Emission eines angeregten Molekülzustandes auszulösen und somit ein Photon in der Mode zu erzeugen. Das Modell des Resonators wird nun erweitert: Die Spiegel des Resonators verhalten sich nicht ideal, sondern die Photonen werden mit einer Rate κ aus der Mode entfernt (durch z. B. Transmission, Absorption, etc.). Geschieht dies schneller als das Molekül das Photon wieder absorbieren kann, so spricht man vom *Bad-Cavity-Regime*. In diesem Fall kann die effektive, durch den Resonator modifizierte, Spontanemission γ_c mithilfe Fermis goldener Regel aus der Störungstheorie [76, S. 354] hergeleitet werden.

$$\gamma_c = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\omega) |V_I|^2 = 2\pi \hbar g^2 \rho(\omega) \quad (2.39)$$

Die Zustandsdichte einer solchen Mode $\rho(\omega)$ im Frequenzraum kann durch eine Lorentzfunktion (auch Breit-Wigner Verteilung genannt),

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\kappa}{\kappa^2/4 + (\omega - \omega_c)^2}, \quad (2.40)$$

beschrieben werden. Die Kopplung V_I ist durch die Vakuum-Rabi-Frequenz g aus dem Jaynes-Cummings Modell gegeben. Ist die Mode direkt in Resonanz mit einem Übergang, ergibt sich aus Gl. 2.39 die Streurrate in den Resonator:

$$\gamma_c = \frac{g^2}{\kappa}. \quad (2.41)$$

Befindet sich also ein Molekül im angeregten Zustand im Resonator, so wird dieses durch stimulierte Emission in den Grundzustand gebracht und dabei Photonen mit einer

Rate γ_c erzeugt. Um ein Maß für diese Modifikation der Spontanemission zu erhalten, vergleicht man γ_c mit dem Einstein Koeffizienten [76, S. 356] der spontanen Emission im Freiraum γ

$$\gamma = \frac{\omega_0^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3} |\mu_{ge}|^2. \quad (2.42)$$

Das Verhältnis nennt man die Einteilchenkooperativität C_1 [77].

$$C_1 = \frac{\gamma_c}{\gamma} = \frac{g^2}{\kappa\gamma} \quad (2.43)$$

Diese gilt für den Fall, dass ein einzelnes Teilchen in Resonanz mit einer Mode ist. Die effektive Emissionsrate γ_{eff} , setzt sich dann aus der Spontanemission und der Streurrate in den Resonator zusammen [75, 77].

$$\gamma_{eff} = \gamma (1 + C_1) \quad (2.44)$$

In Abhängigkeit von der Resonatorgeometrie und der Verstimmung ist darüber hinaus sogar eine Unterdrückung der Spontanemission möglich [78].

2.2 Ergebnisse

2.2.1 Das Modell

Im folgenden Kapitel wird die Effizienz eines Resonator gestützten Seitenbandkühlschemas untersucht. Das folgende Modell sieht vor, dass ein Molekül mit der Masse M in einem harmonischen Potenzial gefangen ist. Mittels der Ankopplung an einen Resonator in Kombination mit einem Seitenkühlschema wird das Molekül in den Grundzustand der Falle gekühlt. In Abb. 2.3 ist der schematische Aufbau gezeigt: Das Zentrum der Falle wird mit einer Resonatormode überlagert und von einem Pumplaser angetrieben. In Abb. 2.4 ist das Energieniveauschema skizziert. Zwei Schwingungszustände des Moleküls bilden ein geschlossenes Zwei-Niveausystem. In Kombination mit der Falle ergeben sich die Seitenbänder. Der Pumplaser wird dabei so verstimmt, dass dieser nur noch den Übergang ins Seitenband anregt und das System in Richtung des Grundzustands treibt. Um einen gerichteten Populationstransfer zu erreichen, der nicht mehr alleine von der Spontanemission des molekularen Übergangs abhängig ist, wird der Vibrationsübergang an die Mode eines Resonators angekoppelt. Die Linienbreite dieser Mode wird dabei so gewählt, dass diese größer ist als die der anderen Prozesse, die Photonen in die Mode streuen. Unter dieser Annahme (*bad-cavity limit*) kann die Cavity die meiste Zeit als leer betrachtet werden und damit die Rolle als dissipatives Element übernehmen.

Die infrage kommenden Schwingungsübergänge liegen typischerweise im IR Frequenzbereich ($100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) und haben in der Regel Linienbreiten kleiner als 1 kHz.

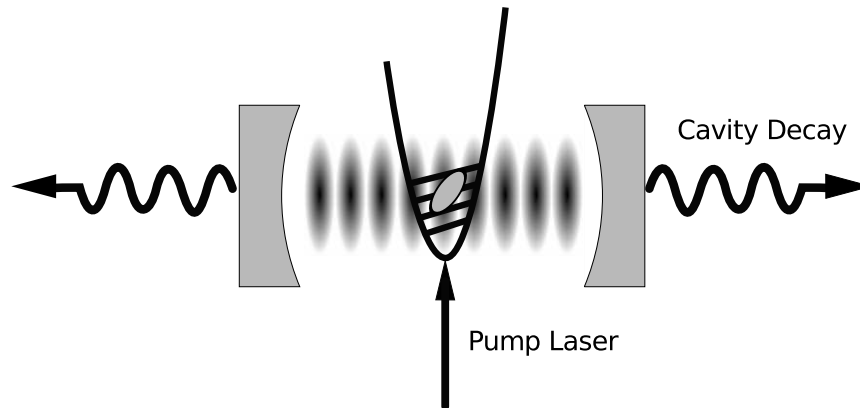


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Aufbaus. Ein in einem harmonischen Potenzial gefangenes Molekül wird in einem Resonator positioniert. Der Übergang zwischen zwei Schwingungsübergängen wird von einem Laser seitlich angeregt und streut Photonen in eine quasi resonante Mode. Die Streuprozesse sind entsprechend abgestimmt um die Bewegung des Moleküls zu kühlen.

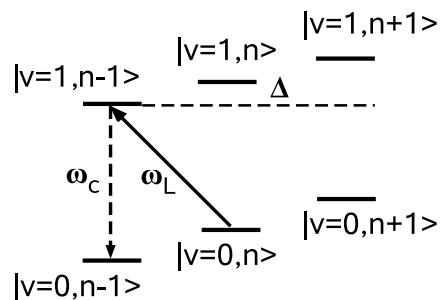


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der zur Kühlung benötigten Streuprozesse. Die molekularen Schwingungszustände sind mit $v = 0, 1$ gekennzeichnet und Fallenzustände mit n . Der Pumplaser regt den Übergang $|v = 0, n\rangle \rightarrow |v = 1, n - 1\rangle$ an. Das Photon wird in die Resonatormode gestreut, die resonant mit dem molekularen Übergang ist ($\omega_c = \omega_0$). Durch den Verlust der Photonen aus der Cavity wird die Schwerpunktsbewegung gekühlt.

Der angeregte Zustand kann durch Spontanemission in unterschiedliche Rotationszustände zerfallen. Dieser Effekt kann jedoch durch einen ausreichend guten Resonator unterdrückt werden. Jeder weitere Verlust in andere Rotationszustände lässt sich prinzipiell mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung zurück in den Zyklus pumpen. Die Anzahl der möglichen Rotationszustände ist limitiert durch strikte Auswahlregeln. Die Betrachtung des Schwingungsüberganges als geschlossenes Zwei-Niveausystem ist unter diesen Voraussetzungen eine vernünftige Näherung.

Die harmonische Falle – oder annähernd harmonische Falle – kann auf verschiedene Art und Weise realisiert werden. Für Molekülonen kommt eine Paul- oder Penningfalle infrage in der die Moleküle sympathetisch mit Hilfe von Atomionen vorgekühlt werden [4, 43, 44]. Für neutrale Teilchen ist ein optisches Potenzial [58, 61] oder eine elektro-optische Falle [39] möglich. Das Vorkühlen kann z. B. auch mittels kohärenter Ramanstreuung in einem Resonator erfolgen [46]. Auch denkbar wäre eine jüngst demonstrierte Dipolfalle für Ionen [79].

Die Voraussetzung, um ausgehend von dem angeführten Modell ein Seitenbandkühlschema zu realisieren, ist, dass das Molekül innerhalb der Wellenlänge des Pumplasers lokalisiert ist. Diese Bedingung erfordert, dass der effektive LD-Parameter deutlich kleiner als eins ist.

$$\eta\sqrt{2\langle n \rangle + 1} \ll 1 \quad (2.45)$$

Durch Vorkühlen kann diese Forderung erfüllt werden.

2.2.2 Theoretische Beschreibung des Modells

Im folgenden Abschnitt wird die theoretische Behandlung des Modells und Herleitung der Kühlraten sowie der erreichbaren Temperaturen erläutert. Das zugrunde liegende Modell wurde bereits von Zippilli et al. [55, 80] ausführlich diskutiert.

Die Zeitentwicklung des gekoppelten Systems, bestehend aus Schwerpunktsbewegung des Moleküls, Zwei-Niveausystem und Resonatormode kann durch die von Neumann-Gleichung unter Hinzunahme der dissipativen Prozesse von folgender Mastergleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \rho] + \mathcal{L}_\kappa\rho + \mathcal{L}_\gamma\rho \quad (2.46)$$

Die Dichtematrix ρ enthält die internen und externen molekularen Freiheitsgrade und die Zustände der Resonatormode. Der Hamiltonoperator \hat{H} berücksichtigt dabei die kohärente Zeitentwicklung des Gesamtsystems, bestehend aus Falle, Resonator und Molekül im rotierenden Bezugssystem des Laserfrequenz ω_L formuliert. Die Superoperatoren \mathcal{L}_κ und \mathcal{L}_γ sind Lindblad Terme, die den Spontanzerfall der Photonenzustände und der molekularen Anregungen beschreiben. Der Hamiltonoperator kann als eine Summe der einzelnen Hilberträume und ihrer Wechselwirkung dargestellt werden:

$$H = H_M + H_T + H_C + V_I. \quad (2.47)$$

Das Molekül wird durch ein zwei-Niveausystem, bestehend aus dem Schwingungsgrundzustand $|v = 0\rangle \equiv |g\rangle$ und dem ersten angeregten Zustand $|v = 1\rangle \equiv |e\rangle$ der gewählten Vibrationsmode ausgedrückt.

$$\hat{H}_M = -\hbar\Delta|e\rangle\langle e| \quad (2.48)$$

Die Verstimmung Δ ist dabei definiert als Differenz zwischen der Pump-Laser Frequenz ω_L und der Frequenz des molekularen Übergangs ω_0 : $\Delta = \omega_L - \omega_0$. Die Falle wird durch einen eindimensionalen harmonischen Oszillator angenähert.

$$\hat{H}_T = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2}M\nu^2 X^2 = \hbar\nu \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.49)$$

Für die bosonischen Erzeuger- und Vernichter Operatoren \hat{b}^\dagger und \hat{b} gelten dabei die in Abschnitt 2.1.1 genannten Regeln. Die Eigenzustände der harmonischen Falle sind $|n\rangle$. Der Hamiltonoperator der Resonatormode mit der Frequenz ω_c ist gegeben durch

$$H_C = -\hbar\delta_c \hat{a}^\dagger \hat{a}, \quad (2.50)$$

wobei die Verstimmung zwischen dem Laser und der Resonatormode definiert ist als $\delta_c = \omega_L - \omega_c$. Die Operatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} erzeugen bzw. vernichten ein Photon in der Mode. Die Eigenzustände der Cavity werden mit $|0_c\rangle, |1_c\rangle, |2_c\rangle, \dots$ gekennzeichnet. Im Folgenden soll die Annahme gelten, dass alle Prozesse, die ein Photon in der Cavity erzeugen deutlich langsamer sind als die Zerfallsrate des Resonators (*bad-cavity regime*). Unter diesen Bedingungen befindet sich das System die meiste Zeit im Vakuum-Zustand $|0_c\rangle$ und kann auf die Zustände $|0_c\rangle$ und $|1_c\rangle$ reduziert werden.

Die Wechselwirkung zwischen den Freiheitsgraden des Moleküls, der Falle und des Resonators werden durch den Operator V_I beschrieben. Für die vorhandenen Wechselwirkungen kann angenommen werden, dass die RWA gültig ist, da der Pumplaser eine ausreichend schwache Wechselwirkung verursacht und somit die schnell rotierenden Terme vernachlässigt werden können. Die Wechselwirkungsterme können durch eine LD Entwicklung [55, 62, 66] ausgedrückt werden,

$$V_I = V_L^{(0)} + V_C^{(0)} + \left(V_L^{(1)} + V_C^{(1)} \right) (b + b^\dagger) + O(\eta^2), \quad (2.51)$$

wobei die Reihenentwicklung hier nach der ersten Ordnung abgebrochen wird. Die hochgestellten Indizes $^{(n)}$ geben dabei die Ordnung an. In der nullten Ordnung erhält man die reine Wechselwirkung ($\Delta n = 0$) zwischen dem Laser und Molekül so wie die Wechselwirkung zwischen Molekül und dem Resonator.

$$V_L^{(0)} = \hbar\Omega\hat{\sigma} + \text{H.c.} \quad (2.52)$$

$$V_C^{(0)} = g\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}\cos\phi + \text{H.c.} \quad (2.53)$$

Die Stärke des Pumplasers wird durch die Rabifrequenz $\Omega = \mu_{e \leftarrow g} \varepsilon_L / \hbar$ ausgedrückt welche das Übergangsdipolmatrixelement μ der Vibrationsmode sowie die Amplitude der elektrischen Feldstärke ε_L des Lasers enthält. Die Operatoren $\hat{\sigma} = |g\rangle\langle e|$ und $\hat{\sigma}^\dagger = |e\rangle\langle g|$ beschreiben die molekulare Anregung. Die Cavity wird durch die Vakuum-Rabifrequenz $g = \mu_{e \leftarrow g} \varepsilon_C / \hbar$ charakterisiert. Die Güte der Resonatoranordnung geht hierbei durch die Vakuum-Feldstärke ε_c ein. Über den Phasenfaktor ϕ wird die relative Lage des Teilchens bezüglich der Stehwelle im Resonator berücksichtigt. Die Wechselwirkungen in erster Ordnung enthalten die Übergänge zwischen den Fallenniveaus ($\Delta n = \pm 1$) [55, 80].

$$V_L^{(1)} = \hbar \eta i \Omega \cos \Theta_L \sigma + \text{H.c.} \quad (2.54)$$

$$V_C^{(1)} = -\hbar \eta g a^\dagger \sigma \cos \Theta_C \sin \phi + \text{H.c.} \quad (2.55)$$

Hier ist zusätzlich der Winkel zwischen der Ausrichtung der Falle und dem Laser Θ_L bzw. der Cavity Achse Θ_C enthalten. Außerdem wird die Bedeutung des LD Faktors η als Maß für die Übergangstärke zwischen den Fallenzuständen deutlich. Die Superoperatoren aus Gl. 2.46 beschreiben die Dissipation durch die Spontanemission der molekularen Freiheitsgrade sowie den Zerfall der Photonenzustände im Lindblad-Formalismus [24, 25].

$$\mathcal{L}_\kappa \rho = \frac{\kappa}{2} (2a\rho a^\dagger - \{a^\dagger a, \rho\}) \quad (2.56)$$

$$\mathcal{L}_\gamma \rho = \frac{\gamma}{2} (2\sigma \tilde{\rho} \sigma^\dagger - \{\sigma^\dagger \sigma, \rho\}), \quad (2.57)$$

wobei γ die Linienbreite des angeregten Vibrationszustandes ist und κ die Linienbreite der Resonatormode. Gleichung 2.57 ist unter der Annahme gültig, dass die Spontanemission, im Vergleich zu allen anderen Prozessen, sehr langsam ist. Somit gilt die Annahme, dass $\tilde{\rho} \approx \rho$. Andernfalls müsste die Diffusion im Impulsraum berücksichtigt werden [55], welche durch den Rückstoß ausgesandter Photonen verursacht wird. Durch diese Näherung werden Terme in der Größenordnung $\eta^2 \gamma$ vernachlässigt.

2.2.3 Ratengleichungen

Um die Zeitentwicklung des Gesamtsystems leichter charakterisieren zu können wird die externe Dynamik, also die Schwerpunktsbewegung von der Entwicklung der internen Freiheitsgrade (Molekülschwingung und Resonatormode) separiert. Die interessante Größe, die zur Beurteilung des Kühlvorgangs benötigt wird, ist die Besetzung der Fallenniveaus p_n , die man durch Ausprojizieren aus der Dichtematrix erhält:

$$p_n = \text{Spur}\{|n\rangle\langle n|\rho\}, \quad (2.58)$$

Geht man davon aus, dass die interne Dynamik deutlich schneller ist als die Dynamik der Fallenzustände, so lässt sich deren Zeitentwicklung in einem Ratengleichungssystem ausdrücken. Dies ist der Fall, wenn man sich innerhalb des LD Regimes befindet

($\eta \ll 1$). Es kann angenommen werden, dass sich in der gekoppelten Darstellung aus Zwei-Niveausystem und Resonatormode ein Gleichgewichtszustand einstellt, der durch die Dichtematrix ϱ_S beschrieben wird, welche eine Lösung der Gleichung $\mathcal{L}_0 \varrho_S = 0$ ist. Die Dynamik der Dichtematrix internen Freiheitsgrade ϱ ist dabei durch

$$\mathcal{L}_0 \varrho = -\frac{i}{\hbar} \left[H_M + H_C + V_L^{(0)} + V_C^{(0)}, \varrho \right] + \mathcal{L}_\gamma \varrho + \mathcal{L}_\kappa \varrho, \quad (2.59)$$

beschrieben. Unter den genannten Annahmen nehmen die Ratengleichungen für die Zeitentwicklung der Fallenzustände die folgende Form an:

$$\frac{d}{dt} p_n = -(nA_- + (n+1)A_+) p_n + (n+1)A_- p_{n+1} + nA_+ p_{n-1} \quad (2.60)$$

Die Kühlrate A_- und die gegenläufige Heizrate A_+ können über einen Störungstheoretischen Ansatz bestimmt werden

$$A_\pm = -2\text{Re} \left[\text{Spur} \left\{ V_I^{(1)} \frac{1}{\mathcal{L}_0 \mp i\nu} V_I^{(1)} \varrho_S \right\} \right]. \quad (2.61)$$

Dieser Ansatz ist jedoch nur unter bestimmten Bedingungen gültig. Da hier eine Rate bestimmt wird, die nur den Übergang vom Grundzustand des Moleküls in den angeregten Molekülschwingungszustand beschreibt, müssen allen anderen Parameter garantieren, dass der Zerfall schneller als die Anregung ist. Dies ist z. B. der Fall wenn die Rabifrequenz der kleinste Parameter ist ($\Omega \ll g, \gamma, \kappa, \nu$). Um die Gleichungen weiter zu vereinfachen, wird eine effektive Kühlrate [66] eingeführt:

$$W = A_- - A_+, \quad (2.62)$$

Außerdem kann die mittlere Phononenzahl $\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n p_n$ im Gleichgewichtszustand geschrieben werden als

$$\langle n \rangle_{st} = \frac{A_+}{A_- - A_+}. \quad (2.63)$$

Gleichung 2.60 besitzt die folgende Lösung:

$$\langle n \rangle(t) = e^{-Wt} [\langle n \rangle(t=0) - \langle n \rangle_{st}] + \langle n \rangle_{st} \quad (2.64)$$

Die effektive Kühlrate W beschreibt nun die Geschwindigkeit mit der das System zum Gleichgewichtszustand der Falle $\langle n \rangle_{st}$ hin gedämpft wird.

2.2.4 Numerische Entwicklung der Mastergleichung

Da der analytische Ansatz aus Gl. 2.61 nur für kleine Werte von Ω gültig ist, soll die volle Mastergleichung (Gl. 2.46) numerisch gelöst werden, um den Kühlvorgang zu

simulieren. Zu diesem Zweck wird die Dichtematrix mit den internen Freiheitsgraden zusammen mit den Fallenniveaus aufgestellt. Für die Resonatormode werden nur die Zustände $|0_c\rangle$ und $|1_c\rangle$ in Betracht gezogen, da im *bad-cavity regime* maximal ein Photon im Resonator vorhanden ist, bzw. sich die meiste Zeit im Vakuumzustand befindet. Die Vibrationsmode kann hier zuverlässig als ein Zwei-Niveausystem betrachtet werden, da aufgrund von Anharmonizitäten und der hohen Frequenzauflösung keine Anregungen mit $v > 1$ zu erwarten sind. Der harmonische Oszillator, der die Falle repräsentiert, wird durch eine begrenzte Anzahl von fünf Zuständen angenähert. Durch eine Konvergenzkontrolle für eine steigende Anzahl an Zuständen lässt sich zeigen, dass die Wahl ausreichend ist und das Ergebnis nicht signifikant beeinflusst. Die daraus resultierende Dichtematrix hat somit $2 \times 2 \times 5 = 20$ Zustände.

Durch ein Runge-Kutta-Schema vierter Ordnung [59] kann die Differenzialgleichung 2.46 in der Zeit entwickelt werden. Die Dichtematrix $\rho(t)$ kann in diskreten Zeitschritten Δt propagiert werden.

$$\rho(t + \Delta t) = \rho(t) + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (2.65)$$

mit

$$k_1 = \Delta t \mathcal{L} \rho(t) \quad (2.66)$$

$$k_2 = \Delta t \mathcal{L} \left(\rho(t) + \frac{1}{2} k_1 \right) \quad (2.67)$$

$$k_3 = \Delta t \mathcal{L} \left(\rho(t) + \frac{1}{2} k_2 \right) \quad (2.68)$$

$$k_4 = \Delta t \mathcal{L} (\rho(t) + k_3) \quad (2.69)$$

Der Superoperator \mathcal{L} ist dabei der Liouville-Operator des Gesamtsystems einschließlich der Dissipation aus Gl. 2.46. Um anschließend die reine Zeitentwicklung der Fallenniveaus zu erhalten wird die partielle Spur über die internen Freiheitsgrade gebildet.

$$\varsigma(t) = \text{Spur}_{M,C} \rho(t) \quad (2.70)$$

Die reduzierte Dichtematrix $\varsigma(t)$ enthält die Besetzungen der Fallenniveaus. Damit die Ratengleichungen anwendbar sind, müssen die Kohärenzen in ς verschwinden. Um die effektive Kühlrate W und den Gleichgewichtszustand $\langle n \rangle_{St}$ zu erhalten, wird angenommen, dass die Zeitentwicklung durch die Ratengleichungen (Gl. 2.60) beschrieben werden kann. Dazu wird die aus Gl. 2.70 erhaltene Dynamik der Besetzung der Fallenzustände an die Populationen aus Gl. 2.60 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Mit den daraus optimierten Parametern A_- und A_+ lässt sich der Kühlvorgang quantitativ charakterisieren und daraus über Gl. 2.62 und 2.63 die effektive Kühlrate W und der Grundzustand $\langle n \rangle_{St}$ errechnen.

2.2.5 Molekulare Kandidaten

Um die im vorherigen Abschnitt erläuterte Kühlmethode anhand eines Rechenbeispiels zu zeigen, muss ein geeignetes Molekül gefunden werden. Der Kühlzyklus wird mithilfe eines Schwingungsüberganges gebildet. Daraus leiten sich auch die notwendigen Forderungen für die molekularen Eigenschaften ab: Um eine gute Ankopplung des Moleküls an die Cavity zu erhalten, wird ein Übergang mit einem möglichst großen Übergangsdipolmoment gesucht. Zugleich sollte die Lebenszeit der angeregten Vibrationsmode möglichst kurz sein um mithilfe einer moderaten Überhöhung durch den Resonator eine ausreichend hohe effektive Zerfallsrate zu erhalten. Darüber hinaus lassen sich einige weitere, im Hinblick auf Realisierbarkeit, wünschenswerte Eigenschaften festlegen. Je größer die Polarisierbarkeit eines neutralen Moleküls um so tiefer wird das Fallenpotenzial. Außerdem ist die Fallenfrequenz proportional zum Verhältnis von Polarisierbarkeit zu Masse $\frac{\alpha}{m}$. Für Molekülonen ist die Polarisierbarkeit nicht von Bedeutung, da die Fallenfrequenz und -tiefe nur durch die Parameter der Ionenfalle bestimmt werden. Für die Suche werden kleinere nichtmetallische Verbindungen in Betracht gezogen. Im Gegensatz zu Verbindungen, bestehend aus Elementen der I. und II. Hauptgruppe, weisen organische Verbindungen aus den Gruppen III-VII ein wesentlich kleineres Verhältnis $\frac{\alpha}{m}$ auf [81, 82]. Da jedoch für diese Klasse von Verbindungen wenige Ansätze zum Kühlen existieren ist eine genauere Betrachtung dennoch interessant.

Um eine geeignete und repräsentative Verbindung zu finden, werden mit Hilfe des Programmpakets Gaussian [83] ein Satz von kleinen Molekülen auf deren Eignung hin untersucht. Als quantenchemische Methode wurde das B3LYP Funktional [84] gewählt. Um zuverlässige Werte für die Polarisierbarkeiten zu erhalten, wird ein Basissatz mit diffusen Funktionen gewählt (aug-cc-pVTZ, [85–87]). Die Geometrien der Strukturen werden optimiert und anschließend einer Frequenzanalyse unterzogen. Aus den Absorptionskoeffizienten A und den Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$ können das Übergangsdipolmoment μ_{12} und die Spontanemissionsrate γ errechnet werden [88]:

$$\mu_{12} = \sqrt{\frac{12hc_0\epsilon_0 A}{8\pi^2 N_A \tilde{\nu}_0}} \quad (2.71)$$

$$\gamma = \frac{8\pi c_0 A \tilde{\nu}_0}{N_A}. \quad (2.72)$$

Hierbei ist c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, N_A die Avogadrokonstante und h die Planck-Konstante. Die auf Basis der harmonischen Frequenzanalyse gewonnenen Daten stellen somit die Grundlage der Abschätzung dar. Des Weiteren wurden zusätzlich aus den berechneten Tensoren der statischen Polarisierbarkeit die isotropen Polarisierbarkeiten $\alpha^{(0)}$ gebildet [89], da diese für das Fallenpotenzial relevant sind.

$$\alpha^{(0)} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.73)$$

Tabelle 2.1: Infrarot Übergänge ausgewählter Moleküle. Angegeben ist die Punktgruppe (PG) der Struktur, die Irreduzible Darstellung der gewählten Schwingung sowie deren Frequenz $\tilde{\nu}$, das Übergangsdipolmoment und die aus der *ab initio* Rechnung abgeschätzte Spontanemissionsrate (1 au = 2.54 Debye).

	PG	Irred.	$\tilde{\nu}_{12}[\text{cm}^{-1}]$	$\mu_{12}[\text{au}]$	$\gamma[\text{s}^{-1}]$
CHBr ₃	C_{3v}	E	635	0.10	5.6
HCCCF ₃	C_{3v}	A_1	1234	0.15	80
Trimethylamin	C_{3v}	A_1	2910	0.067	226
COS	$C_{\infty v}$	Σ_g	2108	0.15	424
CFI ₃	C_{3v}	A_1	1038	0.087	17.1
CSCl ₂	C_{2v}	A_1	1131	0.13	5.12
MgH ⁺	$C_{\infty v}$	Σ_g	1609	0.036	11

In Tab. 2.1 sind eine Auswahl an Molekülen mit einem großen Übergangsdipolmomenten gezeigt. Die gefundenen Werte mit $\mu_{12} > 0.1$ au sind die stärksten Übergänge, die gefunden werden konnten. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Rate der Spontanemission, welche proportional zu $\tilde{\nu}^3$ ist. Hier sind besonders COS mit $\gamma = 424 \text{ s}^{-1}$ und Trimethylamin mit $\gamma = 226 \text{ s}^{-1}$ mit ihren auffällig grossen Linienbreiten hervorzuheben. Ein Vergleich mit experimentellen Spektren [90] bestätigt, dass bei den entsprechenden Frequenzen außerordentlich starke Übergänge vorhanden sind. In Tab. 2.2 ist der vollständige Satz an Testkandidaten und deren Polarisierbarkeiten gezeigt. Wichtig ist dabei die mögliche Falltiefe, die von $\alpha^{(0)}$ abhängt sowie das Verhältnis $\alpha^{(0)}/m$, welches proportional zur Fallenfrequenz ist. Besonders auffällig beim Betrachten der Tabelle ist die Tatsache, dass $\alpha^{(0)}/m$ für alle gezeigten Verbindungen sich in der gleichen Größenordnung befinden. Den besten Wert weist das Trimethylamin auf. Da $\alpha^{(0)}$ tendenziell mit der Anzahl der vorhandenen Elektronen steigt, sind die größten Absolutwerte für $\alpha^{(0)}$ bei den mehrfach bromierten und iodierten Verbindungen zu finden.

2.2.6 Simulation für Carbonylsulfid

Das Carbonylsulfid wurde wegen seines außerordentlich guten IR-Übergangs ausgewählt. Außerdem gilt es zu erwähnen, dass COS bei der Bildung atmosphärischer Aerosole eine Rolle spielt [91, 92] und somit als Verbindung von allgemeinerem Interesse ist.

Für das Testbeispiel COS wird folgendes Szenario angenommen: Ein einzelnes Molekül befindet sich im optischen Potenzial einer stehenden Welle, welches eine Falltiefe von $\approx 900 \mu\text{K}$ und eine Fallenfrequenz von $\nu = 2\pi \times 350 \text{ kHz}$ aufweist. Ein solches Potential könnte zum Beispiel von einem Laser mit der Wellenlänge 532 nm mit ei-

Tabelle 2.2: Isotrope Polarisierbarkeiten $\alpha^{(0)}$ (1 au = $1.649 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2\text{m}^2/\text{J}$), Massen m und deren Verhältnisse als Maß für die Fallenfrequenz.

	$\alpha^{(0)}$ [au]	m [u]	$\frac{\alpha}{m}$
CHCl_3	58	117,9	0,49
CHBr_3	82	249,8	0,33
CHI_3	122	393,7	0,31
CH_3F	17	34,02	0,51
CH_3Cl	30	49,99	0,60
CH_3Br	38	93,94	0,40
CH_3I	51	141,9	0,36
Trimethylamin	52	59,1	0,89
HCCCF_3	38	94,0	0,41
HCCCl_3	81	141,9	0,57
HCCBr_3	105	273,8	0,38
COS	34	60	0,57
CFI_3	123	411,7	0,30
CF_3I	52	195,9	0,26
CSCl_2	65	113,9	0,57
CHF_3	19	70	0,27

ner effektiven Leistung von 500 W erzeugt werden (fokussiert auf $50 \mu\text{m}$, Gl. 2.12 und 2.13). Der LD Parameter für die Falle, zusammen mit der Anregungsfrequenz des IR-Übergangs von 2108 cm^{-1} , errechnet sich aus Gl. 2.22: $\eta = 0.02$. Da der LD Parameter kleiner eins ist, kann angenommen werden, dass die Beschreibung des Seitenbandübergangs eine gute Näherung darstellt (LD-Regime).

Um eine Beispielrechnung durchführen zu können, müssen für den gedachten, experimentellen Aufbau einige weitere Annahmen getroffen werden. Die Achse der eindimensionalen Falle soll so angeordnet sein, dass sie zusammen mit der Achse des Resonators bzw. der Achse des Pump-Laser-Strahls einen Winkel von 45° bildet ($\Theta_C = \Theta_L = 45^\circ$). Dadurch werden mechanische Effekte von der Cavity und dem Laser möglich. Außerdem soll sich das Zentrum der Falle zwischen einem Knoten und einem Bauch der Resonatormode befinden ($\phi = 45^\circ$). Das ermöglicht es einerseits die Cavity für die Verstärkung des Spontanzerfalls zu nutzen, als auch Seitenbandübergänge zu treiben. Da das Übergangsdipolmoment eine feste molekulare Größe ist, kommt als naheliegende Wahl für die Güte der Cavity die Feldstärke des Vakuumzustandes infrage. Diese wäre im Experiment ein limitierender Faktor und wird hier mit $\varepsilon_c = 150 \text{ V/m}$ gewählt. In der Literatur finden sich experimentell gemessene Feldstärken von ca. 80 V/m [72]. Die Linienbreite bzw. die Zerfallsrate der Photonen soll sein $\kappa = 2\pi \times 5 \text{ MHz}$. Um einen Eindruck über die Anforderungen zu bekommen, kann man die Kooperativität (Gl. 2.43) des Resonators betrachten. Die Kooperativität für ein einzelnes Teilchen, wie es hier simuliert wird, ist $C_1 = 61$. Dies zeigt, dass man sich im Bereich der starken Kopplung befindet ($C_1 \gg 1$), die benötigt wird, um eine ausreichend starke Überhöhung der Spontanemission zu gewährleisten.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Kühlsimulation diskutiert werden. Außerdem werden zwei theoretische Lösungsansätze verglichen. Zum einen werden die Raten mit Hilfe des analytischen Ansatzes aus Gl. 2.61 berechnet. Zum anderen werden die Raten aus der numerischen Lösung der Mastergleichung 2.46 und der Methode aus 2.2.4 bestimmt. Ein bedeutender Unterschied zu voran gegangenen Arbeiten [80, 93] ist, dass in diesem Fall eine deutlich kleinere Ankopplung an den Resonator verwendet wird ($g = 0.41 \nu < \Omega$). Bedingt durch die Übergangsdipolmomente der molekularen Vibrationsübergänge und die angenommenen experimentellen Parameter, wird daher ein neuer Parameterbereich betrachtet.

In Abb. 2.5 sind die Kühlraten und Gleichgewichtszustand gegen die Laser-Molekül-Verstimmung Δ und die Cavity-Laser Verstimmung δ_c aufgetragen. In der obersten Zeile, Abb. 2.5(a) und 2.5(b), sind die Ergebnisse der analytischen Rechnung gezeigt gemäß Gl. 2.61. Bei der Betrachtung der Kühlrate fällt auf, dass diese für größere $|\delta_c|$ immer weiter ansteigt. Das ist jedoch ein Widerspruch zur Erwartung: Verstimmt man den Resonator gegen den Seitenbandübergang, so schwindet auch die Überhöhung der Spontanemission und man nähert sich dem Seitenbandkühlregime an. In diesem Grenzbereich ist die Kühlrate durch die Spontanemission des molekularen Übergangs limitiert ($W < \gamma/2$ [66]). In Abb. 2.5(a) ist jedoch deutlich zu erkennen, dass die Kühlrate in

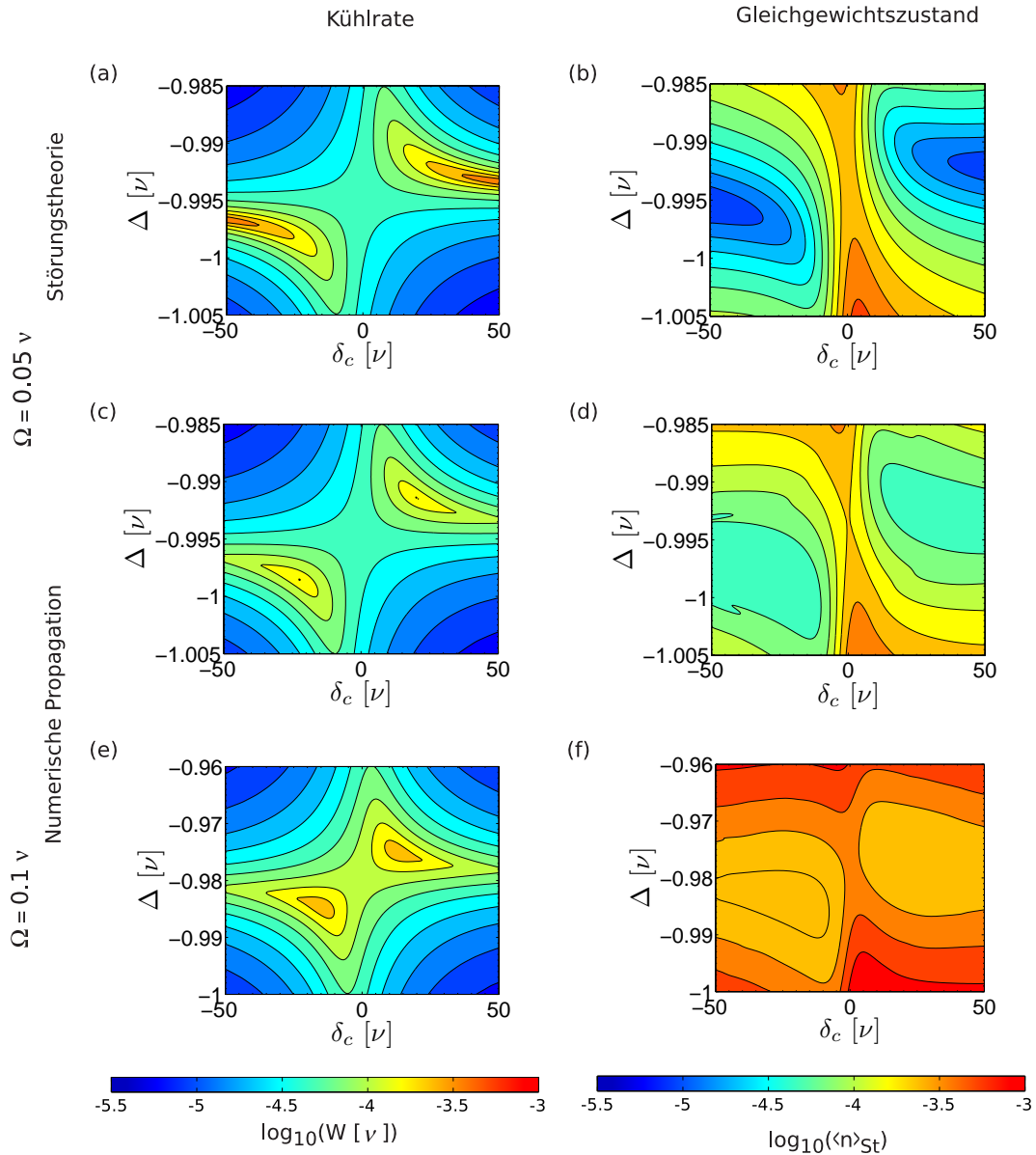


Abbildung 2.5: Isolinien Darstellung der Kühlraten (linke Spalte) und der zugehörigen Besetzungszahlen im Gleichgewichtszustand für das COS Molekül aufgetragen gegen die Laser-Molekül Verstimmung Δ und die Laser-Resonator Verstimmung δ_c . Es wird der Übergang der asymmetrischen Streckschwingung verwendet (2108 cm^{-1}). Die Parameter sind $g = 0.41 \nu$, $\kappa = 14 \nu$, $\gamma = 1.9 \cdot 10^{-4} \nu$ und $\Theta_C = \Theta_L = 45^\circ$. Die Teilabbildungen (a) und (b) sind die Ergebnisse des störungstheoretischen Ansatzes aus Gl. 2.61 und für $\Omega = 0.05 \nu$. Die Teilabbildungen (c) und (d) sind mit den gleichen Parametern aber durch numerische Integration der Mastergleichung Gl. 2.46 berechnet worden. Die Methode für die Teilabbildungen (e) und (f) ist identisch mit (c) und (d) jedoch ist $\Omega = 0.1 \nu$.

der Größenordnung von $10^{-2} \nu$ liegt und den möglichen Wert von $\gamma/2 = 10^{-4} \nu$ deutlich überschreitet. Der störungstheoretische Ansatz gilt in diesem Bereich nicht mehr, da der Seitenbandübergang hier durch den Pump laser gesättigt ist ($\eta\Omega > \gamma/2$) und der angeregte Zustand des Moleküls nicht mehr als leer betrachtet werden kann [80]. Zudem wird dieser bei derart großen Verstimmungen zur Resonatormode nicht mehr effektiv genug entvölkert.

In Abb. 2.5(c) und 2.5(d) sind die numerisch erhaltene Kühlrate und der zugehörige Gleichgewichtszustand für die selben Parameter dargestellt. Die numerische Entwicklung der Mastergleichung behält ihre Gültigkeit im gesamten durchlaufenen Parameterbereich ($\Delta t = 9.1$ ns, Propagationsdauer 350 ms). So sieht man hier im Vergleich von Abb. 2.5(a) und 2.5(c) einen deutlichen Unterschied in der Kühlrate: W besitzt nun zwei Maxima bei $\delta_c = \pm 22 \nu$ $\Delta = -0.998 \nu$ und fällt deutlich ab für größere Werte von $|\delta_c|$. Die maximale Kühlrate ist $W = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und liegt somit im Bereich der Erwartung. Die Sättigungseffekte werden im numerischen Ansatz korrekt berücksichtigt. Vergleicht man die Gleichgewichtszustände in Abb. 2.5(b) und 2.5(d) beider Methoden, so fällt der Unterschied hier weniger deutlich auf. Allerdings besitzen die numerisch bestimmten Gleichgewichtszustände ein Minimum, welches mit dem entsprechenden Maximum der Kühlrate identisch ist. Eine effiziente Kühlung findet man für Verstimmungen, die den schmalen *dressed state* bestehend aus Resonatormode und Molekülzustand treiben. Für große Resonatorverstimmungen $|\delta_c| \rightarrow \infty$ wird die Wirkung der Mode unwichtig und das Schema geht in ein Seitenbandkühlschema im Freiraum über. In diesem Grenzbe reich nähert sich das Optimum entsprechend der Bedingung $\Delta = -\nu$ an.

Da mithilfe der Numerik auch die Sättigungseffekte beschrieben werden, kann nun auch der Frage nachgegangen werden, wie sich die Kühlmethode mit steigender Pumpstärke verhält. In der Praxis wäre dies ein leicht zu variierender Parameter. In Abb. 2.5(e) und 2.5(f) sind die Raten und Gleichgewichtszustände für $\Omega = 0.1 \nu$ dargestellt. Dies entspricht einer Verdopplung im Vergleich zum vorherigen Abschnitt. Vergleicht man nun die Bilder mit Abb. 2.5(c) und 2.5(d) so erkennt man, dass der Bereich maximaler Rate, aufgrund der höheren Pumpstärke, breiter in Δ wird. Die erreichbaren Kühlraten sind in diesem Fall größer, aber die erreichbare minimale Temperatur wird ebenfalls erhöht. In Abb. 2.6 ist die Abhängigkeit der maximal erreichbaren Kühlrate und dem zugehörigen Gleichgewichtszustand gegen die Pumpstärke aufgetragen. Die Kühlrate skaliert hier annähernd linear mit der Rabi frequenz Ω . Auf Basis des analytischen Ansatzes aus Gl. 2.61 würde man jedoch eine quadratische Abhängigkeit erwarten. Das bedeutet, dass das betrachtete Intervall $\Omega \in [0.05; 0.3] \nu$ sich bereits jenseits der Gültigkeit eines störungstheoretischen Ansatzes befindet. Eine größere Kühlrate ist also durchaus noch möglich. Der zugehörige Gleichgewichtszustand hingegen skaliert nicht linear, sondern exponentiell. Die Wahl der Pumpstärke ist somit eine Abwägung zwischen der Kühlgeschwindigkeit und der erreichbaren Endtemperatur. Eine denkbare Optimierung an dieser Stelle wäre eine Variation von Ω in der Zeit. Man beginnt mit

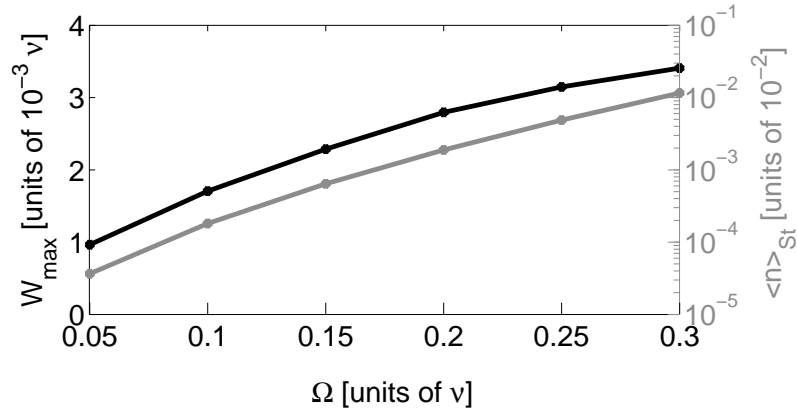


Abbildung 2.6: Skalierungsverhalten der Kühlmethode gegenüber der Pump-Stärke Ω . Die schwarze Linie zeigt die maximale Rate in Abhängigkeit der Rabi Frequenz. Die graue Linie zeigt den zugehörigen Gleichgewichtszustand der Falle.

größerer Pumpstärke um den Vorgang zu beschleunigen und verkleinert Ω am Ende des Vorganges um einen möglichst niedrigen Endzustand zu erreichen.

2.2.7 Simulation für Magnesiumhydrid Kationen

Ein weiterer Anwendungsfall für die resonatorgestützte Kühlmethode sind Molekülonen in einer Ionenfalle. Diese werden in der Regel über sympathetische Kühlung mit Atomionen gekühlt [4, 44]. Die folgende Simulation für das Magnesiumhydridion soll zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, die Ionen direkt zu kühlen.

Der erste Schwingungsübergang $\nu_{0 \leftarrow 1}$ im MgH^+ ist mit $\gamma = 11 \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zum COS deutlich langsamer. Da Ionenfallen in der Regel aber sehr tiefe Potenziale und deutlich längere Speicherzeiten bieten als Dipolfallen, ist die geringere Spontanemissionsrate kein Ausschlusskriterium. Die Annahmen für Anordnung die Geometrie (θ_C, θ_L) und die Vakuumfeldstärke des Resonators sind identisch mit denen aus dem vorherigen Abschnitt. Für die Fallenfrequenz kann hier jedoch ein deutlich größerer Wert angenommen werden ($\nu = 2\pi \times 1 \text{ MHz}$). In Kombination mit der Frequenz des Schwingungsüberganges $\tilde{\nu} = 1609 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ein LD-Parameter von $\eta = 0.014$. Die Ankopplung des molekularen Übergangs an den Resonator unter der Annahme, dass $\epsilon_c = 150 \text{ V/m}$ ist $g = 2\pi \times 0.045 \text{ MHz}$ – also noch mal etwas schwächer als beim COS. Die Zerfallsrate des Resonators ist $\kappa = 2\pi \times 2.5 \text{ MHz}$ und so gewählt, dass die Ankopplung optimiert wird. Die Einteilchenkooperativität ergibt sich daraus zu $C_1 = 270$. Die Pumpstärke $\Omega = 2\pi \times 0.05 \text{ MHz}$ ist in einem identischen Verhältnis wie im vorherigen Beispiel gewählt. Aufgrund der geringeren Spontanemission ist hier jedoch bereits mit Sättigungseffekten zu rechnen. Die Kühlraten werden nur mit der numerischen Metho-

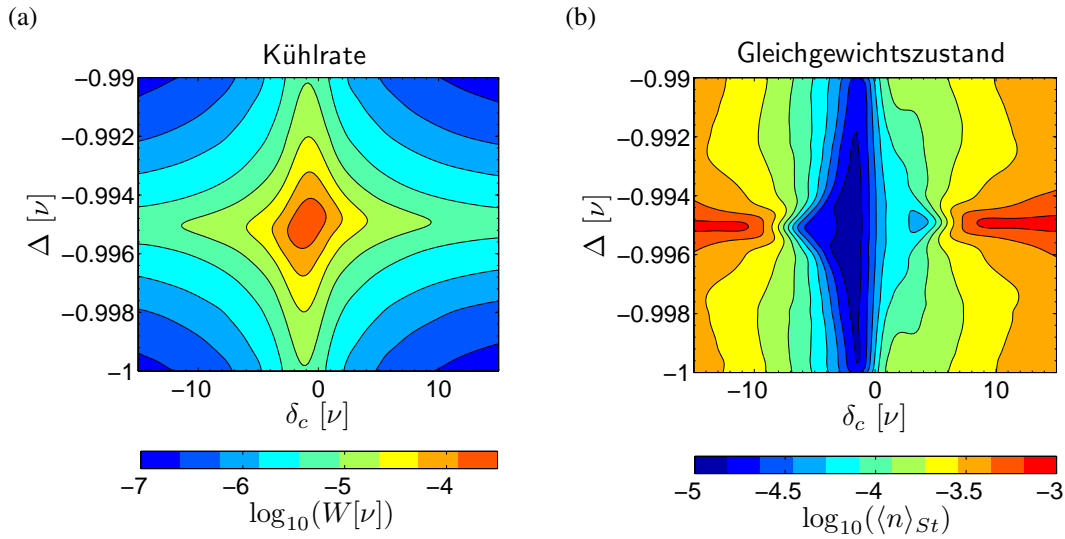


Abbildung 2.7: Isolinien Darstellung für die Kühlraten (a) und Gleichgewichtszustände (b) von MgH^+ in einer Ionenfalle aufgetragen gegen die Laser-Molekül Verstimmung Δ und die Laser-Resonator Verstimmung δ_c . Die verwendeten Parameter sind $g = 0.045 \nu$, $\eta = 0.014$, $\kappa = 2.5 \nu$, $\gamma = 1.8 \cdot 10^{-6} \nu$, und $\Theta_C = \Theta_L = 45^\circ$.

de bestimmt. Ein Zeitschritt von 3.2 ns lieferte für eine Gesamtdauer von 120 ms eine stabile Zeitentwicklung der Dichtematrix.

In Abb. 2.7 sind die Kühlraten und Gleichgewichtszustände gegen die Verstimmungen Δ und δ_c aufgetragen. Die geringere Resonatorankopplung wird in 2.7(a) deutlich: Die Aufspaltung in die *dressed states* ist nicht sichtbar. Statt dessen ist nur ein Maximum in der Kühlrate zu erkennen ($W = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$). Das doppelte Maximum wie beim COS in Abb. 2.5(c) und (e) ist durch die geringe Aufspaltung und die, im Vergleich zu Fallenfrequenz, kleinere Linienbreite der Mode nicht mehr vorhanden. Betrachtet man die genaue Lage des Maximums, so fällt auf, dass diese zu $\delta_c = -1 \nu$ hin verschoben ist. Damit entspricht das Modell sehr gut dem Anregungsschema in Abb. 2.4, das die Anwesenheit von *dressed states* vernachlässigt. Die Resonatormode ist für $\Delta \approx -\nu$ und $\delta_c \approx -\nu$ in Resonanz mit dem senkrechten Übergang $|e, n\rangle \rightarrow |g, n\rangle$ während der Pump-Laser resonant in das Seitenband einstrahlt: $|g, n\rangle \rightarrow |e, n-1\rangle$. Der Mechanismus ist in diesem Fall ein kohärenter Cavity verstärkter Ramanprozess. Der Gleichgewichtszustand in Abb. 2.7(b) zeigt ein deutliches Minimum von $1.4 \cdot 10^{-5}$, das mit dem Maximum der Kühlrate zusammenfällt. Die bereits diskutierte Asymmetrie bezüglich der δ_c -Achse tritt in dieser Darstellung noch deutlicher zum Vorschein. Der Grundzustand bei $\delta_c \approx +\nu$ liegt um fast eine Größenordnung höher als bei $\delta_c \approx -\nu$. Bei den Ergebnissen vom COS aus Abb. 2.5(b) und (d), ist ebenfalls eine leichte Asymmetrie vorhanden, die aber in der Darstellung kaum zu erkennen ist.

2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte mit Unterstützung numerischer Simulationen ein Konzept aufgezeigt werden, dass es ermöglicht mithilfe Resonator-Verstärkter Seitenbandkühlung Moleküle in den Grundzustand einer harmonischen Falle zu kühlen. Es konnten die nötigen Eigenschaften identifiziert und einige Testkandidaten gefunden werden. Für neutrale Moleküle ist somit eine gute Polarisierbarkeit wichtig, um ein ausreichend tiefes optisches Potenzial generieren zu können. Das Verhältnis von Polarisierbarkeit zu Masse, welches für die Fallenfrequenz wichtig ist, ist von der elektronischen Struktur abhängig. Für die untersuchten nichtmetallischen Verbindungen liegt dies somit in der gleichen Größenordnung. Um eine gute Ankopplung an den Resonator zu ermöglichen, ist ein guter IR-Übergang mit einem möglichst großen Übergangsdipolmatrixelement von Vorteil. Das Carbonylsulfid hat sich in diesem Zusammenhang als außerordentlich geeignet herausgestellt. Durch die Verwendung von Vibrationsübergängen mit sehr kleinen Linienbreiten können die Seitenbänder gut aufgelöst werden. Bedingt durch das gute Übergangsdipolmoment wird eine Ankopplung an den Resonator erreicht, die eine Kühlung über *dressed states* erlaubt. Dadurch lässt sich die Methode leicht auf verschiedene Arten von harmonischen oder näherungsweise harmonischen Fallen übertragen.

Am Beispiel vom MgH^+ konnte gezeigt werden, dass diese Art von Kühlung auch auf Molekulationen anwendbar ist. Die gewählten Parameter des Resonators führen zu einem Mechanismus, der einem kohärenten Ramanprozess entspricht. Die *dressed states*, die durch die Cavity Kopplung gebildet werden, haben hier nur eine untergeordnete Bedeutung. Auf diese Weise wird eine direkte Kühlung der Molekulationen möglich. Die Rechnungen zeigen, dass Grundzustandskühlen für Moleküle auf Millisekunden Zeitskala theoretisch möglich ist.

Kapitel 3

Pump-Probe Simulation an Einzelmolekülonen

3.1 Einleitung

Ionenfallen [72] stellen ein universelles Werkzeug dar, um Einzelionen mit Sub-Nanometer Präzision zu positionieren [94] und zu manipulieren. Die Translationsfreiheitsgrade können mittels Laserkühlung leicht auf wenige Millikelvin gesenkt werden [66, 67]. Die Ionen ordnen sich in der Falle, als Folge des einschließenden Potentials und der repulsiven Wechselwirkungen zwischen einander, zu einem Coulomb-Kristall [95]. Die Abstände der Teilchen zueinander sind in der Größenordnung von Mikrometern. Molekülonen können mithilfe sympathetischer Kühlung indirekt über die Coulomb Wechselwirkung ebenfalls gekühlt werden [4, 43–45] (siehe auch Kap. 2). In dieser Umgebung sind die internen Freiheitsgrade der Moleküle weitgehend abgeschirmt von Umgebungseinflüssen [5, 52]. Derartige Aufbauten ermöglichen es, Molekülonen als isolierte Systeme zu studieren. Die dekohärenzarme Umgebung macht Experimente unter idealisierten Bedingungen möglich.

Ultrakurze Laserpulse haben eine breite Anwendung bei der Untersuchung von der Dynamik molekularer Systeme und chemischer Reaktionen [96, 97]. Allgemein eröffnet dies auch die Quantenkontrolle von molekularen Systemen [98].

Im folgenden Kapitel soll die Kombination beider Methoden vorgestellt werden. Sympathetisch gekühlte MgH^+ -Ionen, die in einem Mg^+ -Ionenkristall gefangen sind, werden mit Femtosekunden-Laserpulsen untersucht. Die vorliegende Arbeit behandelt, die theoretische Beschreibung des Experiments, das im Rahmen einer Kooperation innerhalb der Exzellenz Initiative *Munich Centre for Advanced Photonics* (MAP) in der Gruppe von Tobias Schätz durchgeführt wurde [6, 7]. Das Besondere ist die erstmalige Vereinigung beider Methoden. Im Gegensatz zur Lösung oder zu einem Festkörpersystem [99] sind hier aufgrund der fehlenden Wechselwirkung mit der Umgebung extrem

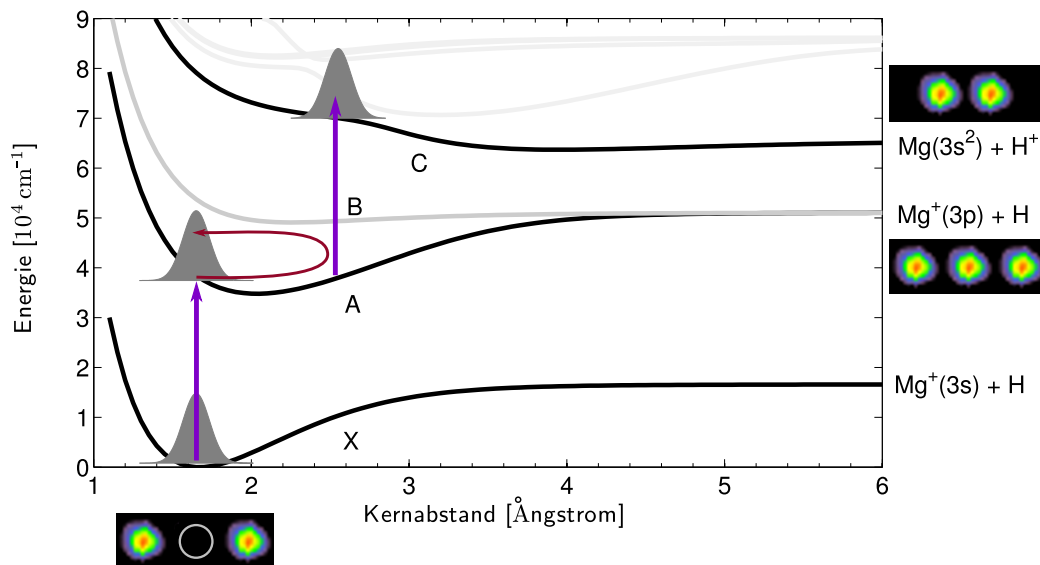


Abbildung 3.1: Anregungsschema des Pump-Probe-Experiments. Ein kurzer UV-Laserpuls ($\approx 285 \text{ nm}$, $\approx 4 \text{ fs}$) erzeugt ein Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand A. Die Bewegung des Wellenpaketes wird mit einem zweiten UV-Puls über den C-Zustand abgefragt und dissoziiert darauf hin in ein neutrales Mg-Atom. Aufgrund der Steigung des C-Zustandes ist Dissoziationswahrscheinlichkeit vom gegenwärtigen Ort des Wellenpaketes abhängig. Die Ionenkristalle der verschiedenen Konfigurationen sind schematisch dargestellt. Ein MgH^+ -Molekülion ist als dunkle Fehlstelle zwischen fluoreszierenden Mg^+ zu erkennen (grauer Kreis). Findet eine Dissoziation in $\text{Mg} + \text{H}^+$ statt, so schließt sich die Lücke im Kristall, da Protonen nicht im Stabilitätsbereich der Falle liegen. Beim Zerfall in $\text{Mg}^+ + \text{H}$ hingegen wird das Magnesiumion wieder sichtbar.

lange Kohärenzzeiten möglich. In der Gasphase oder einem Molekularstrahl hingegen steht ein Molekül nur für eine sehr kurze Zeit zur Verfügung (für gewöhnlich kürzer als das Repetitionsintervall des Lasers). Mit dem Experiment soll demonstriert werden, dass Ultrakurzzeit-Spektroskopie an einzelnen Molekülen machbar ist. Dies ist eine wichtige Grundlage für weiterführende Experimente, wie z. B. Strukturaufklärung mit kurzen Röntgenpulsen an Biomolekülen.

3.2 Verbindung zum Experiment

Die speziellen experimentellen Bedingungen – in einem Ionenkristall fixierte Einzelmoleküle unter der Einwirkung kurzer Ultraviolet (UV)-Laserpulse – müssen in das zu entwickelnde Modell miteinbezogen werden.

Das verwendete Pump-Probe (PP)-Schema ist in Abb. 3.1 skizziert. Das Molekül wird mit einem Pump-Laser vom elektronischen Grundzustand X in den elektronischen A-Zustand angeregt und erzeugt dort ein gaussförmiges Wellenpaket. Aufgrund der Verschiebung der Potenzialkurven befindet sich das Wellenpaket nicht mehr im vibronischen Grundzustand, sondern wird durch eine Superposition von Schwingungsniveaus abgebildet und beginnt sich in der Zeit zu entwickeln. Die Zeitdauer der Oszillationsperiode ist durch die Schwingungsfrequenzen im A-Zustand bestimmt [14] und beträgt hier ≈ 30 fs. Die Abfrage des Orts geschieht mittels eines Probepulses über den repulsiven Zustand C. Die Anregungswahrscheinlichkeit variiert mit der ortsabhängigen Energiedifferenz zwischen den Zuständen A und C. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit ist abhängig vom Ort des Wellenpaketes in A und somit von der Verzögerung zwischen den Laserpulsen. Die hier verwendeten UV-Laserpulse haben Wellenlängen im Bereich um 285 nm und eine Pulsdauer von ≈ 4 fs. Die Anregungswahrscheinlichkeit pro Laserpuls beträgt $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ bei den verwendeten Intensitäten von ca. 60 GWcm^{-2} . Die Pulsparameter für den Pump- und den Probepuls sind identisch.

Die Probe besteht aus einer geringen Anzahl MgH^+ -Kationen (≈ 20), die in einem Coulomb-Kristall aus Mg^+ Ionen eingebettet sind. Bedingt durch die Fluoreszenz der Dopplerkühlung der Mg^+ Atomionen sind diese im Kamerabild sichtbar. Die Molekülionen hingegen sind nicht direkt sichtbar. Da der Coulomb-Kristall aber eine definierte Struktur hat, sind die MgH^+ Ionen als Dunkelstellen im Kristall zu erkennen. Als Detektionssignal wird die Bildung der Mg-Atome ausgewertet. Dissoziiert ein Molekül über den C-Zustand, so zerfällt es in ein neutrales Mg und ein Proton. Da die Protonen aber aufgrund ihres geringen Ladung zu Masse Verhältnis nicht im Stabilitätsbereich der Falle liegen, verschwindet die Dunkelstelle im Kristall. Zusätzlich kann das Molekül über sekundäre Anregungspfade in Mg^+ und H zerfallen. Diese unerwünschten Prozesse laufen über alternative Dissoziationskanäle ab. In diesem Fall wird aus einer Dunkelstelle im Kristall wieder eine helle, fluoreszierende Stelle.

Eine Besonderheit dieses Experiments ist die Isoliertheit der Moleküle. Wird ein Molekül angeregt aber nicht dissoziiert, so kann es, bedingt durch die Franck-Condon Faktoren und die Verschiebung der Potenzialkurven, in verschiedene Vibrationsniveaus des X-Zustands zerfallen. Bedingt durch die Repetitionsrate des Lasersystems von 3000 s^{-1} werden die Moleküle im Experiment wiederholt von Laserpulsen getroffen. Eine mehrfache Anregung ohne eine Dissoziation führt daher zum Aufheizen der internen Freiheitsgrade. Dies ist eine neue Anforderung an die theoretische Beschreibung der Prozesse, da hier unterschiedliche Zeitskalen vom Sub-Femtosekunden Bereich bis hin zu einigen Sekunden involviert sind.

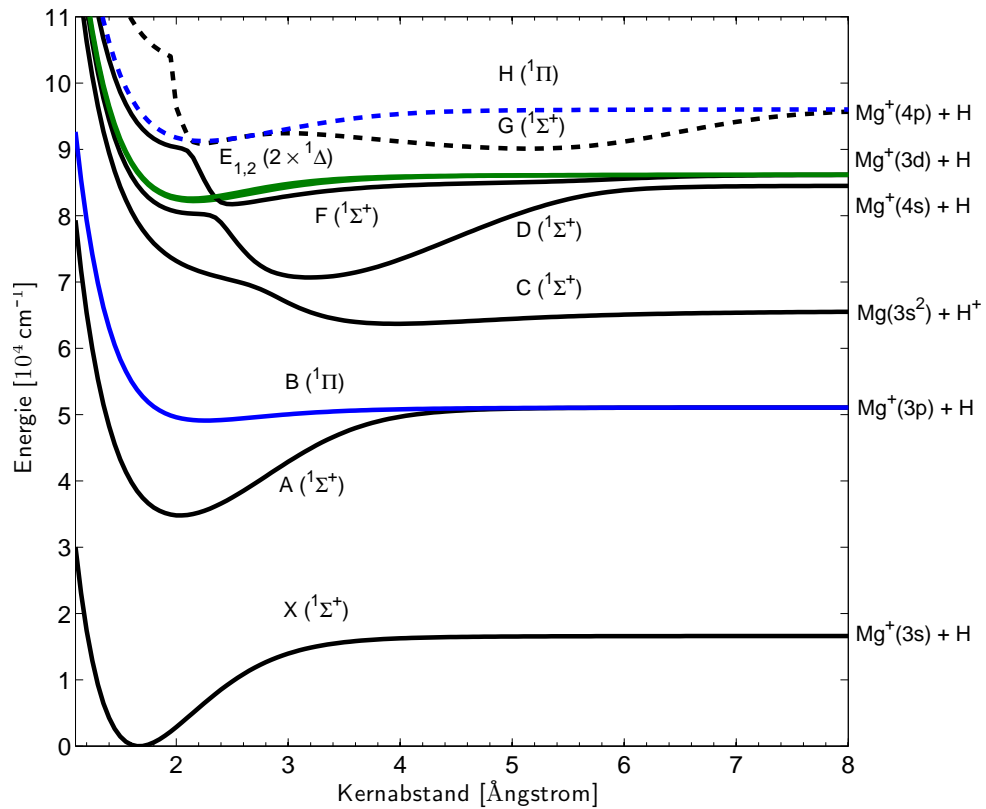


Abbildung 3.2: Potenzialkurven des MgH^+ -Ions. CAS(12/10)/MRCI/ROOS. Die Kerndynamik findet im A-Zustand statt und wird über den C-Zustand abgefragt. Einzig die Dissoziation über den C-Zustand führt zu einem neutralen Mg-Atom. Die Form der Potenzialkurven deutet bereits eine vermiedene Kreuzung zwischen den Zuständen C und D sowie D und F an. Die Zustände G und H sind hier gezeigt, wurden aber in der PP-Simulation nicht mehr berücksichtigt.

3.3 Quantenchemische Berechnungen

Um einen weiten Bereich an Wellenlängen zu testen, werden die ersten acht elektronischen Zustände des MgH^+ -Ions in Betracht gezogen. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten kommen Wellenlängen von 240 nm bis 300 nm in Betracht. Bezogen auf zwei aufeinanderfolgende Anregungen bzw. einen Zwei-Photonen Prozess bedeutet das, dass ein Bereich von ca. 8 eV bis 10.5 eV, bezogen auf den Grundzustand, als aktiver Energie-Bereich für Kerndynamik und die Dissoziation der Moleküle in Frage kommt. Mithilfe der CAS(12/10)/MRCI Methode werden daher die Potenzialkurven der ersten zehn elektronischen Zustände des Moleküls mit dem Programm Molpro berechnet [16]. Die Auswahl der aktiven Orbitale für die Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF) Rechnung, enthält 12 Elektronen in 10 aktiven Molekülorbitalen. Durch Berechnung von zehn statt acht Zuständen kann sichergestellt werden, dass der Betrachtungsbereich für die quantenmechanische Beschreibung der ablaufenden Dynamik ausreichend groß ist. Da im gewählten Bereich auch zwei molekulare $^1\Delta$ Zustände liegen, muss eine Basis gewählt werden, die Anregungen in d-Zustände des Magnesiums korrekt beschreiben kann. Die ROOS Basis [100, 101] wurde für solche Fälle entwickelt. Andere Basissätze liefern hier deutlich abweichende Ergebnisse (speziell bei den $^1\Delta$ Zuständen). Zum Beispiel die d-Orbitalfunktionen der häufig verwendeten Pople- und Dunning-Basissätze [10] sind darauf ausgelegt, als Polarisationsfunktionen zur Verbesserung von Bindungswinkeln zu fungieren.

Potenzialkurven

Die resultierenden Potenzialkurven sind in Abb. 3.2 gezeigt. Die primär wichtigen Zustände sind der Grundzustand X, das gebundene Potenzial des A-Zustandes und der repulsive C-Zustand, der zur Abfrage der Kerndynamik dient. Das Minimum des A-Zustandes ist um etwa 0.4 Å gegenüber dem Minimum des X-Zustandes verschoben. Durch die Anregung eines Elektrons aus dem bindenden σ -Orbital in ein p-Orbital des Mg wird die Bindung entsprechend gelockert. Der ungebundene B-Zustand liegt im Franck-Condon Bereich oberhalb des A-Zustandes und wird im Idealfall weder mit einem Ein- noch mit einem Zwei-Photonen Prozess erreicht. Lediglich ein vibrationell hoch angeregter Startzustand macht diesen für eine Laseranregung direkt zugänglich. Oberhalb des C-Zustandes liegen noch vier weitere Potenzialkurven, die in Ausnahmefällen mit einer Zwei-Photonen Anregung zu erreichen sind. Der D-Zustand ist ein gebundener Zustand, der aufgrund seiner vermiedenen Kreuzung mit dem C-Zustand nicht als unabhängiger Eigenzustand der elektronischen Schrödingergleichung (SG) betrachtet werden kann. Ein Wellenpaket in D wird sich, bedingt durch die nicht-adiabatische Kopplung, aufteilen und direkt über D in ein Mg^+ dissoziieren bzw. indirekt über C in ein Mg dissoziieren. Der darüber liegende F-Zustand ist in analoger Weise wiederum mit dem D-Zustand gekoppelt. Die beiden E-Zustände E_1 und E_2 sind zwei, energetisch

Tabelle 3.1: Berechnete Übergangsenergien im MgH^+ . Es sind berechneten Übergänge, basierend auf den Quantenchemischen Rechnung und den Eigenfunktionen der Kerne, den Literaturwerten gegenübergestellt. In der harmonischen Näherung ist die Oszillationsperiode im A-Zustand 28 fs (Lit. 30 fs). Die Dissoziationsenergien der jeweiligen Zustände sind mit D_i gekennzeichnet. Die zu erwartende Zeit für ein Dephasieren und ein darauf folgendes rephasieren des Wellenpakets aufgrund der Anharmonizität von $\nu_{01} - \nu_{12} = 20 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich zu 1.7 ps.

Übergang	Berechnet [cm^{-1}]	Literaturwerte [cm^{-1}]
$ X, v = 0\rangle \rightarrow X, v = 1\rangle$	1615	1634.4 [102]
D_X	16626	15600 bis 17000 [82]
$ X, v = 0\rangle \rightarrow A, v = 0\rangle$	34552	35658 [102]
$ A, v = 0\rangle \rightarrow A, v = 1\rangle$	1197	1119 [102]
D_A	16295	16500 bis 18000 [82]

entartete $^1\Delta$ Zustände, die hier, trotz einer geringen Bindungsenergie, als ungebundene Zustände betrachtet werden. Betrachtet man die Dissoziationskanäle, führen alle, bis auf den C-Zustand, zu Mg^+ -Ionen. Darauf begründet sich die Wahl des C-Zustandes als Detektionskanal.

Zusätzlich zu den Potenzialflächen werden die Eigenfunktionen und Eigenwerte der Kerne im elektronischen Grundzustand X und im A-Zustand benötigt. Zu diesem Zweck wird die Relaxationsmethode aus Kap. 1.1.4 angewandt und sowohl für den X-, als auch den A-Zustand jeweils 20 Eigenzustände berechnet, die auf einem Ortsgitter mit jeweils 2048 Punkten repräsentiert werden. Die erhaltenen Eigenwerte werden experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus der Literatur gegenübergestellt, um die Qualität der Potenzialkurven zu prüfen (Tab. 3.1). Die höher liegenden Zustände C bis F sind spektroskopisch nur ungenau oder gar nicht vermessen. Ein Vergleich mit theoretischen Potenzialkurven [82] zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung der Zustände B bis D. Für die Zustände E und F sind keine Vergleichswerte vorhanden.

Übergangsdipolmomente

Zusammen mit den Potenzialkurven werden die, für die Laserkopplung benötigten, Übergangsdipolmomente ebenfalls auf MRCI Niveau berechnet. In Abb. 3.3(a) sind die ortsabhängigen Übergangsdipolmomente gezeigt, die für das PP-Schema benötigt werden. Das Übergangsmoment μ_{XA} koppelt den Pumpuls an das Molekül und ist somit für die Erzeugung der Dynamik verantwortlich. Mit einem Übergangselement von 1.6 au (4.1 Debye) im Franck-Condon Bereich stellt dies einen guten Übergang dar.

Die für die Kopplung der Probepulse nötigen Übergangsdipolmomente $\mu_{AC}(R)$ und $\mu_{AD}(R)$ weisen sowohl im Franck-Condon Bereich als auch im äußeren Umkehrpunkt

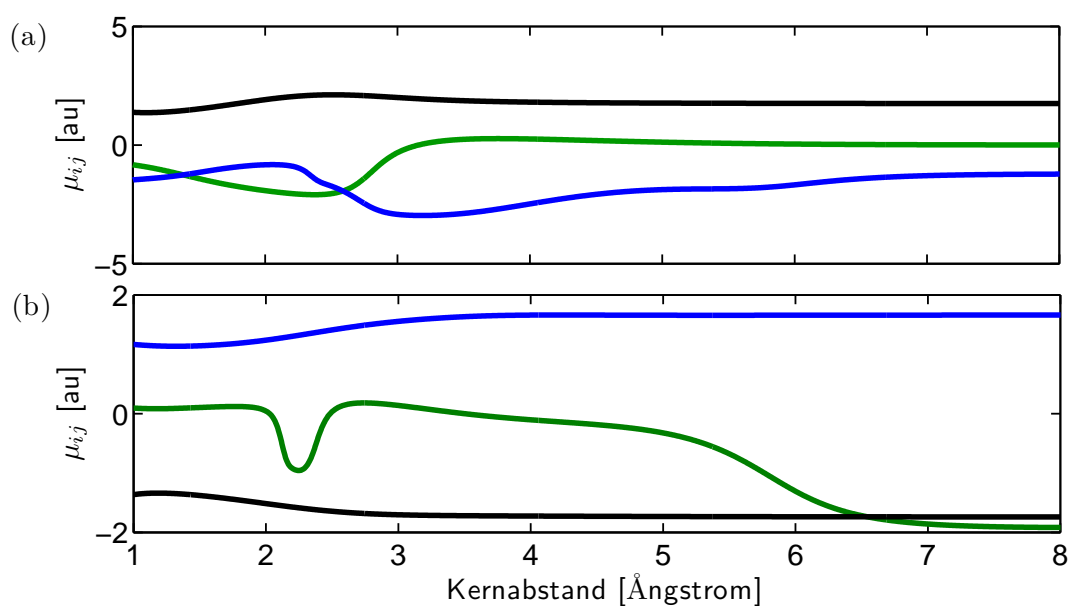


Abbildung 3.3: Übergangsdipolmomente. In (a) sind die direkt am PP-Prozess beteiligten Übergangsdipolmomente gezeigt: Schwarz μ_{XA} , grün μ_{AC} , blau μ_{AD} . Die Übergangsdipolmomente zwischen A und C, sowie A und D werden stark von den nicht-adiabatischen Kopplungen beeinflusst. Die Übergangsdipolmomente für die Sekundärprozesse in den Mg^+ Kanal sind in (b) gezeigt: Schwarz μ_{XB} , grün μ_{AF} , blau μ_{AE_2} . Die Dipolfunktion des A-F Übergangs weist an der Stelle der nicht-adiabatischen Kopplung eine, nahezu sprungartige, Veränderung auf. (1 au = 2.54 Debye)

des Wellenpaketes bei 2.4 \AA eine ähnliche Größe auf (≈ -2 au bis -1.5 au). Wegen der vermiedenen Kurvenkreuzung zwischen den Zuständen C und D sowie D und F und dem damit verbundenen Charakterwechsel der elektronischen Wellenfunktion, weicht der Verlauf der Kurven deutlich von einem linearen Verhalten ab.

In Abb. 3.3(b) sind die Übergangsdipolmomente gezeigt, die für Kopplung an die, im PP-Experiment störenden, Mg^+ -Kanäle verantwortlich sind. Das Übergangsdipolmoment für den Übergang X-B ist hinreichend stark um im Fall „heißer Startzustand“ $|X, v \gg 0\rangle$ einen nicht zu vernachlässigenden Konkurrenzkanal öffnen. Ähnliches gilt für die Übergänge A-F und A-E₁, die den Probeprozess beeinflussen können. Weitere Übergangsdipolmomente die auf den PP-Prozess einen geringeren Einfluss haben und lediglich eine Korrektur darstellen, sind im Anhang A.2 zu finden.

Nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelemente

Wie aus den Potenzialkurven bereits ersichtlich ist, gibt es zwischen den Zuständen C und D, sowie E und F nicht-adiabatische Kopplungen, die berücksichtigt werden müssen um eine zuverlässige Beschreibung zu gewährleisten. Eine gute Darstellung der höher liegenden Zustände und deren Kopplungen ist wichtig um auch die Auswirkungen von Laserpulsen mit kürzeren Wellenlängen ($< 280 \text{ nm}$) studieren zu können. Eine diabatische Beschreibung ist nicht zweckmäßig, da eine Diabatisierung nur zwischen zwei Zuständen möglich ist und hier vier Zustände miteinander koppeln. Stattdessen werden die adiabatischen Potenzialkurven verwendet (wie auch in Abb. 3.2 gezeigt) und die Kopplung mithilfe nicht-adiabatischer Kopplungsmatrixelemente (NAKME) genähert. Um die ortsabhängigen Kopplungsmatrixelemente f_{kl} zwischen entsprechenden Zuständen zu erhalten, wird die Ableitung der elektronischen Wellenfunktion χ nach der Kernkoordinate R bestimmt. Die gesuchten Matrixelemente aus Gl. 1.21 werden mit dem Programm MOLPRO [16] berechnet. Die Bestimmung der Ableitungen erfolgt dabei numerisch mit der Methode der finiten Differenzen [103, 104].

Die numerische Bestimmung der nicht-adiabatischen Kopplungselemente funktioniert gut, wenn die Kopplungen isoliert sind und im betrachteten Bereich nur Kurvenkreuzungen zwischen zwei Zuständen auftreten. Problematisch hingegen wird die Berechnung, wenn Kreuzungen zwischen verschiedenen Zuständen dicht aufeinander folgen. Hier kreuzt der G-Zustand in einem engen Bereich die Zustände F, D und C. Um diese Schwierigkeit bei der Berechnung zu umgehen, werden die Kopplungen in der unmittelbaren Umgebung des Kreuzungsbereichs bestimmt und anschließend an Gaussfunktionen (Anhang A.1) angefitet. Die NAKME zwischen C und D, sowie E und F sind in Abb. 3.4 zusammen mit den gefitteten Funktionen dargestellt.

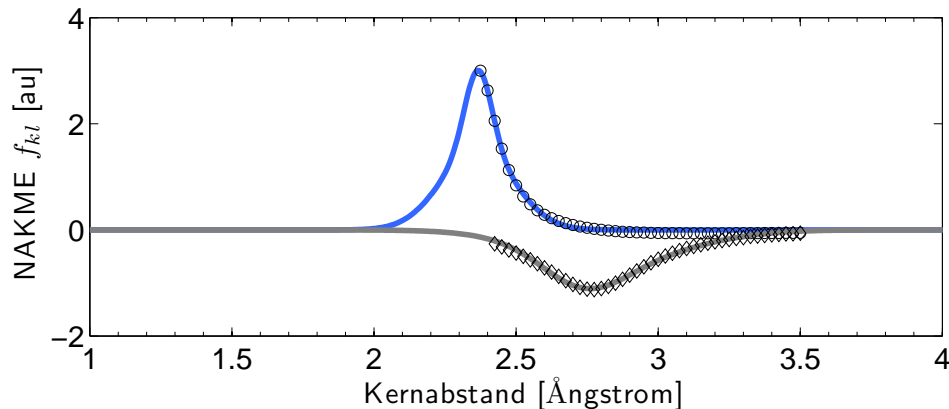


Abbildung 3.4: Nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelemente von MgH^+ . Dargestellt sind die gefitteten Verläufe der Kopplungselemente zwischen C und D (grau, Karos) sowie zwischen D und F (blau, Kreise) zusammen mit den errechneten Stützpunkten. (Für die zugehörigen Fitparameter siehe Anhang A.1)

3.4 Pump-Probe Simulation in isolierter Umgebung

Aufgrund der besonderen Umstände des Experiments sind in der theoretischen Beschreibung verschiedene Zeitskalen berücksichtigt: Die kohärente Zeitentwicklung während eines einzelnen PP-Experiments liegt im Bereich von weniger als 100 fs. Der Spontanzerfall aus dem angeregten Zustand A zurück in den Grundzustand X findet auf einer Nanosekunden Zeitskala statt. Die Spontanemission angeregter vibronischer Niveaus innerhalb des elektronischen Grundzustand X ereignet sich in einem Zeitraum weniger Hundert Millisekunden. Da die Repetitionsrate des Lasersystems ebenfalls im Bereich weniger KHz liegt, ist zu erwarten, dass eine Wiederholung der PP-Sequenz nicht unbedingt im Grundzustand des Moleküls $|X, v = 0\rangle$ beginnt. Das Modell wird daher in zwei Teile separiert. Im ersten Teil wird die kohärente Zeitentwicklung mittels der zeitabhängigen Schrödingergleichung für verschiedene Initialzustände $|X, v\rangle$ berechnet. Der eigentliche PP-Prozess und die Laserwechselwirkung können so bestmöglichst erfasst werden. Der zweite Teil besteht aus einem Ratengleichungssystem, das die Ergebnisse der inkohärenten Zeitentwicklung involviert. Die Spontanemissionsprozesse können damit gut beschrieben werden. Die Ergebnisse der zeitabhängigen SG werden zusammengefasst und über die Repetitionsintervalle gemittelt. Auf der langen Zeitskala wird somit nur noch die Auswirkung der Laserpulse betrachtet.

3.4.1 Kohärente Zeitentwicklung

Die Bewegung der Kerne unter dem Einfluss der Pump- und Probe-Laserpulse wird durch die zeitabhängige SG (Gl. 1.25) beschrieben. Der Hamiltonoperator für das Molekül inklusive der Laserkopplung und der nicht-adiabatisches Kopplungsmatrixelement (NAKME), ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(R) + \hat{K}_{CD}(R) + \hat{K}_{DF}(R) - \hat{\mu}(R)\varepsilon_L(t), \quad (3.1)$$

wobei

$$\hat{T} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (3.2)$$

die kinetische Energie der Kerne und

$$m = \frac{m_{Mg}m_H}{m_{Mg} + m_H} \quad (3.3)$$

die reduzierte Masse von $^{24}\text{Mg}^1\text{H}^+$ ist. Der Operator der potenziellen Energie $\hat{V}(R)$ enthält auf der Diagonalen die Potenzialkurven der Zustände X bis E. Die Operatoren \hat{K}_{CD} und \hat{K}_{DF} beschreiben die nicht-adiabatische Wechselwirkung zwischen den Potenzialkurven C und D sowie D und F gemäß Gl. 1.24 im Bild der nicht-adiabatischen Kopplung. Die im vorherigen Abschnitt gezeigten ortsabhängigen Kopplungselemente gehen hier entsprechend ein. Die Wechselwirkung mit den Laserpulsen wird durch $-\hat{\mu}(R)\varepsilon_L(t)$ berücksichtigt. Das Gesamtsystem bestehend aus insgesamt acht elektronischen Zuständen wird mit einem Chebychev-Propagations Schema [19] in der Zeit entwickelt.

Laserwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und den Laserpulsen ist in der Dipolnäherung durch den Operator $-\hat{\mu}(R)\varepsilon_L(t)$ gegeben. Die Dipolmatrix $\hat{\mu}(R)$ enthält alle ortsabhängigen Übergangsdipolmomente die für eine Anregung relevant sind. Ausgewählt werden dafür alle Übergänge die während des Prozesses mit den Laserpulsen aufgrund des Energieunterschiedes der zugehörigen Potenzialkurven in Resonanz sein können.

$$\hat{\mu}(R) = \begin{pmatrix} 0 & \mu_{XA} & \mu_{XB} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{XA} & 0 & \mu_{AB} & \mu_{AC} & \mu_{AD} & \mu_{AF} & \mu_{AE_1} & \mu_{AE_2} \\ \mu_{XB} & \mu_{AB} & 0 & \mu_{BC} & \mu_{BD} & \mu_{BF} & \mu_{BE_1} & \mu_{BE_2} \\ 0 & \mu_{AC} & \mu_{BC} & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AD} & \mu_{BD} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AF} & \mu_{BF} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AE_1} & \mu_{BE_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{AE_2} & \mu_{BE_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

In Gl. 3.4 ist die verwendete Matrix mit allen ausgewählten Übergangsdipolmomenten gezeigt. Das Laserfeld $\varepsilon_L(t)$ besteht aus einer Überlagerung zweier identischer Pulsfunktionen $\varepsilon_P(t)$, die um eine Verzögerung τ gegeneinander verschoben sind.

$$\varepsilon_L(t) = \varepsilon_P(t) + \varepsilon_P(t - \tau) = \varepsilon_{Pu}(t) + \varepsilon_{Pr}(t) \quad (3.5)$$

Die Symbole ε_{Pu} und ε_{Pr} werden alternativ verwendet um explizit den Pump- oder den Probepuls zu kennzeichnen. Für eine Annäherung an das Experiment ist es notwendig, auf die Form der Pulse $\varepsilon_P(t)$ genauer einzugehen. Im Idealfall kann angenommen werden, dass die Pulse eine gaussförmige Einhüllende haben.

$$\varepsilon'_P(t) = E_{max} e^{-\frac{4 \ln 2 t^2}{\sigma^2}} \cos(\omega_L t) \quad (3.6)$$

Ein solcher Puls wird charakterisiert durch die Amplitude E_{max} , die Halbwertsbreite σ und die Zentralfrequenz ω_L . Bei den verwendeten kurzen Pulsen mit einer Halbwertsbreite von 4 fs bei der Wellenlänge von ≈ 300 nm führt jedoch bereits jede Reflektion an einem Spiegel zu einer Modifikation der Phasenfunktion und somit zu einer Modifikation in der Zeitdomäne. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wird eine simulierte Phasenfunktion $\phi(\omega)$ des Spiegelherstellers mit einbezogen.

$$\varepsilon_P(t) = \mathcal{F}^{-1} e^{-i\phi(\omega)} \mathcal{F} \varepsilon'_P(t) \quad (3.7)$$

Der Ursprungspuls $\varepsilon'_P(t)$ wird mittels einer Fouriertransformation \mathcal{F} in die Frequenzdomäne gebracht. In dieser Darstellung wird die Phase entsprechend appliziert und man erhält nach einer Rücktransformation \mathcal{F}^{-1} den modifizierten Laserpuls der in Gl. 3.5 eingesetzt werden kann.

Die verwendete Phasenfunktion ist zusammen mit dem Spektrum des Ausgangspulses in Abb. 3.5 gezeigt. Der Verlauf der frequenzabhängigen Phase ist nahezu linear im Bereich von 30000 bis 38000 cm^{-1} . Bei 38000 cm^{-1} fällt die Funktion steil ab. In einer ersten Näherung kann man die Kurve aus zwei Geraden zusammensetzen. Quadratische Anteile sind hier offensichtlich nicht dominant. Für einen Puls, der dieser Phasenfunktion unterzogen wird, bedeutet das, dass höher frequente Komponenten stärker verzögert werden. Es sind somit entsprechende Subpulse zu erwarten.

Der zeitliche Verlauf eines modifizierten Pulses mit einer zentralen Wellenlänge von 285 nm und einer initialen Halbwertsbreite von 4 fs ist in Abb. 3.6 gezeigt. Der Hauptteil des Pulses, der die höchste Intensität enthält, hat trotz der angewendeten Phase noch eine Halbwertsbreite von ≈ 6 fs. Die Ausläufer des Pulses erstrecken sich hingegen über eine Zeitspanne von ca. 50 fs. Da die Amplitude jedoch nur ca. ein Zehntel des Hauptpulses beträgt sind nur kleinere Seiteneffekte zu erwarten. Alle folgenden Rechnung basieren, sofern sie nicht explizit gekennzeichnet sind, auf dem in Abb. 3.6 gezeigten Funktion für das elektrische Feld.

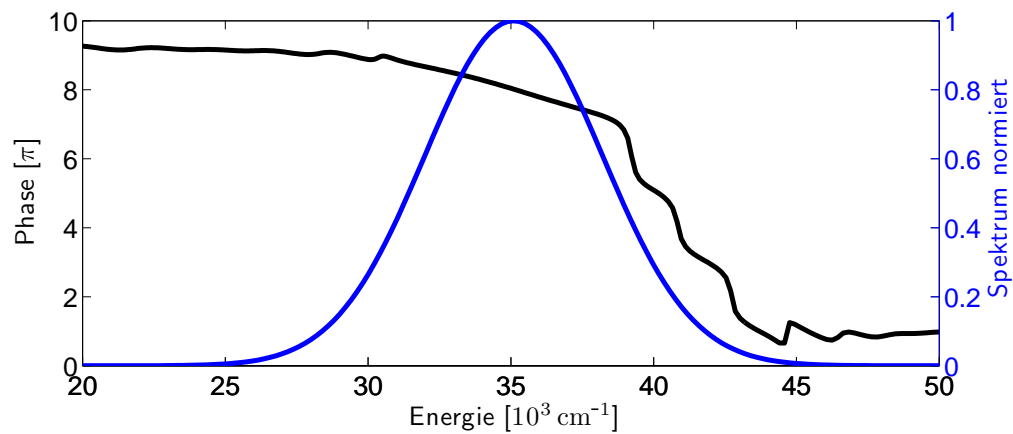


Abbildung 3.5: Phasenfunktion der Spiegel und Spektrum des verwendeten Laserpulses mit 4 fs. Die Zentralfrequenz von 35000 cm^{-1} entspricht einer Wellenlänge von 285 nm. Die näherungsweise lineare Steigung in der Phase ab $\approx 38000 \text{ cm}^{-1}$ läßt darauf schließen, dass die hochfrequenten Anteile stärker verzögert werden.

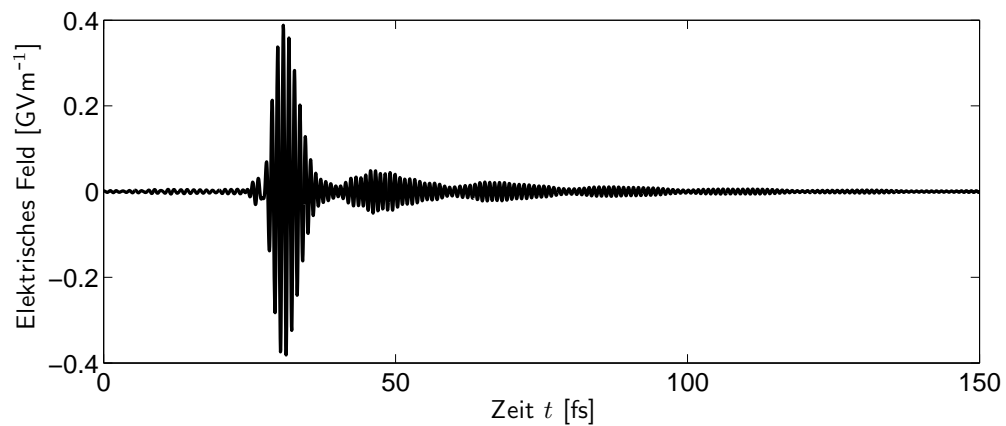


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf des Laserfeldes mit der Phasenfunktion der Spiegel. Der Hauptpuls ist in etwa eine Halbwertsbreite von 6 fs. Deutlich erkennbar sind auch die zeitlich verzögerten Nebenpulse, die aufgrund der Phasenfunktion zustande kommen.

3.4.2 Ratengleichungs Modell

Um den inkohärenten Anteil der Zeitentwicklung zu beschreiben, wird ein Ratengleichungsmodell angewandt. Über die Femtosekundenzeitskala hinaus müssen der Spontanzerfall aus dem elektronisch angeregten Zustand und der Spontanzerfall der vibronischen Niveaus im elektronischen Grundzustand berücksichtigt werden. Die Intensitäten der Laser sind so gewählt, dass diese eine schwache Wechselwirkung im Sinne der Störungstheorie darstellen – das heißt die Anregung vom X- in den A-Zustand findet mit einer geringen Wahrscheinlichkeit statt und skaliert in erster Näherung linear mit der Intensität der Pulse. Die Dissoziation vom A-Zustand in einen der höher liegenden Zustände mittels des Abfragepulses verhält sich analog. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit skaliert zusätzlich mit der Population im A-Zustand und bekommt dadurch insgesamt eine quadratische Intensitätsabhängigkeit. Die Folge aus diesem Verhalten ist, dass die Wahrscheinlichkeit größer ist, das Molekül im A-Zustand vorzufinden, als die dissoziierten Fragmente zu beobachten. Um die Anregung durch die Laserpulse in die Ratengleichungen einzubringen, wird deren Wirkung über die Repetitionsintervalle gemittelt.

Für das Modell müssen vorhandenen Fakten berücksichtigt werden. Diese werden im Folgenden kurz erläutert. Die Spontanemission aus dem elektronisch angeregten A-Zustand ist deutlich schneller ($\tau_{el} \approx 10$ ns), als die Relaxation zwischen Schwingungsniveaus innerhalb eines elektronischen Grundzustands X ($\tau_{vib} \approx 100$ ms). Die Repetitionsrate Γ^{rep} des Lasersystems ist mit 3000 s^{-1} größer als die vibronischen Linienbreiten und somit kann eine Aufheizung des Systems erwartet werden. Um eine Aufheizung zu verhindern, muss die Repetitionsrate kleiner gleich der Relaxationsrate sein. Die Beschreibung durch ein Ratengleichungsmodell ist möglich, da sich die kohärente Zeitentwicklung und die Zeitskala der dissipativen Dynamik deutlich voneinander unterscheiden. In der Zeit zwischen zwei Pulsen kehrt das System durch spontane Emission in den elektronischen Grundzustand zurück und somit sind keinerlei Kohärenzen mehr vorhanden. Die Anregung durch den Laserpuls selbst wird als hinreichend klein angenommen. Dadurch werden also auch keine Kohärenzen innerhalb des X-Zustands aufgebaut. Eine PP-Pulssequenz findet das Molekül immer in einem einzigen Zustand oder in einem gemischten Zustand minimaler Kohärenz vor.

Die Ratenmatrix W enthält zwei grundlegend verschiedene Anteile. Die Wirkung der PP-Laser wird durch Raten repräsentiert bzw. über die Zeit gemittelt und ist somit abhängig von den experimentellen Gegebenheiten wie Pulsdauer, -intensität, Wellenlänge und zeitlicher Verzögerung. Die Spontanemission hingegen ist nur abhängig von den Molekülparametern. Die Einzelbeiträge der Raten sind in Abb. 3.7 schematisch darge-

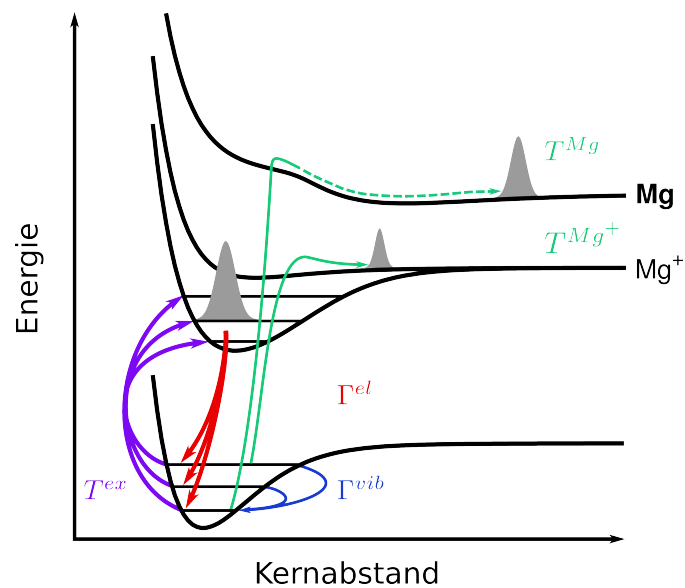


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der einzelnen Beiträge zum Ratengleichungsmodell. Die Raten der Anregungen T^{ex} und der Dissoziation T^{Mg} und T^{Mg^+} werden aus den Lösungen der zeitabhängigen SG gebildet. Das Signal zur Detektion der Wellenpaketbewegung geht dabei aus T^{Mg} hervor. Der Spontanzerfall vom angeregten elektronischen Zustand Γ^{el} ist verantwortlich für das Aufheizen der vibronischen Freiheitsgrade. Die Zerfallsraten Γ^{vib} beschreiben den Vorgang, der das Molekül aus den angeregten Schwingungszuständen in den Grundzustand zurückführt.

stellt.

$$W = \begin{pmatrix} \Gamma^{vib} & \Gamma^{el} & 0 & 0 \\ T^{ex} & 0 & 0 & 0 \\ T^{Mg} & 0 & 0 & 0 \\ T^{Mg^+} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Im Block Γ^{vib} sind die Einstein A-Koeffizienten (2.42) für die ersten 20 vibronischen Niveaus des X-Zustands enthalten. Γ^{vib} hat obere Dreiecksgestalt und deren Matrixelemente sind gegeben durch:

$$\Gamma_{v,v'}^{vib} = \frac{(\Delta\omega_{vib})^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c_0^3} |\langle X, v | \mu | X, v' \rangle|^2. \quad (3.9)$$

Der Block Γ^{el} hat ebenfalls obere Dreiecksgestalt und seine Matrixelemente beschreiben die Übergangsraten der ersten 20 vibronischen Niveaus des A-Zustandes in die ersten 20 vibronischen Niveaus des X-Zustandes.

$$\Gamma_{v,v'}^{el} = \frac{(\Delta\omega_{el})^3}{3\pi\epsilon_0\hbar c_0^3} |\langle X, v | \mu | A, v' \rangle|^2 \quad (3.10)$$

Hier ist $\Delta\omega$ der Frequenzunterschied zwischen den beteiligten Niveaus, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Durch die Matrizen T^{ex} , T^{Mg} , T^{Mg^+} wird die Wirkung der Laserpulse mit einbezogen. Für jeden initialen vibronischen Zustand $|X, v\rangle$ des Moleküls wird die zeitabhängige SG unter Einwirkung der Laserpulse gelöst und die Populationen der Schwingungszustände in X und A bzw. der dissoziierte Anteil ausgewertet. Da sich das System bei endlicher Temperatur bzw. unter Einwirkung der Wiederholung der Laserpulse in unterschiedlichen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands X befindet, muss die kohärente Zeitentwicklung mehrmals für unterschiedliche Startzustände berechnet werden ($|X, 0\rangle$ bis $|X, 19\rangle$ in diesem Fall). Die Anregungsraten T^{ex} enthalten die Übergänge $|X, v\rangle \rightarrow |A, v'\rangle$ und können mittels Projektion der Eigenzustände $|A, v'\rangle$ auf die normierte Wellenfunktion nach Beendigung der PP-Sequenz zum Zeitpunkt t_E ermittelt werden.

$$T_{v,v'}^{ex} = |\langle A, v' | \Psi(t = t_E) \rangle|^2 \Gamma^{rep} \quad (3.11)$$

Multipliziert man die Besetzung mit der Repetitionsrate des Lasersystems Γ^{rep} , so ergibt sich eine effektive Anregungsrate, welche die über ein längeres Zeitintervall gemittelte Auswirkung der Laserpulse jenseits der kohärenten Zeitentwicklung beschreibt (zwischen zwei PP-Sequenzen).

Die Raten der Dissoziation T^{Mg} und T^{Mg^+} lassen sich auf ähnliche Art und Weise bestimmen. Hier werden die Anteile in den jeweiligen Zuständen ausgewertet und

nach deren Dissoziationslimit geordnet. Dabei muss lediglich unterschieden werden ob der Dissoziationskanal einem neutralen Mg oder einem Mg^+ Kation entspricht. Da die Propagation nach einer Zeit t_E abgebrochen wird, ergeben sich die Zuordnungen der Dissoziationskanäle aus zwei Anteilen: Die Dissoziation während der Propagation und nach Beendigung t_E . Verlässt die Wellenfunktion $\Psi(t)$ das Ortsgitter während der numerischen Propagation, so müssen diese Anteile mittels einer Maskenfunktion¹ $\hat{G}(r)$ entfernt und bilanziert werden. Der entfernte Anteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht der Differenz zwischen dem letzten und dem aktuellen Propagationsschritt. Die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation Ξ_v^k während der Propagation ergibt sich durch Integration über die Dauer der Propagation t_0 bis t_E :

$$\Xi_v^k = \int_{t_0}^{t_E} dt \langle \Psi(t) | \hat{G}^\dagger \hat{G} \hat{O}_k | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi(t - \Delta t) | \hat{G}^\dagger \hat{G} \hat{O}_k | \Psi(t - \Delta t) \rangle. \quad (3.12)$$

Ξ_v^k enthält die Dissoziationswahrscheinlichkeit des elektronischen Zustandes k für einen Prozess mit der initialen Wellenfunktion $\Psi(t = 0) \equiv |X, v\rangle$. Der Operator \hat{O}_k projiziert die Gesamtkernwellenfunktion Ψ auf die Kernwellenfunktion eines einzelnen elektronischen Zustand: $\Psi_k = \hat{O}_k \Psi$. Nach der Beendigung der Zeitentwicklung zum Zeitpunkt t_E werden die nicht dissoziierten Anteile auf die elektronischen Zustände projiziert und deren Population ausgewertet:

$$D_v^k = |\langle \Psi(t_E) | \hat{O}_k | \Psi(t_E) \rangle|^2. \quad (3.13)$$

Addiert man die beiden Anteile der Dissoziationswahrscheinlichkeit aus Gl. 3.13 und 3.12 und multipliziert mit der Repetitionsrate Γ^{rep} , so erhält man die Dissoziationsraten $T_v^{\{\text{Mg}, \text{Mg}^+\}}$ für die einzelnen Kanäle:

$$T_v^{\text{Mg}} = \Gamma^{rep} P_v^{\text{Mg}} = \Gamma^{rep} \left(\Xi_v^C + \sum_{k \in \{C, D\}} D_v^k \right), \quad (3.14)$$

$$T_v^{\text{Mg}^+} = \Gamma^{rep} P_v^{\text{Mg}^+} = \Gamma^{rep} \left(\sum_{k \notin C} \Xi_v^k + \sum_{k \in \{B, F, E_1, E_2\}} D_v^k \right). \quad (3.15)$$

Der Anteil Ξ_v^k wird entsprechend des Charakters des Zustands k entweder dem Mg oder dem Mg^+ Kanal zugeordnet (siehe Abb. 3.2). Für den Anteil D_v^k wird Anhand der Potenzialkurven abgeschätzt über welchen Zustand das Molekül dissoziieren wird und so die Zuordnung getroffen. Für den Mg-Kanal sind das die Zustände C und D und für den Mg^+ -Kanal die ungebundenen Zustände B, F, E_1 und E_2 .

¹Die Maskenfunktion wird durch eine Butterworth-Funktion mit den Parametern $x_0 = 18$ au und $n = 30$ realisiert (analog zu Anhang A.3).

Setzt man nun die Ausdrücke der Raten aus Gl. 3.9, 3.10, 3.11, 3.14 und 3.15 in die Ratenmatrix aus Gl. 3.8 ein, so wird die Zeitentwicklung des Populationsvektors \mathbf{p} durch das Differenzialgleichungssystem

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p} = \mathbf{W}\mathbf{p}, \quad (3.16)$$

beschrieben. Die Lösung erfolgt wie in 1.3 beschrieben. Der Vektor \mathbf{p} enthält 20 Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands X, 20 Vibrationsniveaus des A-Zustands und zwei Zustände die die Dissoziation in Mg und Mg⁺ verfolgen.

Auswertung

Mithilfe der Ratengleichungen lässt sich die Dissoziation für beliebige Zeitpunkte vorhersagen. Im Zusammenhang mit dem Experiment kann man Vorhersagen, wie viele Moleküle zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhanden sein werden. Eine anschaulichere Beschreibung zur Darstellung des PP-Signals erhält man, wenn man die Dissoziationswahrscheinlichkeit pro PP-Pulsesequenz errechnet. Damit die interne Temperatur der Moleküle entsprechend berücksichtigt werden kann, entwickelt man das Ratengleichungssystem bis zu dem Zeitpunkt, bis sich im elektronischen Grundzustand eine stationäre Verteilung der Schwingungszustände eingestellt hat². Multipliziert man die Populationen p_v^{eq} aller vibronischen Niveaus des X-Zustandes mit den zugehörigen Dissoziationswahrscheinlichkeiten aus Gl. 3.14, so erhält man die mittlere Dissoziationswahrscheinlichkeit für eine einzelne PP-Sequenz.

$$\Pi^{Mg} = \sum_v p_{X,v}^{eq} P_v^{Mg} \quad (3.17)$$

Die Verwendung einer stationären Verteilung stellt eine Näherung dar. Es wird eine kurze Zeitspanne vernachlässigt, in der sich die Vibrationen der ursprünglichen kalten Moleküle aufheizen. Für den Vergleich mit dem Experiment ist die Vereinfachung jedoch unerheblich, da die Moleküle unter Einwirkung der Laserpulse sehr schnell eine konstante interne Temperatur erreichen und diese Phase nur einen Bruchteil der Experimentdauer betrifft. Berechnet man nun Π^{Mg} für alle Pulsverzögerungen τ erhält man daraus das PP-Signal. Des weiteren wird noch ein zusätzlicher Bearbeitungsschritt angefügt. Da das PP-Signal Interferenzeffekte im Bereich der Trägerfrequenz des Lasers enthält, wird das Signal zusätzlich mit einem Tiefpassfilter bearbeitet (Anhang A.3) um nur die Wellenpaketbewegung zu erfassen. Die Zeitkonstante der hochfrequenten Anteile liegt unter 0.5 fs. Da im Experiment über viele Messungen bei einer Verzögerung gemittelt wird, kann davon ausgegangen werden, dass τ über eine vergleichbares Zeitintervall gemittelt (entspricht einem Tiefpassfilter).

²Stationär bedeutet in diesem Fall, dass sich die Form der Verteilung nicht mehr verändert. Durch die vorhandene Dissoziation wird Gesamtpopulation im X-Zustand fortlaufend kleiner.

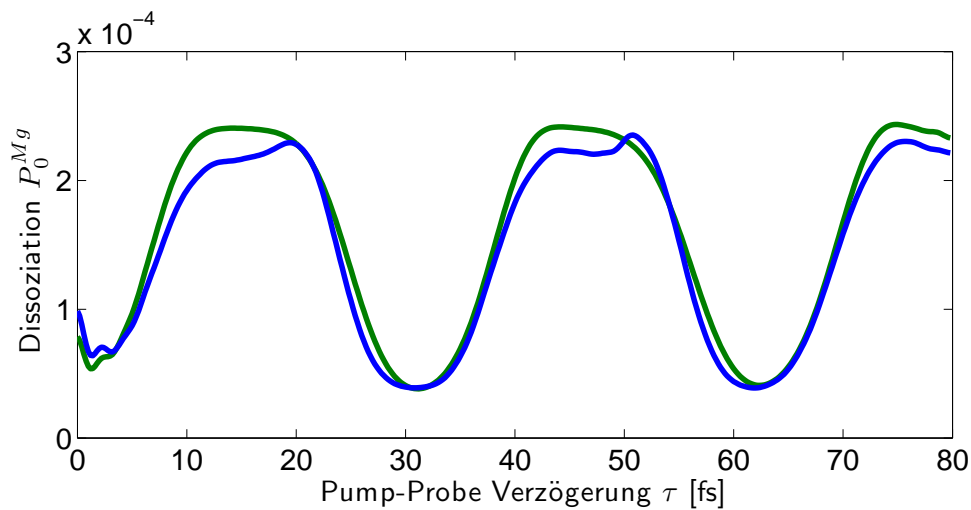


Abbildung 3.8: Vergleich verschiedener Pulsformen. Dissoziationswahrscheinlichkeit in den Mg-Kanal nach einer einzelnen PP-Sequenz. Grün: 4 fs, 285 nm, 20 GWcm^{-2} (skaliert mit Faktor 2 um unterschiedlicher Pulsenergie gerecht zu werden). Blau: zusätzlich mit Phasenfunktion der Spiegel.

3.5 Ergebnisse

3.5.1 Einfluß der Pulsparameter

Um die optimalen Parameter für das Experiment zu bestimmen und störende Einflüsse identifizieren zu können, werden verschiedene Pulsparameter und deren Einfluss auf das Messsignal getestet. Hierzu wird ausschließlich das Dissoziationssignal ausgewertet, welches die SG liefert. Für das PP-Signal werden die Dissoziationswahrscheinlichkeiten $P_0^{\{Mg, Mg^+\}}$ aus Gl. 3.14 und 3.15 ausgewertet. Heizeffekte werden entsprechend nicht abgebildet.

Phasenfunktion

Wie in Abschnitt 3.4.1 erwähnt, werden die gaussförmigen Laserpulse durch die Phasenfunktion der Spiegel verändert. Ein Vergleich mit unmodifizierten Laserpulsen soll zeigen, ob die Form des Dissoziationssignals grundlegend verändert wird. Für die Simulation werden Pulse mit einer Wellenlänge von 285 nm einer Intensität von 20 GWcm^{-2} und einer Halbwertsbreite von 4 fs verwendet. In Abb. 3.8 sind die Dissoziationswahrscheinlichkeiten in den neutralen Mg Zustand für beide Pulse gegen die PP Verzögerungen aufgetragen. Die Grundform des Signals bleibt erhalten – zu sehen ist eine \sin^2 -förmige Modulation der Dissoziationswahrscheinlichkeit. Durch den Einfluss der

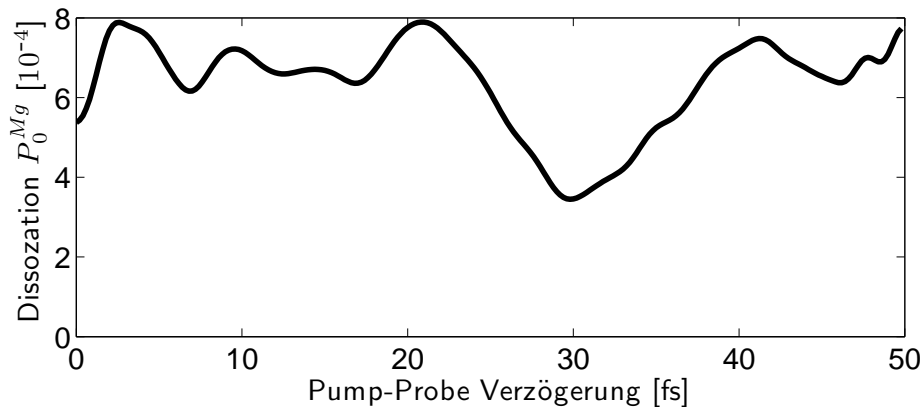


Abbildung 3.9: PP-Signal für 260 nm Pulse. ($\sigma = 4$ fs, $I = 40$ GWcm $^{-2}$). Die Resonanz mit höher liegenden Zuständen führt zu einer Reduzierung der Ortsabhängigkeit des Signals.

verzögerten Subpulse entstehen leichte, aber gut sichtbare Verzerrungen des Signals im Bereich der Maxima. Die zugehörigen Mg $^{+}$ -Signale sind nicht gezeigt, da diese um mehrere Größenordnungen schwächer sind.

Wellenlänge

Deutlich empfindlicher reagiert das PP-Signal auf die Wellenlänge der Laserpulse. Eine Verlagerung zu kürzeren Wellenlängen erscheint naheliegend, da diese im Experiment gut zugänglich wären. In Abb. 3.9 ist das PP Signal für Laserpulse einer Wellenlänge von 260 nm gezeigt. Der klare Zusammenhang zwischen dem Ort des Wellenpakets und der Dissoziationswahrscheinlichkeit, wie er zuvor in Abb. 3.8 zu erkennen ist, geht verloren. Aufgrund der stärkeren Beteiligung des höher liegenden D-Zustand ist eine Überlagerung mehrerer Übergänge enthalten und die Dissoziation ist über einen breiten Bereich von τ ähnlich wahrscheinlich. Die 260 nm Pulse eignen sich nicht um die Wellenpaketbewegung zu detektieren.

Einfluß der Repetitionsrate

Die größte Auswirkung auf das Experiment ist bei der Variation der Repetitionsrate zu erwarten. Um deren Einfluß zu bestimmen, wird in den folgenden Abschnitten das PP-Signal mithilfe der Ratengleichungen berechnet (Kap. 3.4.2). Der Pumpimpuls erzeugt ein Wellenpaket im A-Zustand. Dieses Wellenpaket wird nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit dissoziiert ($\approx 10^{-3}$). Dadurch bleibt ein signifikanter Anteil an Population im A-Zustand zurück. Entsprechend der Franck-Condon Faktoren (Abb. A.2)

wird diese Population bei der Spontanemission über mehrere Vibrationsniveaus im X-Zustand verteilt und erzeugt dadurch einen, im Sinne einer Dichtematrix, gemischten Zustand. Anfangs und im optimalen Fall startet das Experiment aus dem Grundzustand $|X, v = 0\rangle$. Die folgenden PP-Sequenzen starten aus verschiedenen Zuständen, die zum einen eine andere Form des Signals liefern und zum anderen die Wahrscheinlichkeit für den Übergang in den Mg^+ -Dissoziationskanal erhöhen. Für hoch angeregte Schwingungszustände wird zusätzlich der B-Zustand in einem Einphotonenprozess zugänglich. Die Dissoziation in den Mg-Kanal über den C-Zustand hingegen ist ein Zweiphotonenprozess und hat somit eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität des Lasers. Es zu erwarten, dass der Mg^+ -Kanal das PP-Signal dominiert wenn $|X, v \gg 0\rangle$.

Das unmodifizierte Lasersystem liefert Pulse mit einer Rate von 3000 s^{-1} . Vergleicht man dies mit der Zerfallsrate des angeregten Schwingungsniveaus $|X, v = 1\rangle$ von 10 s^{-1} , so wird deutlich, dass ein Aufheizen zu erwarten ist. Um dieses Verhalten quantitativ zu beschreiben, wird der Erwartungswert der Vibrationsquantenzahl $\langle v \rangle$ im X-Zustand betrachtet:

$$\langle v \rangle = \sum_v v p_{X,v}. \quad (3.18)$$

Die Summe läuft dabei über die Populationen $p_{X,v}$ der Vibrationsniveaus v . Es muss beachtet werden, dass das Aufheizverhalten zusätzlich von der Verzögerung τ abhängt. Da mit τ auch die Phasenbeziehung zwischen den Pulsen variiert, wird dadurch die Richtung des, durch den Probelaser, ausgelösten Populationstransfers zwischen X und A bestimmt. Die elektronische Kohärenz bestimmt, wie viel Population zwischen X und A vom Probepuls zurück in den Grundzustand transferiert wird. Am inneren Umkehrpunkt ist der Überlapp der Kernwellenpakete am größten und der Laser kann optimal am oszillierenden Dipol angreifen [105]. Je mehr Population sich unmittelbar nach der PP-Sequenz in A befindet, um so stärker wird sich das System aufheizen.

In Abb. 3.10 ist die mittlere Vibrationsquantenzahl gegen die Repetitionsrate aufgetragen. Mithilfe der Ratengleichungen wurde das System für einen Zeitraum entwickelt, nach dem die Schwingungsverteilung als stationär angesehen werden kann. Zusätzlich zur Repetitionsrate ist $\langle v \rangle$ von der Pulsverzögerung τ abhängig. Um diese Tatsache kompakter darzustellen wird jedem Wert von $\langle v \rangle$ (Γ^{rep}, τ) über ein Intervall $\tau \in [0; 80]$ fs gemittelt und die Standardabweichung bestimmt (wird durch die Fehlerbalken angedeutet). Bei der Betrachtung des Diagramms fällt auf, dass $\langle v \rangle$ für kleine Wiederholraten besonders schnell ansteigt. Für die experimentell zunächst zugängliche Repetitionsrate von 3000 s^{-1} beträgt der Erwartungswert $\langle v \rangle$ bereits 2.8. Vergleicht man diesen Wert mit der Temperatur im Modell des harmonischen Oszillators, so würde dies einer Temperatur von etwa 8000 K entsprechen. Geht man von der Forderung aus, dass die Ionen mit größter Wahrscheinlichkeit im Grundzustand sind, d.h. $\langle v \rangle < 0.5$, so ist das der Fall für $\Gamma_r < 400 \text{ s}^{-1}$.

In Abb. 3.11 sind exemplarisch die Vibrationsverteilungen für drei verschiedene Repetitionsraten dargestellt. Abbildung 3.11(a) zeigt die Verteilung für $\Gamma^{rep} = 10 \text{ s}^{-1}$.

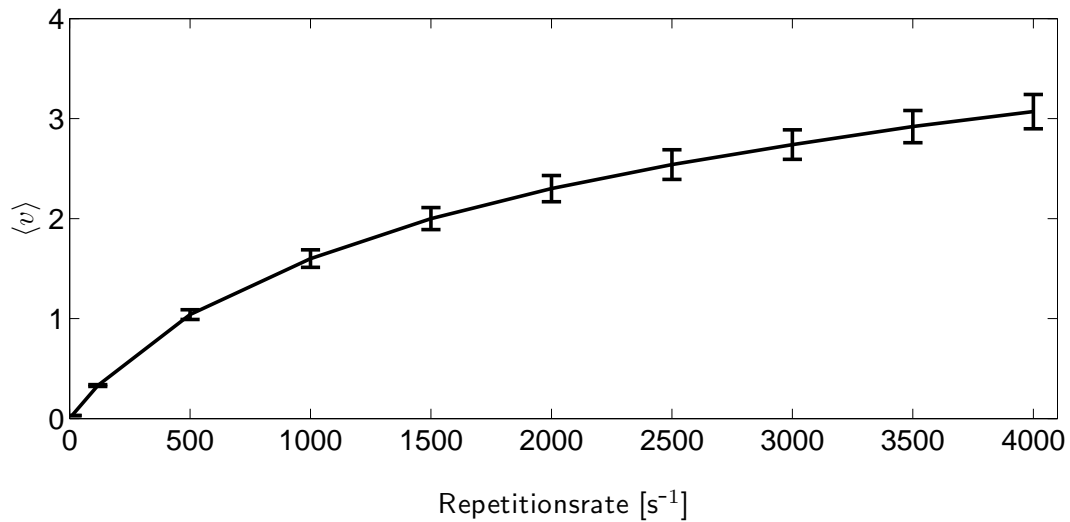


Abbildung 3.10: Einfluß der Repetitionsrate auf das Aufheizverhalten. Aufgetragen ist die mittlere Vibrationsquantenzahl $\langle v \rangle$ im stationären Zustand gegen die Repetitionsrate Γ_r . Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung für verschiedene PP-Verzögerungen.

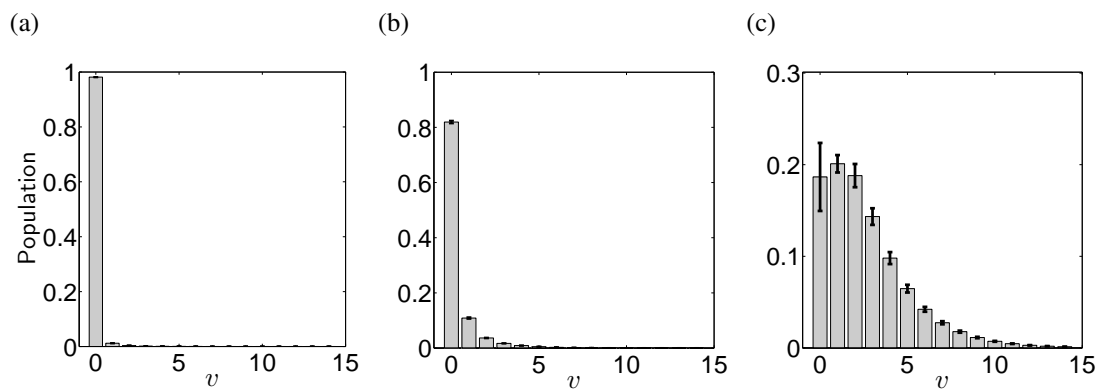


Abbildung 3.11: Einfluß der Repetitionsrate auf das Aufheizverhalten. Verteilungen über die Vibrationszustände im X Zustand bei verschiedenen Repetitionsraten im Gleichgewichtszustand: (a) $10 s^{-1}$, (b) $117 s^{-1}$ (c) $3000 s^{-1}$. Die Fehlerbalken zeigen die Abweichungen für verschiedene Pulsverzögerungen τ (Standardabweichung bzw. Mittelung über ein 80 fs Intervall).

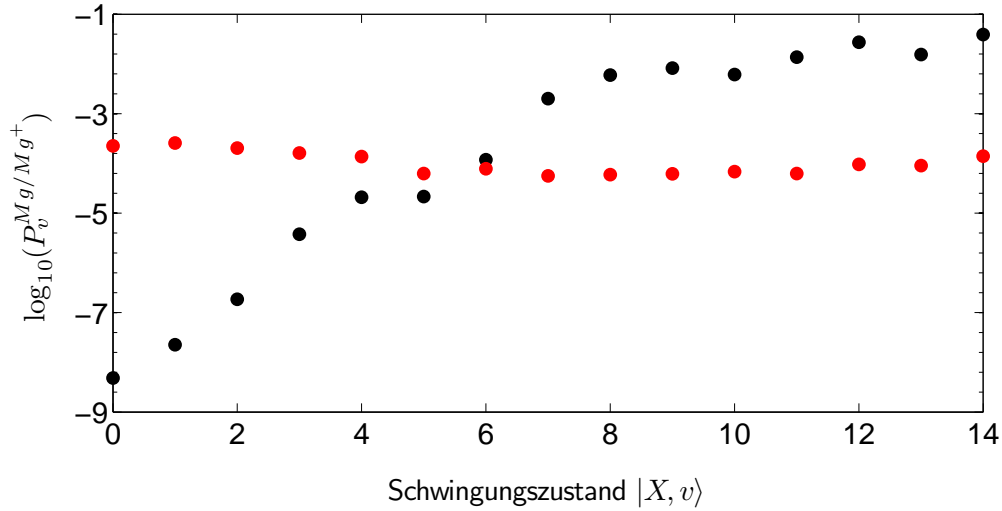


Abbildung 3.12: Dissoziationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der initialen Wellenfunktion $|X, v\rangle$. Die roten Punkte zeigen die Wahrscheinlichkeit nach der PP-Sequenz Mg-Atome vorzufinden. Die Wahrscheinlichkeit das Molekül in Mg^+ zu dissoziieren (schwarz) steigt exponentiell mit dem Schwingungszustand.

Dies wäre eine optimale Repetitionsrate, da diese in etwa der Spontanemissionsrate von $|X, v = 1\rangle$ entspricht und somit die Abkühlrate noch größer ist. Die Heizrate ist proportional zur Population in A. Über 95 % der Population befinden sich hier im Grundzustand $v = 0$. In der Abbildung 3.11(b) ist die Verteilung für $\Gamma^{rep} = 117 \text{ s}^{-1}$ dargestellt. Diese reduzierte Rate wurde in Anlehnung an das Experiment gewählt und stellt einen guten Kompromiss zwischen Aufheizverhalten und Experimentdauer dar. Hier sind immer noch 80 % aller Moleküle in $|X, v = 0\rangle$. Ausserdem sind nur die ersten drei angeregten Vibrationszustände Zustände nennenswert besetzt. Das Ergebnis für die ursprüngliche, unmodifizierte Repetitionsrate von 3000 s^{-1} in Abb. 3.11(c) zeigt hingegen eine sehr breite Verteilung, die sich über mehr als zehn Niveaus erstreckt. Lediglich 20 % befinden sich im Grundzustand. Beachtet man die Tatsache, dass $|X, v = 10\rangle$ bereits einer Energie von 12900 cm^{-1} überhalb dem Grundzustand $|X, v = 0\rangle$ entspricht, so wird deutlich, dass im PP-Prozess auch höher liegende Dissoziationskanäle beteiligt werden. Der Dipolübergang von X nach B wird dadurch resonant. Dies führt, wie im Falle kürzerer Wellenlängen, zu einer Verzerrung des eigentlichen Signals und einer geringeren Modulationstiefe. Außerdem ist durch die inkohärente Überlagerung mehrerer Anregungspfade die Abhängigkeit von der Pulsverzögerung nicht mehr ausgeprägt.

Um den Einfluß der Repetitionsraten bzw. der Startzustände $|X, v\rangle$ auf das Verhältnis von Mg zu Mg^+ -Kanal quantifizieren zu können, betrachtet man die Dissoziationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Vibrationsniveau (Gl. 3.14 und 3.15). In

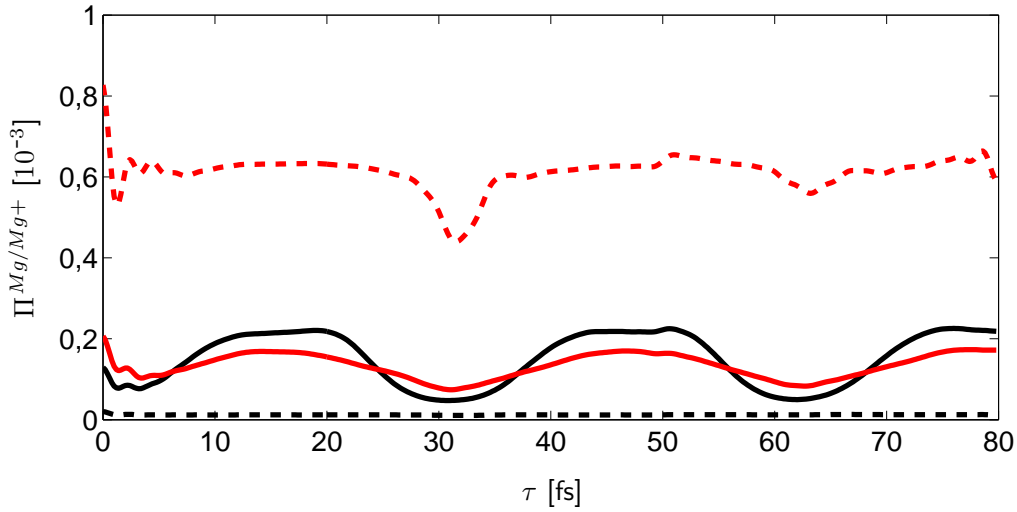


Abbildung 3.13: PP-Signale für verschiedene Repetitionsraten. Schwarz 117 s^{-1} , rot 3000 s^{-1} , Durchgezogene Linie Mg-Kanal, gestrichelte Linie Mg^+ -Kanal. Ein großes Mg^+ -Signal erschwert die Detektion mit wenigen Ionen, durch eine Überdeckung des Mg-Kanals.

Abb. 3.12 sind P_v^{Mg} und $P_v^{\text{Mg}^+}$ logarithmisch gegen v aufgetragen. Für den Mg-Kanal variiert die Wahrscheinlichkeit innerhalb der ersten fünfzehn Schwingungsniveaus bereits über eine Größenordnung. Für den Mg^+ -Kanal hingegen wächst die Wahrscheinlichkeit bis $v = 8$ sogar exponentiell an. Aus dem Diagramm lässt sich klar ablesen, dass nur Zustände mit $v < 4$ besetzt sein dürfen. Damit kann die Dissoziation in die Mg^+ -Zustände um mindestens eine Größenordnung unterdrückt werden. Im Experiment ist ein kleines Verhältnis $P^{\text{Mg}^+}/P^{\text{Mg}}$ von grundlegender Bedeutung. Will man das Experiment mit wenigen Ionen durchführen, so ist jedes Mg^+ Ereignis störend, da es zum eigentlichen Signal nichts beiträgt.

Stellt man die Simulationen der PP-Signale für verschiedene Repetitionsraten gegenüber, so kann der Unterschied klar herausgestellt werden. In Abb. 3.13 sind die Dissoziationswahrscheinlichkeiten pro PP-Sequenz für beide Dissoziationskanäle gegen die Pulsverzögerung τ aufgetragen. Für $\Gamma^{\text{rep}} = 117 \text{ s}^{-1}$ zeigt sich ein deutlich moduliertes Mg-Signal. Der Anteil an Mg^+ ist stark unterdrückt. Bei $\Gamma^{\text{rep}} = 3000 \text{ s}^{-1}$ ist das Mg-Signal noch vorhanden, ist aber deutlich schwächer moduliert. Das Verhältnis vom Maximum zum Minimum beträgt noch etwa zwei Drittel des ursprünglichen Wertes. Das Mg^+ -Signal ist um das dreifache größer als das Mg-Signal und überdeckt so die Messung des PP-Signals.

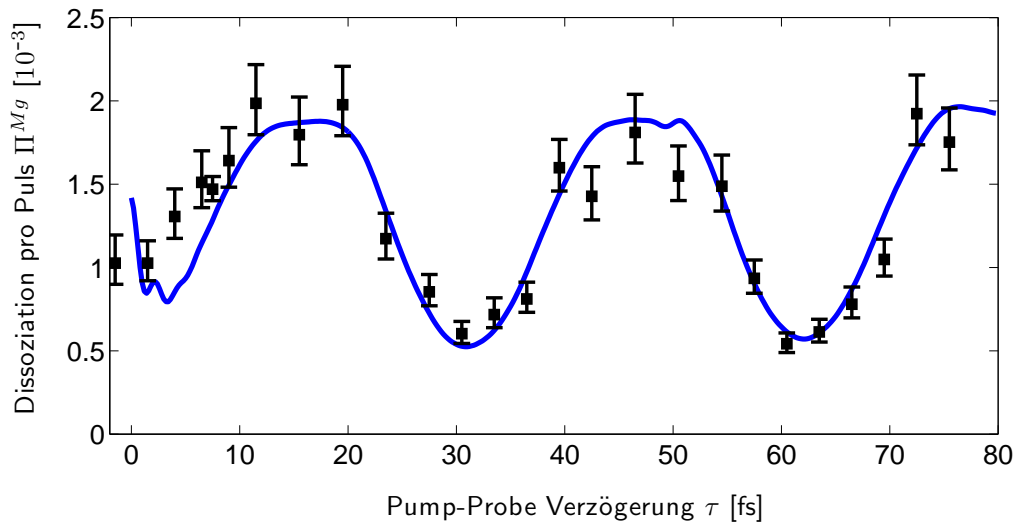


Abbildung 3.14: Vergleich des PP-Signals aus dem Experiment [6, 7] mit der Simulation $\Gamma_r = 117 \text{ s}^{-1}$. Die Maximas bzw. Minimas des PP-Signals entsprechen den äußeren und inneren Umkehrpunkten des Wellenpakets. Die Abflachung an den Maximas ist auf die Anharmonizität des A-Zustandes, sowie die Abflachung des C-Potenzials im Bereich des äußeren Umkehrpunkts zurückzuführen.

3.5.2 Vergleich mit dem Pump-Probe-Experiment

Wie in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, müssen bestimmte Anforderungen an die PP-Sequenz eingehalten werden, um das Experiment mit wenigen Ionen durchführen zu können. Aus Kap. 3.5.1 ergeben sich folgende günstige Parameter: Eine Wellenlänge von 285 nm und eine Repetitionsrate von 117 s^{-1} .

In Abb. 3.14 sind die experimentellen Daten zusammen mit der simulierten PP-Kurve gezeigt. Im Experiment ist die wirksame Intensität der Laserpulse an den Ionen nicht exakt bekannt. Das führt dazu, dass die Amplitude der theoretisch bestimmte Kurve skaliert werden muss. Anhand der durchgeführten Skalierung lässt sich abschätzen, dass die wirksame Intensität in etwa 60 GWcm^{-2} beträgt. Die aus den Eigenwerten abgeschätzte Umlaufzeit des Wellenpaketes von 30.4 fs findet sich sowohl im Experiment als auch in der Simulation wieder. Die Wellenpaketbewegung lässt sich hervorragend reproduzieren. Alle Datenpunkte liegen im Bereich von zwei Standardabweichungen [7]. Hier werden die idealisierten Bedingungen deutlich: Die experimentellen Ergebnisse stimmen selbst für sehr kleine Verzögerungen noch gut mit der Simulation überein. Eine Überdeckung des Signals durch polarisierte Moleküle in der Umgebung, wie man es in kondensierter Phase beobachtet, findet hier nicht statt. Außerdem bleibt die Kohärenz des Wellenpake-

tes über die betrachteten 80 fs vollständig erhalten. Eine, durch die Umgebung bedingte Dephasierung, ist nicht zu beobachten.

Kleinere Abweichungen der experimentellen Datenpunkte lassen sich auf eventuelle Abweichungen des Laserspektrums von der angenommenen Form der Laserpulse zurückführen. Die Tatsache, dass die experimentellen Daten im Bereich zwischen 0 und 10 fs eine tendenziell größere Dissoziation aufweisen als erwartet, legt die Vermutung nahe, dass die Pulse eine etwas größere Halbwertsbreite haben, als in der Theorie angenommen.

3.5.3 Schema für gezielte Kühlung mittels Pulssequenz

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse lässt sich ein theoretischer Vorschlag machen, wie das Aufheizen der Molekülonen effektiv unterdrückt werden kann. Eine einfache, experimentell implementierbare Strategie würde es ermöglichen das Experiment mit einer höheren Repetitionsrate durchzuführen und somit die Dauer einer Messung erheblich zu verkürzen. Bei genauerer Betrachtung des Problems stellt man fest, dass nach Beendigung einer PP-Sequenz ein Teil des erzeugten Wellenpaketes im A-Zustand zurückbleibt. Der darauf folgende Spontanzerfall und die daraus resultierende breite Verteilung über die Vibrationsniveaus im Grundzustand sind die Ursache des Heizeffektes.

Eine mögliche Strategie dem entgegenzuwirken, könnte darin bestehen, das Schema um Dumppulse zu erweitern und die im System vorhandene Kohärenz zu nutzen. Transferiert man das nach der PP-Sequenz im A-Zustand verbliebene Wellenpaket mittels stimulierter Emission wieder in den Grundzustand $|X, v = 0\rangle$, so senkt sich damit der Anteil der Population, der sich über Zustände $|X, v > 0\rangle$ verteilen kann. Die effektive Heizrate sollte sich so unterdrücken lassen. Um diese Forderungen zu erfüllen, muss man Folgendes berücksichtigen. Sowohl der Pump- als auch der Probepuls erzeugen ein Wellenpaket im A-Zustand. In erster Näherung erhält man, zwei Anteile, die sich unabhängig voneinander bewegen. Der Puls, der den Effekt des Pumpulses rückgängig macht (D_1), muss nach dem Probepuls kommen um den Abfrageprozess nicht zu unterdrücken oder zu stören. Der Überlapp des Wellenpaketes mit dem Grundzustand ist maximal im Franck-Condon Bereich, also am inneren Umkehrpunkt. Im Fall des MgH^+ beträgt die Zeit für einen vollen Umlauf $T = 30$ fs, d.h. D_1 muss in etwa um ein ganzzahliges Vielfaches n dieser Umlaufzeit verzögert werden. Zusätzlich muss T genau so abgestimmt werden, dass die Phasenbeziehung zwischen beiden Pulsen zu einer stimulierten Emission führt. Analoges gilt, um das Wellenpaket des Probepulses rückgängig zu machen. Dieser Puls (D_2) muss entsprechend um nT gegenüber dem Probepuls verzögert werden. In Abb. 3.15 ist das notwendige Schema anhand des Populationsverlaufs $p_A(t)$ gezeigt. Die Pump-Probepuls Verzögerung ist $\tau = 10$ fs und so gewählt, dass die Pulse voneinander getrennt sind und der Populationsverlauf deutlich zu erkennen ist. Der Pump- und der Probepuls verursachen eine Absorption, die im gewählten Beispiel je einen Populationsanstieg in A um $7 \cdot 10^{-3}$ verursacht. Die gewählten Dumppulse haben

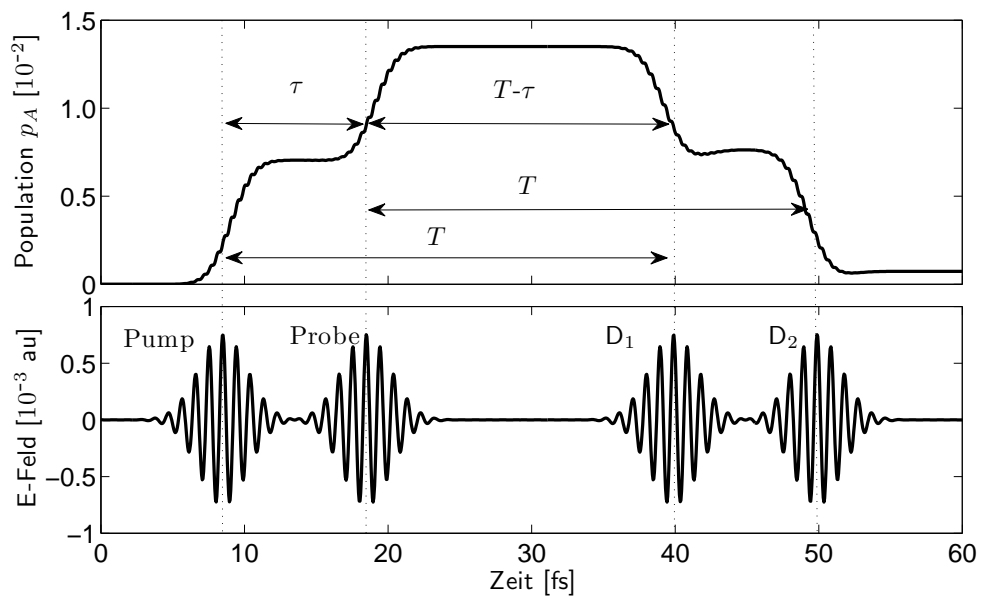


Abbildung 3.15: PP-Schema mit zusätzlichen Abregungspulsen. Im oberen Diagramm ist die Population im A-Zustand während der Pulssequenz gezeigt. Pump- und Probepuls bevölkern den Zustand schrittweise. Im unteren Bild ist die Pulssequenz abgebildet. Zusätzlich sind dem Pump- und dem Probepuls je ein Dumpuls in einen festen zeitlichen Abstand T zugeordnet (D_1 und D_2). D_1 hat zusätzlich noch die Wirkung eines Probepulses. Von daher ist das Signal abhängig von zwei Verzögerungen: τ und $T - \tau$. Die Population in A wird dadurch um ca. einen Faktor 20 unterdrückt.

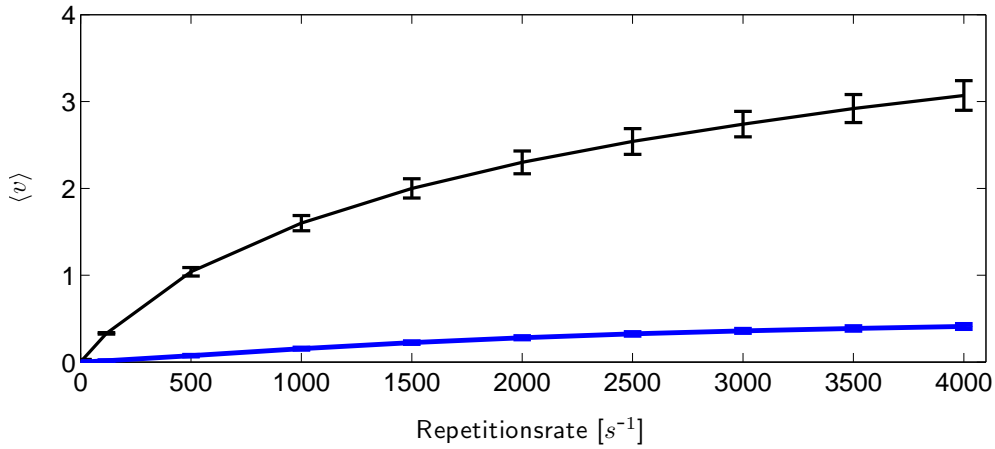


Abbildung 3.16: Einfluss der Repetitionsrate auf das Aufheizverhalten mit und ohne aktive Unterdrückung der Heizprozesse. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung für verschiedene PP-Verzögerungen. Schwarze Kurve: Daten aus Abb. 3.10, ohne Unterdrückung der Heizprozesse. Blaue Kurve: mit aktiver Unterdrückung der Heizprozesse.

den erwünschten gegenteiligen Effekt und depopulieren den A-Zustand schrittweise. Die Population im A-Zustand ist nach Beendigung der Sequenz um etwa einen Faktor 20 unterdrückt. Die Heizrate ist proportional zur Population und ist somit um $1/20$ langsamer.

In Abb. 3.16 ist das Verhalten von $\langle v \rangle$ gegenüber der unmodifizierten Sequenz dargestellt. Das Laserfeld $\varepsilon_L(t)$ enthält zusätzlich die entsprechenden Dumpulse. Der stationären Vibrationsverteilungen sind mithilfe der Ratengleichungen ermittelt worden. Wie erwartet ist die mittlere Anregung der Schwingungsniveaus deutlich geringer. Selbst bei der maximalen Repetitionsrate von 3000 s^{-1} sind die Moleküle die meiste Zeit im Grundzustand $|X, v = 0\rangle$.

Die Modifikation der Pulssequenz legt nahe, dass sich das Dissoziationsverhalten verändert. Das Mg Signal besteht nun aus einer Überlagerung von zwei, in erster Näherung unabhängigen, Anteilen: Dem ursprünglichen Signal des PP Experiments $P^{Mg}(\tau)$ und einem weiteren PP Experiment $P^{Mg}(T - \tau)$ (siehe 3.15). Dieser neue Prozess ergibt sich aus dem Probepuls und dem D_1 Puls. Der D_1 -Puls fungiert wiederum als Abfragepuls für das, vom Probepuls, erzeugte Wellenpaket. Im gewählten Beispiel sind beide Signale aber symmetrisch zueinander, sodass der doppelte PP-Prozess nicht in der Form des Signals sichtbar sein sollte. In Abb. 3.17 ist das veränderte PP-Signal des Mg-Dissoziationskanals gezeigt. Die graue, gestrichelte Linie zeigt das PP-Signal unter Hinzunahme von Dumpulsen nach einer Oszillationsperiode (wie im Schema in Abb. 3.15). Für $\tau > T$, also wenn der Probepuls nach D_1 eingestrahlt wird, ist das Signal ausgelöscht bzw. stark unterdrückt, da das Wellenpaket bereits aus dem A-Zustand entfernt

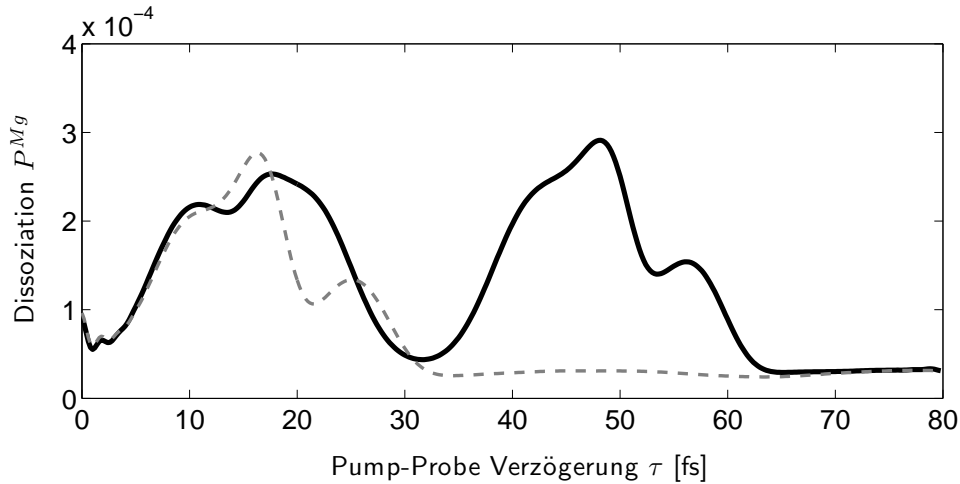


Abbildung 3.17: PP-Signal mit Dumpspulsen. Die graue Linie zeigt das Signal einer PP-Sequenz mit Dumpspulsen nach einer Oszillationsperiode. Für Verzögerungen größer 32 fs wird das Signal ausgelöscht, da der Probepuls kein Wellenpaket im A-Zustand mehr vorfindet. Im Messintervall zwischen 0 fs und 30 fs ist das PP-Signal zu erkennen. Dies besteht nun aus einer Überlagerung zweier Signale: $P^{Mg}(\tau)$ und $P^{Mg}(T - \tau)$. Verlängert man die Verzögerung der Dumppulse auf zwei Oszillationsperioden (schwarz), so verlängert sich auch das mögliche Messintervall.

wurde. Um das Messintervall für τ zu verlängern, können die Dumppulse um zwei Oszillationsperioden ($2T$) verzögert werden. Die schwarze Linie zeigt, das Signal für ein Dumpschema nach zwei Umläufen des Wellenpakets. Die Auslöschung des PP-Signals findet hier entsprechend später statt ($\tau > 2T$). Prinzipiell ist die maximale Verzögerung der Dumppulse durch die Anharmonizität des Potentials limitiert (≈ 850 fs). Eine Dephasierung des Wellenpakets reduziert die Effizienz der Dumppulse. Vergleicht man den Verlauf der beiden Kurven z. B. mit Abb. 3.14 so erkennt man, dass die Detektion der Wellenpaketbewegung unter dem Einfluß der Dumppulse weiterhin möglich ist. Der \sin^2 -förmige Verlauf des Signals bleibt grundlegend erhalten. Des Weiteren sieht man ein lokales Minimum bei 22 fs (grau, gestrichelte Linie) bzw. 55 fs (schwarze Linie). Dieser Effekt ist auf eine Interferenz zwischen dem vom Probepuls erzeugten Wellenpaket und dem D_1 -Puls zurückzuführen. Das dissoziierende Wellenpaket im C-Zustand und das zweite, vom Probepuls erzeugte Wellenpaket hat zum Zeitpunkt des D_1 -Pulses einen Überlapp im Orts- und Impulsraum mit dem Wellenpaket im A-Zustand. Infolgedessen wird ein Teil der Population von der dissoziativen Potenzialkurve mittels stimulierter Emission zurück in den A-Zustand transferiert.

Die vorgestellte Methode adressiert eine wesentliche Problemstellung des Experiments und bietet eine einfache Lösung zur Verbesserung. Die Voraussetzung um diesen Vorschlag umsetzen zu können, ist eine stabile und präzise zeitliche Ausrichtung aller

Pulse. Um die nötige Phasenstabilität gewährleisten zu können, darf die Verzögerung der Abfragepulse bei der hier verwendeten Wellenlänge nicht mehr als 0.2 fs abweichen. Derartige Stabilitäten sind prinzipiell experimentell realisierbar [106].

3.5.4 Zusammenfassung

Die Kombination aus Experiment und Theorie konnte hier erfolgreich zeigen, dass sich Einzelmolekülonen in einer Ionenfalle mit Femtosekunden Laserpulsen gezielt manipulieren lassen. Die Wellenpaketbewegung des MgH^+ -Kations im angeregten elektronischen Zustand konnte mithilfe der verwendeten ultrakurzen UV-Pulse sichtbar gemacht werden. Das erstellte theoretische Modell konnte mit den experimentellen Befunden sehr gut in Einklang gebracht werden. Die Simulation kommt, abgesehen von der nicht genau bestimmbar an der Probe wirksamen Laserintensität, ohne freie Parameter aus. Die dekohärenzfreie Umgebung der Ionenfalle ermöglichte ein Experiment unter Bedingungen, wie sie oft nur in theoretischen Modellen unter der Annahme von Idealbedingungen gegeben sind. Die Entkopplung der Moleküle von der Umgebung führt unter realen Bedingungen auch zu neuen Herausforderungen. Durch die Lokalisierung in der Falle werden die Ionen wiederholt von den Pulsen getroffen. Im Experiment, als auch in der Theorie wurde gezeigt, dass die Laserpulse ein Aufheizen der Molekülonen verursachen. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell geht über die zeitabhängige SG zur Beschreibung der Wellenpaket Bewegung hinaus. Die Einbettung in ein Raten-gleichungssystem ermöglichte eine Vorhersage unter realistischen Laborbedingungen.

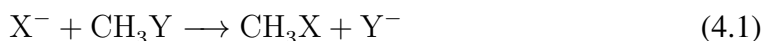
Die gewonnenen Erkenntnisse und das Verständnis aller beteiligten Prozesse ermöglichten es, einen theoretischen Vorschlag für ein modifiziertes Anregungsschema zu machen. Das vibrationelle Aufheizen der Moleküle kann dadurch effektiv unterdrückt werden. Eine solche Möglichkeit ist hinsichtlich zukünftiger Experimente, die mit Einzelmolekülonen in einer Falle arbeiten wollen, wichtig.

Das Experiment konnte erstmals zeigen, dass eine Anregung von Einzelionen mit ultrakurzen Laserpulsen in einem Coulombkristall möglich ist und stellt somit eine wichtige Grundlage für weitergehende Anwendung dar. Angedacht ist die Verwendung von Röntgenpulsen für zeitaufgelöste Beugungsexperimente an z. B. einzelnen Proteinen. Die idealen Verhältnisse in der Falle und der hohe Grad an Kontrolle über die internen und externen Freiheitsgrade eröffnen auch neue Möglichkeiten um Moleküle als Basis für Quantencomputer einzusetzen [107].

Kapitel 4

Quantendynamik der Stossreaktion: Chlorid + Methyliodid

Die S_N2 -Reaktion ist eine fundamentale Reaktion in der Chemie [108], die weitreichende Anwendungsbeispiele im Bereich der organischen Chemie und der Biochemie hat. Der Mechanismus dieser bimolekularen Substitutionsreaktion ist ein konzertierter Angriff eines Nucleophils X unter Austausch einer Abgangsgruppe Y . Die einfachste Variante dieser Reaktion ist:

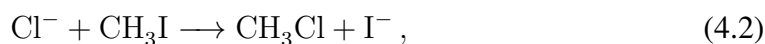


Eine Charakteristik dieser Reaktion ist die Umkehr der Konfiguration am C-Atom, die sogenannte Walden-Inversion [109], welche im Falle eines chiralen C-Atoms zu einer Inversion des Stereoisomers führt. Das Nucleophil greift dabei von der Rückseite, also der Abgangsgruppe gegenüberliegenden Seite am Kohlenstoff, an und doniert Elektronendichte in das antibindende Orbital der CY -Bindung und lockert diese. Dabei ändert sich der Winkel der CH_3 -Gruppe bis diese am Übergangszustand näherungsweise planar ist. Danach wird die Abgangsgruppe ausgestoßen und das C-Atom geht wieder in einen sp^3 -hybridisierten Zustand über.

Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich, wenn man den Verlauf der Reaktion in Gasphase mit dem in Lösung vergleicht [110]. Verwendet man anionische Nucleophile, so bildet sich in der Gasphase ein Anion-Dipol Komplex, der durch die Wechselwirkung der negativen Ladung mit dem dipolaren Molekül stabilisiert wird. In Lösung hingegen entfallen diese sogenannten Stoßkomplexe, da das Anion durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle stabilisiert wird. Ein weiterer grundlegender Unterschied ergibt sich aus der Wahl des Nucleophils und der Abgangsgruppe. Theoretisch und experimentell sehr gut untersucht ist die symmetrische Reaktion $Cl^- + CH_3Cl$ [111–114].

Hier ist die Reaktionsenthalpie null und das Energieprofil weist eine Barriere auf, die über der Energie der Edukte liegt. Dies steht im Gegensatz zur ebenfalls gut untersuchten asymmetrischen und exothermen Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ [112, 113]. Hier gibt es keine netto Barriere, d.h. der Übergangszustand liegt energetisch unterhalb der Edukte.

Im Folgenden soll die Gasphasen Stoßreaktion



mithilfe quantendynamischer Simulation betrachtet werden. Motiviert werden diese Untersuchungen durch Experimente aus der Gruppe von Roland Wester [8,9]. Die Reaktion findet dabei in der Kreuzung zweier Molekularstrahlen mit definierter kinetischer Energie statt. Die dabei beobachteten Phänomene werfen Fragen zum Energietransfer während der Reaktion und zu den beobachteten Mechanismen auf. Im Rahmen dieser Arbeit soll speziell der Rückseiten Angriff in der kollinearen Anordnung untersucht werden. Der Einfluss der gewählten der reaktiven Koordinaten wird diskutiert, insbesondere die CH_3 -Inversionsschwingung die in der Literatur als unterschiedlich einflussreich angesehen wird [111, 112, 114]. Für die Quantendynamik werden eigens entwickelte reaktive Koordinaten verwendet, die darauf basieren, die Umgebung des Reaktions-Pfades (IRC [115, 116]) effizient abzubilden. Darüberhinaus werden die Daten mit klassischen Trajektorien verglichen, um der Frage nach der Quantennatur des Prozesses nachzugehen.

4.1 Theoretische Grundlagen

4.1.1 G-Matrix Formalismus

Ein grundlegendes Problem in der Quantendynamik molekularer Systeme stellt die Wahl der Koordinaten dar. Im einfachsten Fall ist der Hamiltonoperator in kartesischen Koordinaten formuliert:

$$\hat{H}_c = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + V(\mathbf{x}) \quad (4.3)$$

Da die Größe der Wellenfunktion jedoch exponentiell mit der Anzahl der Freiheitsgrade N skaliert, ist eine volldimensionale Beschreibung nur in Sonderfällen praktikabel. Oftmals ist eine vollständige Darstellung nicht zwingend notwendig, da sich das Problem auf einige wenige reaktive Koordinaten [14] vereinfachen lässt. Dies erfordert jedoch eine Darstellung des Hamiltonoperators in internen Koordinaten. Der Potenzialoperator kann leicht in jede beliebige Darstellung gebracht werden. Der Operator der kinetischen Energie enthält jedoch die zweiten Ableitungen nach den Koordinaten und erfordert eine gesonderte Behandlung. Eine mögliche Methode wurde bereits 1928 von

Podolsky [117] vorgeschlagen. Die sogenannte G-Matrix Methode [118, 119] liefert einen verallgemeinerten Ansatz um den Operator der kinetischen Energie in beliebigen internen Koordinaten \mathbf{q} darzustellen:

$$\hat{T}_q = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_r^M \sum_s^M j^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_r} \left[j G_{rs} \frac{\partial}{\partial q_s} j^{-\frac{1}{2}} \right]. \quad (4.4)$$

Der Ausdruck in Gl. 4.4 involviert ein reduziertes System von M internen Koordinaten. Dabei ist $j = \det |J_{kl}|$ die Jakobi-Determinante der Koordinatentransformation, welche die kartesischen Koordinaten \mathbf{x} in die internen Koordinaten \mathbf{q} überführt. Die Elemente der Jakobi-Matrix

$$J_{kl} = \frac{\partial x_k}{\partial q_l}, \quad (4.5)$$

sind durch die ersten Ableitungen gegeben. Die Elemente der Matrix \mathbf{G}

$$G_{rs}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} \frac{\partial q_r}{\partial x_i} \frac{\partial q_s}{\partial x_i} \quad (4.6)$$

beschreiben die Koordinatentransformation durch die Ableitungen der kartesischen Koordinaten nach den internen Koordinaten. Die Summe läuft über alle $3N$ Freiheitsgrade der Atome mit der Masse m_i . Die G-Matrix ist symmetrisch: $G_{rs} = G_{sr}$. Die vorkommenden Terme j und \mathbf{G} sind prinzipiell von den internen Koordinaten abhängig. Führt man nun die Näherung ein, dass die Jakobi-Determinante eine zu vernachlässigende Koordinatenabhängigkeit hat [119], so lässt sich Gl. 4.4 vereinfachen:

$$\hat{T}_q \simeq -\frac{\hbar^2}{2} \sum_r^M \sum_s^M \frac{\partial}{\partial q_r} G_{rs}(\mathbf{q}) \frac{\partial}{\partial q_s}. \quad (4.7)$$

Im Sonderfall dass \mathbf{G} keine Koordinatenabhängigkeit besitzt kann \hat{T}_q weiter vereinfacht werden:

$$\hat{T}_q^{CG} \simeq -\frac{\hbar^2}{2} \sum_r^M \sum_s^M G_{rs} \frac{\partial}{\partial q_r} \frac{\partial}{\partial q_s}. \quad (4.8)$$

Vergleicht man die Formulierungen aus Gl. 4.7 und Gl. 4.8 mit den Koordinaten für z. B. ein kollineares System dreier Atome [14], so lässt sich diese direkt durch Gl. 4.8 ausdrücken. Diese Formulierung für \hat{T}_q ist sehr allgemein gehalten. Viele bekannte Ausdrücke, wie z. B. der kinetische Operator des Wasserstoffatoms, lassen sich durch einfache Umformungen im G-Matrix Formalismus darstellen. Im Gegensatz zum kinetischen Operator in kartesischen Koordinaten treten hier gemischte Ableitungen auf¹. Diese repräsentieren eine kinetische Kopplung, durch die eine nicht orthogonale Verknüpfung

¹Trotz der auftretenden partiellen Einfachableitung ist \hat{T}_q hermitesch. Der entsprechende Beweis ist in Anhang B.2 gezeigt.

von kartesischen Komponenten zustande kommt. Das bedeutet, dass eine Bewegung einen Energietransfer zwischen den internen Koordinaten verursacht.

Die Elemente von \mathbf{G} können als inverse reduzierte Masse der neuen Freiheitsgrade interpretiert werden. Ähnlich wie bei den Normalmoden der Molekülschwingung [118] drücken diese eine reduzierte Masse, der an der Bewegung beteiligten Fragmente, aus. Verallgemeinert kann man sagen, dass die Parameter der Koordinatentransformation durch \mathbf{G} ausgedrückt werden. Mit Gl. 4.7 erhält man einen flexiblen Ausdruck für die kinetische Energie, der eine beliebige Wahl der internen Koordinaten molekularer Systeme ermöglicht.

Berechnung der G-Matrix Elemente

Um die G-Matrix zu berechnen ist es, in der Regel praktikabler, in einem ersten Schritt die inversen G-Matrixelemente zu bestimmen:

$$(G^{-1})_{rs} = \sum_{i=1}^{3N} m_i \frac{\partial x_i}{\partial q_r} \frac{\partial x_i}{\partial q_s}. \quad (4.9)$$

Durch diesen Schritt kehrt man die Abhängigkeit der Variablen um. Man stellt die kartesischen Koordinaten somit in Abhängigkeit der gewählten internen Koordinaten dar. In vielen Fällen bieten sich als reaktive Koordinaten Bindungsabstände oder -winkel an. Eine einfache und direkte Methode um \mathbf{G}^{-1} zu berechnen ist, z. B. eine entsprechend parametrisierte Z-Matrix in die kartesische Darstellung umzuwandeln. Mithilfe finiter Differenzen können so leicht die ersten Ableitungen bestimmt werden.

Bei der Wahl der reaktiven Koordinaten muss beachtet werden, dass die gewählte Transformation eineindeutig – also bijektiv – ist. Das bedeutet, dass die Abbildung zwischen den gewählten Koordinatensystemen umkehrbar sein muss. Ist dies nicht der Fall, so ist G^{-1} nicht invertierbar². Um die inneren Freiheitsgrade von den äußeren Freiheitsgraden zu trennen, muss darauf geachtet werden, dass die sogenannten Eckart-Bedingungen [118] eingehalten werden. Diese besagen, dass sich mit der Bewegung der Atome weder der Schwerpunkt verschieben darf, noch dass das System einen Drehimpuls erhält. Um die Translation auszuschließen, müssen sich die Masse gewichteten Skalarprodukte der Atompositionen $\mathbf{x}_i(\mathbf{q})$ mit denen der Auslenkungsvektoren der Atome aufheben $\mathbf{x}_i(\mathbf{q} + d\mathbf{q})$:

$$\sum_i^N m_i (\mathbf{x}_i(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}_i(\mathbf{q} + d\mathbf{q})) = 0. \quad (4.10)$$

²Polstellen in $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ sind ein deutlicher Hinweis, dass die gewählte Transformation mangelhaft ist.

Diese Bedingung lässt sich erfüllen, in dem man den Schwerpunkt des Systems stets in den Koordinatenursprung verschiebt

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}' - \frac{\sum_i^N m_i \mathbf{x}'_i}{\sum_i m_i}. \quad (4.11)$$

Der Vektor \mathbf{x} bezeichnet dabei den Vektor aller $3N$ kartesischen Koordinaten. Die (kartesischen) Atompositionen werden durch den Vektor \mathbf{x}_i ausgedrückt. Eine weitere Forderung der Eckart-Bedingungen besagt, dass das Gesamtsystem keine Rotationsbewegung ausführen darf:

$$\sum_i^N m_i \mathbf{x}_i(\mathbf{q}) \times \mathbf{x}_i(\mathbf{q} + d\mathbf{q}) = 0. \quad (4.12)$$

Das bedeutet, dass der Drehimpuls des Gesamtsystems verschwinden muss. Für eine kollineare Bewegung, wie sie in den folgenden Kapiteln diskutiert wird, ist die Bedingung immer erfüllt, und muss daher nicht explizit berücksichtigt werden.

4.1.2 Klassische Mechanik

Die klassischen Bewegungsgleichungen können hilfreich sein, um Abschätzungen über das Bewegungsverhalten des Systems zu treffen. Die, im letzten Abschnitt, eingeführten kinetischen Kopplungen bedingen einen kontraintuitiven Zusammenhang zwischen Impuls und Bewegungsrichtung des Systems. Um einfache, genäherte Vorhersagen machen zu können und die Zusammenhänge besser verstehen zu können, ist eine klassische Beschreibung von Vorteil. Eine logische Wahl in diesem Zusammenhang ist die Darstellung im Phasenraum. Die Hamilton Gleichungen bieten hier eine gute Verknüpfung zur Quantenmechanik. In dieser Darstellung lassen sich Zwangsbedingungen, wie sie sich bei reaktiven Koordinaten ergeben, leicht formulieren.

Es soll kurz auf die Hamilton Funktion der klassischen Mechanik [120] und die Verbindung mit der G-Matrix Methode eingegangen werden. Die Hamilton-Gleichungen beschreiben die Bewegung direkt im Phasenraum:

$$\frac{\partial}{\partial t} q_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (4.14)$$

Dabei sind q_i die Ortskoordinaten und p_i die dazu konjugierten Impulse. Der quantenmechanische Hamiltonoperator des Systems lässt sich direkt in die analoge Hamiltonfunktion übersetzen [118]. Die Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ setzt sich analog zu \hat{H} aus der Summe der kinetischen Energie T und der potenziellen Energie V zusammen.

$$\mathcal{H} = T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad (4.15)$$

Das Potenzial übt eine konservative Kraft aus und ist somit nicht vom Impuls abhängig. Der kinetische Anteil ist im allgemeinen Fall abhängig von Ort und Impuls. Um die klassischen Bewegungsgleichungen mit dem G-Matrix-Formalismus aus dem vorherigen Abschnitt in Verbindung zu bringen, muss man T in generalisierten Koordinaten ausdrücken [118, S. 289]. Das geschieht indem man Gl. 4.7 in sein klassisches Pendant übersetzt. Die Ableitungen des Impulsoperators werden dabei durch die klassischen Impulse \mathbf{p} ersetzt. In Vektor-Darstellung lautet die klassische G-Matrix-Energie:

$$T = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \mathbf{G}(\mathbf{q}) \mathbf{p}. \quad (4.16)$$

Die Matrix $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ ist ein Ergebnis der Koordinatentransformation und kann somit direkt aus Gl. 4.7 übernommen werden. Gleichung 4.16 bildet die Grundlage um eine quantenmechanische Zeitentwicklung gegen die klassische Mechanik, im gleichen Koordinatensystemen, zu vergleichen.

Um analytische Ausdrücke für einfache Abschätzungen zu erhalten, nimmt man nun an, dass die Elemente von \mathbf{G} konstant sind. Für ein System mit zwei reaktiven Koordinaten ergibt sich für die kinetische Energie somit:

$$T(\mathbf{p}) = \frac{1}{2} (G_{11}p_1^2 + G_{22}p_2^2 + 2G_{12}p_1p_2). \quad (4.17)$$

Die Kopplung geht dabei als Produkt von p_1 und p_2 in den Energieausdruck ein. Unter dem Einfluss einer kinetischen Kopplung sind Bewegungen entlang einer Richtung nicht mehr unabhängig von den Impulsen in den restlichen Koordinaten. Das kann verdeutlicht werden, wenn man die Bewegungsgleichungen für ein freies Teilchen ($V = 0$) betrachtet:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}, \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} = -\frac{\partial T(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{q}} = 0. \quad (4.19)$$

Da sich die Impulse eines freien Teilchens nicht ändern, entfällt Gl. 4.19. In die verbleibende Bewegungsrichtung Gl. 4.18 kann man nun den Ausdruck der kinetischen Energie aus Gl.4.17 einsetzen und erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{q} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (G_{11}p_1^2 + G_{22}p_2^2 + 2G_{12}p_1p_2) \\ &= \begin{pmatrix} G_{11}p_1 + G_{12}p_2 \\ G_{22}p_2 + G_{12}p_1 \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{G} \mathbf{p}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Aus Gl. 4.20 wird die Wirkung der Kopplung klar ersichtlich: Die Komponenten der Impuls- und Bewegungsvektoren sind nicht mehr unabhängig voneinander. Um eine Bewegung entlang einer einzelnen Achse des Koordinatensystems zu erzeugen, müssen beide Komponenten des Impulses berücksichtigt werden. Will man die Bewegung eines Systems in die Komponenten seiner Koordinaten zerlegen, so muss man die Impulse entsprechend deren Bewegungsrichtung im Ortsraum zuordnen. Zu diesem Zweck ist es hilfreich \mathbf{p} in Polarkoordinaten zu überführen:

$$\mathbf{p} = |\mathbf{p}| \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Der Impuls wird jetzt durch seinen Betrag und die Richtung ϕ ausgedrückt. Um den Winkel zu bestimmen, der eine Bewegung entlang der q_1 -Achse erzeugt, fordert man, dass in der q_2 -Richtung keine Bewegung stattfindet,

$$\frac{\partial}{\partial t} q_2 = G_{22} p_2 + G_{12} p_1 = 0 \quad (4.22)$$

und erhält so ein festes Verhältnis zwischen p_1 und p_2 . Mithilfe der Transformation von kartesischen in Polarkoordinaten und Gl. 4.22 lässt sich ϕ anhand der G-Matrixelemente bestimmen:

$$\phi = \begin{cases} + \arccos \left[\left(1 + \frac{G_{12}^2}{G_{22}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] & \text{für } \frac{G_{12} p_1}{G_{22}} \leq 0 \\ - \arccos \left[\left(1 + \frac{G_{12}^2}{G_{22}^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] & \text{für } \frac{G_{12} p_1}{G_{22}} > 0. \end{cases} \quad (4.23)$$

Mittels der Überführung der Impulse in Polarkoordinaten kann die Bewegung entlang einer Achse entsprechend mit den Impulsen in Verbindung gebracht werden. Dieser Zusammenhang wird sich an späterer Stelle als nützlich erweisen, wenn die kinetische Energie der freien Bewegung, entlang einer dissoziativen Koordinate extrahiert werden soll. Außerdem lässt sich damit die kinetische Energie, mit der sich zwei Fragmente aufeinander zu bewegen eindeutig festlegen, ohne eine gekoppelte Bewegung zu erzeugen. Der Zusammenhang mit der kinetischen Energie T ist dabei über Gl. 4.21 und Gl. 4.17 gegeben:

$$|\mathbf{p}| = \sqrt{\frac{2T}{G_{11} \cos^2 \phi + G_{22} \sin^2 \phi + G_{12} \sin \phi \cos \phi}}. \quad (4.24)$$

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Quantenchemische Berechnungen

Für die Berechnung der Gasphasen-Reaktion von Cl^- und CH_3I werden die wichtigen stationären Punkte mit der MP2-Methode bestimmt. Als Basissatz für Cl, C und H wer-

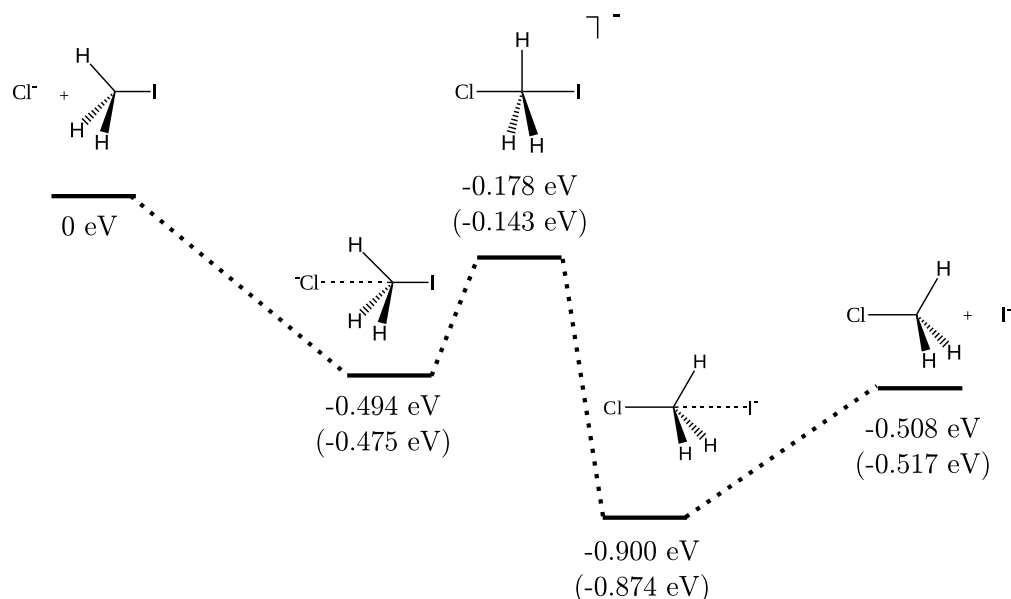


Abbildung 4.1: Stationäre Punkte der Reaktion. Die angegebenen Enthalpien enthalten die Nullpunktsschwingungsenergie der Moleküle. Die Vergleichsdaten aus Ref. [123] sind in Klammern angegeben.

den die Dunning Basen aug-cc-pVDZ [85, 86] gewählt. Die hier enthaltenen diffusen Basisfunktionen verbessern die Beschreibung von anionischen Fragmenten wie sie im Verlauf der Reaktion auftreten und ermöglichen die Delokalisierung der negativen Ladung. Für das Iod kommt ein Pseudopotenzial (ECP46MWB [121]) zur Anwendung um die relativistischen Effekte der kernnahen Elektronen entsprechend zu berücksichtigen. Die Valenzelektronen werden mit einem Triple-Zeta Basissatz und zusätzlich diffusen Basisfunktionen beschrieben [122].

Ein Vergleich mit *ab initio* Rechnungen auf G2(+) Niveau [123] zeigt, dass die gewählte Methode eine hinreichend genaue Beschreibung der stationären Punkte erlaubt. Betrachtet werden dabei die Energien der stationären Punkte sowie die Reaktionsenthalpie. Alle thermochemischen Daten werden auf 0 K bezogen, angepasst an die Tieftemperatur Bedingungen des Experiments. In Abb. 4.1 sind die stationären und der deren Enthalpien gezeigt. Die Vergleichsdaten aus Ref. [123] sind jeweils in Klammern angegeben. Im Gegensatz zur Reaktion in Lösung treten in der Gasphase sogenannte Anion-Dipolkomplexe auf. Diese bilden einen schwach gebundenen Zustand in der Nähe des Übergangszustandes und kommen in erster Linie durch die attraktive Wechselwirkung des negativ geladenen Anions mit dem neutralen aber dipolaren Methylhalogenid zustande. Verfolgt man den Verlauf der Geometrien entlang des Rückseitenangriffs (in C_{3v} Symmetrie, Tab. B.1), so fällt auf, dass die CH-Bindungslänge sich während der Reaktion nicht signifikant verändert und somit in der Dynamik vernachlässigt werden kann.

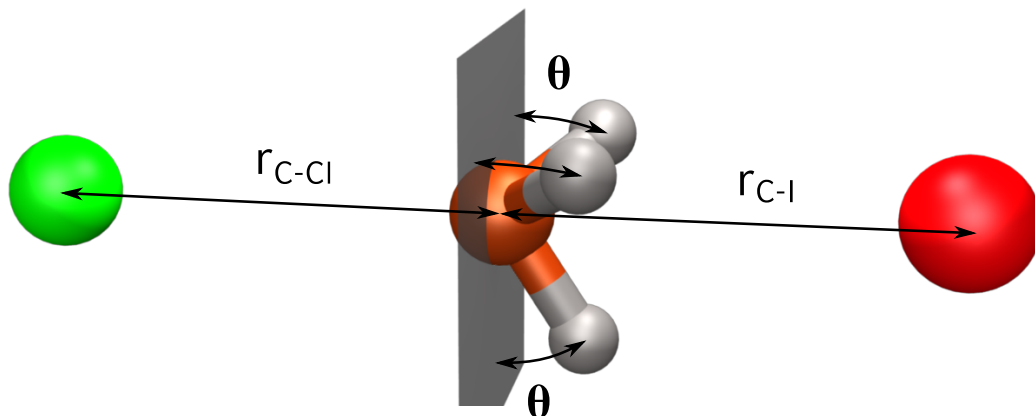


Abbildung 4.2: Reaktive Koordinaten der S_N2 -Reaktion in C_{3v} -Symmetrie. Die primär wichtigen Koordinaten sind die Bindungsabstände der Halogenatome (Chlor, grün; Iod, rot) zum Kohlenstoff r_{CCl} und r_{CI} . Die Inversionsschwingung der CH_3 -Gruppe verfolgt die Reaktion. Der Winkel θ ist definiert als der Winkel zwischen den H-Atomen und der Ebene senkrecht zu Symmetrieachse.

Die reaktiven Koordinaten sind entsprechend die Kohlenstoff-Halogenid-Abstände und der Inversionswinkel der CH_3 -Gruppe.

4.2.2 Wahl der reaktiven Koordinaten

Zur Beschreibung der S_N2 -Reaktion müssen die entsprechenden reaktiven Koordinaten gewählt werden. Eine volldimensionale Beschreibung würde fünfzehn Freiheitsgrade (ohne Translation) beinhalten. In den folgenden Untersuchungen soll nur die kollineare Anordnung betrachtet werden, d.h. es wird C_{3v} Symmetrie eingehalten. In Abb. 4.2 ist die Definition der Geometrie gezeigt. Um die Stoßreaktion zwischen dem Chlorid-Anion und dem Methyljodid zu beschreiben, sind primär die Bindungsabstände der beiden Halogenatome zum Kohlenstoff der Methylgruppe von Bedeutung. Während der Reaktion ändert sich der Winkel der H-Atome bzw. die CH_3 -Gruppe invertiert ihre Konfiguration. Dazu wird der Winkel θ als Winkel zwischen den Wasserstoffatomen und der Ebene die das C-Atom enthält, senkrecht zur Symmetrieachse, definiert. Für das Methyljodid ergibt sich somit ein negativer Winkel. Die übrigen CH-Streckschwingungen werden nicht betrachtet, da diese nicht direkt zur der Reaktion beitragen. Zusätzlich fallen durch die Einschränkung auf eine lineare Anordnung mit C_{3v} Symmetrie die asymmetrischen CH_3 -Biegeschwingungen weg.

Mit der Festlegung auf die Koordinaten r_{CCl} , r_{CI} und θ ist prinzipiell eine quantendynamische Beschreibung möglich. Die Potenzialfläche würde jedoch auch Bereiche einschließen, die bei niedrigen Stoßenergien keine Relevanz haben wie z. B. separate CH_3 -Fragmente. Um sich allein auf die konzertierte, bimolekulare Substitutionsreaktion zu beschränken, wird die

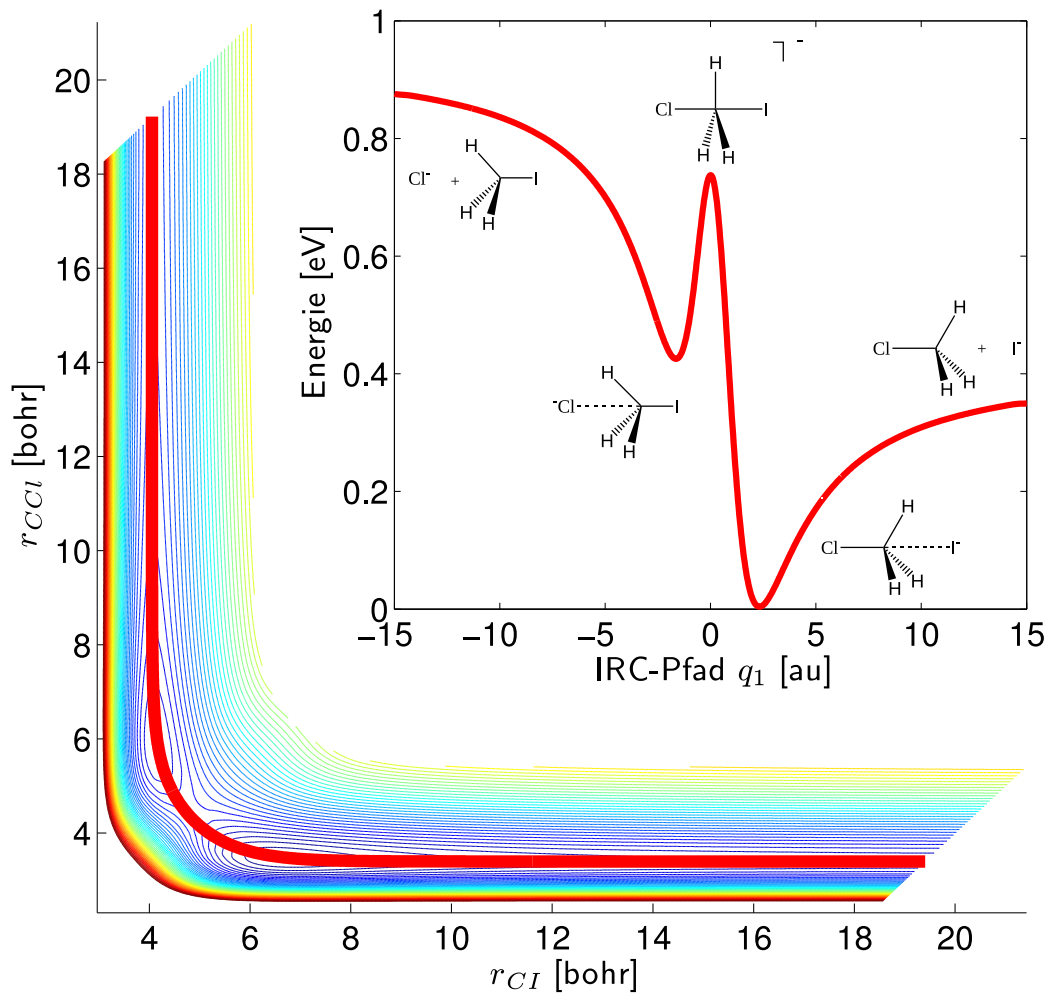


Abbildung 4.3: Darstellung der reaktiven Koordinaten gegenüber der Kohlenstoff-Halogenabstände. Zu sehen ist der Verlauf des IRC Pfades (rote Linie) auf der Potenzialfläche $V(r_{CCl}, r_{CI})$. Die berechnete Fläche (farbige Konturlinien) stellt die Umgebung des Reaktionspfades dar, der für die Reaktion relevant ist. An den Enden der berechneten Fläche wird deutlich, dass die parallel verschobenen Pfade von q_1 , die gleiche Längen haben, zu einer Verzerrung in der (q_1, q_2) -Ebene führen. Der eingesetzte Graph rechts oben zeigt das Energieprofil des IRC Pfades. Gut zu erkennen sind hier die Anion-Dipolkomplexe neben dem Übergangszustand.

tion zu beschränken, liegt es nahe nur die Umgebung entlang des Pfades minimaler Energie zu betrachten. Ein gängiges Konzept um diesen Reaktionspfad zu erfassen, ist die IRC-Methode [115], mit deren Hilfe sich eine eindimensionale Reaktionskoordinate q_1 ermitteln lässt. Die IRC-Methode basiert auf den klassischen Bewegungsgleichungen und beschreibt den Pfad entlang eines Gradienten auf der Potenzialfläche in Richtung eines Minimums. Dieser Pfad wird durch eine massegewichtete Koordinate parametrisiert.

Das neue, Reaktionspfad basierte Koordinatensystem, soll durch eine invertierbare Abbildung der reaktiven, internen Koordinaten, wie Bindungslängen und Winkel, auf einen Satz neuer Koordinaten \mathbf{q} abgebildet werden:

$$\{r_{CCl}, r_{CI}, \theta\} \leftrightarrow \{q_1, q_2, q_3\} \quad (4.25)$$

Um dies zu erreichen, geht man wie folgt vor. Der, mit der IRC Methode berechnete, Reaktionspfad wird als Koordinate q_1 festgelegt. Dieser Pfad involviert somit die drei internen Koordinaten (r_{CCl} , r_{CI} und θ). Um zusätzlich zwei weitere Koordinaten zu definieren, welche die Umgebung des IRC-Pfades beschreiben, wählt man für q_2 eine Parallelverschiebung des IRC-Pfades in der $\{r_{CCl}, r_{CI}\}$ Ebene (Abb. 4.3). Eine Änderung in q_2 führt somit direkt zu einer Veränderung der Bindungslängen r_{CCl} und r_{CI} :

$$r'_{CCl}(q_1, q_2) = r_{CCl}(q_1) + q_2 \quad (4.26)$$

$$r'_{CI}(q_1, q_2) = r_{CI}(q_1) + q_2. \quad (4.27)$$

Der Winkel θ wird durch q_2 jedoch nicht beeinflusst. Für die reaktive Koordinate q_3 wird die Abweichung vom Winkel θ der Inversionmode definiert.

$$\theta'(q_1, q_3) = \theta(q_1) + q_3 \quad (4.28)$$

Somit hat q_3 wiederum keine Auswirkung auf die Bindungsabstände. Eine wichtige Bedingung – unterschiedliche Pfade dürfen sich nicht kreuzen – ist dadurch erfüllt. Die Parallelverschiebung des Reaktionspfades im Raum der ursprünglichen Molekülparameter erzeugt somit eine invertierbare und eineindeutige Transformation.

Parametrisierung des Reaktionspfades

Aus der quantenchemischen Rechnung kann die Abhängigkeit der internen Koordinaten vom IRC Pfad bestimmt werden. Führt man ausgehend vom Übergangszustand die IRC Rechnung in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung durch, so erhält man den Weg zwischen den beiden Anion-Dipolkomplexen. Um die Dissoziationslimits zu erfassen, genügt je ein IRC Pfad, ausgehend vom Produkt und dem Edukt, um den Pfad zu vervollständigen. Mit den daraus erhaltenen Daten ist der Reaktionsverlauf bereits vollständig beschrieben. Für die praktische Umsetzung benötigt man die Abbildung von \mathbf{q} nach den internen Koordinaten $\{r_{CCl}, r_{CI}, \theta\}$ als kontinuierliche Funktion, um .z.B. Geometrien für

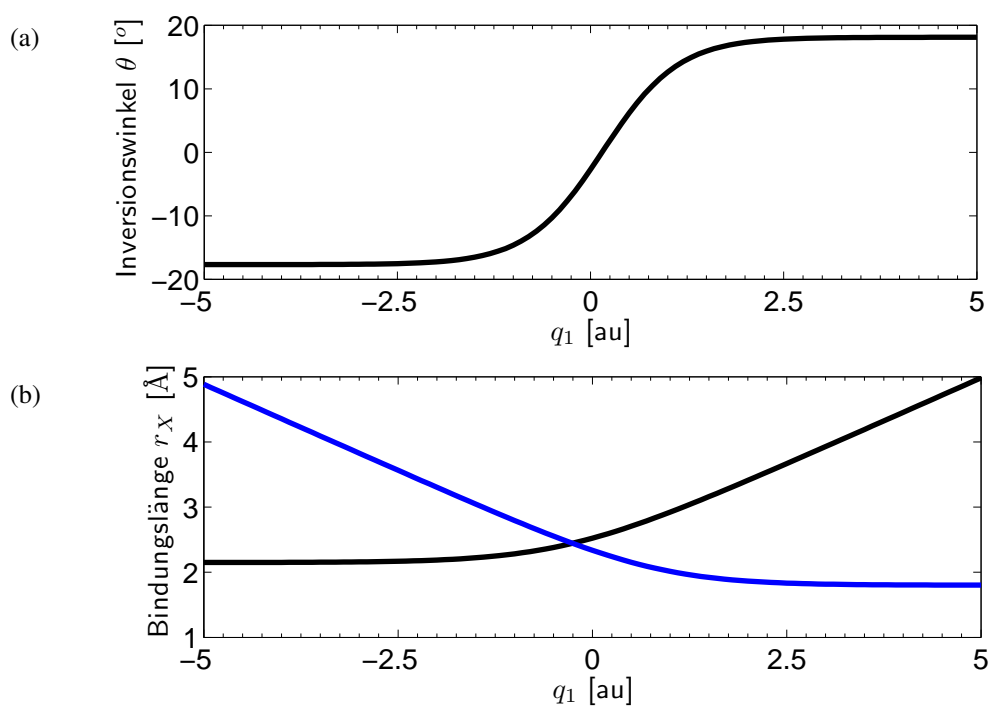


Abbildung 4.4: Molekulare Bindungsparameter in Abhängigkeit des Reaktionspfades. In (a) ist der sigmoide Verlauf des Winkels der Inversionmode aufgetragen. Abbildung (b) zeigt die Bindungsabstände r_{CI} (schwarz) und r_{CCl} (blau). Der Verlauf der S_N2 -Reaktion entlang dem Pfad minimaler Energie (IRC) wird hier entsprechend abgebildet.

Tabelle 4.1: Parameter für Abbildung des Reaktionspfades auf die Bindungsparameter gemäß Gl. 4.30 und Gl. 4.29.

	a	$q_{X,0}$	b	$r_{X,0}/\theta_0$
r_{C-Cl}	1	0.827 ± 0.003	1.44 ± 0.02	3.406 ± 0.002
r_{C-I}	-1	0.357 ± 0.003	1.37 ± 0.02	4.062 ± 0.002
θ	0.6249 ± 0.0006	0.161 ± 0.005	2.04 ± 0.02	-0.3087 ± 0.0004

die Berechnung der Potenzialflächen zu generieren oder die initiale Kernwellenfunktion zu konstruieren. Es müssen noch entsprechende Funktionen gefunden werden, an die sich die Punkte der IRC Rechnung anpassen lassen. Die Funktion des Inversionswinkels entspricht einem sigmoiden Verlauf:

$$\theta(q_1, q_3) = \frac{a}{1 + e^{-b(q_1 - q_{\theta,0})}} + \theta_0 + q_3 \quad (4.29)$$

Der Parameter a sorgt für die notwendige Skalierung des Winkels und b drückt die Steilheit des Verlaufs im Übergangsbereich aus. Der Winkel θ_0 entspricht dem Winkel der CH_3 -Gruppe im Methyljodid. Die angepasste Funktion ist in Abb. 4.4(a) abgebildet. Um den Bindungsabstand r_{CI} anzupassen, wird eine Funktion benötigt, die für $q_1 \rightarrow -\infty$ gegen einen konstanten Wert konvergiert und für $q_1 \rightarrow +\infty$ in eine Gerade einer Steigung größer null übergeht. Für den Abstand r_{C-Cl} gelten die gleichen Bedingungen. Die Funktion muss lediglich gespiegelt werden ($q_1 \rightarrow -q_1$). Im Grenzfall großer Abstände ist jeweils ein Halogenatom in einem gebundenen Zustand, während sich das andere frei bewegt. Die Stammfunktion des Integrals der Sigmoidfunktion aus Gl. 4.29 hat die entsprechenden Eigenschaften. Drückt man dies mit den entsprechenden Parametern aus, so erhält man eine Gleichung, mit der die Bindungsabstände entlang des IRC Pfades beschrieben werden können:

$$r_X(q_1, q_2) = -a(q_1 - q_{X,0}) + \frac{1}{b} \ln(1 + e^{ab(q_1 - q_{X,0})}) + r_{X,0} + q_2 \quad (4.30)$$

Dabei beschreibt b die Krümmung der Funktion im Übergangsbereich zwischen konstantem Wert und Gerade. Die Lage des Übergangsbereichs wird durch $q_{X,0}$ justiert. Das Vorzeichen des Parameters a spiegelt die Funktion und ist -1 für r_{CI} und 1 für r_{C-Cl} . Die Gleichgewichtsabstände der Bindungen $\text{CH}_3\text{-X}$ werden durch $r_{X,0}$ festgelegt. Die gefitteten Funktionen für $r_{Cl}(q_1)$ und $r_{CI}(q_1)$ sind in Abb. 4.4(b) gezeigt. Die aus den Fits ermittelten Parameter für diese Funktionen sind in Tab. 4.1 dargestellt.

4.2.3 Potenzialflächen

Ausgehend von der Wahl der reaktiven Koordinaten und der gewählten Parametrisierung kann die dreidimensionale Potenzialfläche in Abhängigkeit von q_1 , q_2 und q_3 mit-

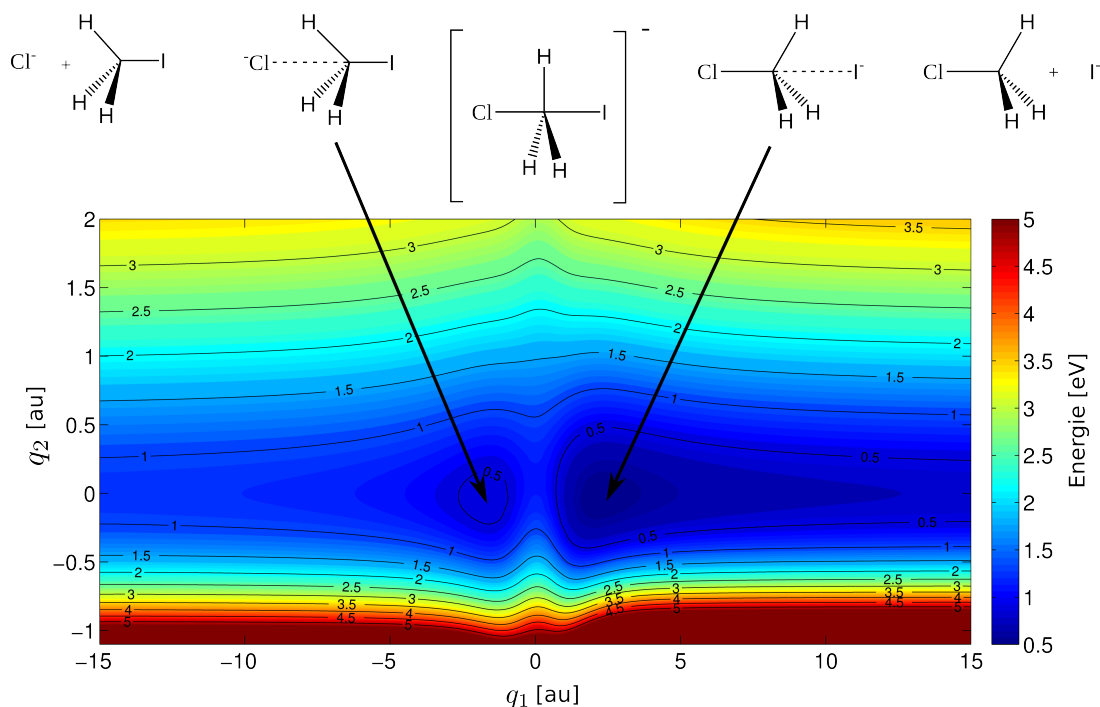


Abbildung 4.5: Potenzialfläche entlang der Koordinaten q_1 und q_2 ($q_3 = 0$). Die stationären Punkte sind als Orientierungshilfe durch die zugehörigen chemischen Strukturen gekennzeichnet. Produkte und Edukte der Reaktion können einfach am Vorzeichen von q_1 unterschieden werden. Der Übergangszustand befindet sich im Ursprung des Koordinatensystems. (Anzahl Gitterpunkte: $N_{q_1} = 1152$, $N_{q_2} = 240$; Energie Bereich limitiert auf < 0.2 au)

hilfe der Quantenchemie berechnet werden. In Abb. 4.5 ist die Potenzialfläche in Abhängigkeit der Koordinaten q_1 und q_2 gezeigt, welche die Variation der Bindungsabstände als aktive Freiheitsgrade beinhaltet. Hier wird der Vorteil deutlich, den der Reaktionspfad als gewählte Koordinate bietet: Die Edukte und Produkte sind über das Vorzeichen von q_1 definiert. Für negative Werte von q_1 ist das System auf der Seite der Edukte. Der Übergangszustand $[\text{Cl}\cdots\text{CH}_3\cdots\text{I}]^-$ wird zum Ursprung des Koordinatensystems. Für $q_1 > 0$ befindet man sich auf der Seite der Produkte. Die Grenzwerte $q_1 \rightarrow \pm\infty$ repräsentieren jeweils die getrennten Komponenten $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$ und $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$. Der Reaktionspfad q_1 beschreibt hier die Relativbewegung der Reaktanden zueinander. Die zweite Koordinate q_2 nimmt in diesen Grenzwerten jeweils die Bedeutung der CX Streckschwingung ein. Berechnet man die eindimensionalen Eigenfunktionen in der Koordinate q_2 bei $q_1 = \pm 15$ au, so erhält man eine Abschätzung, wie gut sich das Verhalten an den Grenzwerten nähern lässt. Für die CI-Streckschwingung ergibt sich eine Grundfrequenz von 559 cm^{-1} , welche nahe an dem Wert der harmonischen genäherten Frequenzanalyse von 557 cm^{-1} (MP2 Niveau) liegt. Ähnliches gilt für die CCI-Streckschwingung, für die eine Grundfrequenz von 752 cm^{-1} ermittelt wurde

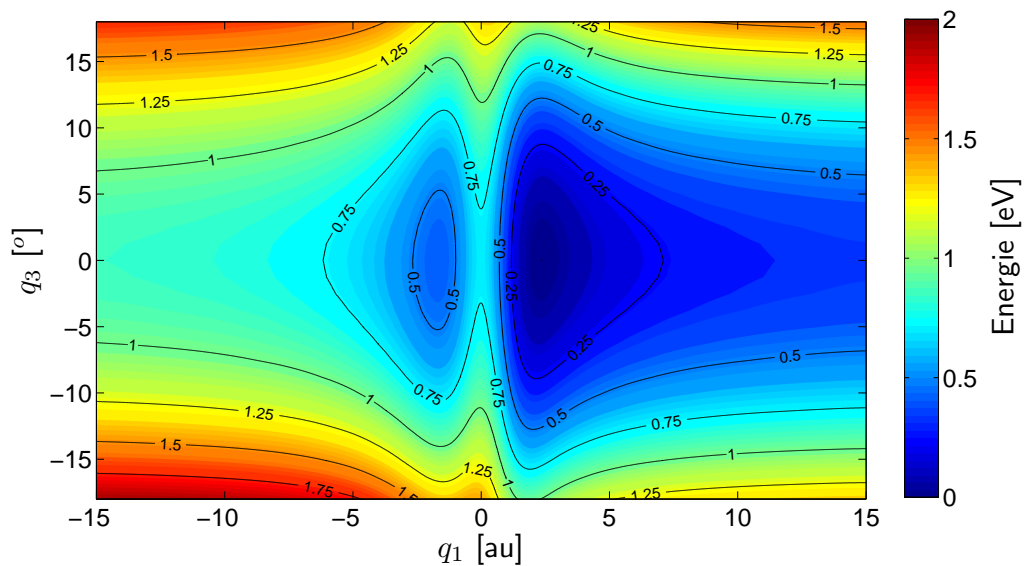


Abbildung 4.6: Potenzialfläche entlang der Koordinaten q_1 und q_3 ($q_2 = 0$). In dieser Darstellung wird das Verhalten der CH_3 -Biegeschwingung entlang des IRC-Pfades deutlich. (Anzahl Gitterpunkte: $N_{q_1} = 1152$, $N_{q_3} = 32$)

(vgl. harmonisch, MP2, $\tilde{\nu} = 749 \text{ cm}^{-1}$). Die gewählten Grenzen für q_1 von $\pm 15 \text{ au}$ sind somit bereits ausreichend um die Produkte und Edukte der Reaktion zu beschreiben.

In Abb. 4.6 ist die Potenzialfläche für die Koordinaten q_1 und q_3 (für $q_2 = 0$) dargestellt. Aus diesem Bild geht hervor, wie sich die Abweichung des Winkels q_3 vom optimalen Winkel $\theta(q_1)$ auf das Potenzial auswirkt. Der Pfad bei $q_3 = 0$ enthält, wie in Abb. 4.5, alle stationären Punkte der Reaktion. Zusätzlich wird deutlich, dass die CH_3 -Biegeschwingung im Bereich der Anion-Dipolkomplexe ein deutlich weiches Potenzial vorfindet. Die Ränder der Potenzialfläche bei $q_1 = \pm 15 \text{ au}$ repräsentieren die CH_3 -Biegeschwingung der Produkte und Edukte. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen in der q_3 Koordinate bei $q_1 = \pm 15 \text{ au}$ ergibt $\tilde{\nu} = 1284 \text{ cm}^{-1}$ für das Methyljodid (vgl. harmonische Näherung, MP2, $\tilde{\nu} = 1270 \text{ cm}^{-1}$) und 1361 cm^{-1} für das Methylchlorid (vgl. harmonische Näherung, MP2, $\tilde{\nu} = 1368 \text{ cm}^{-1}$). Die Daten der Schwingungsfrequenzen zeigen, dass die Wahl der Potenzialfläche und der Koordinaten eine konsistente Beschreibung liefern.

G-Matrixelemente

Um die Dynamik in den reduzierten Koordinaten bestimmen zu können, muss zusätzlich zu den Potenzialflächen der kinetische Anteil des Hamiltonoperators bestimmt werden. Der entsprechende Ausdruck für \hat{T} in generalisierten Koordinaten (Gl. 4.7) enthält

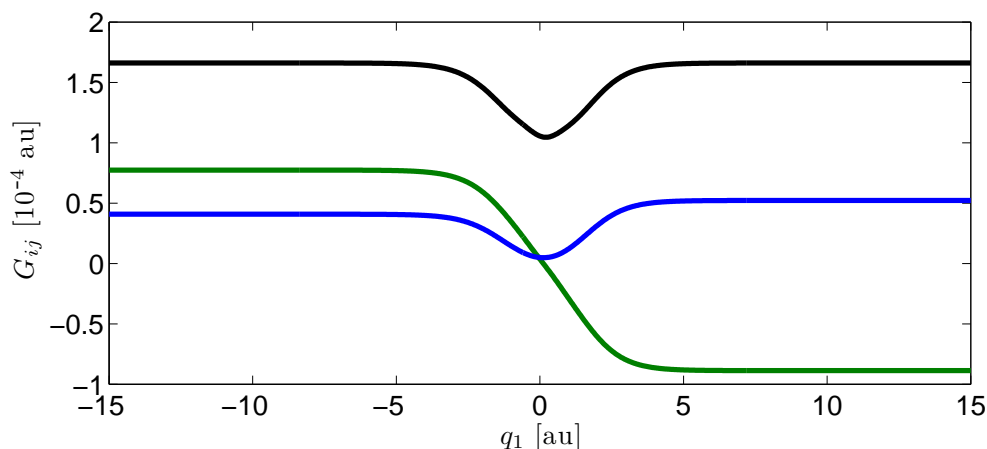


Abbildung 4.7: G-Matrixelemente entlang des Reaktionspfades. In der q_2 -Richtung sind die Matrixelemente konstant. Schwarz G_{11} , blau G_{22} , grün G_{12} .

die koordinatenabhängigen G-Matrixelemente $G_{rs}(\mathbf{q})$ (Gl. 4.9). Zu diesem Zweck müssen die kartesischen Koordinaten \mathbf{x} der Atompositionen als Funktion von \mathbf{q} ausgedrückt werden. Mittels der Definition des parametrisierten Reaktionspfades (Gl. 4.29 und 4.30) können die reaktiven Koordinaten in Bindungsabstände und -winkel umgerechnet werden. Eingesetzt in eine entsprechende Z-Matrix können daraus die kartesischen Koordinaten berechnet werden. Um die Translation des Gesamtsystems abzutrennen und die Eckard-Bedingungen aus Gl. 4.11 einzuhalten wird der Schwerpunkt der kartesischen Koordinaten in den Ursprung verschoben. Die Eckard-Bedingung für die Rotation muss hier nicht weiter berücksichtigt werden, da Aufgrund der A_1 Symmetrie (C_{3v}) keine der drei internen Bewegungen eine Molekülrotation erzeugt. Mittels finiter Differenzen [59] lassen sich die für Gl. 4.9 benötigten Ableitungen $\frac{\partial x_i}{\partial q_r}$ numerisch bestimmen. Die erhaltene inverse G-Matrix muss dann noch punktweise invertiert werden.

Die Elemente G_{rs} sind nur abhängig von q_1 , nicht jedoch von der zweiten Koordinate q_2 , da diese in einem linearen Zusammenhang mit den kartesischen Koordinaten steht (siehe Gl. 4.6). In Abb. 4.7 sind die entsprechenden G-Matrixelemente für das System zweier reaktiver Koordinaten q_1 und q_2 gezeigt ($q_3 = 0$). Für große Halogen-Kohlenstoffatomabstände ($q_1 \rightarrow \pm\infty$) konvergieren alle Matrixelemente gegen konstante Werte, da sich hier nur noch entsprechend ein Bindungsabstand ändert und somit ein linearer Zusammenhang besteht. Die kinetische Kopplung G_{12} (grün) zwischen beiden Freiheitsgraden wird null am Punkt $q_1 = 0$ und wechselt ihr Vorzeichen.

In Abb. 4.8 sind die Abhängigkeit G-Matrixelemente von q_1 und q_2 im System der reaktiven Koordinaten q_1 , q_2 und q_3 gezeigt. Die Koordinatenabhängigkeit von q_2 entfällt hier aus den selben Gründen wie im Vorherigen Abschnitt. Aufgrund der von Null

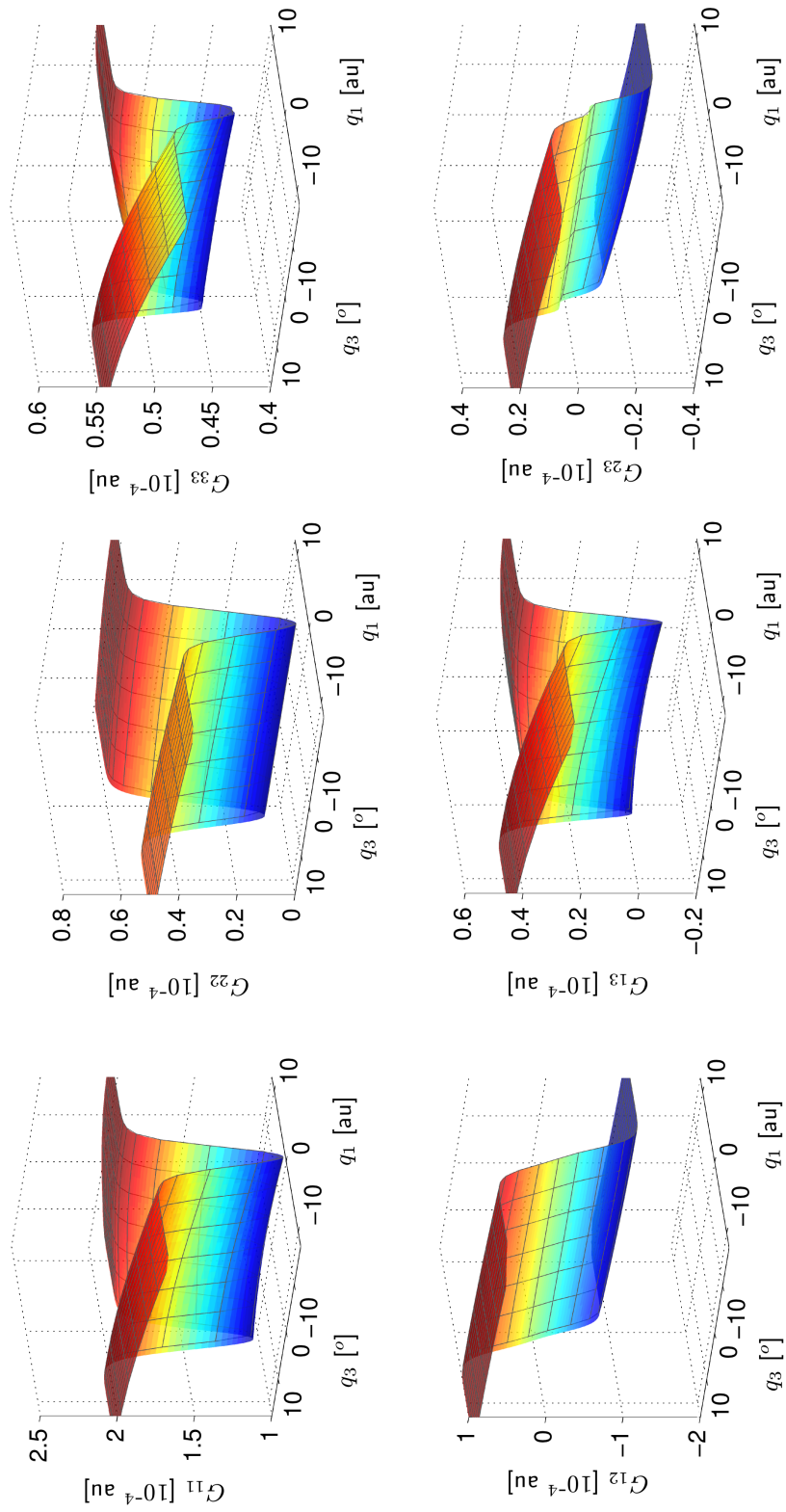


Abbildung 4.8: G-Matrixelemente im System aller reaktiven Koordinaten q_1 , q_2 , q_3 . Die Matrixelemente sind konstant bzgl. q_2 und können somit als Flächen dargestellt werden. Die obere Zeile zeigt die Diagonalelemente von G . In der unteren Zeile sind die Außerdiagonalelemente, die für die kinetische Kopplung verantwortlich sind, dargestellt.

verschiedenen Außerdiagonalelemente G_{12} , G_{13} und G_{23} wird deutlich, dass alle drei Koordinaten miteinander kinetisch gekoppelt sind.

4.2.4 Beschreibung mit zwei reaktiven Koordinaten

Im folgenden Abschnitt wird die Dynamik der S_N2 -Reaktion mit zwei reaktiven Koordinaten q_1 und q_2 betrachtet und mit den experimentellen Befunden verglichen. Bei der Reduktion auf zwei aktive Koordinaten wird die Annahme gemacht, dass die CH_3 -Inversionsschwingung lediglich als Beobachter fungiert, aber zum Verlauf der Reaktion einen vernachlässigbaren Beitrag leistet [114]. Aufgrund der geringen Masse der Wasserstoffatome im Vergleich zu dem schwereren Kohlenstoff und Halogenatomen erscheint diese Annahme sinnvoll.

Für die quantendynamische Berechnung wird der kinetische Operator aus Gl. 4.7, die G-Matrixelemente aus Abb. 4.7 und die Potenzialfläche aus Abb. 4.5 verwendet:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=1}^2 \sum_{s=1}^2 \frac{\partial}{\partial q_r} G_{rs}(q_1) \frac{\partial}{\partial q_s} + \hat{V}(q_1, q_2, 0). \quad (4.31)$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung (SG) wird durch eine Reihenentwicklung mit dem Chebychev Propagationsschema gelöst (Kap. 1.1.3).

Initiale Wellenfunktion

Für die Wellepaketpropagation auf den Potenzialflächen wird eine geeignete Startwellenfunktion benötigt. Die Anforderungen an die Anfangsbedingung einer Propagation ergeben sich aus der experimentellen Situation: Das Methyljodid befindet sich im Schwingungsgrundzustand und stößt mit einem Cl^- . Das Cl^- hat einen möglichst scharfen Impuls und einer begrenzte räumliche Ausdehnung. Das initiale Wellenpaket Ψ ist also eine Produktfunktion aus dem Grundzustand der CI - Bindung $\Phi_0^{CI}(r_{CI})$ und einem Gausswellenpaket in der ungebundenen Koordinate, dem CCI -Abstand r_{CCI} :

$$\Psi(r_{CI}, r_{CCI}) = \Phi_0(r_{CI}) \sqrt{\frac{2}{\sigma_r \sqrt{2\pi}}} \exp\left(\frac{-(r_{CCI} - r_0)^2}{2\sigma_r}\right). \quad (4.32)$$

Die Definition über die Bindungsabstände entspricht den vorliegenden physikalischen Bedingungen. Die Eigenfunktion $\Phi_0(q_2) \equiv \Phi_0(r_{CI})$ kann direkt in internen Koordinaten mithilfe der Relaxationsmethode an der Stelle $q_1 = -15$ au bestimmt werden. Die Wellenfunktion $\Psi(r_{CI}, r_{CCI})$ ist noch in den internen Koordinaten formuliert und muss in Abhängigkeit von \mathbf{q} ausgedrückt werden. Zu diesem Zweck substituiert man den CCI -Abstand durch den Ausdruck aus Gl. 4.30 und erhält so eine Wellenfunktion im

Koordinatensystem des IRC-Pfad basierten Koordinatensystems.

$$\Psi(q_1, q_2) = \Phi_0(q_1) \sqrt{\frac{2}{\sigma_r \sqrt{2\pi}}} \exp\left(\frac{-(r_{CCI}(q_1, q_2) - r_0)^2}{2\sigma_r}\right) \quad (4.33)$$

Der initiale CCI-Abstand ist $r_0 = 8 a_0$ und die Breite σ_r ist $1 a_0$ was in etwa dem Ionenradius bzw. einer Ausdehnung von ca. 2 \AA entspricht.

Mit der Wellenfunktion aus Gl. 4.33 hat man bereits die korrekten Ausgangsbedingungen für zwei separierte Fragmente festgelegt. Um die Dynamik für verschiedene Kollisionsenergien untersuchen zu können, muss das Wellenpaket noch einen Impuls erhalten, sodass die Fragmente sich aufeinander zu bewegen. Aufgrund der kinetischen Kopplung ist es nicht ausreichend, einen Impuls in Richtung von p_1 zu erzeugen. Es muss verhindert werden, dass die CI-Mode angeregt wird, daher muss die Richtung des Impulses so gewählt werden, dass nur eine Bewegung in der q_1 Koordinate erzeugt wird. Diese Abschätzung wurde bereits auf Basis der klassischen Mechanik in Kap. 4.1.2 diskutiert. Gleichung 4.21 und 4.23 liefern einen Ausdruck für einen Impulsvektor, der eine Bewegung entlang der q_1 -Achse erzeugt. Die Annahme, dass die Elemente der G-Matrix konstant sind, ist für große Abstände zwischen den Edukten gerechtfertigt (Abb. 4.7). Der so bestimmte Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ kann in Form einer ebenen Welle auf die Startwellenfunktion angewendet werden:

$$\Psi_k(q_1, q_2) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}\Psi(q_1, q_2) = e^{i|k|(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)}\Psi(q_1, q_2) \quad (4.34)$$

Entsprechend Gl. 4.21 ist \mathbf{p} in den Polarkoordinaten $|p|$ und ϕ darstellt. Nach Gl. 4.23 ist $\phi = 62.2^\circ$ für die Kollision von $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$. Die neue Wellenfunktion Ψ_k bewegt sich geradlinig mit definierter kinetischer Energie in q_1 auf den Übergangszustand zu. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie T und dem Impuls bzw. dem Wellenvektor k kann über den klassischen Ausdruck aus Gl. 4.24 abgeschätzt werden.

Die Propagation wird numerisch durchgeführt und daher können die Anfangsbedingungen für das Wellenpaket nicht bei beliebig großen Anion-Molekül Abständen liegen. Entsprechend muss die Stoßenergie³ T_0 um den Unterschied zur potenziellen Energie im Dissoziationslimit korrigiert werden. Somit ergibt sich als Korrekturterm:

$$T_{korr} = E_{Edukte} - V(\langle q_1 \rangle, q_2 = 0). \quad (4.35)$$

$E_{Edukte} = 0.9547 \text{ eV}$ ist die Energie der Edukte und bezieht sich auf das Minimum der Potenzialfläche. Die potenzielle Energie $V(\langle q_1 \rangle, q_2 = 0)$ ergibt sich aus dem Ortserwartungswert $\langle q_1 \rangle$ des initialen Wellenpakets. Diese Korrektur geht nicht direkt in die Propagation selbst ein. Um die Vergleichbarkeit mit dem Experiment zu wahren, wird T_0 entsprechend um T_{korr} korrigiert: $T_0 = T'_0 + T_{korr}$. In allen gezeigten Diagrammen, die T_0 als Variable enthalten, ist diese Korrektur enthalten.

³Im Experiment wird die Stoßenergie relative kinetische Energie genannt.

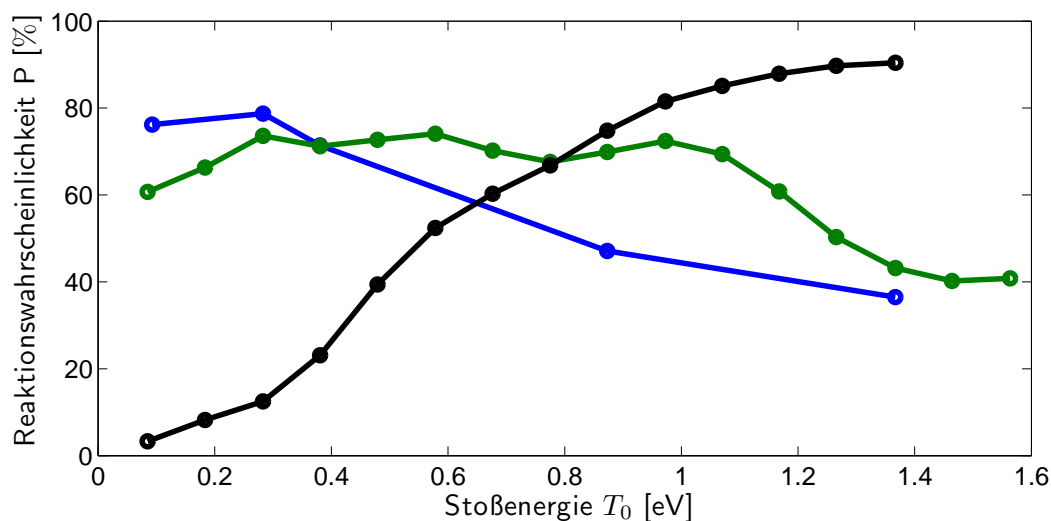


Abbildung 4.9: Wahrscheinlichkeit der direkten Stoßreaktion in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Edukte für zwei reaktive Koordinaten (q_1 und q_2). Keine Schwingungsanregung (Schwarz), Angeregte CI-Mode ($v = 1$: grün, $v = 2$: blau).

Reaktionswahrscheinlichkeit des Stoßes

Eine entscheidende Größe ist die Reaktionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Stoßenergie T_0 . Die Effizienz des Stoßes kann daraus direkt abgelesen werden. Für den Vergleich mit dem Experiment, muss zwischen zwei Prozessen unterschieden werden, die auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden. Der unmittelbare Stoß der beiden Reaktionspartner führt dazu, dass ein Teil des Wellenpaketes reflektiert wird während der andere Teil den Übergangszustand überwindet und die Produkte bildet. Bei diesem Vorgang halten sich die Reaktionspartner nur weniger als Hundert Femtosekunden im Bereich der Stoßkomplexe und des Übergangszustands auf. Auch die Impulse der Produkte sind daher gerichtet. Führt ein Stoß nicht unmittelbar zur Reaktion, so besteht die Möglichkeit, dass die Energie auf andere Moden des Moleküls umverteilt wird und z. B. ein langlebiger Anion-Dipolkomplex entsteht, oder die Energie in Rotationsfreiheitsgrade übertragen wird [8, 113, 114]. Dieser indirekte Prozess führt zu einer Lebensdauer, die deutlich länger ist, als die Zeitskala der Rotation. Die Impulse der Produkte sind in diesem Fall isotrop verteilt. Solche Prozesse können mit den gewählten reaktiven Koordinaten nicht erfasst werden. Im Experiment werden beide Mechanismen beobachtet. Im Folgenden wird nur der direkte Mechanismus des kollinearen Rückseitenangriffs betrachtet.

In Abb. 4.9 ist die Reaktionswahrscheinlichkeit gegen die relative Stoßenergie aufgetragen. Obwohl der Übergangszustand in diesem System keine Barriere darstellt, wird in etwa eine Stoßenergie von ca. 0.55 eV benötigt um 50 % direkt reagieren zu lassen. Diese Ergebnisse können qualitativ mit dem Experiment verglichen werden [8, 9]. Die Theorie gibt den Trend des direkten Mechanismus wieder. Für Stoßenergien größer 0.5 eV wird der gerichtete Prozess im Experiment dominanter gegenüber der isotropen Verteilung.

Angeregte Kohlenstoff-Iod Bindung

Hinsichtlich der Quantenkontrolle der Reaktion bietet sich die CI-Mode an. In der Simulation startet man entsprechend nicht aus dem Grundzustand der gebundenen Koordinate (CI-Mode), sondern aus einer angeregten Eigenfunktionen Ψ_v^{CI} . In Abb. 4.9 sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten für die ersten beiden Anregungen $v = 1$ und $v = 2$ gezeigt. Der Vergleich mit der Reaktionswahrscheinlichkeit des Grundzustands zeigt speziell im Bereich niedriger Stoßenergien (< 0.6 eV) eine deutlich erhöhte Reaktionswahrscheinlichkeit. Die zugeführte Energie aufgrund der angeregten Schwingung beträgt lediglich 0.069 eV bzw. 0.15 eV und liefert somit keine Erklärung für die starke Überhöhung. Für größere Stoßenergien findet man ein gegenteiliges Verhalten. Hier wird die Reaktionswahrscheinlichkeit unterdrückt. Dieser Effekt ist für $v = 2$ stärker ausgeprägt. Ein ähnlicher, aber schwächerer Effekt wird für $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$ bei Anregung der CBr-Mode beschrieben [124].

Die Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit bei kleinen Stoßenergien kann durch die verbesserte Erreichbarkeit des Übergangszustandes erklärt werden. In Abb. 4.10 sind Wellenpakete einer CI-Mode im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand $v = 1$ bei $T_0 = 0.14$ eV gegenübergestellt. Die stärkere Delokalisierung in der CI-Koordinate führt dazu, dass ein größerer Anteil in die Nähe des Übergangszustandes kommt und somit leichter reagieren kann. Das Grundzustandswellenpaket hingegen wird fast vollständig reflektiert. Die Überhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit bei kleinen Stoßenergien ist also durch eine Verlagerung von Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die Nähe des Übergangszustands zu erklären.

Betrachtet man den Prozess bei Stoßenergien > 0.6 eV, so kehrt sich der Effekt um. Der reflektierte Anteil steigt im Vergleich zum nicht angeregten Methyljodid. In Abb. 4.11 ist ein Vergleich zweier Wellenpakete bei 1.2 eV dargestellt. Das Grundzustandswellenpaket hat bereits ausreichend Energie um den Übergangszustand mühelos zu überschreiten. Eine Verlängerung der CI-Bindung bringt keinen Vorteil mehr. Der Anteil des Wellenpaketes, der sich auf Grund der Delokalisierung im Bereich einer verkürzten CI-Bindung befindet, wird hinderlich für die Reaktion.

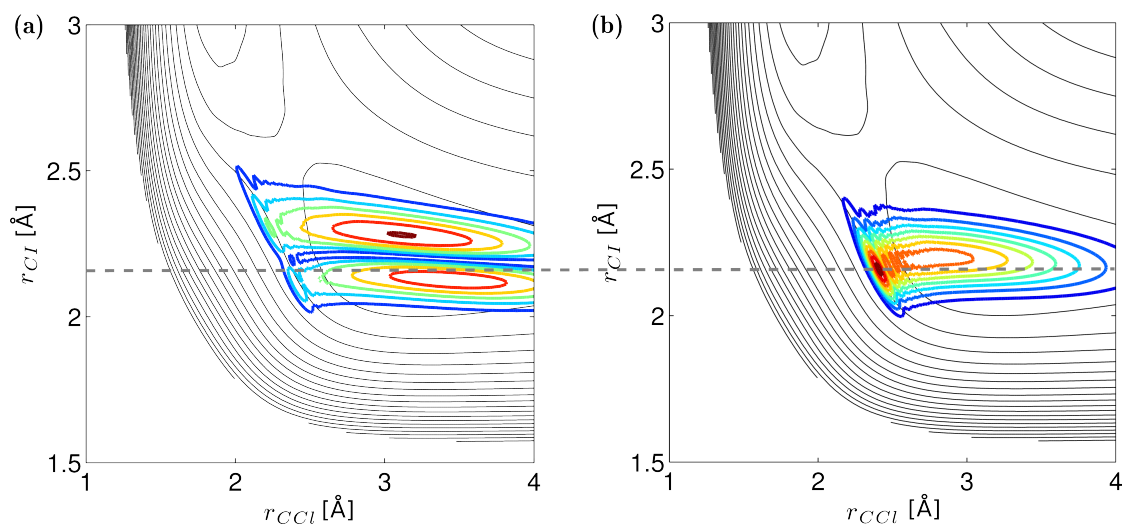


Abbildung 4.10: Wellenpakete ($|\Psi|^2$) in der Nähe des Übergangszustands ($T_0 = 0.14$ eV). Gegenübergestellt sind die Wellenpakete mit angeregter CI-Mode $\Phi_1(r_{CI})$ (a) und dem Grundzustand $\Phi_0(r_{CI})$ (b). Das Wellenpaket in (b) wird fast vollständig reflektiert ($\approx 97\%$). In (a) hingegen ist etwa Hälfte von $|\Psi|^2$ zu größeren CI-Bindungsabständen verschoben und hat dadurch einen besseren Zugang zum Übergangszustand. Hier reagieren hingegen $\approx 61\%$.

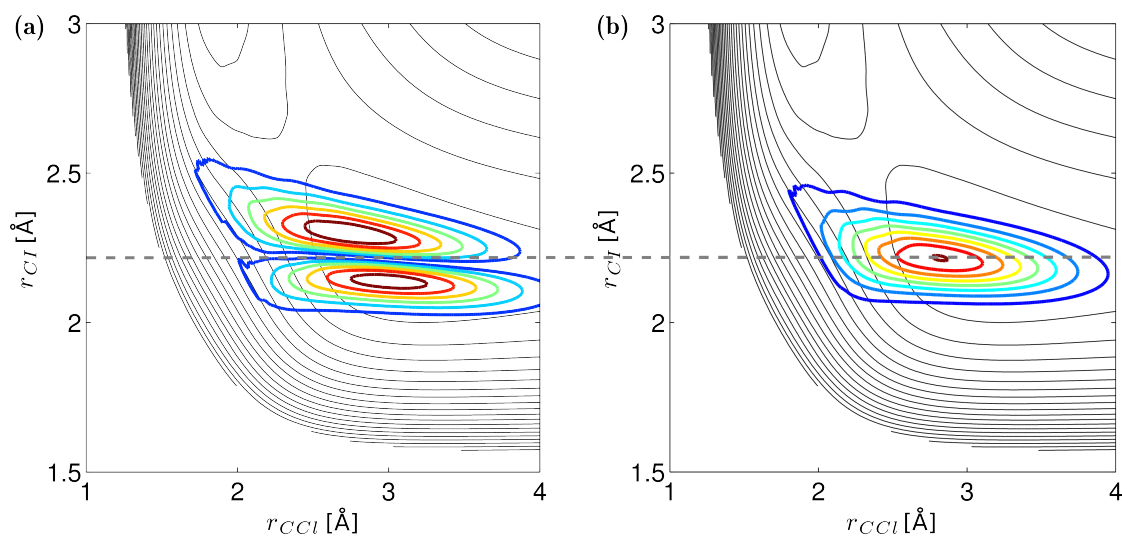


Abbildung 4.11: Wellenpakete ($|\Psi|^2$) in der Nähe des Übergangszustands ($T_0 = 1.2$ eV). Gegenübergestellt sind die Wellenpakete mit angeregter CI-Mode $\Phi_1(r_{CI})$ (a) und dem Grundzustand $\Phi_0(r_{CI})$ (b). Das Wellenpaket in (b) hat mit 1.2 eV ausreichend nahezu vollständig zu reagieren ($\approx 88\%$). In (a) ist etwa Hälfte von $|\Psi|^2$ zu kleineren CI-Bindungsabständen verschoben. Dieser Anteil wird zu einem großen Teil reflektiert. Im Vergleich zu (b) reagieren hier nur $\approx 61\%$. Die Delokalisierung die in Abb. 4.10(a) noch zu einer Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit führte, hat hier den gegenteiligen Effekt.

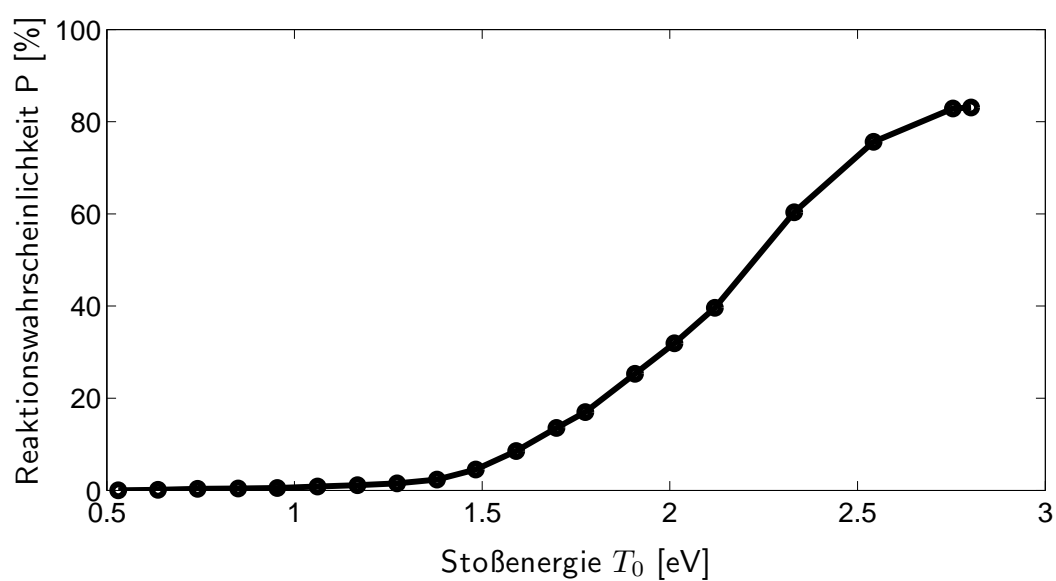


Abbildung 4.12: Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ in Abhängigkeit der Stoßenergie. Für die inverse, endotherme $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion müssen im Durchschnitt zusätzlich zum Potenzialunterschied von 0.56 eV noch 2.2 eV aufgebracht werden. Der Energieübertrag ist dabei noch ineffizienter, als bei der exothermen Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$.

Rückreaktion

Eine Vertauschung von Edukten und Produkten führt zu der endothermen Reaktion $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$. Die Konstruktion der initialen Wellenfunktion erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie in Gl. 4.33 und 4.34. Die Wellenfunktion der gebundenen Koordinate wird durch die Eigenfunktion der CCI-Streckschwingung Φ_0^{CCI} ersetzt und entsprechend an der Stelle ($q_1 = 15$) der Potenzialfläche ermittelt. Die veränderte Richtung $\phi = -59.5^\circ$ des Impulses ergibt sich aufgrund der veränderten G-Matrixelemente gemäß Gl. 4.23.

Vergleicht man die Rückreaktion mit der Hinreaktion, so stellt man fest, dass der Energieübertrag der Rückreaktion ineffizienter ist. In Abb. 4.12 ist die Reaktionswahrscheinlichkeit gegen die Stoßenergie T_0 aufgetragen. Die notwendige Energie für eine 50%ige Reaktionswahrscheinlichkeit liegt um etwa 1.4 eV höher (vgl. Abb. 4.9). Die Reaktionsenthalpie beträgt jedoch nur 0.56 eV. Es müssen für die Reaktion also 0.82 eV zusätzlich aufgewendet werden. Die Dynamik der Reaktion weist somit eine stärkere Asymmetrie auf als erwartet.

4.2.5 Klassische Trajektorien

Um die Frage nach der Quantennatur des Prozesses zu beantworten, wird die Wellenpaketpropagation mit einer semiklassischen Trajektorien Rechnung verglichen. Anders als in Referenz [8] soll allerdings nicht die volldimensionale Beschreibung mit dem quantenmechanischen Modell in reduzierten Koordinaten gegenübergestellt, sondern die klassische Bewegung der Kerne ebenfalls im gleichen Koordinaten System betrachtet werden. Dazu wird das Potenzial aus der quantenchemischen Rechnung in den Koordinaten q_1 und q_2 verwendet und die klassischen Bewegungsgleichungen (Gl. 4.13, Gl. 4.14 und Gl. 4.16) mit Hilfe des Runge-Kutta Verfahrens gelöst. Zur direkten Vergleichbarkeit mit der quantendynamischen Simulation werden die Anfangsbedingungen der Trajektorien ähnlich zu denen der initialen Wellenfunktion formuliert. Für jede relative Stoßenergie T_0 der Edukte werden Trajektorien mit verschiedenen Anfangskoordinaten berechnet, die die Ausdehnung des Wellenpakets nachbilden. Die Anfangswerte sind gleichmäßig auf einem Gitter verteilt, so dass diese für beide Koordinaten innerhalb der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Startwellenfunktion liegen ($\pm 2\sigma \Rightarrow \Delta q_1 = 0.65$ au und $\Delta q_2 = 0.16$ au). Die Impulse werden genauso bestimmt wie für die Startwellenfunktion (Gl. 4.21 und 4.23). Insgesamt ergeben sich damit für jede relativ Energie 290 Trajektorien von der jede am Ende mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion $(\Psi(t=0))^2$ gewichtet wird.

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Stoßenergie T_0 sind in Abb. 4.13 zusammen mit den quantenmechanischen Ergebnissen aus Abb. 4.9 dargestellt. Vergleicht man die Reaktionswahrscheinlichkeiten miteinander, so stellt man fest, dass die klassische Rechnung denselben Trend aufweist. Die Unterdrückung der Reaktion bei niedrigen Stoßenergien ist nahezu identisch mit den Ergebnissen der quantenche-

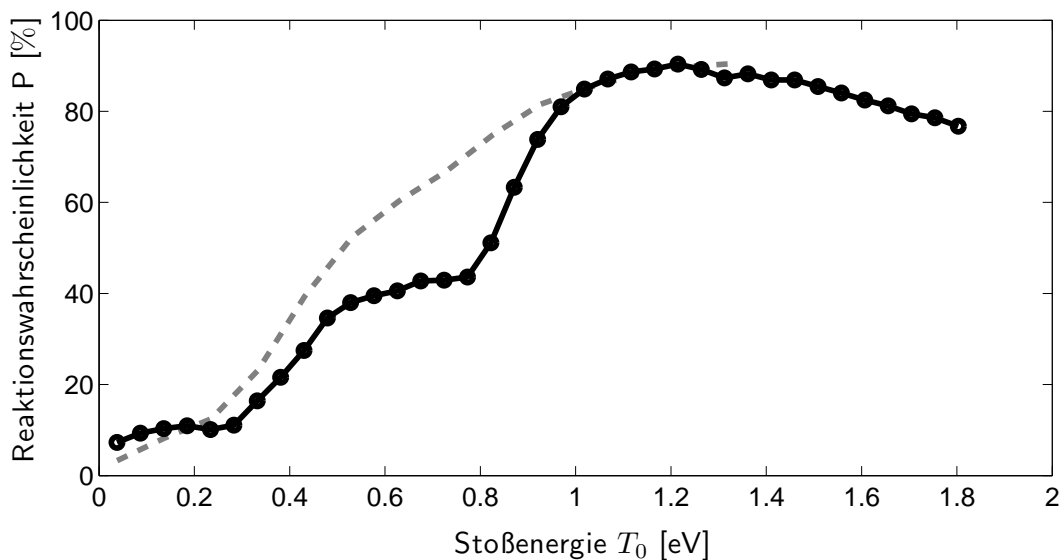


Abbildung 4.13: Wahrscheinlichkeit der direkten Stoßreaktion in Abhängigkeit der Stoßenergie (klassisch). Grau hinterlegt ist die quantendynamische Wahrscheinlichkeit aus Abb. 4.9. Jeder Punkt der Kurve umfasst eine Mittelung über 290 Trajektorien.

mischen Simulation. Die Abweichung ist im Bereich 0.5 bis 1.0 eV am größten. Hier zeigt sich im klassischen Fall eine Art Stufenverhalten. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist zwischen 0.4 und 0.8 eV konstant bei ca. 45 % und steigt danach wieder steil an. Bei der Betrachtung einzelner Trajektorien fällt auf, dass bei niedrigen Stoßenergien überwiegend die Anteile vom Rand der ursprünglichen Gaussverteilung zur Reaktion führen. Die Anteile vom Maximum der Verteilung, die einer CI-Bindung am Gleichgewichtsabstand entsprechen, führen erst ab ca. 1.0 eV zur Reaktion.

Die qualitative Übereinstimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit mit den quantendynamischen Ergebnissen zeigt, dass der Energieübertrag von der CCI-Mode in die CI-Koordinate in erster Näherung ein klassischer Effekt ist und auf die Form des Potentials zurückzuführen ist. Die potenzielle Kopplung in der Nähe des Übergangszustands ist maßgeblich verantwortlich für das Verhalten der direkten Reaktion. Eine Betrachtung der Wellenpaket Propagationen und der Trajektorien lässt allerdings darauf schließen, dass nicht der Übergangszustand selbst die Reaktion beeinflusst, sondern der repulsive Anteil der Potenzialfläche bei verkürzten CCI Abständen eine besondere Bedeutung hat.

Eine weitere Größe, die betrachtet werden kann, ist die sogenannte Barrieren Rücküberschreitung (*Barrier recrossing*). Dabei wird ein Teil des Wellenpaketes der den Übergangszustand bereits überschritten hat ($q_1 > 0$), wieder reflektiert. In der klassischen Übergangszustand Theorie [125] wird diese Tatsache nicht berücksichtigt. Das Verhal-

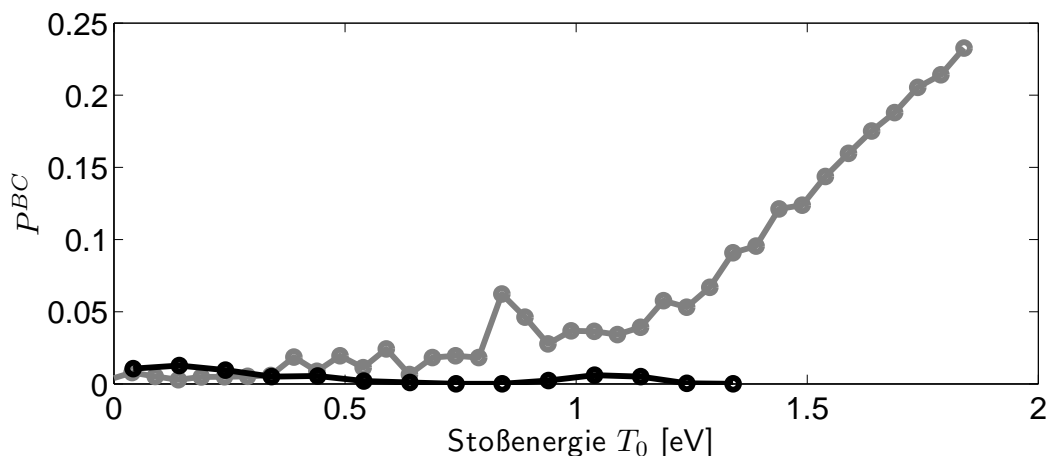


Abbildung 4.14: Anteile der Barrieren Rücküberschreitung für verschiedene Verfahren und Reaktionen. In der quantendynamischen Beschreibung der Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$ (schwarz) hat die Rücküberschreitung eine verschwindend geringe Bedeutung. In den klassischen Trajektorien (grau) hingegen wird besonders bei größeren Stoßenergien der überwiegende Teil auf der Seite der Edukte reflektiert.

ten der Barrieren Rücküberschreitung ist in Abb. 4.14 gezeigt. Dieser Effekt ist in den semiklassischen Trajektorien besonders ausgeprägt. Im Energiebereich $T_0 < 1.40$ eV, ist der Anteil, der temporär den Übergangszustand überquert bis zu zehn mal größer als im quantenmechanischen Fall. Bei einer Stoßenergie von 1.8 eV befinden sich sogar 23 % temporär auf der Seite der Produkte, bevor diese zu 100 % zurückreflektiert werden. Hierbei passieren einzelne Trajektorien auch mehrmals den Übergangszustand. Dieser Effekt ist bei der Wellenfunktion, wegen der vorhanden Delokalisierung, nicht zu beobachten. In Abb. 4.15 ist die Zeitentwicklung der Wellenfunktion den reflektierten klassischen Trajektorien gegenübergestellt. Der Unterschied zwischen beiden Methoden wird hier besonders deutlich: Während der Umkehrpunkt der Trajektorien nahezu vollständig auf der Seite der Produkte liegt, so liegt der dominante Umkehrpunkt der Wellenfunktion auf der Seite der Edukte. Eine Auswertung des integrierten Wahrscheinlichkeitsflusses (Anhang B.6) durch $q_1 = 0$ ermöglicht eine Abschätzung, wie viel Wahrscheinlichkeitsdichte den Übergangszustand temporär überschritten hat. In dem hier betrachteten Fall sind weniger als 1 % an einer Rücküberschreitung beteiligt. Dieser Anteil kann durch die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion erklärt werden. Das reflektierte Wellenpaket hat in der Nähe seines Umkehrpunktes eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei $q_1 > 0$

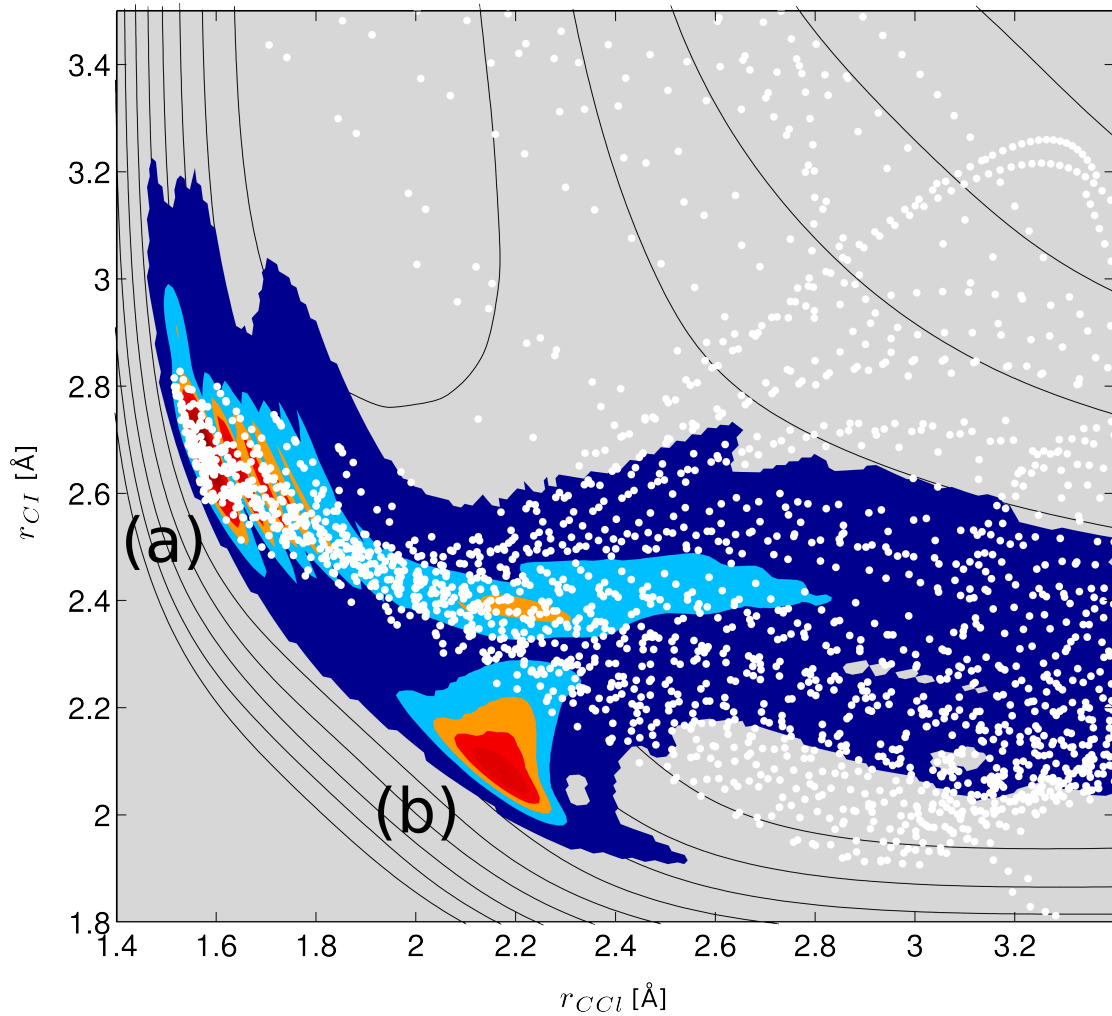


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung des Verlaufs der Wellenfunktion und der klassischen Trajektorien (Stoßenergie $T_0 = 1.3$ eV). Die farbige Konturfläche zeigt die, reflektierten Anteile des über die Zeit integrierten Wellenpakets ($\int_0^{t_E} |\Psi(k_1 < 0)|^2 dt$). Die weißen Punkte repräsentieren die Trajektorien die nicht zur Reaktion führen. Zur Orientierung sind die Konturlinien des Potentials hinterlegt (schwarz). Der Hauptumkehrpunkt der klassischen Rechnung (a), hat in der Lösung der SG nahezu keine Bedeutung. Hier ist der Hauptumkehrpunkt bei (b). Das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion zwischen (a) und (b) ist ca. 1 : 10 (Farbcodierung spiegelt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nicht Massstabsgetreu wieder).

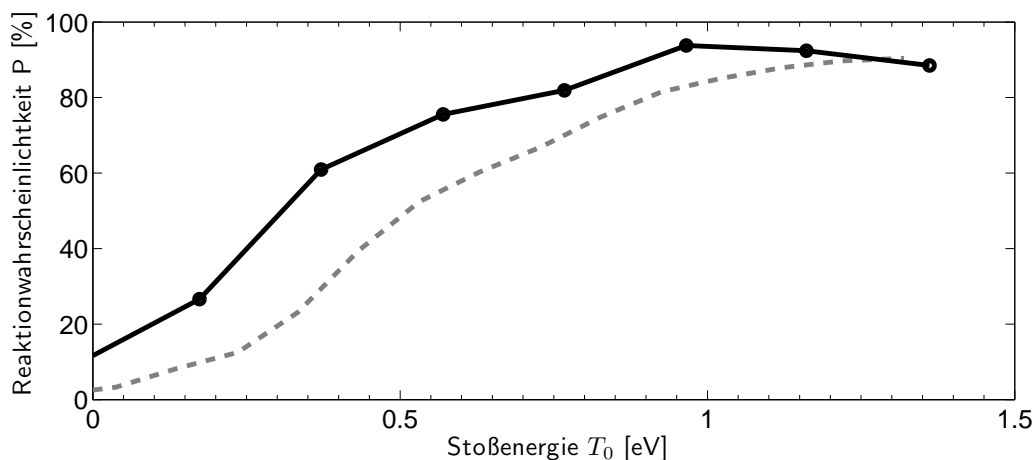


Abbildung 4.16: Reaktionswahrscheinlichkeit unter der Hinzunahme der CH_3 -Inversionsmode aufgetragen gegen die Stoßenergie (schwarz). Die Propagation beinhaltet die Koordinaten q_1 , q_2 und q_3 . Die graue, gestrichelte Kurve zeigt Reaktionswahrscheinlichkeit des zweidimensionalen Systems aus Abb. 4.9.

4.2.6 Einfluss der Inversionsschwingung

Im Folgenden sollen die Auswirkungen der Inversionsschwingung auf die Reaktionswahrscheinlichkeiten betrachtet werden. Dazu wird die Simulation des Stoßes mit drei reaktiven Koordinaten q_1 , q_2 und q_3 beschrieben. Der dritte Freiheitsgrad q_3 beschreibt die Abweichung vom optimalen Winkel der CH_3 -Gruppe während des Reaktionsverlaufes. Die initiale Wellenfunktion wird um den Grundzustand der CH_3 -Biegeschwingung des Methyljodids erweitert:

$$\Psi'(q_1, q_2, q_3) = \Phi_0^{CH_3}(q_3)\Psi(q_1, q_2). \quad (4.36)$$

Die Wellenfunktion $\Psi(q_1, q_2)$ ist das initiale Wellenpaket aus Gl. 4.33. Für große Cl^- -Abstände geht die reaktive Koordinate q_3 in die symmetrische Biegeschwingung von CH_3I über ($\Phi_0^{CH_3}(\theta) \equiv \Phi_0^{CH_3}(q_3)$).

In Abb. 4.16 sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten der zwei- und dreidimensionalen Rechnung gegenübergestellt. Die Inversionsschwingung erleichtert die Reaktion bei kleinen Stoßenergien. Ähnliche Effekte werden für das symmetrische System $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ beschrieben [111, 114]. Die Walden-Inversion erleichtert in der Dynamik den Zugang zum Übergangszustand. Die Reaktionswahrscheinlichkeit $P(T_0)$ verschiebt sich im Mittel um 0.2 eV zu kleineren Stoßenergien T_0 . Die zuvor vernachlässigte Nullpunktsschwingungsenergie der CH_3 -Mode im Methyljodid ist 0.09 eV und liefert somit einen Teilbeitrag. Die zusätzliche Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion, aufgrund der geringen Masse der H-Atome, in der Inversionsmode liefert hier eine mögli-

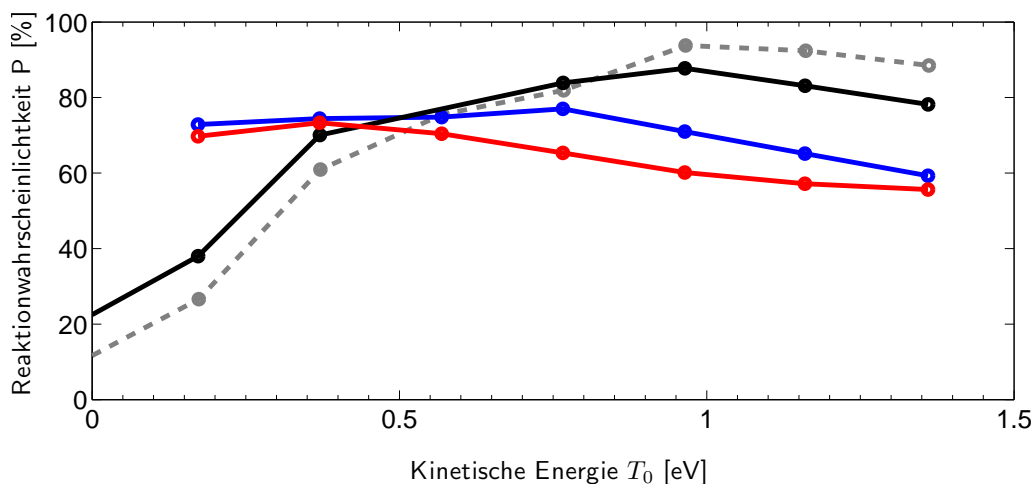


Abbildung 4.17: Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Anregung einzelner Moden und deren Kombinationen, aufgetragen gegen die Stoßenergie: Angeregte Inversionsmode $\Phi_0^{CI}\Phi_1^{CH_3}$ (schwarz), angeregte CI-Schwingung $\Phi_1^{CI}\Phi_0^{CH_3}$ (blau) und Anregung der Kombinationsmode $\Phi_1^{CI}\Phi_1^{CH_3}$ (rot). Die Reaktionswahrscheinlichkeiten für den Grundzustand aus Abb. 4.16 ist zum Vergleich gezeigt (grau gestrichelt).

che Erklärung für einen weiteren Beitrag. Wie schon im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, können Delokalisierungseffekte den Zugang zum Übergangszustand erleichtern.

Betrachtet man die interne Anregung der Produkte, so stellt man fest, dass die Biegeschwingung im CH_3Cl -Produkt nach der Reaktion nur eine geringe Anregung hat. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls für die symmetrische Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ berichtet [111]. Die im Vergleich zu Cl und I geringe Masse der CH_3 -Inversionsmode führt dazu, dass die Mode der Reaktion lediglich folgt, aber nicht maßgeblich am Energietransfer teil nimmt.

Anregung von Kombinationsmoden

Mit der Erweiterung auf drei reaktive Koordinaten kann die Auswirkung von Anregungen der CH_3 -Schwingung und der Kombinationsmode bestehend aus Inversionsschwingung und CI-Mode betrachtet werden. In Abb. 4.17 sind die Reaktionswahrscheinlichkeiten für die möglichen Einfachanregungen $\Phi_0^{CI}\Phi_1^{CH_3}$, $\Phi_1^{CI}\Phi_0^{CH_3}$ und die Kombinationsmode $\Phi_1^{CI}\Phi_1^{CH_3}$ gezeigt. Vergleicht man die Anregung der CI-Mode (blaue Linie) mit der zweidimensionalen Simulation aus Abb. 4.9, so zeigt diese einen ähnlichen flachen Verlauf. Regt man die CH_3 -Mode mit einem Quant an (schwarze Linie), so führt dies zu einer leichten Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit von 5-10 % bei Stoßenergien unterhalb von 0.8 eV. Bei größeren Energien kehrt sich der Effekt um und es kommt zu einer leichten Unterdrückung der Reaktion von etwa 10 %. Im Vergleich

zur Anregung der CI-Mode ist deren Einfluss jedoch gering. Betrachtet man die Anregungsenergie der CH_3 Schwingung von $1400 \text{ cm}^{-1} \equiv 0.17 \text{ eV}$ so deutet dies auf einen rein energetisch bedingten Effekt hin. Die Kurven der Reaktionswahrscheinlichkeiten sind um einen ähnlichen Betrag gegeneinander verschoben.

Die Kombinationsschwingung aus Inversionsmode und CI-Schwingung, wird für die symmetrische Reaktion $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ als besonders einflussreich beschrieben [112]. Vergleicht man jedoch die Reaktionswahrscheinlichkeit in Abb. 4.17 mit denen der Einfachanregungen, so ist hier kein deutlicher Effekt festzustellen. Der Verlauf der Kurve ähnelt stark dem der reinen CI-Anregung. Lediglich eine leichte Unterdrückung der Reaktionswahrscheinlichkeit von $< 10\%$ bei mittleren Stoßenergien von 0.7 eV bis 1.2 eV ist festzustellen.

4.2.7 Analyse des Energietransfers

Eine weitere Information, die aus den Rechnungen gewonnen werden kann, ist die Energieverteilung in den Reaktionsprodukten. Hier ist der direkte Vergleich mit dem Experiment möglich, da die Aufteilung zwischen der Energie, die in den internen Freiheitsgraden zurückbleibt und dem Anteil, der in Translationsenergie umgewandelt aus den Messungen hervorgeht. Im Folgenden soll analysiert werden wie sich die Reaktionsenergie der Produkte auf die einzelnen Freiheitsgrade verteilt.

Zum Vergleich mit dem Experiment, werden die interne Energie $\langle E_{int} \rangle$ und der Anteil an beim Stoß umgesetzter Energie f_{int} betrachtet. Die interne Energie $\langle E_{int} \rangle$ ist definiert als die Differenz zwischen der verfügbaren Energie und der relativen kinetischen (translatorischen) Energie der Produkte $\langle T_P \rangle$:

$$\langle E_{int} \rangle = T_0 - \Delta H - \langle T_P \rangle . \quad (4.37)$$

Die verfügbare Energie die maximal umgesetzt werden könnte setzt sich dabei zusammen aus der Stoßenergie der Edukte T_0 und der, in der exothermen Reaktion, freiwerdenden Enthalpie $\Delta H = -0.53 \text{ eV}$. Der Anteil an umgesetzter Energie f_{int} ist gegeben durch:

$$f_{int} = \frac{\langle E_{int} \rangle}{T_0 - \Delta H} . \quad (4.38)$$

Um $\langle T_P \rangle$ zu erhalten, werden die Schwingungsfreiheitsgrade der CCl-Mode und der CH_3 -Mode von der Dissoziation separiert. Durch Projektion geeigneter Basisfunktionen ψ auf die Wellenfunktion der Produkte kann eine Auftrennung in die einzelnen Freiheitsgrade erreicht werden. Die Basisfunktionen ψ werden dabei als Produktfunktionen – bestehend aus der ungebundenen Koordinate und der Schwingungsmoden – angesetzt:

$$\psi_{k,v,v'} = \Phi_v^{CCl} \Phi_{v'}^{CH_3} \Phi_k . \quad (4.39)$$

Die Eigenfunktionen Φ_v^{CCl} und $\Phi_{v'}^{CH_3}$ bilden die Basis für die Schwingungsmoden. Die Impulseigenfunktionen Φ_k werden aus ebenen Wellen gebildet und beschreiben die Separationsbewegung der Produkte bzw. die Dissoziation. Wie bereits bei der Konstruktion der Startwellenfunktion, muss auch hier beachtet werden, dass die Richtung ϕ des Impulsvektors aufgrund der kinetischen Kopplung entsprechend angepasst werden muss. Mithilfe der Gleichungen aus Anhang B.4 können die Impulsbasisfunktion für drei reaktive Koordinaten formuliert werden:

$$\Phi_k = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} = e^{ik(q_1 \cos \phi \cos \vartheta + q_2 \sin \phi \cos \vartheta + q_3 \sin \vartheta)}. \quad (4.40)$$

Der Betrag k der Impulse muss dabei so gewählt werden, dass man eine auf dem endlichen Ortsgitter orthogonale Basis erhält (für Details siehe Anhang B.5).

Mit den so konstruierten Basisfunktionen $\psi_{k,v,v'}$ können durch Projektion auf die Wellenfunktion der Produkte Ψ_f die Verteilungen F über die verschiedenen Zustände der Einzelnen Freiheitsgrade berechnet werden:

$$F(k) = \sum_{v,v'} |\langle \psi_{k,v,v'} | \Psi_f \rangle|^2 \quad (4.41)$$

$$F(v) = \sum_{k,v'} |\langle \psi_{k,v,v'} | \Psi_f \rangle|^2 \quad (4.42)$$

$$F(v') = \sum_{k,v} |\langle \psi_{k,v,v'} | \Psi_f \rangle|^2. \quad (4.43)$$

Da die Impulsbasis nicht normiert ist bzw. die Basis der Schwingungseigenfunktionen nicht vollständig ist, erhält man nicht normierte Verteilungen, die entsprechend normiert werden müssen. Die Wellenfunktion der Produkte Ψ_f ergibt sich aus der Wellenfunktion zum Endzeitpunkt t_E der Propagation und einer räumlichen Maskenfunktion $\hat{w}(q_1)$ (siehe Anhang B.3), welche die Edukte entlang der q_1 Koordinate entfernt:

$$\Psi_f = \hat{w}(q_1) \Psi(\mathbf{q}, t = t_E). \quad (4.44)$$

Aus der Impulsverteilung $F(k)$ kann mithilfe von Gl. 4.16 nun die mittlere kinetische Energie der Produkte gebildet werden, die benötigt wird um $\langle E_{int} \rangle$ und f_{int} zu bestimmen:

$$\langle T_P \rangle = \sum_k F(k) T(k). \quad (4.45)$$

In Abb. 4.18(a) ist die interne Energie $\langle E_{int} \rangle$ nach dem Stoß gegen die Stoßenergie T_0 aufgetragen. Der Verlauf der Kurve weist eine leichte Modulation von etwa ± 0.04 eV auf, zeigt aber, dass im betrachteten Energieintervall der Energieübertrag in die CCl-Schwingung nur geringfügig variiert. Betrachtet man den Anteil an verfügbarer Energie, der in der Vibrationsmode zurückbleibt (Abb. 4.18(b)), kann man die Effizienz der Energieumwandlung abschätzen. Für die niedrigste Stoßenergie von 0.04 eV werden 0.45 %

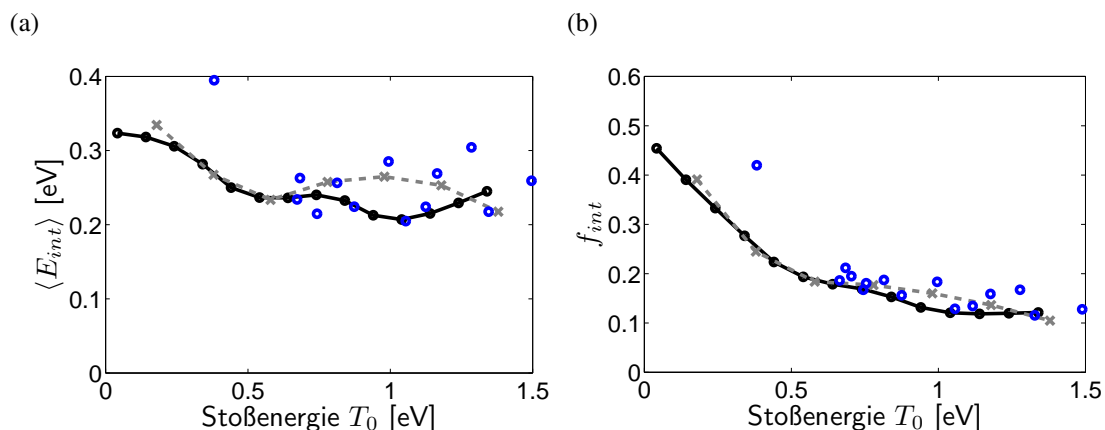


Abbildung 4.18: (a) Interne Energie in Abhängigkeit von der reaktiven Stoßenergie. (b) Verhältnis von interner Energie zu verfügbarer Energie. Die Graue gestrichelte Linie zeigt jeweils das Ergebnis unter Hinzunahme der Inversionsschwingung. Die experimentell bestimmten Daten (blau) sind aus Referenz [9, Abb. 7.13] entnommen und mit 0.5 skaliert.

in interne Energie umgewandelt. Das bedeutet, der Energieübertrag ist bei kleinen relativ Energien am geringsten. Mit zunehmender Stoßenergie verbessert sich der Energieübertrag. Vergleicht man diese Ergebnisse mit dem Experiment [9], so findet man eine gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf. Die interne Energie ist in etwa um den Faktor ein halb geringer als in den experimentell bestimmten Daten. Mögliche Ursachen sind die Beschränkung des Modells auf eine kollineare Anordnung und die Vernachlässigung der Rotationsfreiheitsgrade, sowie das fehlen des Stoßkomplexvermittelte Mechanismus. Die deutlichere Abweichung des experimentellen Datenpunktes bei $T_0 = 0.4$ eV ist vermutlich ebenfalls auf den Stoßkomplexvermittelten Mechanismus zurückzuführen, da dieser bei Energien von $T_0 < 0.7$ eV dominant ist. Die Inversionsmode der CH_3 -Gruppe kann die Abweichung des Modells nicht erklären, ihre Hinzunahme hat nur geringfügige Auswirkungen auf das Ergebnis (graue Linien in Abb. 4.18).

Aus der dreidimensionalen Rechnungen kann zusätzlich eine Abschätzung getroffen werden über die Aufteilung der internen Energie in die Schwingungsfreiheitsgrade der CCl-Mode und der CH_3 -Mode. Aus den Verteilungsfunktionen aus Gl. 4.42 und Gl. 4.43 kann näherungsweise der Anteil der Energie in den beiden Moden bestimmt werden. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass aufgrund der kinetischen Kopplungen die Produktfunktionen $\Phi_v^{CCl}\Phi_{v'}^{CH_3}$ keine Eigenfunktionen des CH_3Cl -Systems sind⁴. In Abb. 4.19 sind die Energieanteile f_{CCl} und der f_{CH_3} der Vibrationsmoden gezeigt. Aus

⁴Die Separation der beiden Moden ist somit ungenauer als die Separation in die internen Freiheitsgrade und die kinetische Energie der Fragmente, da die Impulsbasisfunktionen Ψ_k die kinetische Kopplung korrekt berücksichtigen.

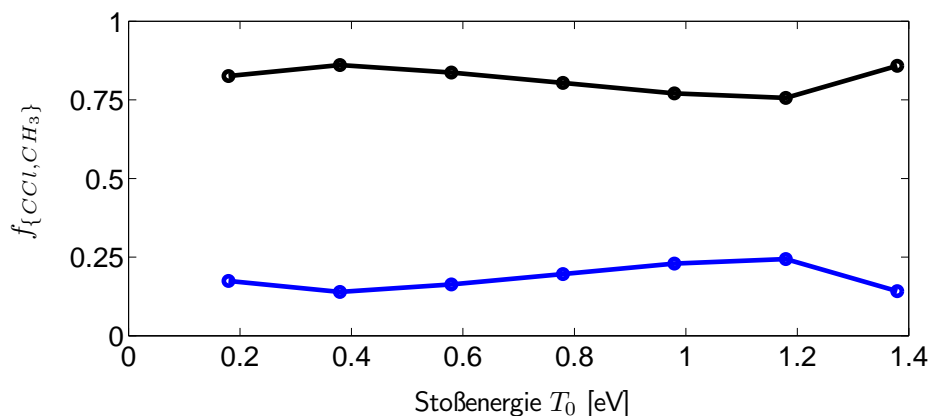


Abbildung 4.19: Aufteilung der internen Energie auf die Schwingungszustände des Produkts $ClCH_3$ in Abhängigkeit von der Stoßenergie T_0 . Mehr als 75 % der internen Energie nach der Reaktion befinden sich in der CCI-Mode (schwarz, blau: CH_3 -Mode). Der geschätzte Fehler aufgrund der Vernachlässigung der kinetischen Kopplungen ist ca. ± 0.1 .

der Abschätzung lässt sich entnehmen, dass der überwiegende Anteil an in interner Energie in der CCI-Mode zurückbleibt bleibt.

4.2.8 Dynamische Barriere

Wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt, muss für den direkten Stoß ein Energieüberschuss aufgewendet werden, um zu den Produkten zu gelangen. Das Fehlen einer Potenzialbarriere auf dem Pfad minimaler Energie bedeutet für einen statistischen Prozess, dass auch ohne äußere Energiezufuhr das System vollständig reagiert. Auf der kurzen Zeitskala des direkten Stoßes folgt das Wellenpaket jedoch offensichtlich nicht dem Pfad minimaler Energie.

In Abb. 4.20 ist der Verlauf des Ortserwartungswertes eines Wellenpaket mit einer Stoßenergie von 0.84 eV gezeigt (schwarze Linie). Hier wird deutlich, dass der Pfad nicht über den Übergangszustand verläuft (graue gestrichelte Linie). Darin liegt der Hauptgrund für die niedrige Reaktionswahrscheinlichkeit bei kleinen Stoßenergien – ein großer Anteil wird reflektiert und kann nicht in die CI-Mode einkoppeln. Betrachtet man die Projektion auf das Energieprofil des Ortserwartungswertes auf den IRC-Pfad (Abb. 4.20, Inset), so erhält man den effektiven Potenzialverlauf. Aus dieser Darstellung erkennt man eine Potenzialbarriere von 0.6 eV.

Eine alternative Sichtweise auf die unterdrückte Reaktionswahrscheinlichkeit ist die systematische Definition einer kinetischen bzw. dynamischen Barriere (ein ähnlicher Begriff ist in [113] zu finden). Die dynamische Barriere $E_{dyn}^\ddagger(T_0)$ ist das jeweilige Maximum des Potentials $V(\langle q_1 \rangle(t), \langle q_2 \rangle(t))$, den der Pfad des Wellenpakets überschreitet.

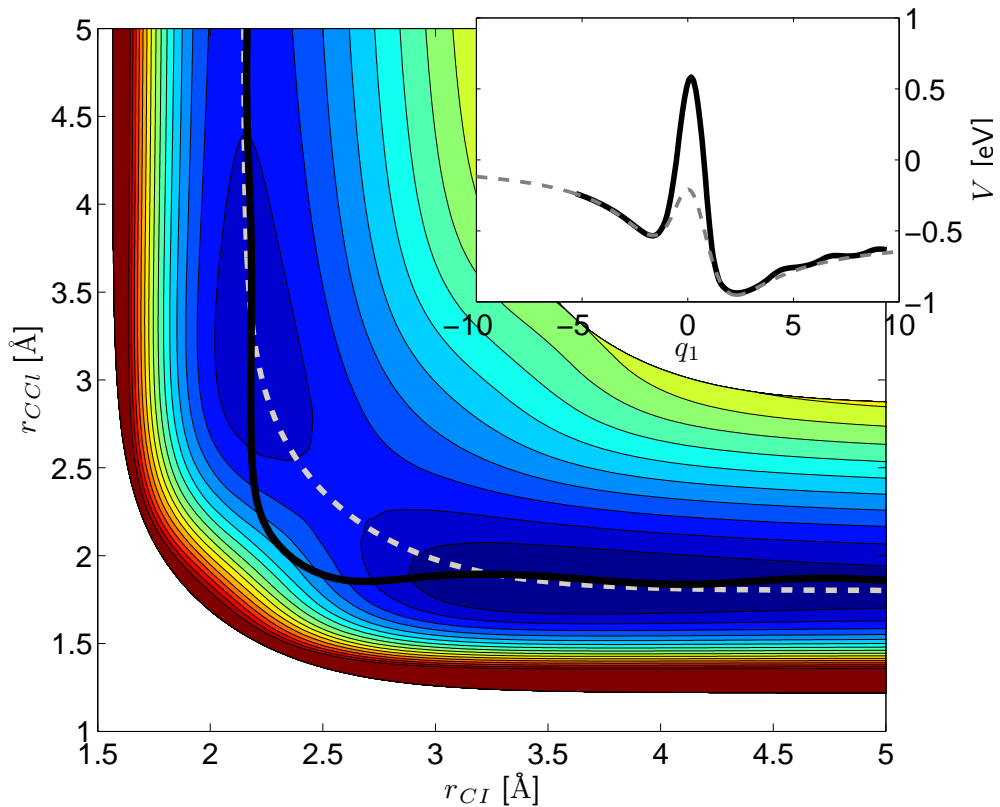


Abbildung 4.20: Konzept der dynamischen Barriere. Die Schwarze Line zeigt den Verlauf des Ortserwartungswertes eines Wellenpaketes mit $T_0 = 0.84$ eV (nur Anteile mit $p_1 > 0$). Zum Vergleich ist der IRC-Pfad (grau, gestrichelt) dargestellt. Die Abweichung der tatsächlichen Bewegung vom Pfad der minimalen Energie wird hier deutlich sichtbar. Der Graph rechts oben zeigt die potenzielle Energie der beiden Pfade in Abhängigkeit von der IRC Koordinate q_1 .

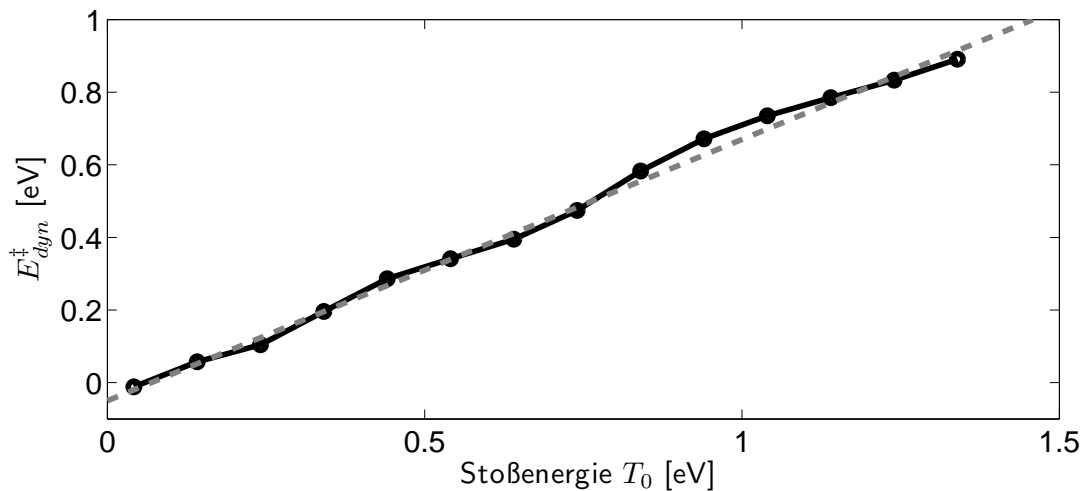


Abbildung 4.21: Höhe der dynamischen Barriere E_{dyn}^\ddagger aufgetragen gegen die Stoßenergie T_0 . Der schwarze Graph zeigt die aus den Wellenpaketpropagationen extrahierten Daten. Der annähernd lineare Verlauf kann an die Funktion einer Geraden (grau, gestrichelt) angepasst werden: $E_{dyn}^\ddagger \approx 0.72T_0 - 0.05$ eV.

In Abb. 4.21 ist die Höhe der dynamischen Barriere (bezogen auf die Edukte) gegen die relativ Energie T_0 aufgetragen. Aus der Kurve ergibt sich näherungsweise ein linearer Verlauf. Diese Barriere spiegelt das gemittelte Potenzialmaximum wieder, das der transmittierte Teil des Wellenpaketes überschritten hat. Der reflektierte Anteil wird dabei nicht betrachtet, es gehen lediglich Komponenten mit $k_1 > 0$ ein. Aus der Steigung der angepassten Gerade ergibt sich, dass das mittlere Potenzial Maximum $\approx 72\%$ der relativ Energie T_0 entspricht. Die Größe $E_{dyn}^\ddagger(T_0)$ darf in diesem Zusammenhang jedoch nicht wie ein Übergangszustand interpretiert werden, der üblicherweise einen Sattelpunkt darstellt. Die Berechnung von Reaktionsraten mithilfe der Übergangszustandstheorie scheint in diesem Zusammenhang ebenfalls nicht sinnvoll [125]. Betrachtet man den Unterschied $T_0 - E_{dyn}^\ddagger(T_0)$ so entspricht dieser $0.28 T_0$, d. h. der Energiebetrag, um den man die Barriere übertrifft, wird mit zunehmenden T_0 entsprechend größer. Gleichzeitig steigt auch die Reaktionswahrscheinlichkeit entsprechend an (siehe Abb. 4.9). Der Nullpunkt des Diagramms liefert eine konsistente Beschreibung im Zusammenhang mit der Reaktionswahrscheinlichkeit: Bei $T_0 = 0$ entspricht $E_{dyn}^\ddagger = -0.05$ eV und liegt somit oberhalb des Übergangszustands, der eine Energie von -0.15 eV aufweist.

Die Abweichung vom Reaktionspfad zeigt, dass die Kurzzeitdynamik der Reaktion sich nicht mehr über die stationären Zustände auf der Potenzialfläche charakterisieren lässt. Der direkte Stoßmechanismus ist im Vergleich zum Anion-Dipolkomplex vermittelten Mechanismus nicht mehr durch ein statistisches Verhalten zu beschreiben.

4.2.9 Zusammenfassung

Die Entwicklung des IRC-basierten Koordinatensystems ermöglicht eine effiziente quantendynamische Beschreibung auf einem diskretisierten Ortsgitter. Die hier gewählte Beschreibung der Geometrie in der Nähe des Reaktionspfades werden durch parallel verschobene Pfade realisiert. Somit lassen sich die in diesem Falle wichtigen Koordinaten, wie die Halogen-Kohlenstoff-Bindungsabstände und der Winkel der CH_3 -Inversionsmode abbilden. Das Prinzip der vorgestellten Koordinatensystemtransformation lässt sich für andere Reaktionen verallgemeinern. Grundlage ist, die Existenz eines eindeutigen Pfades minimaler Energie. In Kombination mit der G-Matrix Methode erhält man so eine flexibel einsetzbare Vorgehensweise, die es ermöglicht auch komplexe Reaktionspfade schnell und effizient für eine quantendynamische Beschreibung vorzubereiten.

Es konnte gezeigt werden, dass die unmittelbare Stoßreaktion von $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$ bereits sehr gut mit zwei reaktiven Koordinaten modelliert werden kann. Die beiden Halogen-Kohlenstoff Abstände sind in der kollinearen Anordnung die Schlüsselgrößen, um den Energietransfer und die Reaktionswahrscheinlichkeit zu erfassen. Ein Vergleich mit experimentellen Befunden zeigt, dass wesentliche Merkmale bereits in den zweidimensionalen Rechnungen enthalten sind. So konnte gezeigt werden, dass der Energietransfer bei kleinen Stoßenergien sehr ineffizient ist und die Reflexion des Wellenpaketes die Reaktion unterdrückt. Die in diesem Zusammenhang gemachten Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass der Übergangszustand nicht allein entscheidend ist. Vielmehr ist die Form des repulsiven Potentials im Bereich der verkürzten Bindungen wichtig: Das Reflexionsverhalten des Wellenpakets legt die Verteilung auf Produkte und Edukte fest. Weit weniger abhängig von der Stoßenergie ist die Energie, die in der Schwingungsanregung des Reaktionsproduktes CH_3Cl zurückbleibt.

Die als „Zuschauer“ bezeichnete CH_3 -Inversionmode hat nur einen begrenzten Einfluss auf den Reaktionsverlauf. In der zweidimensionalen Darstellung wurde diese Mode lediglich passiv mitbewegt, aber nicht als aktiver Freiheitsgrad betrachtet. Nimmt man diese Mode als aktiven Freiheitsgrad hinzu, so ergibt sich daraus eine Korrektur der Reaktionswahrscheinlichkeit hin zu kleineren Stoßenergien. Die Hälfte dieser Korrektur ergibt sich aus der, in der zweidimensionalen Rechnung vernachlässigten, Nullpunktsschwingungsenergie der Inversionmode. Die andere Hälfte dieser Korrektur ist auf die geringe Masse der H-Atome zurückzuführen: Die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion in dieser Mode erleichtert den Zugang des Wellenpaketes zum Übergangszustand und stellt somit eine Korrektur dar. Außerdem ist aufgrund der kleinen Masse die dieser Mode zugeordnet ist, der Einfluss auf den Energieübertrag klein. Die Mode folgt dem Reaktionsverlauf lediglich.

Die Definition einer dynamischen Reaktionsbarriere, die abhängig von der Stoßenergie ist, ermöglicht ein anschaulicheres Bild, das sich mit der Darstellung eines dimensionalem IRC-Pfades vergleichen lässt. Dieser dynamische Reaktionspfad zeichnet den

Weg des Wellenpaketes auf der Potenzialhyperfläche nach und gibt somit Auskunft über den tatsächlichen Reaktionsverlauf. Die identifizierte dynamische Barriere hat eine lineare Abhängigkeit von der Stoßenergie. Die Steigung dieser Geraden liefert ein Maß dafür, wieviel Überschuss Energie für die direkte Reaktion benötigt wird.

Des Weiteren lassen sich Vorhersagen über die Reaktion mit vibrationsangeregten Edukten treffen. Die Anregung der CI-Bindung nimmt hier eine besondere Rolle ein. Eine einfache Anregung reicht bereits aus um die Reaktion von der Stoßenergie unabhängig zu machen und um eine gleichmäßige Reaktionswahrscheinlichkeit zu erhalten. Die Anregung der Inversionsmode beeinflusst die Reaktionswahrscheinlichkeit nur wenig.

Der Stoßkomplex vermittelte Mechanismus wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Einschränkung auf eine exakt kollineare Stoßgeometrie schließt eine Stabilisierung des Anion-Dipolkomplexes aus. Die zu erwartende lange Lebensdauer dieses Intermediates stellt zudem höhere Anforderungen an die benötigte Rechenzeit. Prinzipiell ist es denkbar, den Stoßparameter, also die Abweichung von der kollinearen Anordnung als aktive Koordinate in das Modell mit einzubeziehen und so auch diesen Mechanismus näher zu betrachten.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Prozesse in molekularen Systemen in Abwesenheit von Umgebungseinflüssen untersucht. Es wurden Kühltechniken betrachtet, die zur Präparation von Molekülen in einer dekohärenzfreien Umgebung benötigt werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Femtosekunden Dynamik molekularer Prozesse unter der Abwesenheit von Umgebungseffekten interessante Effekte bereithält. Darüberhinaus stellen diese Prozesse eine Herausforderung für die theoretische Beschreibung dar und benötigten individuelle Entwicklungen von speziellen Modellen.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Grundzustandskühlen in einer harmonischen Falle auch für Moleküle möglich ist. Der Einsatz von Resonatoren hoher Güte in Kombination mit Schwingungsübergängen, ermöglicht es, das System in einem geschlossenen optischen Zyklus in Richtung des Grundzustandes der Falle zu treiben. Das Konzept der Resonator gestützten Seitenbandkühlung wurde mittels numerischer Simulationen an molekularen Kandidaten evaluiert. Die Einbeziehung konkreter Verbindungen in die Untersuchung zeigt auch die Parameterbereiche auf, die unter experimentellen Bedingungen von Bedeutung sind. Die Polarisierbarkeit neutraler Moleküle ist eine wichtige Eigenschaft, um diese in einem optischen Potenzial einschließen zu können. Für das Kühlechema selbst wird ein starker Infrarotübergang benötigt, der für die Ankopplung an den Resonator verantwortlich ist. Das gewählte Carbonylsulfid hat die entscheidenden Eigenschaften. Die asymmetrischen Streckerschwingung ist ein außerordentlich guter Infrarotübergang und erfüllt die Bedingungen für eine effiziente Verstärkung der Spontanemission. Die große Polarisierbarkeit macht es zu einem geeigneten Kandidaten für die Anwendung in einem optischen Potenzial. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass das Prinzip der Kühlung auch auf MgH^+ in einer Ionenfalle anwendbar ist. Eine solche Anwendung würde es ermöglichen, molekulare Ionen auch ohne den Einsatz einer sympathetischen Kühlung in den Grundzustand der Falle zu kühlen. Das gezeigte Prinzip beschränkt sich jedoch nicht auf die gewählten Beispiele. Es ist ein grundlegendes Konzept für die Präparation kalter Moleküle. Die notwendigen Anforderungen an die molekularen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit herausgestellt.

Der zweite Teil der Arbeit zeigt mit der theoretischen Behandlung des Pump-Probe-Experiment an MgH^+ Einzelionen eine fortgeschrittene Anwendungsmöglichkeit kalter Moleküle. Die erstmalige Kombination von Ultrakurzzeit Spektroskopie an Einzelionen in einer Ionenfalle, stellt eine wesentliche Neuerung dar und zeigt ein grundlegendes Konzept auf. Die idealen experimentellen Bedingungen wie sie oft nur in theoretischen Modellsystemen vorliegen, bringen aber auch neue Herausforderungen für das

Experiment und die theoretische Beschreibung des Prozesses mit sich. Der besondere Umstand, dass lokalisierte, von der Umgebung abgeschirmte Moleküle, mehrfach von ultrakurzen Laserpulsen im ultravioletten Spektralbereich angeregt werden können, führt zu einer Aufheizung der Schwingungsfreiheitsgrade. Wird diese Tatsache im Experiment vernachlässigt, führt dies zu einer Überlagerung unterschiedlicher Pump-Probe-Signale. Eine Detektion der Wellenpaketbewegung wird so erschwert. Das entwickelte Multiskalen-Modell ist in der Lage diese Situation korrekt zu beschreiben und die obere Grenze bezüglich der Repetitionsrate des Lasers aufzuzeigen. Die Einbettung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in ein Ratengleichungsmodell berücksichtigt die kohärenten und inkohärenten Beiträge bestmöglichst. Die Simulationen des Pump-Probe-Signals zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen. Die Isolation der Ionen von Umgebungseinflüssen hat weitreichende Konsequenzen, die auch für zukünftige Experimente dieser Art von Bedeutung sind. Es wurde ein theoretischer Vorschlag erarbeitet, der es ermöglicht, durch eine einfache Erweiterung der Pulssequenz um Dumpulse die Population im angeregten Zustand zu kontrollieren. Anhand von Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Prozesse, die zu einem Aufheizen der Ionen führen, durch dieses Verfahren signifikant unterdrückt werden.

Das demonstrierte Pump-Probe-Schema konnte zeigen, dass die Wechselwirkung von präzise positionierten ($\approx \mu\text{m}$) Teilchen mit ultrakurzen Laserpulsen möglich ist. Darüber hinaus stellt es eine wichtige Grundlage für weiterführende Experimente dar. Mit der Verfügbarkeit von kurzen Röntgenpulsen eröffnen sich daraus neue Wege zur zeit aufgelösten Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen. So können z. B. größere Moleküle [43] oder Proteine in Coulomb-Kristalle eingebracht und dort direkt vermessen werden. Die geringe Anzahl an benötigten Teilchen stellt einen Vorteil gegenüber der – bei der Strukturaufklärung üblichen – Einkristall Methode dar und eröffnet damit neue Perspektiven.

Die im dritten Teil der Arbeit untersuchte Gasphasen S_N2 -Reaktion von $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$ gibt Aufschluss über den Mechanismus des direkten Stoßes auf der Femtosekunden Zeitskala. Es konnte gezeigt werden, dass die wesentlichen Merkmale, wie die unterdrückte Reaktionswahrscheinlichkeit und die Umverteilung der Energie bereits mit zwei reaktiven Koordinaten qualitativ korrekt erfasst werden kann. Die in diesem Fall entscheidenden Freiheitsgrade beinhalten die Halogen-Kohlenstoff Abstände. Die unterdrückte Reaktivität ist zurückzuführen auf eine limitierte Effizienz des Energietransfers während der Reaktion. Ein Vergleich mit semiklassischen Trajektorien zeigt, dass für diesen Effekt potenzielle Kopplungen verantwortlich sind. Der Energieübertrag von der CCl-Bindung in die CI-Bindung wird durch das Potenzial vermittelt. Entscheidend ist hier jedoch nicht der Übergangszustand der Reaktion selbst, sondern die Form der repulsiven Anteile der Potenzialfläche bei einer verkürzten CCl-Bindung. Zusammen mit der kurzen Verweildauer im Übergangsbereich führt dies zu einer Reflexion des Wellenpaketes bei niedrigen Energien.

Die Analyse, der Wellenpaket Propagationen zeigt, dass das einfache Bild eines ein-dimensionalen Reaktionspfades dem Mechanismus der Stoßreaktion nicht mehr gerecht wird. Betrachtet man den tatsächlichen Verlauf des Wellenpaketes auf dem Weg zu den Produkten, so wird deutlich, dass dieser nicht direkt über den Übergangszustand verläuft. Es wird abhängig von der kinetischen Energie der beiden Reaktionspartner ein höheres Maximum auf der Potenzialfläche überschritten. Ausgehend von diesen Erkenntnissen kann eine dynamische Barriere definiert werden, die linear mit der Stoßenergie skaliert. Damit lässt sich der Verlauf der Reaktion wieder auf ein einfaches Energieprofil reduzieren.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass eine Hinzunahme der CH_3 -Biegeschwingung zu den aktiven Koordinaten lediglich eine Korrektur darstellt. Die in der Literatur oftmals als „Zuschauer“ bezeichnete Inversionsschwingung verfolgt die Reaktion tatsächlich nur in einer passiven Rolle.

Zur quantendynamischen Beschreibung der Reaktion wurde ein Reaktionspfad basiertes Koordinatensystem entwickelt, das eine effiziente numerische Behandlung erlaubt. Die reaktiven molekularen Parameter – Bindungsabstände und -winkel – wurden dabei in ein Reaktionspfad basiertes Modell transformiert, das auf der Idee der Reaktionskoordinate basiert. Die restlichen reaktiven Koordinaten beschreiben dabei die relevante Umgebung des Pfades. In der Kombination mit der G-Matrix Methode [119], die hier einen flexiblen Ausdruck für die kinetische Energie liefert, stellt diese Methode einen allgemeineren Ansatz dar, der sich auf andere Systeme anwenden lassen sollte.

In den durchgeführten Rechnungen wurde der Rückseitenangriff mit der Einschränkung auf eine kollineare Stoßgeometrie betrachtet, um die Dimensionalität des Problems zu reduzieren. Eine Erweiterung des Modells um zusätzliche Freiheitsgrade, wie z. B. die Rotation des Methylidids oder eine Abweichung von der kollinearen Anordnung, könnten Einblicke gewähren in weitere Phänomene wie den „Round-About-Mechanismus“ [8]. Die vollständige quantendynamische Behandlung derartiger Probleme hat, nach dem heutigen Stand der Technik, ihre Grenzen jedoch bei drei bis vier Freiheitsgraden erreicht. Die Herausforderungen bestehen zum einen darin, die Techniken für die Reduktion der Dimensionalität weiter zu entwickeln. Zum anderen würde eine größere Anzahl an Freiheitsgraden und eine Einführung semiklassischer Näherungen für die Behandlung der Kerne (z. B. Hagedorn Wellenpakete [126]) eine quantendynamische Untersuchung größerer Systeme ermöglichen. Im Hinblick auf die Chemie von Stoßreaktionen [127], die eine Reihe von interessanten Phänomenen hervorbringen, können theoretische Beschreibungen auf quantendynamischen Niveau zum mikroskopischen Verständnis beitragen.

Darüber hinaus zeigen die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der kalten Moleküle, dass die nötigen experimentellen Präparationstechniken [37, 40, 128] sich zunehmend an die Grenzen theoretischer Vorschläge [53, 129] annähern. Um die damit aufkommenden Fragestellungen bewältigen zu können, ist auch hier die Weiterentwicklung quantendynamischer Methoden gefragt. Angestrebte Anwendungen sind beispielsweise

chemische Reaktionen im ultrakalten Regime [31]. Sie rücken zunehmend in den Fokus experimenteller Realisierbarkeit und damit eröffnen sich neue Möglichkeiten, um theoretische Vorhersagen zu verifizieren. Der hohe Grad an Kontrolle über die inneren und äußeren Freiheitsgrade der bei den gegebenen tiefen Temperaturen erlangt wird, eröffnet außerdem neue Perspektiven in Hinsicht auf die Realisierbarkeit von Schemata zum molekularen Quantencomputing [30, 107].

Anhang A

Rechnungen Magnesiumhydrid

A.1 Nicht-adiabatische Kopplungselemente

Die numerisch bestimmten Stützstellen für die nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente aus Kap. 3.3 werden an eine Überlagerung zweier Gaußfunktionen gefittet:

$$f_{kl}(R) = A \left(e^{-(R-R_1)^2/\sigma_1^2} + e^{-(R-R_2)^2/\sigma_2^2} \right). \quad (\text{A.1})$$

Die vom Kernabstand R abhängige Funktion f_{kl} beschreibt dabei die nicht-adiabatische Kopplung (ohne Massegewichtung) zwischen den elektronischen Zuständen k und l gemäß Gl. 1.23. In Tab. A.1 sind die entsprechenden Parameter für die Kopplungen zwischen den Zuständen C und D, sowie D und F angegeben.

Tabelle A.1: Parameter für Funktion aus Gl. A.1 der NAKME und deren Fitfehler. Der Parameter A ist in atomaren Einheiten angegeben. Die Parameter R_1 , R_2 , σ_1 , σ_2 sind in Å angegeben.

Parameter	f_{CD}	f_{DF}
A	-0.571 ± 0.016	1.503 ± 0.016
R_1	2.737 ± 0.016	2.3674 ± 0.0013
σ_1	0.198 ± 0.021	0.0664 ± 0.0020
R_2	2.842 ± 0.021	2.3640 ± 0.0022
σ_2	0.370 ± 0.026	0.1803 ± 0.0024

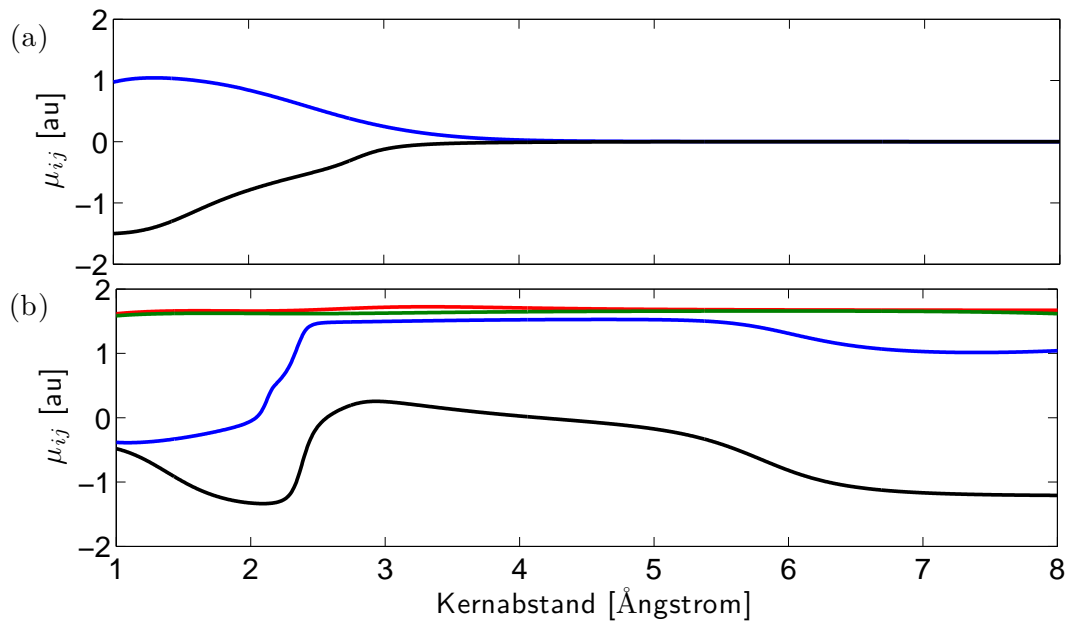


Abbildung A.1: (a) Übergangsdipolmomente μ_{AB} (schwarz) und μ_{BC} (blau) im MgH^+ . (b) Übergangsdipolmomente μ_{BD} (schwarz), μ_{BF} (blau), μ_{BE_1} (grün) und μ_{BE_2} (rot)

A.2 Übergangsdipolmomente

In diesem Abschnitt werden die Dipolmomente gezeigt, die in die Lösung der Schrödingergleichung (SG) für die Kerne eingegangen sind, aber eine untergeordnete Rolle spielen. Die Übergänge zwischen den Zuständen A und B, sowie B und C (Abb. A.1(a)) sind in der Regel nicht in Resonanz. Die Übergänge vom B-Zustand in die höher gelegenen Zustände D, F und E (Abb. A.1(b)) sind über hochangeregte Vibrationszustände $|A, v \gg 1\rangle$ in einem Zwei-Photonenprozess via B zugänglich.

In Abb. A.2 und Tab. A.2 sind die Franck-Condon Faktoren zwischen den ersten 15 Schwingungseigenfunktionen der Zustände X und A angegeben. Eine Analyse der Franck-Condon Matrixelemente, $\langle X, 0 | \mu_{XA}(R) | A, v' \rangle$, ergibt, dass der Übergang $|X, v = 0\rangle \rightarrow |A, v = 2\rangle$ mit 0.79 au der stärkste Übergang ist. Betrachtet man den Bereich der Vibrationszustände, die noch die halbe Übergangsstärke des Maximums erreichen, so sind hier die Zustände $|A, v = 0\rangle$ bis $|A, v = 5\rangle$ zugänglich.

A.3 Tiefpassfilterung des Pump-Probe-Signals

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Experiment zu erhalten, werden alle Signale S , die von der Pump-Probe (PP) Verzögerung τ abhängen gefiltert um die Effekte

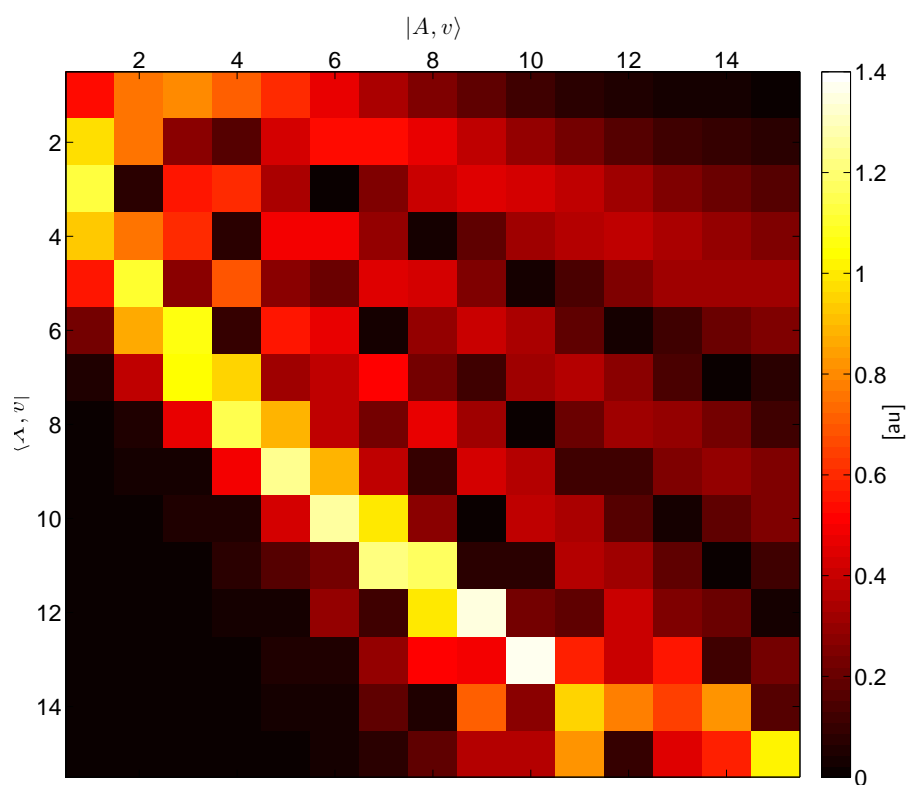


Abbildung A.2: Franck-Condon Faktoren $|\langle X, v' | \mu | A, v \rangle|$ zwischen dem X und dem A -Zustand in atomaren Einheiten ($1 \text{ au} = ea_0 = 2.54 \text{ Debye}$).

Tabelle A.2: Franck-Condon Faktoren $|\langle X, v | \mu | A, v' \rangle|$ zwischen dem X und dem A -Zustand in atomaren Einheiten ($1 \text{ au} = e a_0 = 2.54 \text{ Debye}$).

v	v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0	0.544	0.756	0.791	0.717	0.593	0.462	0.344	0.249	0.176	0.123	0.085	0.059	0.040	0.028	0.019	
1	0.976	0.760	0.274	0.156	0.421	0.529	0.528	0.469	0.388	0.306	0.234	0.175	0.129	0.095	0.070	
2	1.128	0.073	0.564	0.605	0.328	0.003	0.256	0.397	0.443	0.426	0.377	0.317	0.256	0.203	0.158	
3	0.938	0.756	0.592	0.083	0.484	0.500	0.292	0.033	0.180	0.312	0.371	0.376	0.349	0.306	0.259	
4	0.564	1.104	0.267	0.680	0.281	0.211	0.447	0.417	0.241	0.033	0.139	0.253	0.310	0.324	0.310	
5	0.228	0.854	1.053	0.098	0.560	0.463	0.043	0.292	0.408	0.344	0.191	0.025	0.111	0.202	0.251	
6	0.046	0.376	1.035	0.950	0.308	0.384	0.508	0.220	0.122	0.325	0.360	0.279	0.151	0.022	0.081	
7	0.005	0.058	0.468	1.151	0.881	0.391	0.226	0.479	0.316	0.018	0.217	0.319	0.305	0.225	0.123	
8	0.004	0.023	0.029	0.489	1.230	0.891	0.374	0.107	0.425	0.351	0.115	0.115	0.251	0.287	0.253	
9	0.001	0.005	0.049	0.050	0.416	1.269	0.995	0.270	0.019	0.379	0.347	0.170	0.036	0.179	0.243	
10	0.000	0.004	0.003	0.066	0.170	0.221	1.222	1.175	0.069	0.067	0.363	0.314	0.193	0.017	0.116	
11	0.000	0.001	0.006	0.026	0.042	0.285	0.110	0.996	1.356	0.236	0.196	0.407	0.248	0.201	0.042	
12	0.000	0.000	0.004	0.000	0.053	0.056	0.286	0.505	0.485	1.363	0.590	0.406	0.551	0.115	0.220	
13	0.000	0.000	0.001	0.006	0.024	0.035	0.193	0.046	0.714	0.275	0.946	0.775	0.636	0.813	0.153	
14	0.000	0.000	0.000	0.005	0.007	0.042	0.074	0.185	0.367	0.367	0.823	0.088	0.446	0.574	1.015	

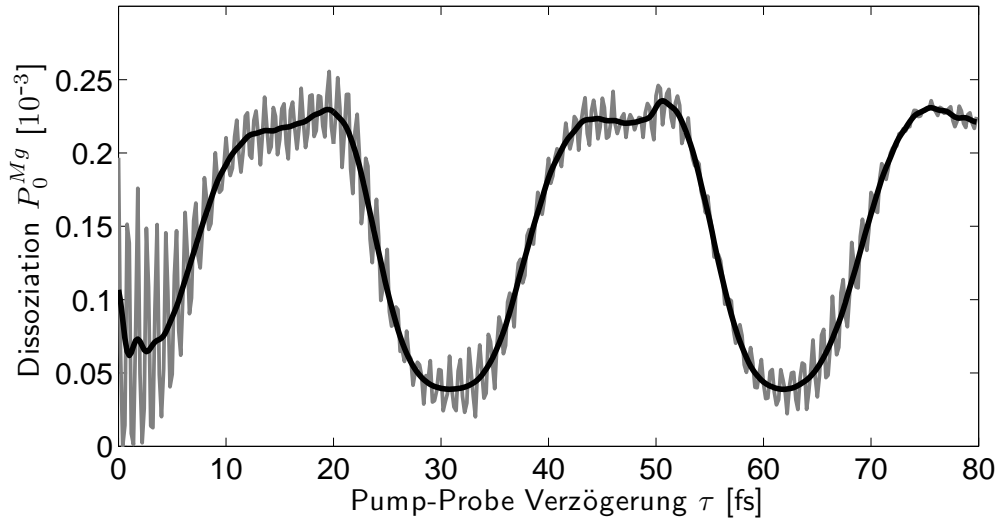


Abbildung A.3: Einfluß des Tiefpassfilters auf das Pump-Probe-Signal. Die schwarze Linie zeigt das gefilterte Signal. Die graue Linie zeigt das originale PP-Signal. Hier sind die Interferenzen zwischen dem Pump und dem Probe Laser deutlich zu sehen. Im Bereich unter 10 fs führt der Überlapp beider Pulse zur Interferenz der beiden Laserfelder. Für größere Verzögerungen sind die Oszillationen durch Phaseneffekte zu erklären.

zu entfernen, die von der Trägerfrequenz des Lasers stammen. Unter den gegebenen Laborbedingungen ist nicht zu erwarten, dass Interferenz- oder Phaseneffekte die auf Zeitverzögerungen zwischen den Pulsen von kleiner 1 fs zu beobachten sind. Zu diesem Zweck kommt in der Frequenz Domäne eine Butterworth Tiefpassfilter Funktion zum Einsatz [17].

$$f(\omega) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_b}\right)^{2n}} \quad (\text{A.2})$$

Die Grenzfrequenz ω_b wurde bei ca. der Hälfte der Laserfrequenz gewählt (entspricht 15 fs^{-1} oder 20000 cm^{-1}). Die Filterordnung ist $n = 10$. Die Funktion $f(\omega)$ wird nach einer Fouriertransformation \mathcal{F} mit dem Signal multipliziert und anschließend wieder zurück in die Zeitdomäne transformiert (\mathcal{F}^{-1}).

$$S(\tau) = \mathcal{F}^{-1} [f(\omega)\mathcal{F}(S'(t))] \quad (\text{A.3})$$

In Abb. A.3 ist der Vergleich zwischen dem gefilterten und dem ungefilterten Signal gezeigt. Die schnellen Oszillationen, die durch den Träger des Laserfeldes bedingt sind, werden durch den Tiefpassfilter ausgemittelt.

Anhang B

Technische Daten zur Stossreaktion

B.1 Quantenchemische Daten

Tabelle B.1: Bindungslängen und -winkel aus den Geometrieoptimierungen für die stationären Punkte. Der Übergangszustand weist eine Mode mit -441 cm^{-1} auf. In Klammer sind die Vergleichswerte aus Ref. [123] angegeben. Alle Geometrien haben C_{3v} Symmetrie.

	$r_{CCl}[\text{Å}]$		$r_{CI}[\text{Å}]$		$r_{CH}[\text{Å}]$		$\theta[^\circ]$	
CH_3I	∞		2.13		1.08		-17.7	
$\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3\text{I}$	3.05	(3.18)	2.17	(2.18)	1.08	(1.08)	-17.4	(-17.7)
$[\text{Cl} \cdots \text{CH}_3 \cdots \text{I}]^-$	2.35	(2.41)	2.55	(2.59)	1.07	(1.07)	2.0	(2.7)
$\text{CH}_3\text{Cl} \cdots \text{I}^-$	1.81	(1.80)	3.54	(3.74)	1.08	(1.09)	18.4	(18.9)
CH_3Cl	1.78		∞		1.08		18.4	

Einheiten der reaktiven Koordinaten

Die reaktiven Koordinaten \mathbf{q} und die G-Matrix werden zu besserer Übersichtlichkeit in Einheiten von au gehandhabt. Deren Umrechnung in SI-Einheiten wird im Folgenden definiert. Die Einheiten ergeben sich aus der Definition von \mathbf{q} : Die Intrinsic Reaction Coordinate (IRC)-Koordinate q_1 ist eine Massegewichtete Auslenkung [115] und trägt somit die Einheit

$$q_1 : [\text{au}] = \left[\frac{\text{amu}}{\text{bohr}} \right] = \left[\frac{1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}}{5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}} \right]. \quad (\text{B.1})$$

Tabelle B.2: Energien stationärer Punkte auf der Potenzialfläche (MP2/ECP/aug-cc-pVDZ), bezogen auf die freien Edukte.

	$\Delta E[\text{eV}]$	$\Delta H(0 \text{ K}) [\text{eV}]$
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$	0	0
$\text{Cl}^- \cdots \text{CH}_3\text{I}$	-0.501	-0.494
$[\text{Cl}-\text{CH}_3-\text{I}]^-$	-0.183	-0.178
$\text{ClCH}_3 \cdots \text{I}^-$	-0.942	-0.901
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{I}^-$	-0.544	-0.509

Die Koordinate q_2 ist bezeichnet eine Verschiebung und ist in bohr angegeben. Die Koordinate q_3 beschreibt einen Winkel und trägt die Einheit des Bogenmaßes. Die Einheiten der G-Matrixelemente leiten sich entsprechend aus den Einheiten der Koordinaten und der Definition von \mathbf{G} aus Gl. 4.6 ab:

$$\mathbf{G} : [\text{au}] = \begin{pmatrix} \left[\frac{\text{amu}^2}{m_e} \right] & \left[\frac{\text{amu}}{m_e} \right] & \left[\frac{\text{amu}}{m_e} \right] \\ \left[\frac{\text{amu}}{m_e} \right] & \left[\frac{1}{m_e} \right] & \left[\frac{1}{m_e} \right] \\ \left[\frac{\text{amu}}{m_e} \right] & \left[\frac{1}{m_e} \right] & \left[\frac{1}{m_e} \right] \end{pmatrix}, \quad (\text{B.2})$$

wobei m_e die Masse des Elektrons ist.

B.2 Hermitizität des G-Matrix Operators

Der kinetische Hamiltonian in G-Matrix Darstellung ist gegeben durch [119]:

$$\hat{T}_G = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \partial_{q_r} G_{rs}(\mathbf{q}) \partial_{q_s} = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\sum_{r=1}^N A_r + \sum_{r=1}^N \sum_{s>r}^N B_{rs} \right]. \quad (\text{B.3})$$

Die Matrix \mathbf{G} ist symmetrisch und reell:

$$G_{rs} = G_{sr}; (G_{rs})^\dagger = G_{rs}. \quad (\text{B.4})$$

Im allgemeinen Fall muss angenommen werden, dass die Matrixelemente G_{rs} von allen N Koordinaten q_i abhängig sind und somit G_{rs} und die partiellen Ableitungen ∂_{q_i} nicht vertauschen. Wird nun angenommen, dass ∂_{q_i} nur auf quadratintegrale Funktionen oder Funktionen mit periodischen Randbedingungen angewendet wird

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dq \in \mathbb{R}; \quad \lim_{q_i \rightarrow \pm\infty} \Psi = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\int_a^b \psi^* \psi dq \in \mathbb{R}; \quad \psi(a) = \psi(b), \quad (\text{B.6})$$

so ergibt sich für die Adjungierte des Differenzialoperators [13]:

$$(\partial_{q_i})^\dagger = -\partial_{q_i} \quad (\text{B.7})$$

Es werden nun die Diagonalelemente A_r und die Außerdiagonalelemente B_{rs} von \hat{T}_G getrennt voneinander betrachtet. Für die Adjungierte des Diagonalterms A_r aus Gl. B.3 unter Anwendung von Gl. B.7 gilt somit:

$$A_r^\dagger = (\partial_{q_r} G_{rr} \partial_{q_r})^\dagger = \partial_{q_r}^\dagger G_{rr}^\dagger \partial_{q_r}^\dagger = \partial_{q_r} G_{rr} \partial_{q_r} \quad (\text{B.8})$$

Die Bedingung $A = A^\dagger$ ist also erfüllt – d.h. die Diagonalelemente der kinetischen Energie sind hermitesch. Für die kinetischen Kopplungen, die durch die Außerdiagonalelemente B_{rs} beschrieben werden, macht man sich die Eigenschaft zu nutze, dass die gemischten Ableitungen aufgrund der Doppelsomme immer paarweise auftreten. Für die Adjungierte der Außerdiagonalelemente B_{rs} gilt somit:

$$\begin{aligned} B_{rs}^\dagger &= (\partial_{q_r} G_{rs} \partial_{q_s} + \partial_{q_s} G_{sr} \partial_{q_r})^\dagger \\ &= \partial_{q_s}^\dagger G_{rs}^\dagger \partial_{q_r}^\dagger + \partial_{q_r}^\dagger G_{sr}^\dagger \partial_{q_s}^\dagger \\ &= \partial_{q_s} G_{rs} \partial_{q_r} + \partial_{q_r} G_{sr} \partial_{q_s} \\ &= \partial_{q_s} G_{sr} \partial_{q_r} + \partial_{q_r} G_{rs} \partial_{q_s} \\ &= B_{rs} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Aufgrund der Symmetrie der G-Matrix sind also auch die Außerdiagonalelemente hermitesch. Infolgedessen ist \hat{T}_G immer ein hermitescher Operator.

B.3 Produktfilter

Die Definition des Koordinatensystems ermöglicht eine einfache Unterscheidung zwischen Edukten und Produkten anhand der Koordinate q_1 . Für die Bestimmung der kinetischen Energie der Produkte müssen die Edukte entsprechend aus der Wellenfunktion entfernt werden. Das Tukey-Fenster [17] stellt in diesem Zusammenhang einen guten Kompromiss bezüglich mehrerer Forderungen dar. Die Funktion soll möglichst konstant im Ortsraum sein und zugleich aber wenig Seiteneffekte im Impulsraum erzeugen. Sie ist null außerhalb der Grenzen $q_{1,min}$ und $q_{1,max}$, eins im zentralen Bereich. An den Rändern des Zentralbereiches kommt eine Viertel Kosinuswelle der Breite s zum Einsatz:

$$\hat{w}(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } q_1 < q_{1,min} \wedge q_1 > q_{1,max} \\ 1 & \text{für } q_1 > q_{1,min} + s \vee q_1 < q_{1,max} - s \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{(q_1 - q_{1,min})\pi}{s} - \pi \right) \right) & \text{für } q_1 > q_{1,min} \vee q_1 < q_{1,min} + s \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{(q_1 - q_{1,max})\pi}{s} - \pi \right) \right) & \text{für } q_1 > q_{1,min} \vee q_1 < q_{1,min} + s \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Die verwendeten Parameter $s = 2$, $q_{1,min} = 4$, $q_{1,max} = 14$ (in atomaren Einheiten) sind so gewählt, dass man die Wellenfunktion der Reaktionsprodukte erhält. Der Minimalwert $q_{1,min} = 4$ sorgt dafür, dass der reaktive Bereich ausgeblendet wird, in dem die G-Matrix Elemente keine konstanten Werte haben (siehe Abb. 4.7).

B.4 Wahl der Impulsvektoren in drei reaktiven Koordinaten

Für die Berechnungen mit drei reaktiven Koordinaten müssen die Impulse ebenfalls mit der Bewegungsrichtung in Verbindung gebracht werden. Die Vorgehensweise ist dabei die gleiche, wie sie in Kap. 4.1.2 bereits für zwei reaktive Koordinaten beschrieben wurde. Für die Erweiterung auf drei Dimensionen wird der Impulsvektor somit in Kugelkoordinaten ausgedrückt:

$$\mathbf{p} = |p| \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_2 \end{pmatrix} = |p| \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \vartheta \\ \sin \phi \cos \vartheta \\ \sin \vartheta \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Die Komponenten p_1 , p_2 und p_3 des Impulsvektors \mathbf{p} sind die zu den Koordinaten q_1 , q_2 und q_3 konjugierten Impulse. Es soll nun die Richtung von \mathbf{p} bestimmt werden, die eine Bewegung entlang der q_1 -Achse erzeugt. Unter Verwendung der Bewegungsgleichungen 4.13 und 4.16 kann die Forderung formuliert werden, dass keine Bewegung entlang q_2 und q_3 stattfinden darf:

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = \frac{\partial T(\mathbf{q})}{\partial p_2} = G_{22}p_2 + G_{12}p_1 + G_{23}p_3 = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial q_3}{\partial t} = \frac{\partial T(\mathbf{q})}{\partial p_3} = G_{33}p_3 + G_{13}p_1 + G_{23}p_2 = 0 \quad (\text{B.13})$$

Durch Einsetzen von Gl. B.12 in Gl. B.13 und umgekehrt können Impulse p_2 und p_3 in ein Verhältnis zu p_1 gesetzt werden:

$$p_2 = p_1 p'_2 = p_1 \frac{G_{13}G_{23} - G_{12}G_{33}}{G_{22}G_{33} + G_{23}^2} \quad (\text{B.14})$$

$$p_3 = p_1 p'_3 = p_1 \frac{G_{12}G_{23} - G_{13}G_{22}}{G_{22}G_{33} + G_{23}^2} \quad (\text{B.15})$$

Das Verhältnis zwischen den Komponenten von \mathbf{p} hängt dabei von den G-Matrixelementen G_{ij} und den darin enthaltenen kinetischen Kopplungen ab. Mithilfe

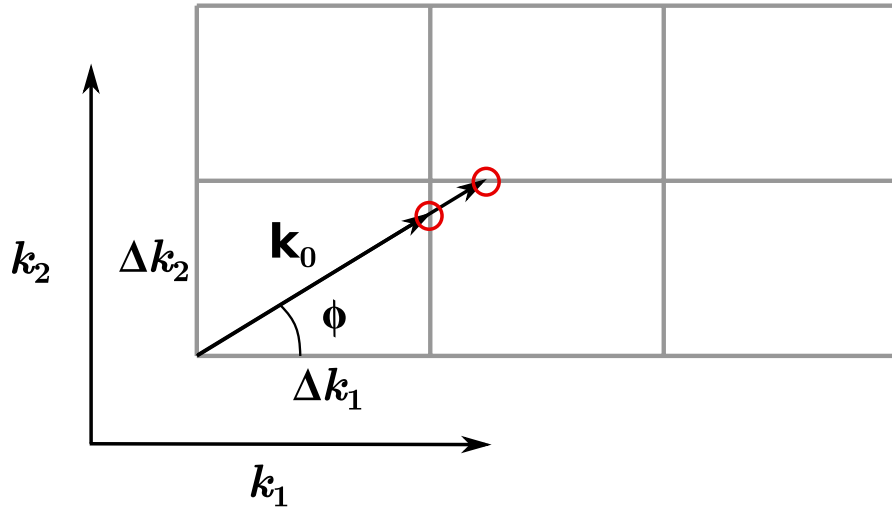


Abbildung B.1: Schematische Darstellung der Impulsbasisvektoren. Das graue Gitter stellt das diskretisierte Koordinatensystem im Impulsraum dar. Um orthogonale Basisfunktionen in Richtung des Winkels ϕ zu erhalten, muss die Länge des Basisvektors \mathbf{k}_0 so gewählt werden, dass die Spitze mit mindestens einem diskreten Impulswert Δk_1 oder Δk_2 zusammenfällt (rote Kreise).

von Gl. B.14, Gl. B.15 und einiger Transformationsregeln für Kugelkoordinaten können die Winkel entsprechend aus den G-Matrixelementen bestimmt werden:

$$\phi = \begin{cases} + \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{1 + p_2'^2}} \right) & \text{für } p_1 p_2' \geq 0 \\ - \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{1 + p_2'^2}} \right) & \text{für } p_1 p_2' < 0 \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

$$\vartheta = \arcsin \left(\frac{p_3'^2}{\sqrt{1 + p_2'^2 + p_3'^2}} \right) \quad (\text{B.17})$$

Die initialen Bedingungen für sich aufeinander zu bewegende Edukte ergeben sich die Winkel $\phi = -62.2^\circ$ und $\vartheta = -1.1^\circ$. Für die Auswertung der Impulsverteilungen der sich auseinander bewegenden Produkte ergeben sich die Winkel $\phi = 59.5^\circ$ und $\vartheta = -3.4^\circ$.

B.5 Impulsbasis auf dem Gitter

Die ebenen Wellen auf einem Ortsraumgitter müssen so gewählt werden, dass sich eine orthogonale Basis bilden lässt $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = A \delta_{nm}$. In der diskretisierten Darstellung müssen dazu die Randbedingungen des Gitters beachtet werden. Es kann gezeigt werden, dass in einem mehrdimensionalen Koordinatensystem nur die Randbedingung bezüglich

lich einer Impulskoordinate eingehalten werden muss, um eine orthogonale Basis zu erhalten. Die Impulsbasisfunktionen Φ_n sind gegeben durch

$$\Phi_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}} = e^{i|\mathbf{k}|(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)} = e^{ink_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)}, \quad (\text{B.18})$$

wobei der Betrag des Wellenvektors $|\mathbf{k}| = |\mathbf{p}|/\hbar$ in ganzzahligen Vielfachen n von k_0 diskretisiert ist. Die Richtung der Wellenvektoren \mathbf{k} sind dabei in der Darstellung der Polarkoordinaten gegeben (Gl. 4.21). Um nun orthogonale Basisfunktionen Φ_n zu erhalten, muss das Integral

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle &= \int_0^{L_2} \int_0^{L_1} e^{ink_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)} e^{imk_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)} dq_1 dq_2 \\ &= \int_0^{L_2} \int_0^{L_1} e^{i(m-n)k_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)} dq_1 dq_2, \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

null werden. Die Integralgrenzen sind dabei gegeben durch die Längen L_1 und L_2 des Gitters im Ortsraum. Mit der eulerschen Formel kann Gl. B.19 umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n | \Phi_m \rangle &= \int_0^{L_2} \int_0^{L_1} [\cos\{(m-n)k_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)\} \\ &\quad + i \sin\{(m-n)k_0(q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi)\}] dq_1 dq_2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Das Integral über einen Sinus oder Kosinus verschwindet, wenn man über vollständige Perioden integriert. Diese Bedingung lässt sich leicht erfüllen, wenn die Länge des Gitters L ein ganzzahliges Vielfaches N der „Wellenlänge“ $\lambda = 2\pi/|k|$ ist. Für das Integral aus Gl. B.20 können somit zwei Bedingungen gestellt werden, die erfüllt sein müssen:

$$L_1 = N_1 \frac{\lambda_1}{2} = \frac{N_1 \pi}{(m-n)k_0 \cos \phi} \quad (\text{B.21})$$

$$L_2 = N_2 \frac{\lambda_2}{2} = \frac{N_2 \pi}{(m-n)k_0 \cos \phi}. \quad (\text{B.22})$$

$$(\text{B.23})$$

Anhand von Gl. B.21 soll nun gezeigt werden, wie sich die Bedingung einhalten lässt. Bedient man sich den Regeln der diskreten Fouriertransformation, so ergibt sich, dass die Impulse in k_1 in Einheiten von $\Delta k_1 = \pi/L_1$ diskretisiert sind. Für die Länge des Basisvektors k_0 bedeutet das: $k_0 = \Delta k_1 / \cos \phi$. Setzt man nun den Wert für k_0 in Gl. B.21 ein, so vereinfacht sich diese zu:

$$N_1 = (m-n). \quad (\text{B.24})$$

Da m und n ganze Zahlen sind, muss also auch N wieder eine ganze Zahl sein. Damit wäre die Bedingung aus Gl. B.21 erfüllt. Die Integration in Gl. B.20 über q_1 wird null.

Verschwindet das Integral in einer Dimension, so wird der Gesamtausdruck $\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle$ null. Analog kann man für die Basislänge auch $\Delta k_2 = \pi/L_2$ heranziehen und erhält ebenfalls eine orthogonale Basis. Die grafische Darstellung in Abb. B.1 verdeutlicht die Wahl der Basisvektoren schematisch. Folglich lassen sich zwei unterschiedliche Basissätze schreiben:

$$\Phi_{1,n} = e^{in\Delta k_1(q_1 + q_2 \tan \phi)} \quad (\text{B.25})$$

$$\Phi_{2,n} = e^{in\Delta k_2(q_1 \cot \phi + q_2)} \quad (\text{B.26})$$

Man kann die Impulsbasis entweder in Δk_1 oder Δk_2 diskretisieren. Die Wahl ist dabei abhängig von ϕ . Praktischerweise wählt man die Basis, die den kürzeren Vektor (\mathbf{k}_0) liefert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Δk_1 als Basis verwendet.

B.6 Flussintegration

Um die Reaktionswahrscheinlichkeit zu analysieren, wird der integrierte Fluss der Wahrscheinlichkeitsdichte von den Edukten zu den Produkten herangezogen. Der Vorteil ist, dass hierbei der Fluss durch eine Fläche betrachtet wird. Normverluste der Wellenfunktion, wie sie beim Arbeiten mit Maskenfunktion am Rand eines diskreten Ortsgitters auftreten, sind dabei unproblematischer zu handhaben. Auch können damit z. B. temporäre Überschreitungen des Übergangszustandes leicht identifiziert werden. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie sich dieses Prinzip auf die gewählten reaktiven Koordinaten verallgemeinern lässt.

Der Fluss der Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt eine Rate, mit der Wahrscheinlichkeitsdichte ein Volumen betritt oder verlässt. Um eine Formulierung für den integrierten Fluss zu erhalten, der auch in generalisierten Koordinaten gültig ist, wird dieser ausgehend von der entsprechenden Kontinuitätsgleichung [130] hergeleitet:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (\text{B.27})$$

Gleichung B.27 besagt, dass die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ der Divergenz des Wahrscheinlichkeitsstroms \mathbf{j} entsprechen muss. Integriert man Gl. B.27 über ein Volumen¹ V , so erhält man:

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_V (\nabla \cdot \mathbf{j}) dV = 0. \quad (\text{B.28})$$

¹Mit Volumen ist hier ein verallgemeinertes Volumen gemeint, das durch die Integration über alle Koordinaten definiert ist.

Nach dem Gaußschen' Integralsatz [131] kann das Volumenintegral über die Divergenz durch ein Flächenintegral ersetzt werden und man erhält so den Fluss der Wahrscheinlichkeitsdichte F durch die Fläche S :

$$F = \oint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV \quad (\text{B.29})$$

Die Fläche S schließt das Volumen V ein und ist somit dessen Oberfläche. Es wird entsprechend der Fluss durch S erfasst. Die in der Quantendynamik zugängliche Größe ist die Wellenfunktion Ψ . Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte ρ kann durch die Wellenfunktion ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi). \quad (\text{B.30})$$

Setzt man in Gl. B.29 die zeitabhängige SG unter Berücksichtigung der Kettenregel ein, so erhält man:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}. \quad (\text{B.31})$$

Unter der weiteren Ausnutzung der stationären SG kommt man zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [\Psi^* \hat{H} \Psi] + \frac{i}{\hbar} [\Psi \hat{H} \Psi^*] \\ &= -\frac{i}{\hbar} \left(\underbrace{\Psi^* \hat{H} \Psi}_c - \underbrace{\Psi \hat{H} \Psi^*}_{c^*} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

Dieser Ausdruck lässt sich weiter vereinfachen, wenn der Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ ein hermitescher Operator ist. In diesem Fall bleibt nur der Imaginärteil von c erhalten. Geht man weiter davon aus, dass das Potenzial \hat{V} ein rein reeller Operator ist, so entfällt dieser Term. Übrig bleibt somit nur ein Term der den kinetischen Operator \hat{T} enthält:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{2}{\hbar} \text{Im}\{\Psi^* \hat{T} \Psi\}. \quad (\text{B.33})$$

Gleichung B.33 enthält nun den gesuchten Ausdruck für die Ableitung der Dichte nach der Zeit. Eingesetzt in Gl. B.29 erhält man einen Ausdruck für den Fluss, der nur noch die Wellenfunktion und den kinetischen Operator enthält:

$$F = -\frac{2}{\hbar} \int_V \Im\{\Psi^* \hat{T} \Psi\} dV \quad (\text{B.34})$$

Diese verallgemeinerte Form ist auch in generalisierten Koordinaten gültig und kann mit dem G-Matrix-Operator kombiniert verwendet werden. Die Integration über das Volumen lässt sich über eine Maskenfunktion \hat{W} realisieren. Es wird dabei der Bereich

auf der Potenzialfläche definiert, der das gewünschte Volumen repräsentiert. Der Operator $\hat{W}(\mathbf{q})$ wird dabei so gewählt, dass das eingeschlossene Volumen eins ist und der Außenbereich null ist.

$$F = -\frac{2}{\hbar} \int \hat{W} \text{Im}\{\Psi^* \hat{T} \Psi\} d\mathbf{q} \quad (\text{B.35})$$

Um die Gesamtwahrscheinlichkeit zu ermitteln, die sich in einem Volumenelement befindet, wird über die verstrichene Zeitdauer t integriert:

$$P = \int_0^t F dt' . \quad (\text{B.36})$$

Um in den Stoßsimulationen den Fluss durch den Übergangszustand zu errechnen, wird die Maskenfunktion entsprechend über q_1 definiert:

$$\hat{W} = \begin{cases} 1 & \text{für } q_1 > 0 \\ 0 & \text{für } q_1 \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B.37})$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des optischen Stehwellenpotenzials in Abhängigkeit der axialen Position.	31
2.2	(a) Kombiniertes Niveauschema aus Molekülzustände und Falle. (b) Schematisches Seitenbandspektrum	33
2.3	Schematische Darstellung des Aufbaus aus Falle, Resonator und Pump-laser.	40
2.4	Schematische Darstellung der zur Kühlung benötigten Streuprozesse. .	40
2.5	Isolinien Darstellung der Kühlraten und Besetzungszahlen im Gleichgewichtszustand für COS	50
2.6	Skalierungsverhalten der Kühlmethode gegenüber der Pump-Stärke Ω . .	52
2.7	Isolinien Darstellung für die Kühlraten und Gleichgewichtszustände von MgH^+	53
3.1	Anregungsschema des Pump-Probe-Experiments.	56
3.2	Potenzialkurven des MgH^+ -Ions.	58
3.3	Übergangsdipolmomente von MgH^+ : $\mu_{XA}, \mu_{AC}, \mu_{AD}, \mu_{XB}, \mu_{AF}, \mu_{AE_2}$. .	61
3.4	Nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelemente von MgH^+ zwischen den Zuständen C und D sowie zwischen den Zuständen D und F.	63
3.5	Phasenfunktion der Spiegel und Spektrum des verwendeten Laserpulses mit 4 fs.	66
3.6	Zeitlicher Verlauf des Laserfeldes zusammen mit der Phasenfunktion der Spiegel.	66
3.7	Schematische Darstellung der einzelnen Beiträge zum Ratengleichungsmodell.	68
3.8	Vergleich verschiedener Pulsformen.	72
3.9	Pump-Probe-Signal für 260 nm Pulse	73
3.10	Einfluß der Repetitionsrate auf das Aufheizverhalten.	75
3.11	Verteilungen über die Vibrationszustände im X bei verschiedenen Re-petitionsraten.	75
3.12	Dissoziationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der intialen Wellenfunktion $ X, v\rangle$	76
3.13	PP-Signale für verschiedene Repetitionsraten.	77
3.14	Vergleich des Pump-Probe-Signal aus dem Experiment.	78
3.15	Pump-Probe-Schema mit zusätzlichen Abregungspulsenpulsen.	80

3.16	Einfluss der Repetitionsrate auf das Aufheizverhalten mit und ohne aktive Unterdrückung der Heizprozesse.	81
3.17	Pump-Probe-Signal mit Dumpspulsen.	82
4.1	Stationäre Punkte der Reaktion.	92
4.2	Reaktive Koordinaten der S_N2 -Reaktion.	93
4.3	Darstellung der reaktiven Koordinaten gegenüber der Kohlenstoff-Halogenabstände.	94
4.4	Molekulare Bindungsparameter in Abhängigkeit des Reaktionspfades.	96
4.5	Potenzialfläche entlang der Koordinaten q_1 und q_2	98
4.6	Potenzialfläche entlang der Koordinaten q_1 und q_3	99
4.7	G-Matrixelemente entlang des Reaktionspfades (2D).	100
4.8	G-Matrixelemente entlang des Reaktionspfades (3D).	101
4.9	Wahrscheinlichkeit der direkten Stoßreaktion in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Edukte für zwei reaktive Koordinaten (q_1 und q_2).	104
4.10	Wellenpakete ($ \Psi ^2$) in der Nähe des Übergangszustands ($T_0 = 0.14$ eV).	106
4.11	Wellenpakete ($ \Psi ^2$) in der Nähe des Übergangszustands ($T_0 = 1.2$ eV).	106
4.12	Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion $I^- + CH_3Cl$ in Abhängigkeit der Stoßenergie.	107
4.13	Wahrscheinlichkeit der direkten Stoßenreaktion in Abhängigkeit der Stoßenergie (klassisch).	109
4.14	Anteile der Barrieren Rücküberschreitung für verschiedene Verfahren und Reaktionen.	110
4.15	Gegenüberstellung des Verlaufs der Wellenfunktion und der klassischen Trajektorien.	111
4.16	Reaktionswahrscheinlichkeit unter der Hinzunahme der CH_3 -Inversionsmode aufgetragen gegen die Stoßenergie.	112
4.17	Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Anregung einzelner Moden und deren Kombinationsmoden, aufgetragen gegen die Stoßenergie.	113
4.18	Interne Energie in Abhängigkeit von der reaktiven Stossenergie.	116
4.19	Aufteilung der internen Energie auf die Schwingungszustände des Produkts $ClCH_3$ in Abhängigkeit von der Stoßenergie T_0	117
4.20	Konzept der dynamischen Barriere.	118
4.21	Höhe der dynamischen Barriere E_{dyn}^\ddagger aufgetragen gegen die Stoßenergie T_0	119
A.1	Übergangsdipolmomente: μ_{AB} , μ_{BC} , μ_{BD} und μ_{BF}	128
A.2	Franck-Condon Faktoren $ \langle X, v \mu A, v' \rangle $	129
A.3	Einfluß des Tiefpassfilters auf das Pump-Probe-Signal.	131
B.1	Schematische Darstellung der Impulsbasisvektoren.	137

Tabellenverzeichnis

2.1	Infrarot Übergänge ausgewählter Moleküle.	47
2.2	Isotrope Polarisierbarkeiten.	48
3.1	Berechnete Übergangsenergien im MgH ⁺	60
4.1	Parameter für Abbildung des Reaktionspfades auf die Bindungsparameter gemäß Gl. 4.30 und Gl 4.29.	97
A.1	Fitparameter für die nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelemente. . . .	127
A.2	Franck-Condon Faktoren $ \langle X, v \mu A, v' \rangle $	130
B.1	Bindungslängen und -winkel aus den Geometrieoptimierungen für die stationären Punkte.	133
B.2	Energien stationärer Punkte.	134

Abkürzungen

BEC Bose-Einstein-Kondensat

CASSCF Complete Active Space Self Consistent Field

CI Configuration Interaction

DFT Dichtefunktionaltheorie

IR Infrarot

IRC Intrinsic Reaction Coordinate

HF Hartree-Fock

HO Harmonischer Oszillator

LD Lamb-Dicke

MCSCF Multi Configuration SCF

MO Molekül Orbital

MP Møller-Plesset

MRCI Multi Reference CI

NAKME nicht-adiabatisches Kopplungsmatrixelement

PG Punktgruppe

PP Pump-Probe

RWA rotating wave approximation

SG Schrödingergleichung

SPO Split-Operator

UV Ultraviolett

Literaturverzeichnis

- [1] W. Ketterle, *Nobel lecture: When atoms behave as waves: Bose-Einstein condensation and the atom laser*, Rev. Mod. Phys. **74**, 1131 (2002).
- [2] I. Bloch, *Ultracold quantum gases in optical lattices*, Nature Physics **1**, 23 (2005).
- [3] J. Doyle, B. Friedrich, R. V. Krems und F. Masnou-Seeuws, *Editorial: Quo vadis, cold molecules?*, European Physical Journal D **32**, 149 (2004).
- [4] K. Mølhave und M. Drewsen, *Formation of translationally cold MgH^+ and MgD^+ molecules in an ion trap*, Phys. Rev. A **62**, 011401 (2000).
- [5] A. Bertelsen, S. Jørgensen und M. Drewsen, *The rotational temperature of polar molecular ions in Coulomb crystals*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **39**, L83 (2006).
- [6] S. Kahra, G. Leschhorn, M. Kowalewski, A. Schiffrin, E. Bothschafter, W. Fuß, R. de Vivie-Riedle, R. Ernstorfer, F. Krausz, R. Kienberger und T. Schaetz, *Controlled delivery of single molecules into ultra-short laser pulses, a molecular conveyor belt*, Nature Phys. **8**, 238 (2012).
- [7] S. Kahra, *Trapping and cooling of single molecular ions for time resolved experiments*, Doktorarbeit, München (2010).
- [8] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemuller und R. Wester, *Imaging Nucleophilic Substitution Dynamics*, Science **319**, 183 (2008).
- [9] J. Mikosch, *Dynamics of anion-molecule reactions at low energy*, Doktorarbeit, University of Freiburg (2007).
- [10] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 5. Aufl. (1999).
- [11] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York (1996).
- [12] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd Edition*, Wiley-VCH, 2. Aufl. (2001).

- [13] A. Hofmann, *Ultraschnelle molekulare Quantendynamik durch konische Durchschneidungen*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians Universität, München (2001).
- [14] D. J. Tannor, *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books (2006).
- [15] 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).
- [16] H. J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz und Others, *MOLPRO, version 2006.1, a package of ab initio programs* (2006).
- [17] A. V. Oppenheim und R. W. Schafer, *Zeitdiskrete Signalverarbeitung.*, Oldenbourg (1999).
- [18] 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. Comput. Phys. **94**, 59 (1991).
- [19] H. T. Ezer und R. Kosloff, *An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation*, J. Chem. Phys. **81**, 3967 (1984).
- [20] S. Mahapatra und N. Sathyamurthy, *Negative imaginary potentials in time-dependent quantum molecular scattering*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 773 (1997).
- [21] R. Kosloff und H. Tal-Ezer, *A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the schrödinger equation on a grid*, Chem. Phys. Lett. **127**, 223 (1986).
- [22] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*, Springer, 7. Aufl. (2008).
- [23] W. Ketterle und D. E. Pritchard, *Atom cooling by time-dependent potentials*, Phys. Rev. A **46**, 4051 (1992).
- [24] G. Lindblad, *Entropy, information and quantum measurements*, Comm. Math. Phys. **33**, 305 (1973).
- [25] G. Lindblad, *On the generators of quantum dynamical semigroups*, Comm. Math. Phys. **48**, 119 (1976).

- [26] L. Santos, G. V. Shlyapnikov, P. Zoller und M. Lewenstein, *Bose-Einstein Condensation in Trapped Dipolar Gases*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1791 (2000).
- [27] C. Daussy, T. Marrel, A. A. Klein, C. T. Nguyen, C. J. Bordé und C. Chardonnet, *Limit on the Parity Nonconserving Energy Difference between the Enantiomers of a Chiral Molecule by Laser Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1554 (1999).
- [28] D. DeMille, *Quantum Computation with Trapped Polar Molecules*, Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002).
- [29] A. Andre, D. DeMille, J. M. Doyle, M. D. Lukin, S. E. Maxwell, P. Rabl, R. J. Schoelkopf und P. Zoller, *A coherent all-electrical interface between polar molecules and mesoscopic superconducting resonators*, Nature Physics **2**, 636 (2006).
- [30] C. M. Tesch und R. de Vivie Riedle, *Quantum Computation with Vibrationally Excited Molecules*, Phys. Rev. Lett. **89**, 157901 (2002).
- [31] R. V. Krems, *Cold controlled chemistry*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4079 (2008).
- [32] R. Otto, J. Mikosch, S. Trippel, M. Weidemüller und R. Wester, *Nonstandard Behavior of a Negative Ion Reaction at Very Low Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **101**, 063201 (2008).
- [33] M. D. Di Rosa, *Laser-cooling molecules*, Eur. Phys. J. D **31**, 395 (2004).
- [34] E. S. Shuman, J. F. Barry und D. DeMille, *Laser cooling of a diatomic molecule*, Nature **467**, 820 (2010).
- [35] B. K. Stuhl, B. C. Sawyer, D. Wang und J. Ye, *Magneto-optical Trap for Polar Molecules*, Phys. Rev. Lett. **101**, 243002 (2008).
- [36] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörzlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester und M. Weidemüller, *Formation of Ultracold Polar Molecules in the Rovibrational Ground State*, Phys. Rev. Lett. **101**, 133004 (2008).
- [37] J. G. Danzl, M. J. Mark, E. Haller, M. Gustavsson, R. Hart, J. Aldegunde, J. M. Hutson und H.-C. Nägerl, *An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice*, Nat Phys **6**, 265 (2010).
- [38] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch und H.-C. Nägerl, *Quantum Gas of Deeply Bound Ground State Molecules*, Science **321**, 1062 (2008).

- [39] M. Zeppenfeld, M. Motsch, P. W. H. Pinkse und G. Rempe, *Optoelectrical cooling of polar molecules*, Phys. Rev. A **80**, 041401 (2009).
- [40] B. G. U. Englert, M. Mielenz, C. Sommer, J. Bayerl, M. Motsch, P. W. H. Pinkse, G. Rempe und M. Zeppenfeld, *Storage and Adiabatic Cooling of Polar Molecules in a Microstructured Trap*, Phys. Rev. Lett. **107**, 263003 (2011).
- [41] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich und J. M. Doyle, *Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures*, Nature **395**, 148 (1998).
- [42] L. D. van Buuren, C. Sommer, M. Motsch, S. Pohle, M. Schenk, J. Bayerl, P. W. H. Pinkse und G. Rempe, *Electrostatic Extraction of Cold Molecules from a Cryogenic Reservoir*, Phys. Rev. Lett. **102**, 033001 (2009).
- [43] A. Ostendorf, C. B. Zhang, M. A. Wilson, D. Offenberg, B. Roth und S. Schiller, *Sympathetic Cooling of Complex Molecular Ions to Millikelvin Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **97**, 243005 (2006).
- [44] M. A. van Eijkelenborg, M. E. M. Storkey, D. M. Segal und R. C. Thompson, *Sympathetic cooling and detection of molecular ions in a Penning trap*, Phys. Rev. A **60**, 3903 (1999).
- [45] R. Krems, B. Friedrich und W. C. Stwalley (Hrsg.), *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*, CRC Press, 1. Aufl. (2009).
- [46] V. Vuletić und S. Chu, *Laser Cooling of Atoms, Ions, or Molecules by Coherent Scattering*, Phys. Rev. Lett. **84**, 3787 (2000).
- [47] P. Horak, G. Hechenblaikner, K. M. Gheri, H. Stecher und H. Ritsch, *Cavity-Induced Atom Cooling in the Strong Coupling Regime*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4974 (1997).
- [48] P. Maunz, T. Puppe, I. Schuster, N. Syassen, P. W. H. Pinkse und G. Rempe, *Cavity cooling of a single atom*, Nature **428**, 50 (2004).
- [49] D. R. Leibbrandt, J. Labaziewicz, V. Vuletić und I. L. Chuang, *Cavity Sideband Cooling of a Single Trapped Ion*, Phys. Rev. Lett. **103**, 103001 (2009).
- [50] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat und P. Pillet, *Optical Pumping and Vibrational Cooling of Molecules*, Science **321**, 232 (2008).
- [51] I. S. Vogelius, L. B. Madsen und M. Drewsen, *Blackbody-radiation-assisted laser cooling of molecular ions.*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002).

- [52] K. Højbjerg, A. K. Hansen, P. S. Skyt, P. F. Staanum und M. Drewsen, *Rotational state resolved photodissociation spectroscopy of translationally and vibrationally cold MgH⁺ ions: toward rotational cooling of molecular ions*, New J. Phys. **11**, 055026 (2009).
- [53] G. Morigi, P. W. H. Pinkse, M. Kowalewski und R. de Vivie-Riedle, *Cavity Cooling of Internal Molecular Motion*, Phys. Rev. Lett. **99**, 073001 (2007).
- [54] M. Kowalewski, G. Morigi, P. W. H. Pinkse und R. de Vivie-Riedle, *Cavity cooling of translational and ro-vibrational motion of molecules: ab initio-based simulations for OH and NO*, Applied Physics B **89**, 459 (2007).
- [55] S. Zippilli und G. Morigi, *Mechanical effects of optical resonators on driven trapped atoms: Ground-state cooling in a high-finesse cavity*, Phys. Rev. A **72** (2005).
- [56] A. Ashkin, *Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers*, Proceedings of the National Academy of Sciences **94**, 4853 (1997).
- [57] R. Grimm, M. Weidemüller und Y. B. Ovchinnikov, *Optical Dipole Traps for Neutral Atoms*, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. **42**, 95 (2000).
- [58] S. Friebel, C. D'Andrea, J. Walz, M. Weitz und T. W. Hänsch, *CO₂-laser optical lattice with cold rubidium atoms*, Phys. Rev. A **57**, R20 (1998).
- [59] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik.*, Deutsch (Harri) (2000).
- [60] T. Takekoshi, *Quasi-electrostatic trap for neutral atoms*, Optics Communications **114**, 421 (1995).
- [61] L. S. Cruz, M. Sereno und F. C. Cruz, *Deep optical trap for cold alkaline-Earth atoms*, Opt. Express **16**, 2909 (2008).
- [62] J. Eschner, G. Morigi, F. Schmidt-Kaler und R. Blatt, *Laser cooling of trapped ions*, J. Opt. Soc. Am. B **20**, 1003 (2003).
- [63] W. H. Wing, *On neutral particle trapping in quasistatic electromagnetic fields*, Prog. Quant. Electron. **8**, 181 (1984).
- [64] H. G. Dehmelt, *Experiments with an Isolated Subatomic Particle at Rest*, World Scientific Publishing Co., Singapore (1993).
- [65] W. Paul, *Electromagnetic Traps for Charged and Neutral Particles*, World Scientific Publishing Co., Singapore (1993).

- [66] S. Stenholm, *The semiclassical theory of laser cooling*, Rev. Mod. Phys. **58**, 699 (1986).
- [67] F. Diedrich, J. C. Bergquist, W. M. Itano und D. J. Wineland, *Laser Cooling to the Zero-Point Energy of Motion*, Phys. Rev. Lett. **62**, 403 (1989).
- [68] V. A. Kisilev, *On the modes of open optical cavities with cylindrical mirrors*, J. Appl. Spectrosc. **11**, 742 (1969).
- [69] H. Kogelnik und T. Li, *Laser Beams and Resonators*, Appl. Optics **5**, 1550 (1966).
- [70] P. Pinkse und G. Rempe, *Cavity Enhanced Spectroscopies*, Kap. 13, S. 255–295, Academic Press (2002).
- [71] C. Gerry und P. Knight, *Introductory Quantum Optics*, Cambridge University Press (2004).
- [72] W. P. Schleich, *Quantum Optics in Phase Space*, Wiley-VCH, 1. Aufl. (2001).
- [73] E. T. Jaynes und F. W. Cummings, *Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser*, P. IEEE **51**, 89 (1963).
- [74] B. W. Shore und P. L. Knight, *The Jaynes-Cummings Model*, J. Mod. Opt. **40**, 1195 (1993).
- [75] E. M. Purcell, *Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies*, Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [76] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2. Aufl. (2004).
- [77] H. J. Kimble, *Strong interactions of single atoms and photons in cavity QED*, Phys. Scripta **T76**, 127 (1998).
- [78] D. Kleppner, *Inhibited Spontaneous Emission*, Phys. Rev. Lett. **47**, 233 (1981).
- [79] C. Cormick, T. Schaetz und G. Morigi, *Trapping ions with lasers*, New J. Phys. **13**, 043019 (2011).
- [80] S. Zippilli, G. Morigi und W. P. Schleich, *Ground state cooling in a bad cavity*, J. Mod. Opt. **54**, 1595 (2007).
- [81] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller und O. Dulieu, *Calculations of static dipole polarizabilities of alkali dimers: Prospects for alignment of ultracold molecules*, J. Chem. Phys. **129**, 064309 (2008).

- [82] M. Aymar, R. Guerout, M. Sahlaoui und O. Dulieu, *Electronic structure of the magnesium hydride molecular ion*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. **42**, 154025 (2009).
- [83] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01* (2004).
- [84] A. D. Becke, *A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories*, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [85] T. H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- [86] D. E. Woon und T. H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon*, J. Chem. Phys. **98**, 1358 (1993).
- [87] M. Kowalewski, *Cavity Kühlung interner molekularer Freiheitsgrade*, Masterarbeit, Department Chemie und Biochemie, LMU München (2007).
- [88] I. Mills, C. Tomislav, K. Homann, K. Nikola und K. Kuchitsu (Hrsg.), *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Science, Cambridge, 2. Aufl. (1993).
- [89] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Multilevel Atoms and Incoherence (Volume 2)*, Wiley-Interscience, volume 2 Aufl. (1990).
- [90] T. Shimanouchi, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*, Bd. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2006).

- [91] M. O. Andreae und P. J. Crutzen, *Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*, Science **276**, 1052 (1997).
- [92] P. J. Crutzen, *The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere*, Geo. Phys. Res. Lett. **3**, 73 (1976).
- [93] J. I. Cirac, M. Lewenstein und P. Zoller, *Laser cooling a trapped atom in a cavity: Bad-cavity limit*, Phys. Rev. A **51**, 1650 (1995).
- [94] M. D. Barrett, J. Chiaverini, T. Schaetz, J. Britton, W. M. Itano, J. D. Jost, E. Knill, C. Langer, D. Leibfried, R. Ozeri und D. J. Wineland, *Deterministic quantum teleportation of atomic qubits*, Nature **429**, 737 (2004).
- [95] D. J. Wineland, J. C. Bergquist, W. M. Itano, J. J. Bollinger und C. H. Manney, *Atomic-Ion Coulomb Clusters in an Ion Trap*, Phys. Rev. Lett. **59**, 2935 (1987).
- [96] A. H. Zewail, *Noble Lecture* (1999).
- [97] A. H. Zewail, *Femtochemistry. Past, present, and future*, Pure Appl. Chem. **72**, 2219 (2000).
- [98] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000).
- [99] D. Brinks, F. D. Stefani, F. Kulzer, R. Hildner, T. H. Taminiau, Y. Avlasevich, K. Mullen und N. F. van Hulst, *Visualizing and controlling vibrational wave packets of single molecules*, Nature **465**, 905 (2010).
- [100] P.-O. Widmark, P.-r. Malmqvist und B. O. Roos, *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions*, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990).
- [101] P.-O. Widmark, B. J. Persson und B. O. Roos, *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions*, Theor. Chim. Acta **79**, 419 (1991).
- [102] W. J. Balfour, *Rotational Analysis of the $A^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$ and $B^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$ Systems of $^{24}\text{MgH}^+$, $^{25}\text{MgH}^+$ and $^{26}\text{MgH}^+$* , Can. J. Phys. **50**, 1082 (1972).
- [103] H. J. Werner, B. Follmeg und M. H. Alexander, *Adiabatic and diabatic potential energy surfaces for collisions of $\text{CN}(X^2\Sigma^+, A^2\Pi)$ with He* , J. Chem. Phys. **89**, 3139 (1988).
- [104] F. Reberntrost und W. A. Lester, *Nonadiabatic effects in the collision of $\text{F}(^2P)$ with $\text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$. II. Born–Oppenheimer and angular momentum coupling in adiabatic and diabatic representations*, J. Chem. Phys. **64**, 3879 (1976).

- [105] P. von den Hoff, R. Siemering, M. Kowalewski und R. de Vivie-Riedle, *Electron Dynamics and Its Control in Molecules: From Diatomics to Larger Molecular Systems*, Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of **PP**, 1 (2011).
- [106] J. Köhler, M. Wollenhaupt, T. Bayer, C. Sarpe und T. Baumert, *Zeptosecond precision pulse shaping*, Opt. Express **19**, 11638 (2011).
- [107] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Vibrational molecular quantum computing: Basis set independence and theoretical realization of the DeutschJozsa algorithm*, J. Chem. Phys. **121**, 12158 (2004).
- [108] Vollhardt, *Organische Chemie*, Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 3. Aufl. (2000).
- [109] P. Walden, *Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 133 (1896).
- [110] J. Chandrasekhar, S. F. Smith und W. L. Jorgensen, *Theoretical examination of the SN2 reaction involving chloride ion and methyl chloride in the gas phase and aqueous solution*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 154 (1985).
- [111] D. C. Clary und J. Palma, *Quantum dynamics of the Walden inversion reaction $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$* , J. Chem. Phys. **106**, 575 (1997).
- [112] C. Hennig und S. Schmatz, *State-selected dynamics of the complex-forming bimolecular reaction $Cl^- + CH_3Cl \rightarrow ClCH_3 + Cl^-$: A four-dimensional quantum scattering study*, J. Chem. Phys. **121**, 220 (2004).
- [113] W. L. Hase, *Simulations of Gas-Phase Chemical Reactions: Applications to SN2 Nucleophilic Substitution*, Science **266**, 998 (1994).
- [114] S. Schmatz, *Quantum Dynamics of Gas-Phase SN2 Reactions*, Chem. Eur. J. of Chem. Phys. **5**, 600 (2004).
- [115] K. Fukui, *The path of chemical reactions - the IRC approach*, Accounts Chem. Res. **14**, 363 (1981).
- [116] J. González, X. Giménez und J. M. Bofill, *A restricted quantum reaction path Hamiltonian: Theory, discrete variable representation propagation algorithm, and applications*, J. Chem. Phys. **131**, 054108 (2009).
- [117] B. Podolsky, *Quantum-Mechanically Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems*, Phys. Rev. **32**, 812 (1928).
- [118] E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications (1980).

- [119] J. Stare und G. G. Balint-Kurti, *Fourier Grid Hamiltonian Method for Solving the Vibrational Schrodinger Equation in Internal Coordinates: Theory and Test Applications*, J. Phys. Chem. A **107**, 7204 (2003).
- [120] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 2: Analytische Mechanik*, Springer, 8. Aufl. (2010).
- [121] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll und H. Preuß, *Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13/17*, Mol. Phys. **80**, 1431 (1993).
- [122] J. M. L. Martin und A. Sundermann, *Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga–Kr and In–Xe*, J. Chem. Phys. **114**, 3408 (2001).
- [123] M. N. Glukhovtsev, A. Pross und L. Radom, *Gas-Phase Non-Identity SN2 Reactions of Halide Anions with Methyl Halides: A High-Level Computational Study*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 6273 (1996).
- [124] S. Schmatz und D. C. Clary, *Quantum scattering calculations on the S_N2 reaction Cl⁻ + CH₃Br → ClCH₃ + Br⁻*, J. Chem. Phys. **110**, 9483 (1999).
- [125] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Cambridge University Press (2005).
- [126] E. Faou, V. Gradinaru und C. Lubich, *Computing Semiclassical Quantum Dynamics with Hagedorn Wavepackets*, SIAM J. Sci. Comput. **31**, 3027 (2009).
- [127] J. Mikosch, M. Weidemüller und R. Wester, *On the dynamics of chemical reactions of negative ions*, Int. Rev. Phys. Chem. **29**, 589 (2010).
- [128] M. Motsch, M. Zeppenfeld, P. W. H. Pinkse und G. Rempe, *Cavity-enhanced Rayleigh scattering*, New J. Phys. **12**, 063022 (2010).
- [129] M. Kowalewski, G. Morigi, P. W. H. Pinkse und R. de Vivie Riedle, *Cavity side-band cooling of trapped molecules*, Phys. Rev. A **84**, 033408 (2011).
- [130] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe, *Quantum Mechanics, Volume 1*, Wiley-Interscience, volume 1 Aufl. (1977).
- [131] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*, Springer, 8. Aufl. (2007).

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben. Allen voran, möchte ich Frau Prof. Dr. Regina de Vivie-Riedle danken, die es mir ermöglicht hat in ihrer Gruppe an diesem interessanten und aktuellen Themenkomplex zu promovieren. Der gewährte wissenschaftliche Freiraum, ihr menschliches Engagement und die ihre stete Unterstützung haben nicht nur diese Arbeit, sondern auch mich nachhaltig geprägt. Ein besonderer Dank geht auch alle Kooperationspartner, die den interdisziplinären Charakter dieser Arbeit mit geprägt haben: Giovanna Morigi, Pepijn Pinkse, Michael Motsch, Martin Zeppenfeld, Steffen Kahra, Günther Leschhorn, Tobias Schätz und Roland Wester. Die Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen haben maßgeblich zur Erweiterung meines wissenschaftlichen Horizont beigetragen. Ich möchte mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Atmosphäre und der Diskussionsbereitschaft Bedanken: Ulrike, Dorothee, Benjamin, Caroline, Judith, Philipp, Arthur, Patrick, Sebastian, Regina, Robert und Sven. Zu guter letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir während meines gesamten Werdegangs zur Seite standen und mich stets in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.