

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse der Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkali Dimeren und Trimeren vorgestellt.

Zur Durchführung dieser Messungen wurden neue Lasersysteme in den Meßaufbau integriert, die auf einem neu installierten Femtosekunden-Titan:Saphir-Laser basieren. Dieser Laser liefert am Ort des Experimentes nahezu bandbreitenbegrenzte Laserpulse mit Pulsdauern von  $\approx 70$  fs bei  $\approx 2.5$  nJ innerhalb eines Abstimmereiches von 700 . . . 1000 nm. Um über höhere Pulsenergien (bis 50  $\mu$ J) zu verfügen, wurde ein regenerativer Verstärker eingesetzt. Der Spektralbereich des Titan:Saphir-Lasers wurde erweitert, indem ein synchron gepumpter optisch-parametrischer Oszillator eingesetzt wurde (Signal: 1.1 . . . 1.7  $\mu$ m, Idler: 1.7 . . . 2.5  $\mu$ m), dessen Licht durch Frequenzverdopplung in den sichtbaren Bereich konvertierbar war (600 . . . 660 nm).

Mittels der eingeführten Lasersysteme wurden Pump&Probe-Experimente an den Modellsystemen Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub> sowie Na<sub>3</sub> und K<sub>3</sub> bei verschiedenen Anregungsenergien und Pulsenergien durchgeführt.

In den Dimeren Na<sub>2</sub>, <sup>39,39</sup>K<sub>2</sub>, <sup>39,41</sup>K<sub>2</sub> und <sup>41,41</sup>K<sub>2</sub> konnten die Umlaufzeiten  $T_A$  eines Wellenpakets im A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> Zustand bestimmt werden,  $T_A \approx 298 . . . 309$  fs (Na<sub>2</sub>) und  $T_A \approx 500$  fs (K<sub>2</sub>). Die Pump&Probe-Messungen konnten bis zu Zeiten, die mehr als 400 klassische Oszillationsperioden der Dimere betragen, ausgedehnt werden. In der Langzeitdynamik der Pump&Probe-Spektren erkennt man den Einfluß des über Spin-Bahn-Kopplung mit dem A Zustand wechselwirkenden b<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> Zustandes. Dabei zeigt sich, daß sich die Störung in schwebungsartigen Langzeitstrukturen widerspiegelt. Die in einem ungestörten System zu erwartenden Zeiten der totalen Wiederkehr können dann nicht beobachtet werden. Diese Langzeitdynamik hat ihre Ursache in der störungsinduzierten Verschiebung einzelner Frequenzkomponenten innerhalb des Wellenpaketes im A Zustand. Die Durchführung von Fourieranalysen und die Erstellung von Spektrogrammen lieferten die Frequenzkomponenten in den Echtzeitspektren und die Strukturen von partiellen und totalen Wiederkehren.

Im Na<sub>2</sub> A Zustand konnte erstmals die energetische Verschiebung des Vibrationszustandes mit  $v' = 8$ ,  $\Delta E(v' = 8) = 0.85$  cm<sup>-1</sup> angegeben werden. Im <sup>39,39</sup>K<sub>2</sub> ist die Störung ausgesprochen lokalisiert um die Zustände mit  $v' = 12, 13$ , was sich in einer Schwebungsstruktur mit einer relativ kurzen Periode  $T_S \cong 10$  ps ausdrückt. Dagegen liegt beim <sup>39,41</sup>K<sub>2</sub> keine Beschränkung

nennenswerter Energieverschiebungen auf wenige Zustände vor. Im sehr seltenen  $^{41,41}\text{K}_2$  ist die Lokalisierung der gestörten Niveaus nicht ganz so stark ausgeprägt wie im  $^{39,39}\text{K}_2$ .

In Simulationsrechnungen konnte der Mechanismus des Populationstransfers zwischen dem A und dem b Zustand verstanden werden. Dieser Übergang findet immer an einem Umkehrpunkt des jeweiligen Empfängerzustandes statt.

In Zweifarben Pump&Probe-Experimenten konnte bewiesen werden, daß die Wellenpaketdynamik im Potential des A Zustandes direkt in einem einphotonischen Probeschritt zum Ion nachgewiesen werden kann, obgleich die PES des A Zustandes und die des Grundzustandes des Ions eine fast identische Form aufweisen.

Da Dimere als simple molekulare Systeme angesehen werden können, eignen sie sich gut zur Entwicklung und Verfeinerung neuer Meß- und Auswertmethoden. Der Weg zur Kontrolle einer chemischen Reaktion mittels ultrakurzer Laserpulse könnte über einen geeigneten Dimer begangen werden. Zukünftige Experimente könnten zum Ziel haben, durch eine geschickte Wahl von Laserenergien und Verzögerungszeiten eine Populierung von bestimmten Zuständen zu erreichen. So könnte man versuchen, im  $\text{Na}_2$  einen Ladungs-Transfer-Zustand mit ionischem Bindungscharakter zu bevölkern und die Dimere in diesem Zustand einer chemischen Reaktion auszusetzen.

Die Femtosekundenexperimente am  $\text{Na}_3$  B Zustand konnten einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der modenselektiven Anregung und der IVR in diesem Modellsystem liefern. Selektiv konnte in einem Experiment mit Laserpulsen der Dauer  $\approx 100$  fs die symmetrische Streckschwingung angeregt werden, während eine Anregung mit Pulsdauern einer Länge von 1.5 ps eine bevorzugte Anregung einer winkelabhängigen Pseudorotationsmode erkennen läßt. Die Möglichkeit einer selektiven Anregung einzelner Moden könnte in Zukunft dazu genutzt werden, vor allem in größeren Systemen eine chemische Reaktion, die entlang einer bestimmten Reaktionskoordinate abläuft, durch die Population der entsprechenden Mode zu kontrollieren.

In  $\text{K}_3$  konnte unter Ausnutzung der zeitlichen Auflösung des Pump&Probe Experiments und der relativ hohen Spitzenleistungen der sub-100 fs-Laserpulse ein fragmentierender Zustand im Bereich 1.5 . . . 1.67 eV lokalisiert werden. Der Fragmentation überlagert konnte eine Vibrationsstruktur detektiert werden, die der symmetrischen Streckschwingung eines angeregten Zustandes im  $\text{K}_3$  sowie der asymmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung im  $\text{K}_3$  Grundzustand zugeordnet wurden. In näherer Zukunft sollen weitere Experimente unter Variation der Laserpulsdauer durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob auch hier eine modenselektive Anregung möglich ist.