

Kapitel 6

Optimierung von NaK^+ : Steuerung der Fragmentation und Ionisierung

6.1 Stand der Forschung

Das erste Experiment einer rückkopplungsgesteuerten Optimierung geformter fs-Pulse an einem molekularen System wurde von K. Wilson und Mitarbeitern durchgeführt [178]. Das Ziel des Experiments bestand darin, den Populationstransfer vom Grundzustand eines Laserfarbstoff-Moleküls in den ersten angeregten Zustand zu maximieren. Ein akusto-optischer Modulator diente als Pulsformer, dessen Modulation durch wenige Parameter wie die spektrale Breite und verschiedene Chirp-Ordnungen beschrieben wurde. Als Feedback-Signal des Genetischen Algorithmus konnte die Intensität der laserinduzierten Fluoreszenz aus dem angeregten Zustand genutzt werden. Die Steuerung einer chemischen Reaktion mit optimal geformten fs-Pulsen wurde zuerst am Beispiel der Photodissoziation metallorganischer Komplexmoleküle demonstriert [6]. Durch die freie Optimierung der 128 spektralen Phasenwerte konnte zum Beispiel das Verhältnis der Ionenintensitäten zweier Fragmente des Moleküls $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ maximiert oder minimiert werden. So ließ sich mit Hilfe der optimierten Laserpulse das Verhältnis $\text{CpFeCOCl}^+/\text{FeCl}^+$ zwischen 5:1 und 1:1 "umschalten". Daraus wurde geschlossen, dass die phasenmodulierten Pulse intensitätsunabhängig spezifische Bindungen brechen können. Die optimierten Laserpulse sind hochstrukturiert mit einem komplexen Intensitäts- und Phasenverlauf. Eine Erklärung des Kontrollvorgangs auf der Basis der Pulsform konnte bisher nicht gegeben werden. Die Optimierung der einfacheren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Komplexe ergaben Doppelpulse, deren Abstand mit der Zerfallszeit korreliert werden konnte [7]. Dieses $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Komplexmolekül diente auch dazu, das Optimierungsergebnis verschieden gewählten *fitness*-Funktionen zu untersuchen [7]. Die Optimierung eines einzelnen Fragment-Ionensignals führte stets zu einem transform-limitierten Puls. Daher wurden Fitness-Funktionen gewählt, die die Ionenintensitäten ins Verhältnis setzen, um somit simultan das Fragmentensignal zu maximieren und das Signal des Muttermoleküls zu minimieren [7].

Untersuchungen zur Parametrisierung des Optimierungsproblems wurden von Motzkus und Mitarbeitern am Modellsystem des Kalium-Dimers vorgenommen [169]. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit der Wahl der Parametrisierung die Optimierungsaufgabe durch unterschiedliche Prozesse gelöst wurde. Die Optimierungsaufgabe bestand darin, selektiv entweder die Wellenpaketpropagation im Grundzustand oder im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand von K_2 mit der spektroskopischen Methode der entarteten Vierwellenmischung (DFWM=

Degenerate Four-Wave-Mixing) anzuregen [179]. Für jede Pulsform ließ sich eine Transiente aufnehmen, die eine Überlagerung der Schwingungen von Grund- und angeregtem Zustand darstellte. Der Algorithmus maximierte die gewünschte Frequenz im FFT-Spektrum und damit die entsprechende Schwingung. Die Amplitude der Grundzustandsschwingung konnte im Fall einer periodischen Parametrisierung der spektralen Phase durch eine Pulssequenz maximiert werden, deren Pulsabstand $\Delta t \approx 2 \cdot T_{osz}^X$ gerade der doppelten Oszillationsperiode im Grundzustand entspricht. Der Optimierungsprozess konnte durch eine parametrische Anregung der Grundzustandsdynamik über impulsiv stimulierte Ramanstreuung (ISRS=*Impulsive Stimulated Raman Scattering*¹ [180]) erklärt werden [179]. Die optimalen Pulsformen konnten je nach gewähltem Parameterraum unterschiedlich ausfallen. Weiner, Nelson und Mitarbeiter konnten ohne ein Optimierungsverfahren zeigen, dass die selektive Verstärkung von einzelnen Schwingungsmoden in einem Kristall mit geformten fs-Pulssequenzen möglich ist [181]. Die Pulssequenzen mit Repetitionsraten im THz-Bereich wurden dabei mit lithographisch geätzten Phasenmodulationsmasken erzeugt.

In den letzten zwei bis drei Jahren haben die Aktivitäten der Optimal-Control-Experimente zur Steuerung quantendynamischer Prozesse stark zugenommen. So konnten zum Beispiel Levis et al. zeigen, dass mit optimal geformten fs-Pulsen im Starkfeld-Bereich (*strong-field pulse*, $\sim 10^{13}$ W cm⁻¹) eine hohe Selektivität erreicht werden kann [182]. Untersucht wurde die photoinduzierte Dissoziation und Neuordnung von chemischen Bindungen in einer Reihe von organischen Molekülen in der Gasphase. Der Nachweis erfolgte massenspektroskopisch über den ionischen Zustand. Die starken Pulse führen zu einigen zusätzlichen Effekten wie etwa der feldinduzierten Verschiebung der energetischen Niveaus (dynamischer Starkeffekt), mit der sich der Puls selbst in Resonanz bringt und somit die Effektivität erhöht. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten schwachen Feldern wird damit allerdings ein einfaches Verständnis des photoinduzierten Steuerungsprozesses erschwert.

Die Anwendung der adaptiven Kontrolle auf photoinduzierte chemische Reaktionen in der flüssigen Phase könnte in Zukunft eine bedeutende Rolle spielen. Erste Ansätze zur selektiven Anregung von verschiedenen Farbstoffmolekülen in Lösung zeigen, dass Selektivität mit Hilfe komplex phasenmodulierter Pulse erreicht werden kann, während die Variation einzelner Pulseigenschaften (Wellenlänge, Pulsenergie und linearer Chirp) zu keiner selektiven Anregung führt [183]. Pearson et al. berichteten über erste Ergebnisse von adaptiv gesteuerten Quantenprozessen in einer ganzen Reihe von Systemen sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigkeit [184].

Optimal geformte fs-Pulse konnten weiterhin benutzt werden, um atomare Wellenpakete maßzuschneidern [185], atomare Zwei-Photonen-Absorptionen zu steuern [186, 187], die Effektivität der Erzeugung hochharmonischer Frequenzen im Röntgenbereich durch die Optimierung der Atom-Laserfeld-Wechselwirkung um mehrere Größenordnungen zu erhöhen [188], oder selektiv einzelne Schwingungsmoden bzw. willkürliche Kombinationen von Schwingungsmoden in Polymeren anzuregen [189]. Erste Ansätze zur Steuerung von molekulardynamischen Prozessen in biologischen Systemen konnten ebenfalls demonstriert werden [190].

¹Bei ISRS übt ein ultrakurzer Anregungspuls eine momentane (impulsive) Kraft auf ramanaktive Schwingungsmoden aus, wenn die Pulsdauer deutlich geringer ist als die Schwingungsperiode.

6.2 Wahl des Systems

In den letzten zehn Jahren sind zahlreiche Aspekte der Wellenpaket-Dynamik in kleinen Natrium- und Kaliumclustern sowie deren Mischclustern mit Hilfe der fs-Pump-Probe Spektroskopie untersucht worden [20]. Die meisten elektronischen Zustände der Dimere sind gebunden, und die entsprechende Wellenpaket-Dynamik kann über viele ps beobachtet werden. Demgegenüber sind die angeregten Zustände der Trimere und größeren Cluster häufig prädissoziativ und erlauben die Untersuchung von Zerfallskanälen an vermiedenen und nicht vermiedenen Kreuzungen. Im allgemeinen nimmt die Zerfallszeit mit steigender Clustergröße ab [191, 19]. Dieses Verhalten muss auf starke vibronische Kopplungen und den Beginn einer internen Energieumverteilung (IVR=*Internal Vibrational energy Redistribution*) innerhalb des angeregten Systems zurückgeführt werden, die zur Bevölkung dissoziativer Zustände führt. Der ultraschnelle Zerfall wird durch einen exponentiellen Abfall des transienten Ionensignals gemessen. Überlagerte Oszillationen konnten nur bei einigen wenigen Clustern innerhalb schmaler Spektralbereiche beobachtet werden, die die Wellenpaketdynamik in den prädissoziativen Zuständen beschreiben [45] (siehe auch Kapitel 2).

Zudem besitzen Alkalicluster ein niedriges Ionisationspotenzial, so dass die multiphotonischen Ionisierungs- und Fragmentationsprozesse im sättigungsfreien und störungstheoretisch beschreibbaren Bereich schwacher Felder (*weak field limit*) durchgeführt werden können. Ebenso wird dadurch der Einsatz hochrepetierender Oszillatorsysteme ermöglicht, wodurch eine hohe Mittlungsrate und eine große Puls-zu-Puls-Stabilität garantiert ist. Der Grad der System-Komplexität kann durch die Anlagerung einzelner Atome progressiv erhöht werden. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die System-Komplexität als Parameter der Kontrollierbarkeit (*controllability*) von quantendynamischen Prozessen zu untersuchen. In diesem Kapitel wird versucht, ein Verständnis über den photoinduzierten Wechselwirkungsprozess aus der Interpretation der optimierten Pulsform zu erhalten. Daher wird die Steuerung der Fragmentations- und Ionisationsprozesse an einfachen Modellsystemen durchgeführt.

Soll eine selektive Fragmentation optimiert werden, muss das gewählte System unterscheidbare Produkte zulassen. Daher fiel die Wahl auf die gemischten Alkalitrimere Na_2K und K_2Na . Mit Einfarben-Pump-Probe-Experimenten im gesamten Wellenlängenbereich des Titan:Saphir-Oszillators wurde zunächst die Dynamik von Na_2K und K_2Na untersucht [192, 193]. Na_2K und K_2Na sind bisher kaum experimentell und theoretisch untersucht worden. Energieaufgelöste Spektroskopie der elektronischen und ro-vibronischen Zustände konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Die Ionisationspotenziale von Na_2K (IP=3.6 eV) und K_2Na (IP=3.4 eV) liegen zwischen den Ionisationspotenzialen von K_3 (IP=3.4 eV) und Na_3 (IP=3.9 eV) (bestimmt mittels Photoionisationsspektroskopie) [194]. Das Ionisationspotenzial von NaK beträgt 4.5 eV.

Die zeitaufgelöste Pump-Probe Spektroskopie an Na_2K wurde im Bereich zwischen $\lambda_0 = 736$ nm und $\lambda_0 = 787$ nm durchgeführt. Die Photodissoziation führt zu exponentiell abfallenden transienten Ionensignalen mit Zerfallszeiten zwischen $\tau_{frag} = 2.5$ und 5.8 ps [54]. Im Falle des K_2Na wurden die Messungen zwischen $\lambda_0 = 735$ nm und $\lambda_0 = 833$ nm durchgeführt [193]. Die Zerfallszeiten liegen hier zwischen $\tau_{min}^{K_2Na} = 2.8$ ps und $\tau_{max}^{K_2Na} = 4.5$ ps. Das Maximum wird bei einer Anregungsenergie von 1.65 eV (entspricht der Wellenlänge $\lambda_0 = 749$ nm) erhalten [193].

Eine dem exponentiellen Zerfall überlagerte **Wellenpaketoszillation** konnte nur im Falle des Na_2K für $\lambda_0 = 770$ nm gefunden werden. In Abbildung 6.1a ist das zeitabhängige Pump-Probe-Spektrum gezeigt. Aus dem einfach exponentiellen Fit an die experimentellen Daten

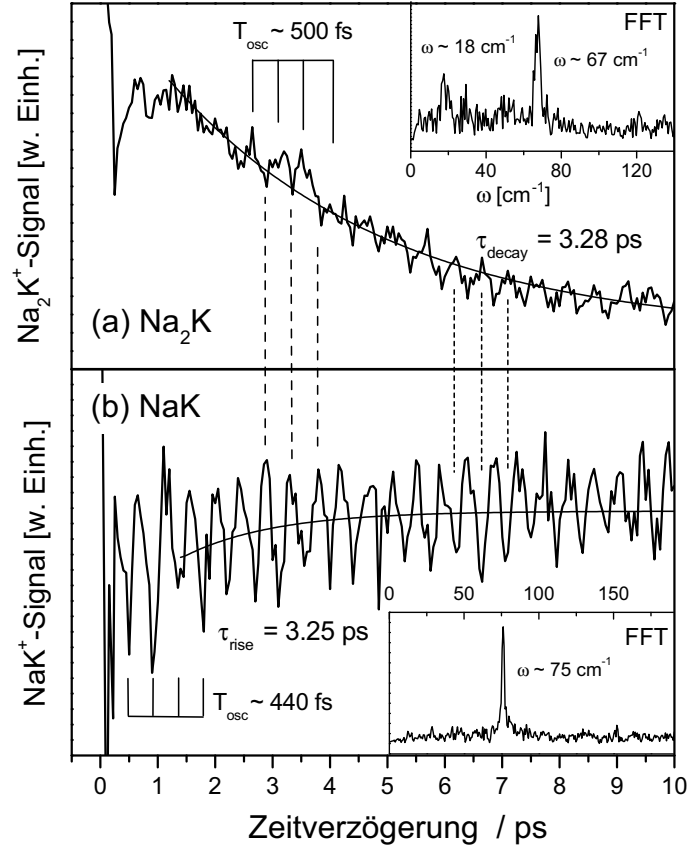


Abbildung 6.1: Fs-Pump-Probe-Spektren der transienten Dreiphotonen-Ionisierung von Na_2K (a) und NaK (b). Die verwendeten Pulse ($\Delta t \approx 80$ fs) sind transform-limitiert. Der exponentielle Abfall des Na_2K^+ -Ionensignals stimmt mit der Anstiegszeit des NaK^+ -Ionensignals überein. Die dem exponentiellen Zerfall des Na_2K überlagerte Wellenpaketdynamik zeigt eine Oszillationsperiode von $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} \approx 500$ fs. Die Oszillationsperiode des NaK beträgt $T_{osz}^{\text{NaK}} \approx 440$ fs.

kann eine Zerfallszeit von $\tau_{decay}^{\text{Na}_2\text{K}} \approx 3.28$ fs ermittelt werden. Die Oszillationen des Ionensignals zeigen eine Periode von $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} \approx 500$ fs. Aus der Oszillationsphase kann geschlossen werden, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit nach einer halben Oszillationsperiode und damit am äußeren Umkehrpunkt am größten ist. Das Fourierspektrum zeigt zwei Komponenten, die den Frequenzen von zwei der drei Normalmoden entsprechen.

Das unter denselben Bedingungen gemessene transiente Ionensignal des NaK -Dimers (Abbildung 6.1 b) steigt mit der Zeit an und zeigt eine oszillatorische Struktur mit $T_{osz}^{\text{NaK}} \approx 440$ fs. Die Anstiegszeit kann einem Fit entnommen werden und beträgt $\tau_{rise}^{\text{NaK}} \approx 3.25$ ps. Aus der weitgehenden Übereinstimmung von $\tau_{decay}^{\text{Na}_2\text{K}}$ und τ_{rise}^{NaK} kann der Schluss gezogen werden, dass NaK ein Photofragment von Na_2K bei $\lambda_0 = 770$ nm ist, d.h. die Photofragmentation $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{NaK} + \text{Na}$ möglich ist. Die Oszillationsperiode des NaK^+ -Signals $T_{osz}^{\text{NaK}} = 440$ fs entspricht der bekannten Wellenpaketoszillation im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ Zustand des NaK [40, 35, 41] (siehe Kapitel 2.1.3). Auch hier legt die Oszillationsphase eine bevorzugte Ionisation am äußeren Umkehrpunkt nahe. Die Frequenz der Schwingung $\nu_{\text{NaK}} = 75$ cm^{-1} ist aus dem FFT-Spektrum

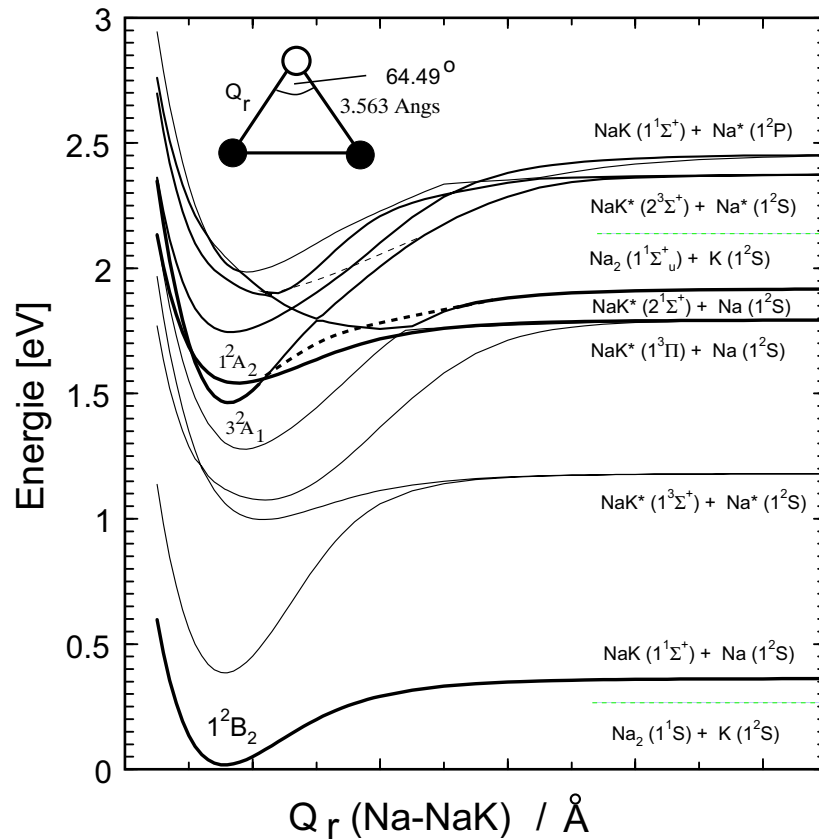


Abbildung 6.2: Potential-Diagramm von Na_2K . Gezeigt sind die Potentiale für die Kernverbindungsline NaK-Na. Die kreuzenden Potentiale, an der ein Populationstransfer stattfinden kann, sind hervorgehoben [195].

in Abbildung 6.1 (b) abzulesen. Aus der relativen Höhe des NaK^+ -Signalanstiegs kann eine Fragmentausbeute von etwa 20% ermittelt werden [62]. Damit ist das System $\text{Na}_2\text{K}/\text{NaK}$ besonders geeignet für Studien der selektiven Fragmentationssteuerung $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{NaK} + \text{Na}$.

Um die Fragmentation in NaK zu steuern, wird die Pulsform derart optimiert, dass die Intensität des NaK^+ Ionensignals maximal wird, d.h. das NaK^+ Ionensignal wird als Feedback-Größe verwendet. Im neutralen Clusterstrahl sind allerdings immer schon NaK -Moleküle vorhanden, die als Neutralteilchen nicht von den Na_2K separiert werden können. Durch die Maximierung der NaK^+ -Ausbeute wird also sowohl eine Ionisation der vorhandenen neutralen NaK -Dimere als auch eine Fragmentation in NaK^+ optimiert. Um den Anteil der Fragmentation am Steuerungsprozess zu ermitteln, wird von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, dass über die Wahl der Expansionsbedingungen des Clustertrahls Einfluss auf die Verteilung der produzierten Cluster genommen werden kann.

Zunächst werden die Messungen bei einer Massenverteilung ohne Trimere und größere Cluster vorgestellt. Damit kann die transiente Dreiphotonen-Ionisierung $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ optimiert werden, ohne dass zusätzlich eine Fragmentation in NaK berücksichtigt werden muss. Diese Messungen werden dann im weiteren Verlauf mit den Ergebnissen der NaK^+ -Optimierung unter der Präsenz von Na_2K , K_2Na und größeren Clustern, die in NaK fragmentieren können,

verglichen. In diesem Fall wird dann eine Kombination aus Fragmentation in NaK und Ionisation von NaK zu betrachten sein. Ein-Parameter-Optimierungen geben Auskunft über die Rolle einzelner Pulsparameter. Somit wird dann eine parametrisierte Optimierung möglich, deren Parameterkombinationen einen gezielten Einfluss auf die optimierte Pulsform zeigen. Die Fragmentation kann unter Hinzunahme eines weiteren Dissoziationslasers und einer geeigneten phasenempfindlichen Detektion von der Ionisation getrennt werden. Erste Messungen mit dieser Methode werden am Ende vorgestellt.

6.3 Freie Optimierung von NaK⁺

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der freien Optimierung² von NaK⁺ vorgestellt. Die Expansionsbedingungen des Clusterstrahls sind zunächst derart gewählt, dass keine Trimere und größeren Cluster entstehen. In Abschnitt 6.3.2 wird dann die Intensität der Trimere Na₂K und K₂Na und schließlich auch die der größeren Cluster in der Massenverteilung des Clusterstrahls erhöht. Somit wird auch der Anteil der Fragmentation beim Optimierungsprozess vergrößert.

6.3.1 Optimierung der transienten Dreiphotonenionisierung NaK → NaK⁺

Um die Erzeugung von Trimeren und größeren Clustern weitgehend zu unterbinden, werden die Ofentemperatur auf $T_{Ofen} \approx 550$ ° C und der Vordruck des Trägergases Argon auf etwa $P_{Ar} \approx 2,5$ bar geregelt. Optimiert werden die 128 Parameter der spektralen Phase, die Werte zwischen $0 - 2\pi$ (Auflösung: 12 bit) annehmen können. Der Verlauf einer Optimierungsmessung ist in Abbildung 6.3 (a) dargestellt. Der Anstieg des NaK⁺ Ionensignals ist deutlich mit fortlaufender Iteration (Generation) der Optimierung zu erkennen. Die drei Werte pro Generation geben die erzielten Ionenintensitäten jeweils für den besten und schlechtesten Puls pro Generation sowie den Mittelwert aller erzielten Werte einer Generation an. Das Ionensignal ist zu Beginn sehr gering, da die Phasenwerte der Anfangsgeneration zufällig gewählt werden und damit aus langgezogenen (mehrere ps) und hochstrukturierten Pulszügen besteht, die nur kleine Ionensignale liefern. Mit fortlaufender Iteration steigt das Signal an und überschreitet bereits nach etwa 40 Generationen die Ausbeute eines transform-limitierten Pulses (gekennzeichnet als „kurzer Puls“). Konvergenz wird nach etwa 110 Generationen erreicht. Damit ist die optimale Pulsform gefunden.

Das Rauschen auf der Optimierungskurve des besten Individuums ist auf die Schwankungen des Clusterstrahls zurückzuführen. Denn theoretisch wird ein glatter Anstieg oder ein Plateau erwartet, da der Optimierungsalgorithmus das jeweils beste Individuum einer Generation „überleben“ lässt, d.h. es wird ohne Mutation und Cross-over direkt zur Bewertung durch das Molekül geführt. Aufgrund der Schwankungen des Clusterstrahls können vermeintlich gute Individuen entstehen, die dann in der nächsten Generation zu einem schwächeren Signal führen, da ihre Bewertung anhand eines Rauschpeaks erfolgte. Dadurch sind die leichten Streuungen in der Kurve der besten Individuen zu erklären.

Die Verteilung der Clusterionen mit einem transform-limitierten Puls zeigt das Massenspektrum in Abbildung 6.3 (b). NaK⁺ stellt das Maximum der Verteilung. Die Intensität der Trimerionen Na₂K⁺, K₂Na⁺ und K₃⁺ ist sehr schwach, größere Cluster werden nicht gemessen.

²Als „freie Optimierung“ wird in dieser Arbeit die Optimierung der 128 Phasenwerte des Pulsformers bezeichnet (siehe Abschnitt 5.3).

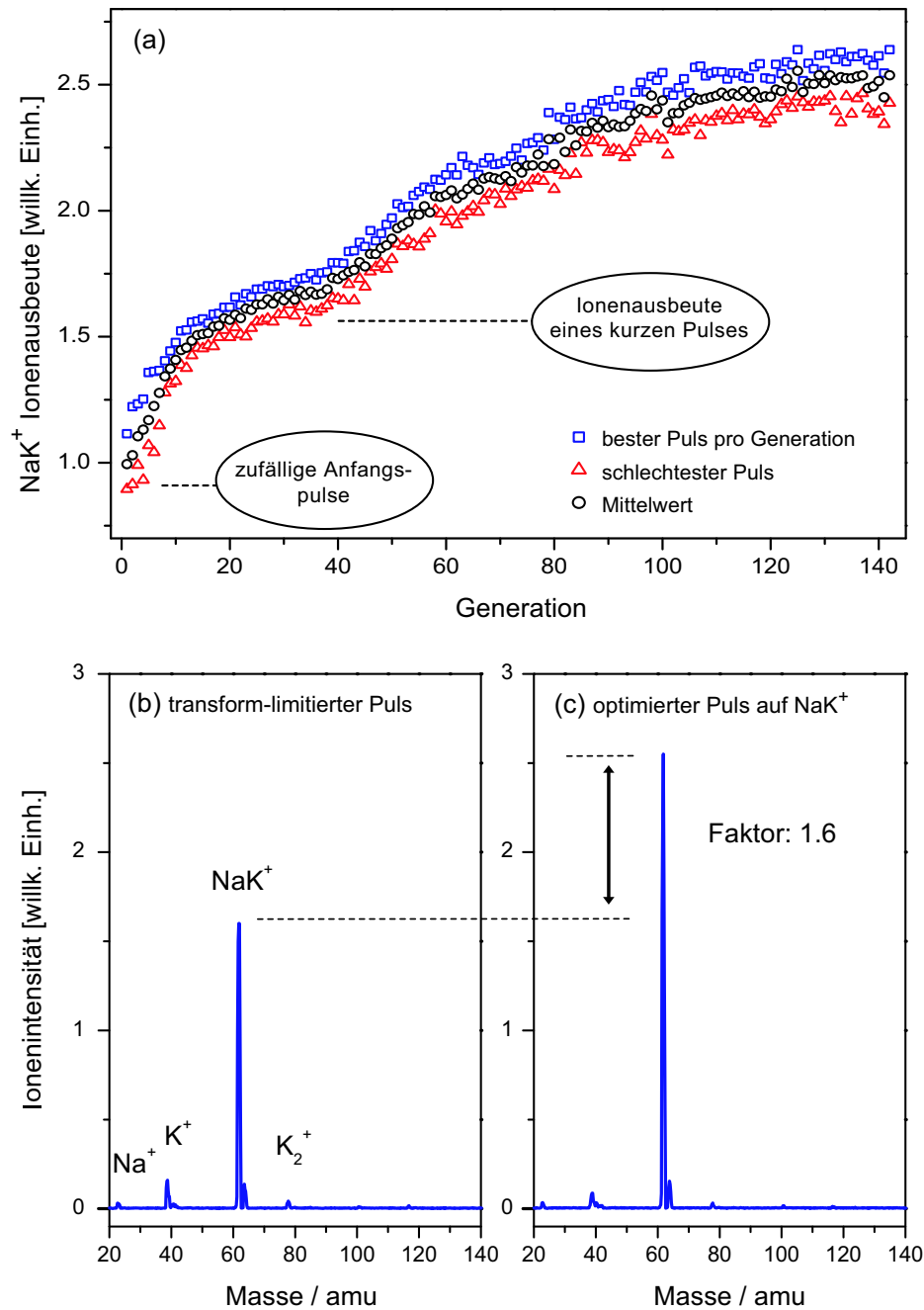


Abbildung 6.3: (a): Entwicklung des NaK^+ Ionensignals während der Optimierung. Die Ausbeute ist zu Beginn sehr klein, da die zufälligen Anfangswerte der Phasen zu komplexen und zeitlich äußerst gestreckten Pulsen führen. Nach etwa 120 Generationen konvergiert der Algorithmus. Der erzielte Wert eines transform-limitierten Pulses wird nach rund 40 Generationen überschritten. (b): Das Massenspektrum eines transform-limitierten Pulses zeigt keine Trimer- und größere Clusterionen. (c): Die mit dem optimierten Puls aufgenommene Massenverteilung zeigt eine NaK^+ -Optimierungsausbeute von $I_{opt}/I_{tl} = 1.6$.

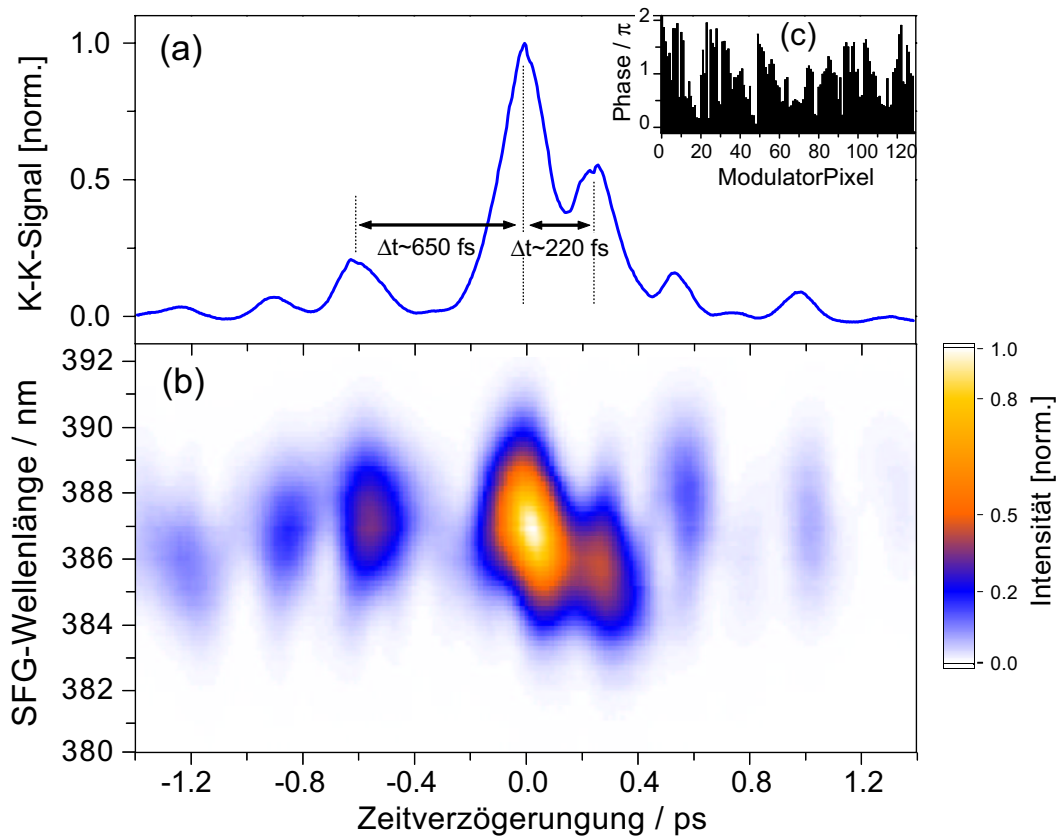


Abbildung 6.4: Optimierte Pulsform für den Prozess $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$. (a): Die Intensitäts-Kreuzkorrelation der optimierten Pulsform zeigt eine Pulssequenz, die aus drei Hauptpulsen besteht. Der Abstand zwischen dem ersten Puls P_1 und dem mittleren und intensivsten Puls P_2 beträgt $\Delta t_{1,2} \approx 650$ fs, während P_2 und P_3 $\Delta t_{2,3} \approx 220$ fs trennen. (b): Die XFROG-Spur zeigt einen positiv gechirpten mittleren Puls P_2 und eine Blauverschiebung des dritten Pulses P_3 . (c): Das optimierte spektrale Phasenmuster beschreibt einen komplexen Verlauf.

sen und sind damit im Clusterstrahl nicht vorhanden. Es sei darauf hingewiesen, dass der transform-limitierte Puls im Folgenden immer -soweit nicht anders gesagt- dieselbe Energie besitzt wie der optimierte Puls, d.h. durch den Pulsformer mit konstanter Phasenmodulation $\psi(\omega) = 0$ läuft. In Abbildung 6.3 (c) ist die Ionenverteilung nach der Optimierung dargestellt. Der Vergleich der beiden Massenspektren zeigt, dass die Ausbeute der NaK^+ Ionen um etwa 60 % erhöht werden konnte. Die Intensitäten von K_2^+ und K^+ sind zurückgegangen. Im folgenden wird die Ausbeute als Optimierungsfaktor κ angegeben, der durch den Quotienten von optimierter Ionenausbeute I_{opt} und der Ionenintensität eines transform-limitierten Pulses bestimmt wird. Hier beträgt $\kappa = I_{opt}/I_{tl} = 1.6$.

Die Ionisation von NaK wird nicht optimal durch einen kurzen (transform-limitierten) Puls erreicht. Vielmehr führt ein phasenmodulierter Puls, der zeitlich getreckt sein muss und damit eine kleinere Peak-Intensität besitzt, zu einer deutlich erhöhten Ionen-Ausbeute. Im folgenden wird der optimierte Puls analysiert.

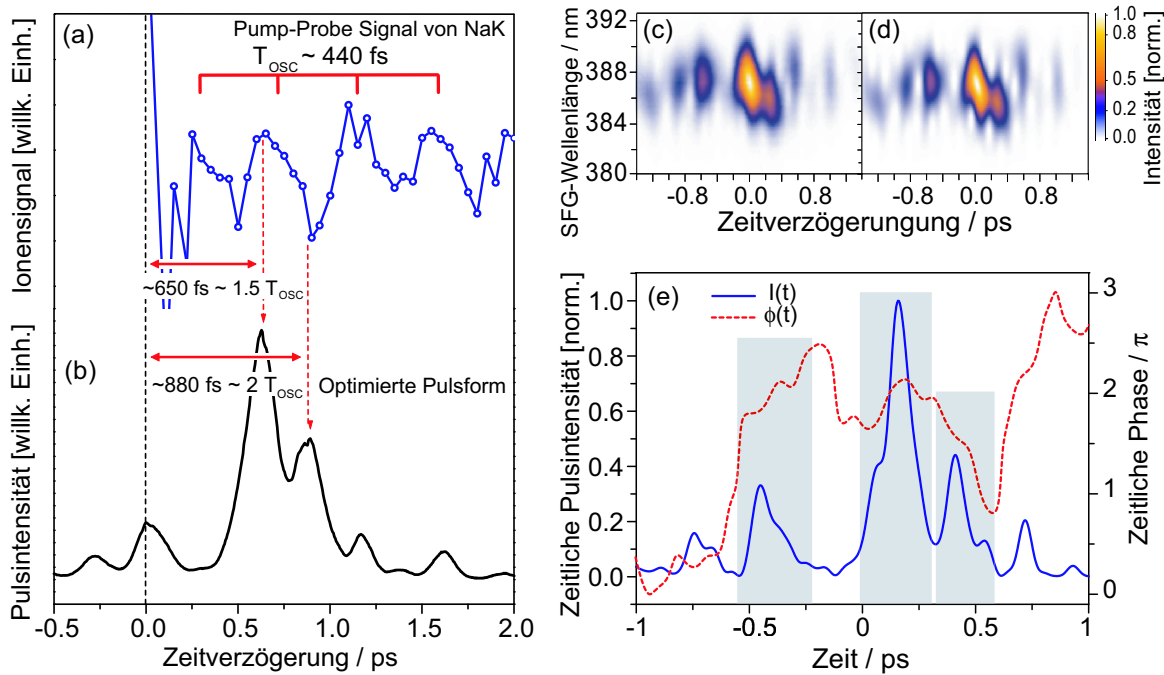


Abbildung 6.5: Analyse der Pulsform aus Abbildung 6.4. Links: Vergleich des NaK Pump-Probe Spektrums (a) mit der Kreuzkorrelationsspur (b). Der Zeitnullpunkt wurde dafür in das Zentrum des ersten Pulses gelegt. Rechts: Bestimmung der zeitlichen Phase $\varphi(t)$ der Pulsform durch Rekonstruktion (d) der XFROG-Spur (c) mit einem phase-retrieval-Algorithmus. (e): Zeitliche Intensität (durchgezogen) und Phase (gestrichelt).

Analyse der optimierten Pulsform

Der zeitliche Intensitätsverlauf des Pulses lässt sich mit der Intensitäts-Kreuzkorrelation (siehe Abschnitt 4.3.2) bestimmen, während das zeitliche Verhalten der Spektralkomponenten und die Phase aus der XFROG-Spur des Pulses ersehen werden kann (siehe Abschnitt 4.3.4).

Für alle Optimierungen der Ionensignale gilt, dass bei wiederholtem Optimierungslauf die optimierten Pulsformen differieren können, obwohl die erzielte Ausbeute vergleichbar bleibt. Dies steht im Gegensatz zur SHG-Optimierung, die immer den gleichen quadratischen Verlauf approximiert (siehe Abschnitt 5.4.2). Die hier vorgestellten NaK⁺-Optimierungen zeigen jedoch, dass in den meisten Fällen die gleichen Pulsstrukturen gefunden werden. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Dargestellt ist im oberen Teilbild die Intensitäts-Kreuzkorrelation und im unteren Teilbild die XFROG-Spur.

Die Kreuzkorrelation zeigt eine Pulssequenz, die aus drei Hauptkomponenten besteht. Der zeitliche Abstand zwischen dem ersten und zweiten Puls beträgt $\Delta t_{1,2} \approx 650$ fs und der zwischen dem zweiten und dritten Puls $\Delta t_{2,3} \approx 220$ fs. Die Intensitäten der Pulse sind deutlich verschieden, die Pulsform wird von Puls P_2 dominiert. Die XFROG-Spur in Abbildung 6.4 (b) zeigt, dass der mittlere Puls P_2 einen positiven Chirp besitzt. Der erste Puls zeigt einen leichten quadratischen Frequenzraumchirp, während der dritte Puls ebenfalls leicht chirpt und deutlich blauverschoben ist.

Die Pulsabstände $\Delta t_{1,2} \approx 650$ fs und $\Delta t_{2,3} \approx 220$ fs entsprechen jeweils der halben und anderthalbfachen Oszillationsperiode T_{osz} des NaK im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand (Abbildung 6.1)

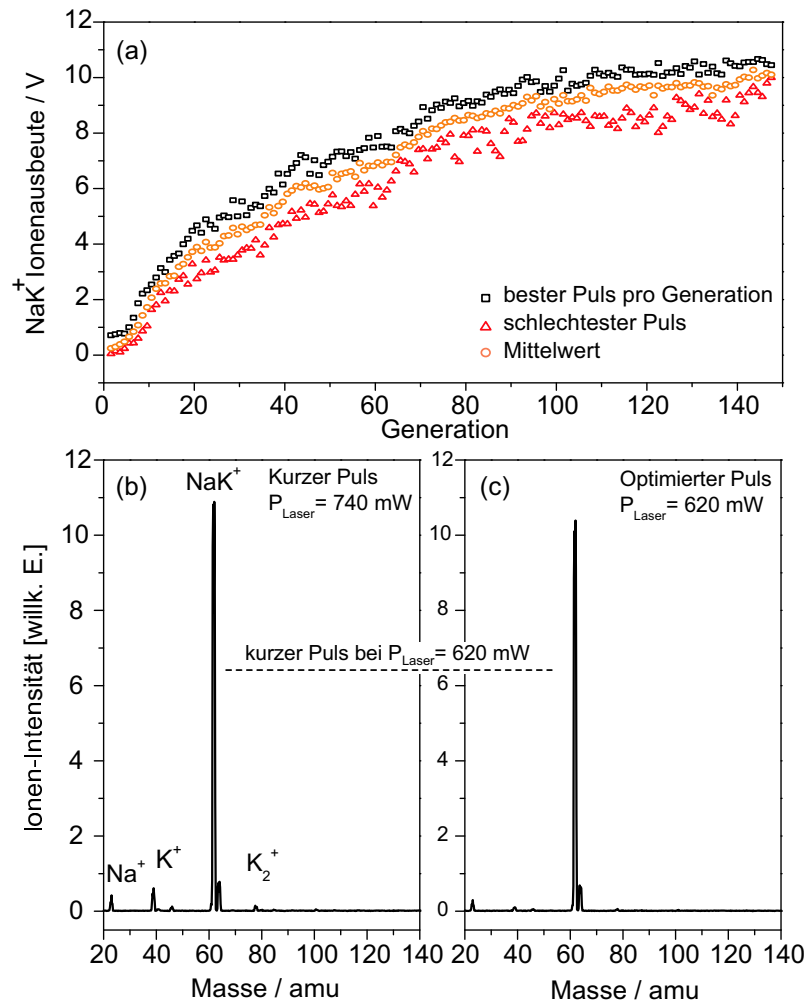


Abbildung 6.6: (a): Entwicklung des NaK^+ -Signals bei kombinierter Phasen- und Amplituden-Optimierung. (b): Ionenverteilung mit einem transform-limitierten Puls bei $P_{\text{Laser}} = 740 \text{ mW}$. (c): Ionenverteilung des auf NaK^+ phasen- und amplitudenoptimierten Pulses.

[40, 35]. In Abbildung 6.5 wird die Kreuzkorrelationsspur aus Abbildung 6.4 (a) über den Beginn des Pump-Probe-Spektrums gelegt. Wird das Maximum des ersten Pulses mit dem Zeitnullpunkt identifiziert, so korrespondiert der zweite Puls zeitlich exakt mit dem zweiten Maximum der Oszillationsstruktur des Pump-Probe-Spektrums. Der dritte Puls stimmt mit dem darauffolgenden Minimum überein.

In der rechten Seite von Abbildung 6.5 ist das Ergebnis einer Analyse der XFROG-Spur gezeigt, die den Phasenverlauf $\varphi(t)$ bestimmen soll. Mit Hilfe eines *phase-retrieval*-Algorithmus (FROG 3, siehe Abschnitt 4.3.4) wird die XFROG-Spur (Abbildung 6.5 c) rekonstruiert (Abbildung 6.5 d) und daraus der zeitliche Intensitäts- und Phasenverlauf (Abbildung 6.5 e) entnommen. Der Vergleich von Abbildung 6.5 (c) und 6.5 (d) zeigt die gute Übereinstimmung von gemessener XFROG-Spur und berechnetem Spektrogramm. Es ergibt sich ein Verhältnis der Pulsintensitäten von $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 1 : 3 : 1,25$. Der Phasenverlauf zeigt eine komplexe Struktur mit einem Phasenhub von etwa $\Delta\varphi \approx 1,5 \pi$ über der gesamten Pulsform. Der

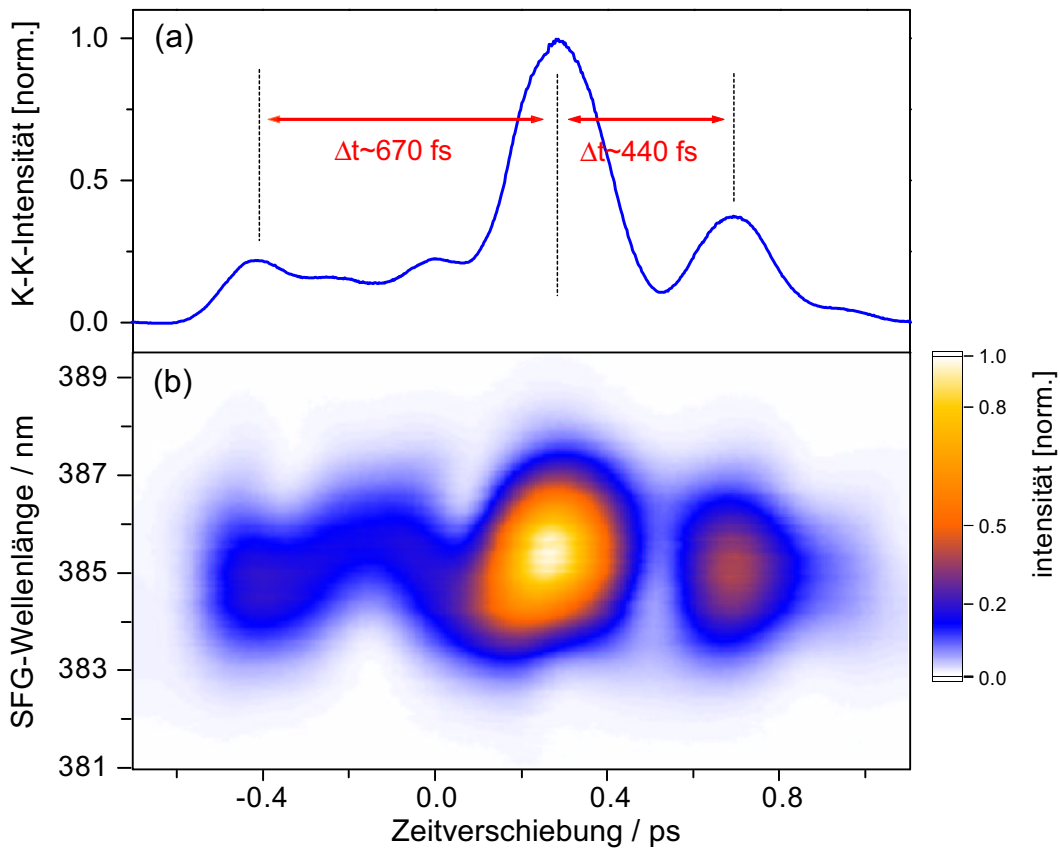


Abbildung 6.7: (a): Kreuzkorrelation der phasen- und amplitudenoptimierten Pulsform für maximales NaK⁺. (b): X-FROG-Spur.

angezeigte Phasenverlauf ist nur physikalisch sinnvoll in den Bereichen, in denen Intensität besteht. Für die drei Hauptpulse sind die zu betrachtenden Phasenverläufe durch die grauen Kästen gekennzeichnet. Während die Phase des ersten Pulses eine komplexe Struktur zeigt, ist die des zweiten Pulses im wesentlichen negativ quadratisch. Dies entspricht dem positiven linearen Chirp, der bereits der X-FROG-Spur entnommen werden konnte. Führt man einen Fit zweiter Ordnung in dem Bereich des quadratischen Verlaufs durch, so erhält man einen zeitlichen linearen Chirp von $a_2 = -60.7 (\pm 0.042) \text{ ps}^{-2}$. Daraus folgt ein linearer Frequenzraumchirp von $b_2 = 1220 (\pm 0.8) \text{ fs}^2$. Die Bedeutung des positiven linearen Chirp des Pulses P_2 auf die NaK⁺-Ionenausbeute wird in Abschnitt 6.4.1 diskutiert. Trotz des nicht-linearen Phasenverlaufs kann man eine Phasendifferenz zwischen P_2 und P_3 von etwa $\Delta\phi \approx \frac{\pi}{2}$ erkennen.

Phasen- und Amplitudenmodulation

Bezieht man die Amplitudenmodulation mit ein, so erhält man 256 freie Optimierungsparameter ($\psi_1, \dots, \psi_{128}, A_1, \dots, A_{128}$). In Abbildung 6.6 (a) ist die Entwicklung des NaK⁺-Ionensignals bei einer Optimierung aller 256 Phasen- und Amplitudenwerte dargestellt. Das Signal zu Beginn ist sehr klein (nahe null), d.h. deutlich geringer als im Fall der reinen Phasenmodulation. Allerdings steigt die NaK⁺-Intensität steil über viele Größenordnungen

an und konvergiert nach etwa 110 Generationen. Ein Vergleich der Massenintensitäten (Abbildung 6.6 (b) und (c)) zeigt, dass die NaK⁺-Intensität eines kurzen Pulses größer ist als das optimierte Signal. Daher kann man folgern, dass der Algorithmus mit einer so großen Anzahl von 256 freien Optimierungsparametern nicht vollständig konvergieren kann. Allerdings beträgt die Energie des Laserstrahls hinter dem Pulsformer nach der Optimierung nur noch $P_{Laser} = 620$ mW und ist damit 20% geringer als der kurze Referenzstrahl. Die Amplitudenmodulation führt zu einer Abschwächung der Laserintensität. Nimmt man an, dass der dreiphotonische Ionisationsprozess für einen transform-limitierten Puls eine kubische Abhängigkeit des Ionensignals von der Laserleistung zeigt [28], so beträgt die NaK⁺-Intensität eines kurzen Pulses mit $P_{Laser} = 620$ mW etwa 60% der erzielten Intensität für $P_{Laser} = 740$ mW. Dieser Wert ist in Abbildung 6.6 eingezeichnet. Wird der Vergleich der optimierten Ionenintensität mit dieser für $P_{Laser} = 620$ mW errechneten Ausbeute eines kurzen Pulses verglichen, so wird ein Optimierungsfaktor von $I_{opt}/I_{tl} = 1.62$ erzielt.

Die phasen- und amplitudenoptimierte Pulsform ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Kreuzkorrelation in Abbildung 6.7 (a) besteht wie die in Abbildung 6.4 dargestellte Pulsform aus drei Pulsen. Weitere strukturgleiche Eigenschaften sind:

1. Der zentrale Puls ist deutlich intensiver als die beiden anderen Pulse.
2. Der Abstand zwischen dem ersten Puls P_1 und dem zweiten Puls P_2 $\Delta t_{1,2} \approx 670$ fs $\approx 1.5 \cdot T_{osz}^{NaK}$ ist gleich der anderthalbfachen Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand.

Im Gegensatz zur Pulsform in Abbildung 6.4 ist aber der Abstand $\Delta t_{2,3} \approx 440$ fs $\approx 1 \cdot T_{osz}^{NaK}$ gleich einer vollen Oszillationsperiode.

6.3.2 Optimierung kombinierter Fragmentations- und Ionisierungsprozesse

Durch Druck- und Temperaturerhöhung des Clusterstrahls wird nun eine leichte Zunahme der Trimere begünstigt. Abbildung 6.8 (a) zeigt die erhaltene Verteilung der mit einem transform-limitierten Puls ionisierten Teilchen.

Neben K₂ treten die Trimere Na₂K ebenso auf wie K₂Na und K₃. Na₃ kann für gewöhnlich nicht nachgewiesen werden, da bei der verwendeten Wellenlänge keine resonante Anregung möglich ist. Die optimierte Ausbeute ist in Abbildung 6.8 (b) gezeigt. Das NaK⁺-Signal steigt um einen Faktor $I_{opt}/I_{tl} = 1.8$ an und ist damit 20% mehr als im Falle der reinen Ionisation. Alle anderen Ionensignale sind gegenüber dem Massenspektrum des kurzen Pulses (Abbildung 6.8 a) gesunken.

Das erste Profil eines optimierten Pulses ist in Abbildung 6.9 (b) gezeigt. Der zeitliche Intensitätsverlauf zeigt das Ergebnis einer Pulsvermessung mit SHG-FROG. Das Ergebnis ist wiederum eine Pulssequenz bestehend aus drei Pulsen. Der mittlere Puls ist etwa 50% intensiver als der erste und dritte Puls, die etwa gleich stark sind. Die relativen Pulsintensitäten $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3}$ verhalten sich wie 0.67 : 1 : 0.67. Der Abstand zwischen den Pulsen P_2 und P_3 beträgt $\Delta t_{2,3} = 440$ fs (wie bereits bei der Pulsform in Abbildung 6.7). Abbildung 6.9 (a) vergleicht die Pulsform mit dem Beginn des aus Abbildung 6.1 bekannten Pump-Probe-Spektrums von NaK.

Der Pulsabstand $\Delta t_{2,3} = 440$ fs entspricht der Oszillationsperiode des NaK im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand. Wird das Maximum des ersten Pulses mit dem Zeitnullpunkt identifiziert, so korrespondiert das zeitliche Eintreffen des zweiten und dritten Pulses mit dem zweiten und

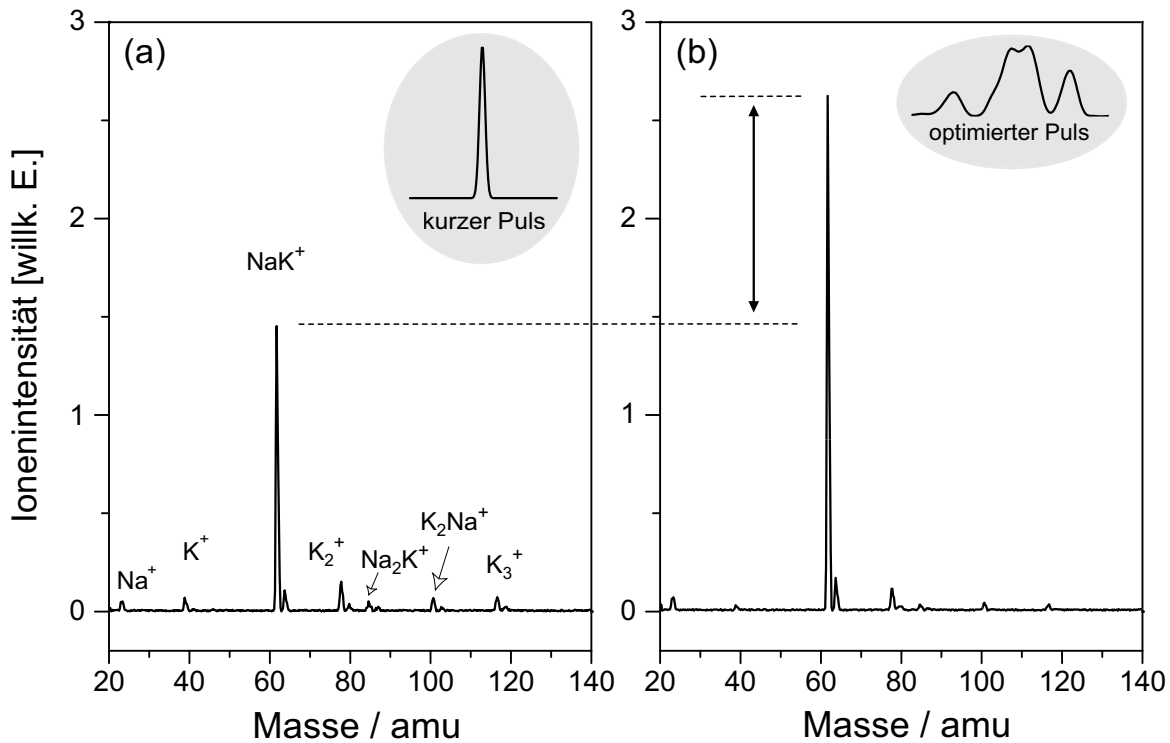


Abbildung 6.8: (a): Massenverteilung mit wenigen Trimeren, photoionisiert mit einem transformlimitierten Puls. (b): Ionenverteilung eines auf NaK⁺ optimierten Pulses. Der Optimierungsfaktor beträgt $I_{opt}/I_{tl} = 1.8$

dritten Maximum der Schwingungsstruktur des Pump-Probe-Spektrums.

In Abbildung 6.10 ist eine weitere optimierte Pulsform als Kreuzkorrelationsspur (a) bzw. XFROG-Spur (b) dargestellt. Die Grundstruktur der Pulsform ist identisch mit der in Abbildung 6.9 (b) gezeigten Pulsform, d.h. der Pulszug besteht aus drei vollständig separierten Pulsen, deren zeitlicher Abstand in etwa wieder einem Verhältnis 1.5 : 1 entspricht. Der Abstand der ersten beiden Pulse beträgt $\Delta t_{1,2} \approx 660$ fs, während den zweiten und dritten Puls $\Delta t_{2,3} \approx 440$ fs trennen. Die Intensität des mittleren Pulses ist nahezu dreimal größer als die des ersten Pulses, und etwa zwei mal so groß wie die des dritten Pulses ($I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 1 : 2.9 : 1.8$). Die Grundstruktur der Pulsform wird immer wieder gefunden: Drei Pulse mit halb- bzw. anderthalbzähligen Abstandsverhältnis, wobei der Grundabstand 420 – 450 fs beträgt. Die Intensitätsverhältnisse der drei Pulse sind derart, dass der mittlere Puls P_2 mindestens doppelt so stark ist wie der erste und dritte Puls. Die Einzelheiten der Pulsformen können variieren.

Aus der XFROG-Spur in Abbildung 6.4 (b) ist das zeitliche Verhalten der Frequenzkomponenten der Pulse zu ersehen. Der erste Puls ist leicht negativ quadratisch gechirpt, 2 nm rotverschoben und spektral verengt. Der dritte Puls zeigt ebenfalls einen leichten quadratischen Frequenzraumchirp. Der zentrale Puls lässt eine ausgeprägte Substruktur erkennen: Auf der langwelligen Seite ist der Puls in zwei Subpulse gespalten, deren Hauptintensität V-förmig zu kürzeren Wellenlängen aufeinander zulaufen. Es handelt sich also um einen positiven

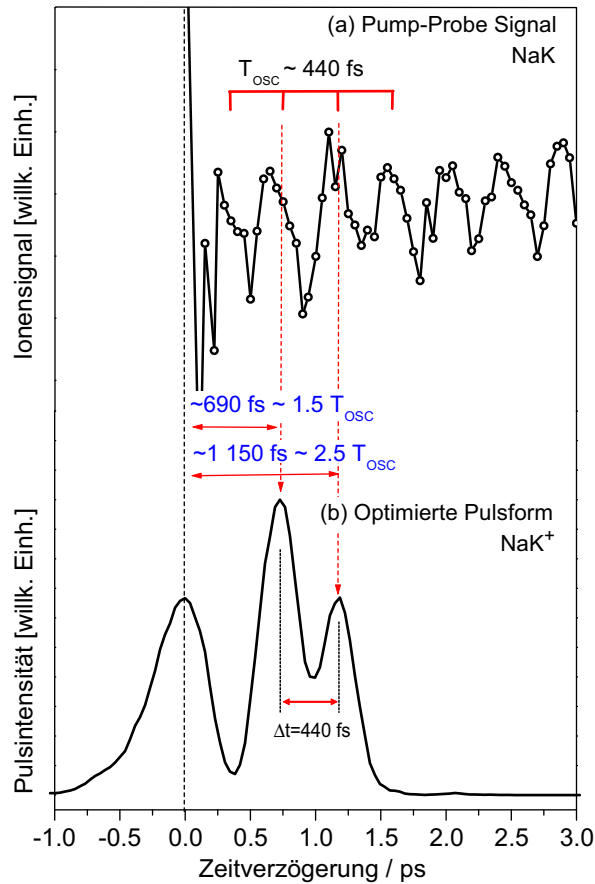


Abbildung 6.9: Vergleich des NaK Pump-Probe-Spektrums aus Abbildung 6.1 (a) mit der optimierten Pulsform (b). Der Zeitpunkt des zweiten und dritten Pulses stimmt mit dem zweiten und dritten Maximum des Ionensignals überein.

Chirp, der von einem negativen Chirp gefolgt wird. Die Hauptintensität auf der kurzwelligen Seite markiert das Zentrum des Pulses. Die oben angegebenen Pulsabstände beziehen sich auf diesen Zeitpunkt. Der zeitliche Abstand der zwei Subpulse auf der langwelligen Seite beträgt etwa $\Delta t_{2a,2b} \approx 150 \text{ fs}$.

Der Phasenverlauf der Pulsformen wird wiederum aus der XFROG-Spur mit dem *phase-retrieval*-Algorithmus bestimmt. Die Abbildungen 6.11 (b) und (c) zeigen die gute Übereinstimmung von gemessener XFROG-Spur (b) und errechnetem Spektrogramm (c). Der aus dem errechneten Spektrogramm bestimmte Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsform ist in Abbildung 6.11 (d) dargestellt. Von Bedeutung ist der Phasenverlauf (gestrichelt dargestellt) nur in den Bereichen, in denen die Intensität des Pulses $I_{\text{puls}} \neq 0$ ist. Die großen Phasensprünge zwischen den Pulsen haben damit keine physikalische Bedeutung. Der erste Puls zeigt eine Phasenfunktion zweiter und dritter Ordnung, während die Phasenfunktion des dritten Pulses weitgehend quadratisch ist. Der mittlere Puls zeigt eine weitgehend konstante Phasenfunktion mit strukturierten Anteilen zwischen den Subpulsen. Betrachtet man die Phasendifferenz $\Delta\psi_{2,3}$ zwischen dem zweiten Puls und dem Nullpunkt der quadratischen Funktion des dritten Pulses, so findet sich $\Delta\psi_{2,3} \approx \frac{\pi}{2}$.

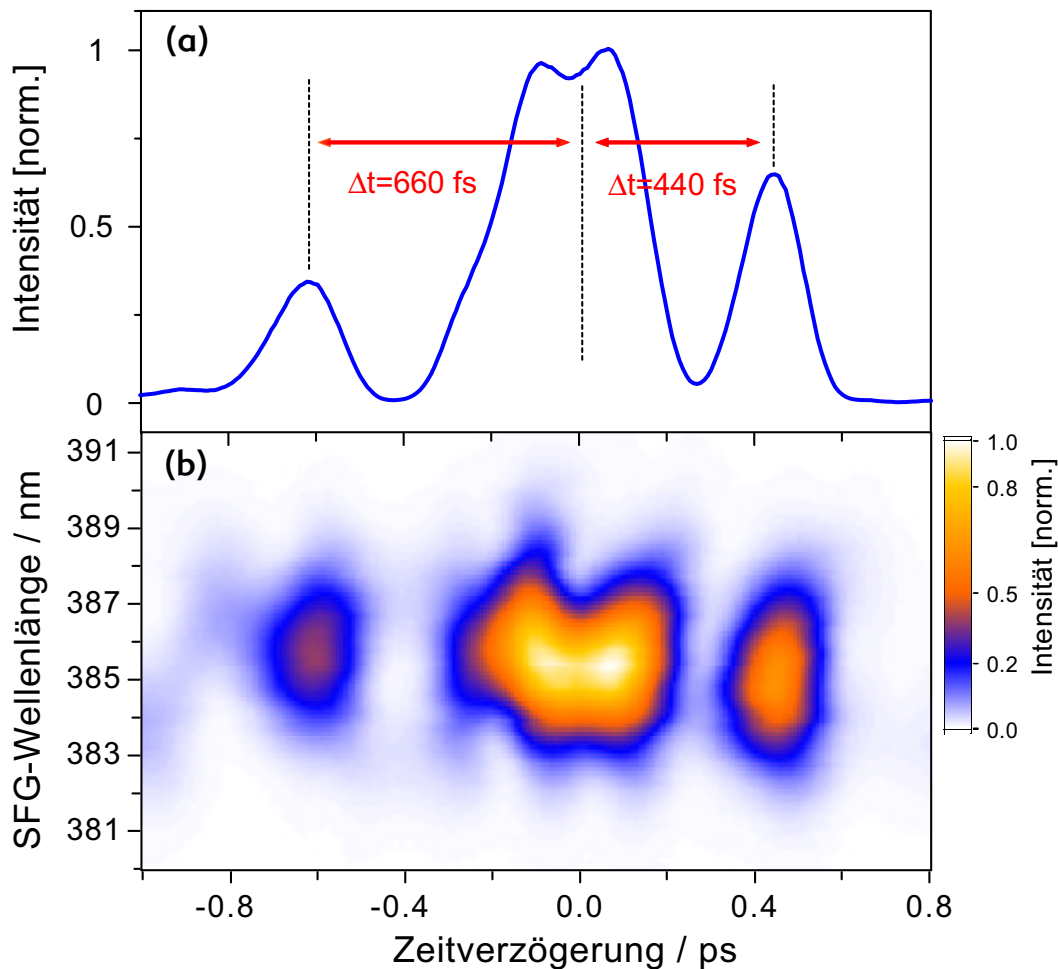


Abbildung 6.10: Optimierte Pulsform, die NaK^+ maximiert, wenn wenig Na_2K und K_2Na im Strahl vorhanden sind. (a): Die Kreuzkorrelationsspur zeigt eine Pulssequenz bestehend aus drei getrennten Pulsen im Abstand $\Delta t_{1,2} \approx 660$ fs und $\Delta t_{2,3} \approx 440$ fs. (b): Die XFROG-Spur lässt eine Substruktur des mittleren Pulses erkennen.

Optimierung bei erhöhter Intensität der Trimere

Wird die Intensität der Trimere weiter erhöht, so erhält man die in Abbildung 6.12 gezeigte Pulsform. Obwohl die Pulsform unübersichtlicher wird, kann man wiederum drei Hauptpulse ausmachen und ihren mittleren Positionen die Abstände $\Delta t_{1,2} \approx 220$ fs und $\Delta t_{2,3} \approx 440$ fs zuordnen (Abbildung 6.12 a). Wie der XFROG-Spur entnommen werden kann, sind P_2 und P_3 jeweils in zwei Subpulse aufgespalten, deren Substrukturen vergleichbar sind mit der des mittleren Pulses in Abbildung 6.10. Damit setzt sich die in Abbildung 6.10 begonnene Aufspaltung in Subpulse fort. Hier findet sich ebenfalls eine V-förmige Aufspaltung, die eine Abfolge von einem leichten positiven und einem leichten negativen Chirp bedeutet. Man beachte wiederum, dass der Beginn des zweiten Pulses positiv gechirpt ist. Neu an dieser Pulsform sind zwei Merkmale: Zum einen ist der dritte Puls ebenfalls aufgespalten und zeigt die gleiche Chirp-Struktur. Zum zweiten beträgt der Abstand $\Delta t_{1,2} \approx 220$ fs und damit die halbe Oszillationsperiode T_{osz}^{NaK} . Zum Vergleich: Bei allen bisher beschriebenen optimalen

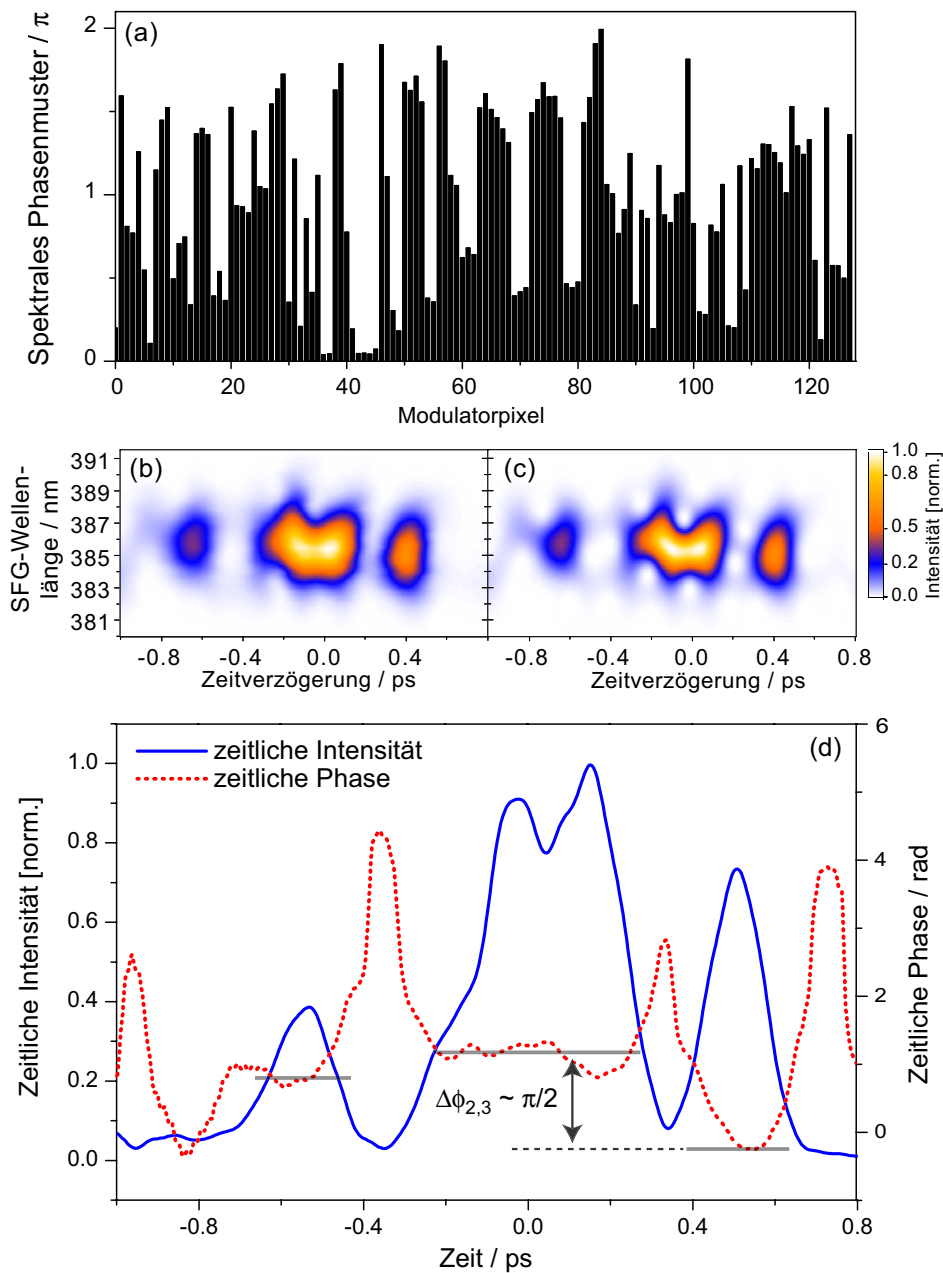


Abbildung 6.11: (a): Optimiertes spektrales Phasenmuster der Pulsform in Abbildung 6.10. (b) und (c): Der Vergleich von gemessener (b) und rekonstruierter (c) XFROG-Spur zeigt eine gute Übereinstimmung. (d): Aus (c) bestimmter zeitlicher Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsform.

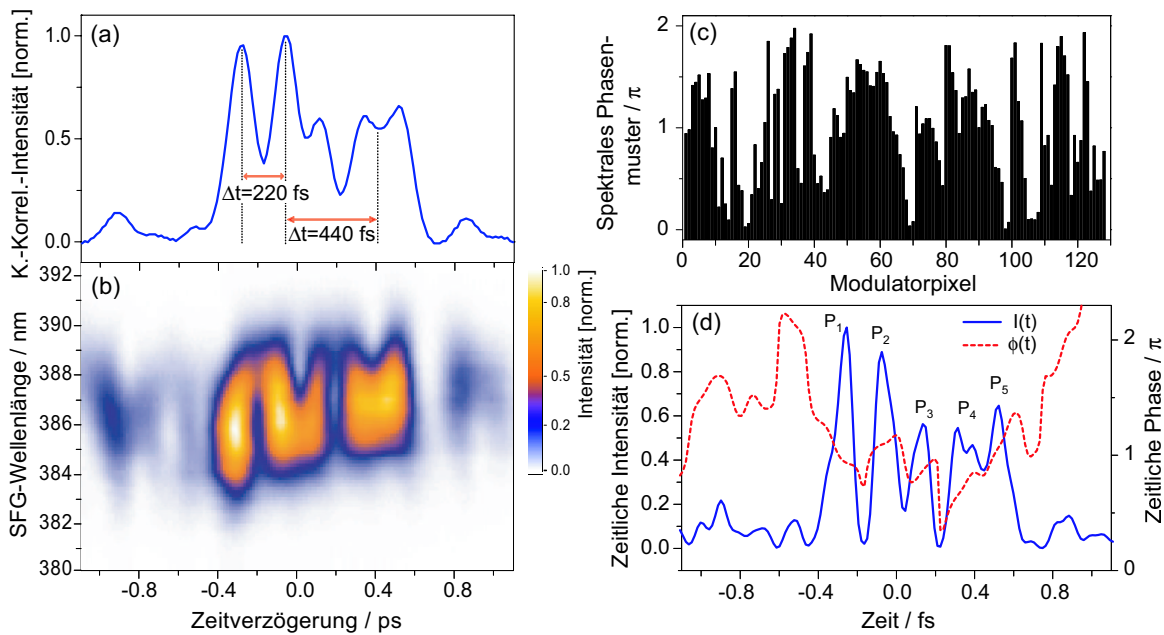


Abbildung 6.12: Links: Kreuzkorrelationsspur (a) und XFROG-Spur (b) der optimierten Pulsform. Rechts: Optimiertes spektrales Phasemuster (c) (128 Werte). (d): Aus der XFROG-Spur (b) ermittelter zeitlicher Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsform (Phase: rot gestrichelt).

Pulssequenzen betrug der Abstand $\Delta t_{1,2} \approx 660$ fs und damit die anderthalbfache Oszillationsperiode. Betrachtet man den Intensitätsverlauf des Pulses, der sich aus der Rekonstruktion der XFROG-Spur ergibt (Abbildung 6.12 d), so erscheint die Aufspaltung ausgeprägter, und es lassen sich eine Anzahl von 5 weitgehend einzelnen und getrennten Pulsen ausmachen. In dieser Darstellung wird deutlich, dass nunmehr der Abstand dieser Pulse etwa $\Delta t \approx 220$ fs beträgt. Es hat sich also eine Pulssequenz bestehend aus drei Hauptpulsen gebildet, deren Zentren die Abstände $\Delta t_{1,2}^{\text{Zentrum}} \approx 220$ fs und $\Delta t_{1,2}^{\text{Zentrum}} \approx 440$ fs aufweisen, während die darunterliegenden Subpulse $\Delta t_{i,i+1}^{\text{Subpuls}} \approx 220$ fs trennen.

Der Phasenverlauf ist als gestrichelte Linie in Abbildung 6.12 (d) dargestellt und zeigt einige deutliche Phasensprünge $\Delta\varphi_{i,j}$ zwischen den Pulsen. Während P_1 und P_2 nur $\Delta\varphi_{1,2} \approx 0.2 \pi$ trennen, tritt zwischen P_2 und P_3 ein Phasensprung von nahe $\Delta\varphi_{2,3} \approx \frac{\pi}{2}$ auf. Der Phasensprung zwischen P_3 und P_4 beträgt $\Delta\varphi_{3,4} \geq \frac{\pi}{2}$. Die Phasen der einzelnen Pulse nicht jedoch nicht konstant. Während der Phasenverlauf von P_2 eine negativ-quadratische Komponente zeigt, die für den leichten positiven Chirp verantwortlich ist, kann $\varphi(t)$ für P_3 positiv-quadratische Komponenten zugesprochen werden, die den sehr leichten negativen Chirp begründen. Der Phasenverlauf von P_4 und P_5 ist dem von P_2 und P_3 sehr ähnlich.

Optimierung mit Trimeren und größeren Clustern

Werden Temperatur und Druck weiter erhöht, so treten neben den Trimeren Na₂K, K₂Na und K₃ auch größere Cluster im Massenspektrum auf. Abbildung 6.13 (a) zeigt ein mit einem kurzen Puls aufgenommenes Massenspektrum, das höhere gemischte Cluster bis zu K₄Na⁺ (179 amu) enthält. Durch den optimierten Puls werden die Ionensignale sowohl der größeren

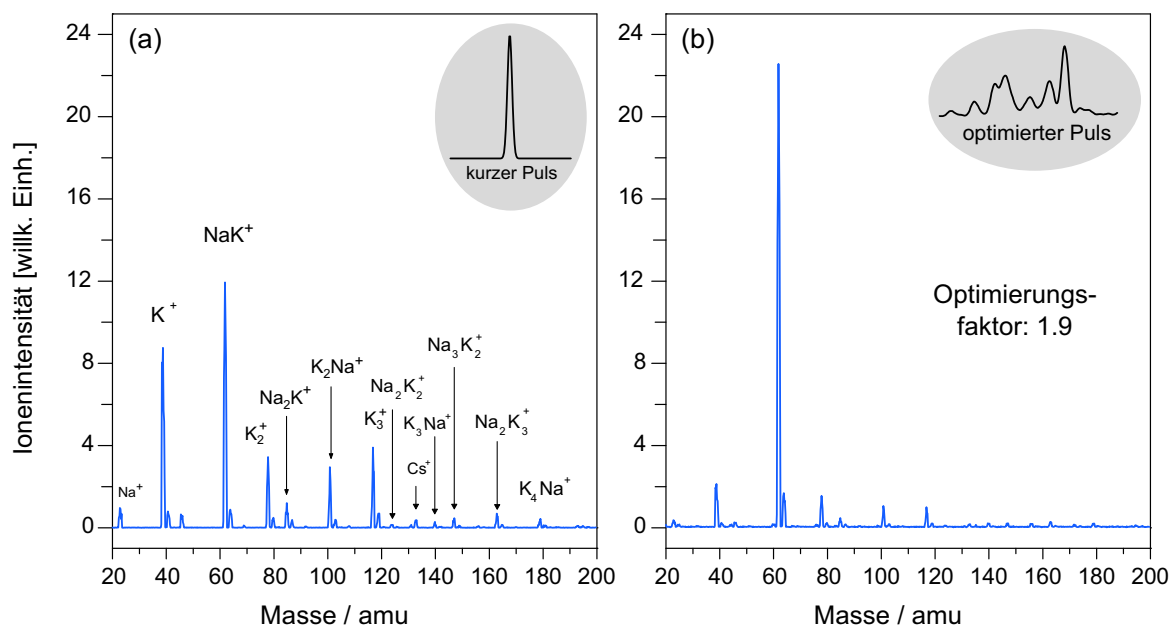


Abbildung 6.13: (a): Das Massenspektrum bei erhöhten Expansionsbedingungen mit größeren gemischten Clustern bis zu K_4Na^+ (179 amu), aufgenommen mit einem kurzen Puls. (b): Die Ionenverteilung des auf NaK^+ optimierten Pulses. Während sich die NaK^+ -Ausbeute um $I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}} = 1.9$ erhöht, werden alle anderen Massen abgesenkt.

als auch der kleineren Cluster und Atome reduziert, während sich die NaK^+ -Ausbeute um einen Faktor 1.9 erhöhen lässt. Zum Vergleich: Im Fall der reinen Ionisationsoptimierung wird ein Faktor von 1.6 erzielt. Damit ist hier ein Zugewinn an NaK^+ Ionen von etwa 20% zu verzeichnen.

Als Muttermoleküle für die Erzeugung von NaK-Fragmenten stehen nun sowohl die Trimere Na_2K und K_2Na als auch die mit geringerer Intensität vorhandenen größeren Cluster zur Verfügung. Dazu zählen Na_3K (108 amu), Na_2K_2 (124 amu), Na_4K (131 amu), K_3Na (140 amu), Na_3K_2 (147 amu), Na_2K_3 (163 amu) und K_4Na (179 amu).

Die Reduktion der Intensität ist vom jeweiligen Clusterion abhängig. Für die Trimere ergibt sich: $\Delta I_{\text{Na}_2\text{K}} \approx 2.5$, $\Delta I_{\text{K}_2\text{Na}} \approx 2.9$ und $\Delta I_{\text{K}_3} \approx 3.2$. Die Ionenintensität der größeren Cluster reduziert sich im Mittel um etwa $\Delta I_{\text{Cluster}} \approx 2$. Man beachte, dass die Reduktion der Ionenpeaks sowohl auf die verstärkte Fragmentation als auch auf die verringerte Ionisationswahrscheinlichkeit zurückgeführt werden muss. Das gleiche gilt auch für die NaK^+ -Zunahme. Man beachte in diesem Zusammenhang, dass NaK^+ nach wie vor den intensivsten Peak im Massenspektrum darstellt.

Die optimierte Pulsform ist eine komplexe und zeitlich ausgedehnte Pulssequenz (Abbildung 6.14). Fünf getrennte Pulse unterschiedlicher Intensität können identifiziert werden, deren Abstände verschiedene Werte zwischen 250 und 440 fs annehmen. Der zweite Puls spaltet wiederum in zwei Subpulse auf (vergleiche die Abbildungen 6.10 und 6.12), deren Peaks einen Abstand von $\Delta t_{2a,2b} \approx 180$ fs einnehmen. Der Abstand zwischen dem ersten Puls P_1 und der Mitte des zweiten Pulses P_2 beträgt $\Delta t_{1,2} \approx 440$ fs, während für die anderen Abstände die Werte $\Delta t_{2,3} \approx 420$ fs, $\Delta t_{3,4} \approx 330$ fs und $\Delta t_{4,5} \approx 250$ fs gefunden werden. Der dritte Puls P_3 ist positiv gechirpt, während der vierte Puls P_4 (siehe Abbildung 6.14 b) negativ gechirpt ist.

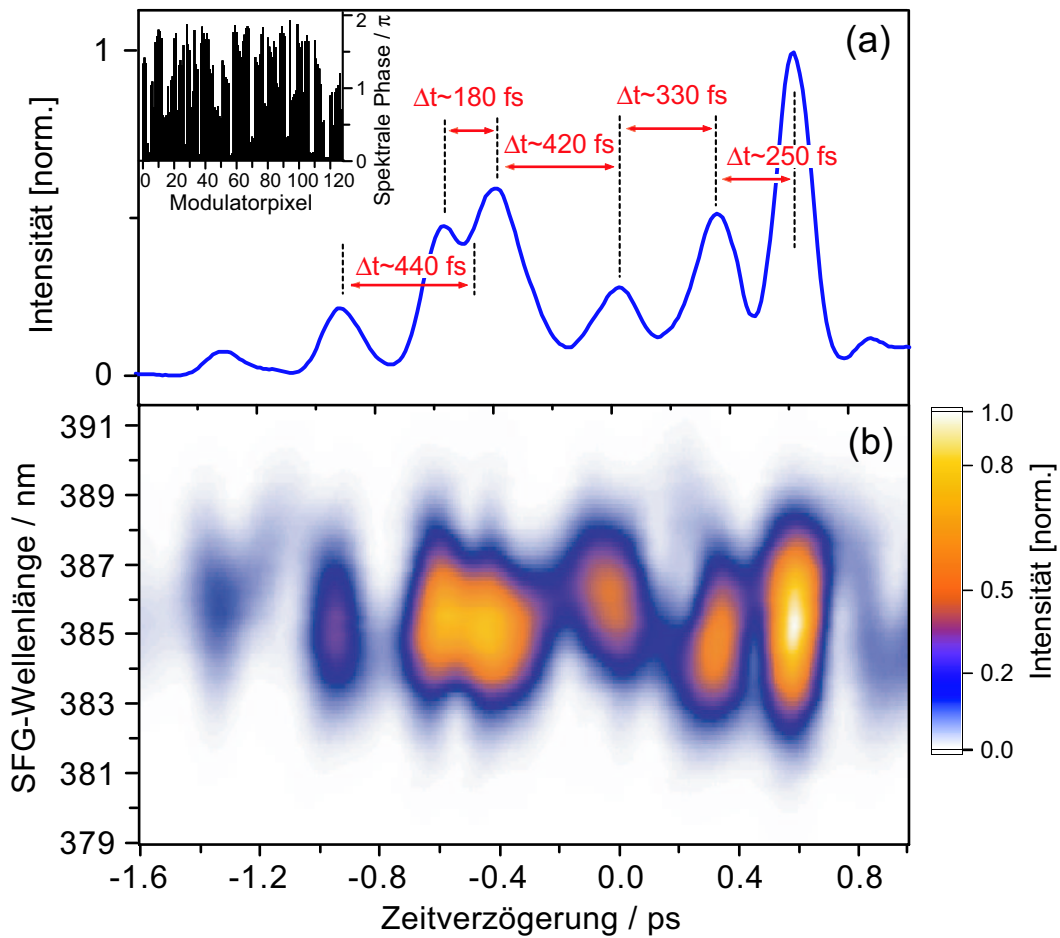


Abbildung 6.14: Die optimierte Pulsform ist eine komplexe Pulssequenz, die aus fünf getrennten Pulsen besteht. Der zweite Puls zeigt eine Substruktur mit $\Delta t_{2a,2b} \approx 180$ fs, während Puls 3 und 4 geschirpt sind. Der Einschub in (a) stellt das optimierte spektrale Phasenmuster am Modulator dar.

6.3.3 Diskussion

Im folgenden wird auf der Basis der zeitabhängigen Analyse sowie der beteiligten Potentialkurven und Übergangsdipolmomente μ_{ij} eine Erklärung der optimierten Pulsformen gegeben. Die Interpretation beginnt mit der transienten Dreiphotonen-Ionisierung ohne Fragmentationsbeitrag. Im Anschluss wird die zusätzliche Fragmentation diskutiert.

Dreiphotonen-Ionisierung von NaK

Für die Analyse des optimalen Übergangs der Dreiphotonen-Ionisierung des NaK müssen die folgenden sechs Zustände betrachtet werden (siehe Potentialschema in Abbildung 6.15 [196, 195]): Der Grundzustand $X(1)^1\Sigma^+$, die angeregten Zustände $A(2)^1\Sigma^+$, $b(1)^3\Pi$, $B(3)^1\Pi$ und $A(6)^1\Sigma^+$, sowie der ionische Grundzustand $X(1)$ NaK⁺. Am System K₂ sind quantenmechanisch exakte theoretische Simulationen der Dynamik und des Populationstransfers vorgenommen worden [197]. Da die energetischen Bedingungen sowohl der Anregung als auch der entsprechenden Potenziale vergleichbar sind, können diese Ergebnisse in der Diskussion

des hier vorliegenden Falls des NaK herangezogen werden.

Pulsform 1

Zunächst wird die in Abbildung 6.4 gezeigte Pulsform diskutiert. Das System befindet sich vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls im vibronischen Grundzustand des elektronischen Grundzustands $X(1)^1\Sigma^+$. Der **erste Puls** erzeugt ein Wellenpaket im angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand (siehe Abbildung 6.15). De Vivie-Riedle und Mitarbeiter können für K₂ zeigen, dass bei moderaten Laserintensitäten (die Intensitäten der Pulse in dieser Arbeit sind $< 1 \text{ GW cm}^{-1}$ und daher "schwach") keine höheren Zustände durch Zweiphotonen-Prozesse populiert werden können [197]. Auch sind in den Pump-Probe-Spektren des NaK keine Beiträge einer Wellenpaketpropagation in einem der höheren Zustände gemessen worden [35]. Solche (2+1)-Photonenprozesse (zwei Photonen für die Anregung und ein Photon für die Ionisierung) sind jedoch für Na₂ gemessen worden [29].

Das Wellenpaket kann nun im Potenzialtopf des $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands propagieren. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips [199] wird das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt des $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands erzeugt und benötigt $T_{osz}^{NaK} = 440 \text{ fs}$, um zum Startpunkt zurückzukehren [35]. Der zweite Puls trifft nach $\Delta t_{1,2} \approx 660 \text{ fs}$ ein, d.h. wenn sich das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt befindet. Das im selben Wellenlängenbereich aufgenommene Pump-Probe-Spektrum zeigt eine deutlich erhöhte NaK⁺-Ionenausbeute, wenn der Abstand der beiden transform-limitierten Pulse $\Delta t = (2n - 1) \cdot 220 \text{ fs}$ beträgt. Eine effektive Ionisierung findet also dann statt, wenn sich das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt des $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands befindet. Dieses sogenannte Franck-Condon-Fenster nutzt die Resonanzbedingung mit dem $B(3)^1\Pi$ -Zustand aus. Betrachtet man das Potenzialdiagramm in Abbildung 6.15, so ist zu erkennen, dass der $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand sehr dicht am $B(3)^1\Pi$ -Zustand liegt und ebenso als Zwischenzustand dienen kann. Für den $B(3)^1\Pi$ -Zustand als alleinigen resonanten Zwischenzustand sprechen folgende Gründe:

1. In Abbildung 6.16 sind die Übergangsdipolmomente μ_{23} des Übergangs $A(2)^1\Sigma^+ \rightarrow B(3)^1\Pi$ (durchgezogen) und μ_{26} des Übergangs $A(2)^1\Sigma^+ \rightarrow A(6)^1\Sigma^+$ in NaK dargestellt [196]. Danach ist μ_{23} für kleine Kernabstände sehr klein und steigt für größere Abstände stark an. Am äußeren Umkehrpunkt ($R=9.7 \text{ a}_0$) beträgt $\mu_{2,3} = 6.43 \text{ Debye}$. Das Übergangsdipolmomente μ_{26} verläuft genau entgegengesetzt, d.h. es fällt zu größeren Kernabständen ab. Am äußeren Umkehrpunkt beträgt der Wert $\mu_{26} = 3.44 \text{ Debye}$ und damit etwa die Hälfte von μ_{23} .
2. De Vivie-Riedle's Rechnungen am K₂ zeigen, dass effektive 2-Photonen-Ionisierung am äußeren Umkehrpunkt nur resonant über den $B(2)^1\Pi_g$ -Zustand (entspricht im NaK dem $B(3)^1\Pi$ -Zustand) verläuft und der $A(4)^1\Sigma_g^+$ (entspricht im NaK dem $A(6)^1\Sigma^+$) keinen Beitrag liefert [197]. Am inneren Umkehrpunkt wird weder über den $B(2)^1\Pi_g$ -Zustand noch über den $A(4)^1\Sigma_g^+$ -Zustand nennenswerte Population in den ionischen oder einen der beiden Zwischenzustände transferiert.
3. Das zusätzlich in Abbildung 6.15 eingezeichnete Differenzpotenzial [198] $2^1\Pi_g - A(2)^1\Sigma^+$ gibt den klassischen Übergangsbereich in den $2^1\Pi_g$ -Zustand an. Danach wird am äußeren Umkehrpunkt der Übergang in den $2^1\Pi_g$ -Zustand begünstigt.

Der zweite Puls P_2 wird also eine Zweiphotonen-Ionisierung über den $B(3)^1\Pi$ -Zustand vornehmen. Dafür spricht auch die relativ große Intensität von P_2 . Nun können verschiedene Pro-

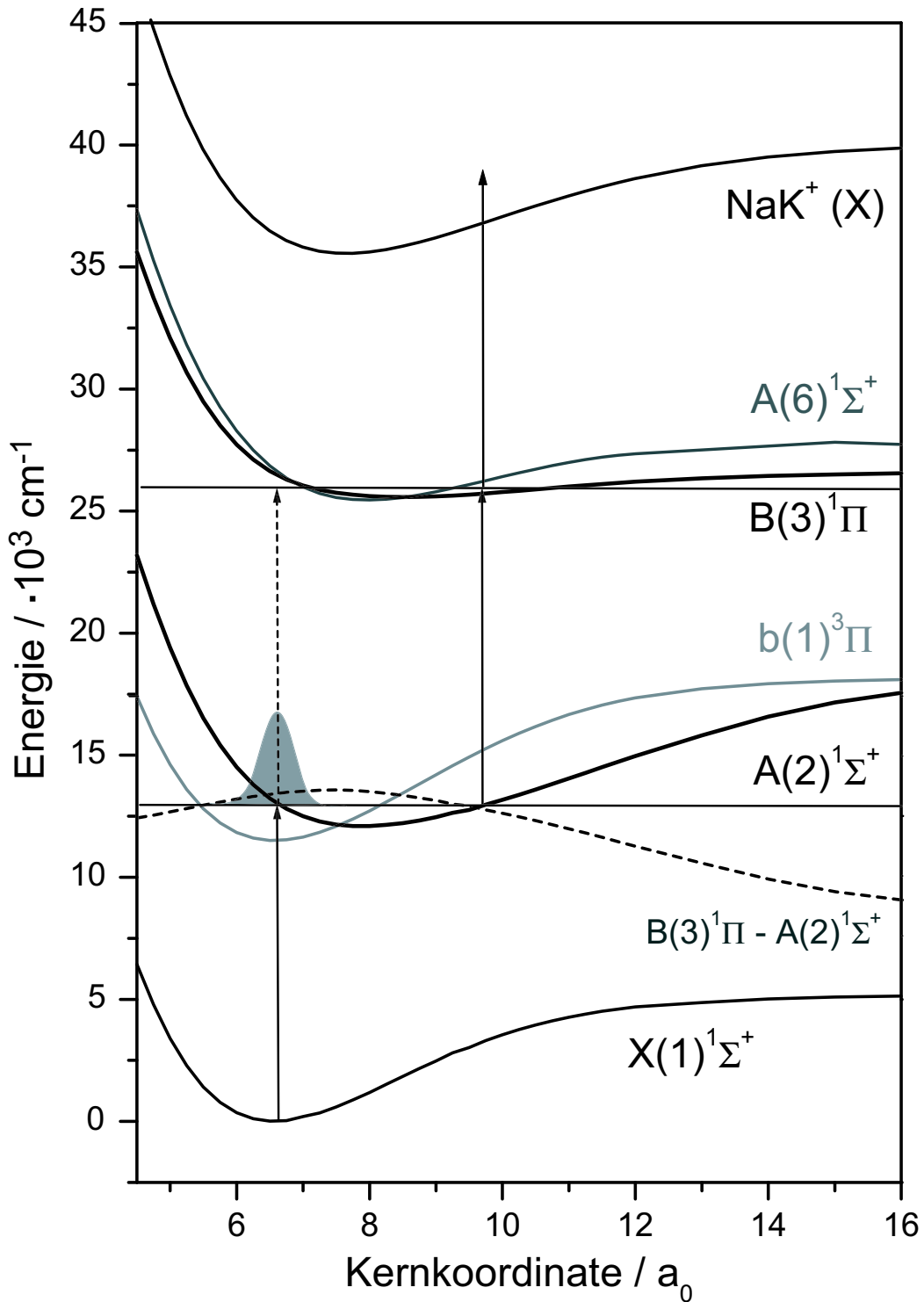


Abbildung 6.15: Schema der beteiligten Potenzialkurven des NaK [196, 195]. Das Wellenpaket wird vom ersten Puls am inneren Umkehrpunkt des A(2)¹Σ⁺-Zustands erzeugt und von weiteren Pulsen am äußeren Umkehrpunkt effektiv ionisiert. Dabei wird der 2¹Π_g-Zustand als resonanter Zwischenzustand genutzt. Gestrichelt eingezeichnet ist ebenso das Differenzpotenzial [198] 2¹Π_g - A(2)¹Σ⁺.

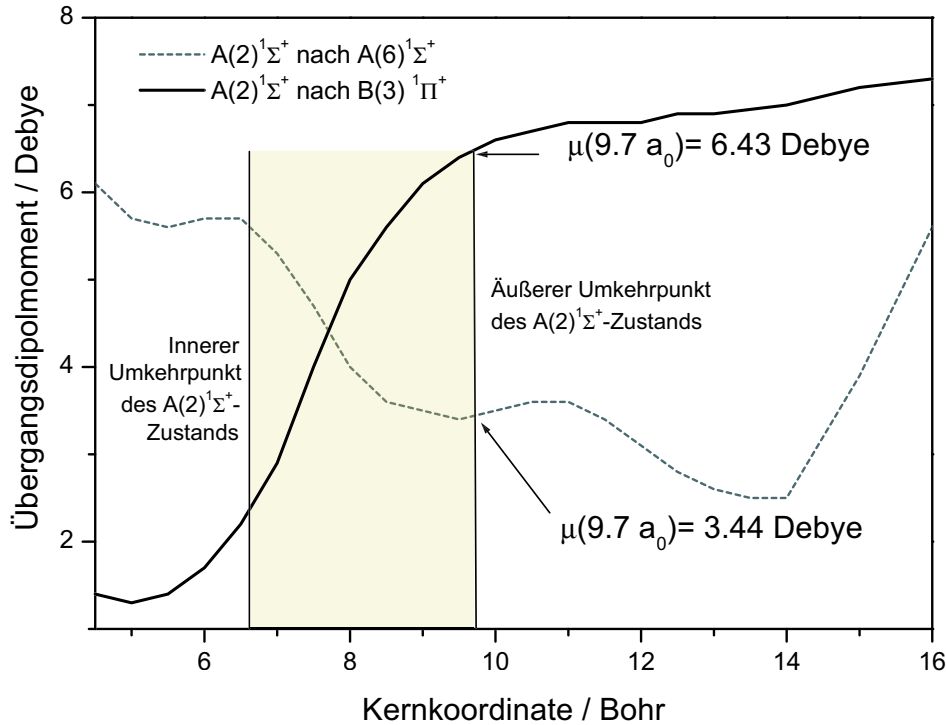


Abbildung 6.16: Übergangsdipolmomente der Übergänge $A(2)^1\Sigma^+ \rightarrow B(3)^1\Pi$ (durchgezogen) und $A(2)^1\Sigma^+ \rightarrow A(6)^1\Sigma^+$ in NaK [196].

zesse stattfinden: Im $B(3)^1\Pi$ -Zustand wird ebenfalls Population erzeugt. Diese kann anschließend mit dem dritten Puls in den ionischen Zustand gehoben werden. Die verzögerte Ionisierung aus diesem Potenzial kann mit doppeltangeregten autoionisierenden Zuständen ($|\text{NaK}^{**}\rangle$) erklärt werden, die über der Ionisierungsgrenze liegen. Werden diese resonant getroffen, erhöht sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit gegenüber der Anregung ins Kontinuum [29]. Da die Pump-Probe-Spektren "lediglich" mit zwei Pulsen aufgenommen wurden, konnte ein Beitrag von einem Wellenpaket im $B(3)^1\Pi$ -Zustand nicht gemessen werden. Somit sind auch keine Zeitabstände für effektive Ionisierungen bekannt. Da allerdings der Abstand zwischen P_2 und P_3 $\Delta t_{2,3} \approx \frac{1}{2}T_{osz}^{\text{NaK}}$ gleich der halben Oszillationsperiode im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand ist und die Intensität von P_2 sehr hoch ist, wird folgender weiterer Prozess wahrscheinlich: P_2 regt neben der Ionisierung ebenfalls ein neues Wellenpaket im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand an, das dann wie eben beschrieben nach $\Delta t_{2,3} \approx \frac{1}{2}T_{osz}^{\text{NaK}}$ in den ionischen Zustand transferiert wird.

Es muss nun noch der **Triplet-Zustand** $b(1)^3\Pi$ diskutiert werden: Die Kopplung des angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands mit dem Triplet-Zustand $b(1)^3\Pi$ (Inter System Crossing, ISC) kann zu einem Verlust der Population aus dem $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand, in dem sich das Wellenpaket zunächst befindet, in den $b(1)^3\Pi$ -Zustand führen. Wie bereits erläutert (siehe Abschnitt 2.1.3), führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Energieverschiebung der Vibrationsniveaus, die einen deutlichen Effekt auf die Langzeitdynamik des Wellenpakets zeigt. Beim K_2 ist diese Spin-Bahn-Kopplung sehr viel stärker und führt zu einer besonders ausgeprägten *revival*-Struktur [32]. Daher wurde der Einfluss der Kopplung auf die Dynamik des Wellenpakets

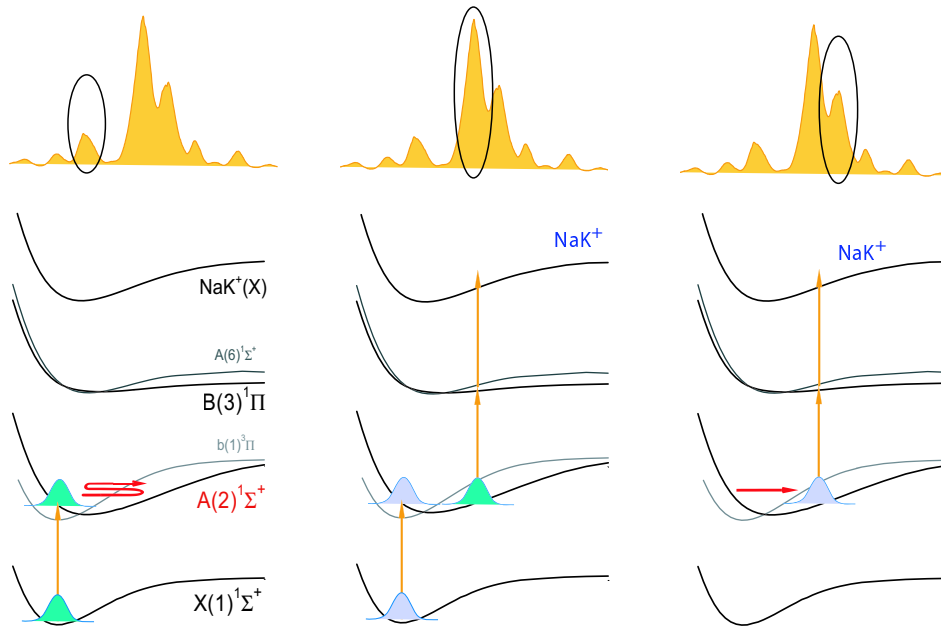


Abbildung 6.17: Interpretation der optimalen Pulsform für den dreiphotonischen Prozess $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$. Der erste Puls erzeugt ein Wellenpaket im angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK . Nach 1.5 Oszillationsperioden wird das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt vom zweiten Puls P_2 resonant zweiphotonisch in den ionischen Grundzustand transferiert. Gleichzeitig erzeugt P_2 erneut Wellenpakete im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand, die nach einer halben Oszillationsperiode am äußeren Umkehrpunkt von P_3 ionisiert werden.

beim K_2 sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht [32]. Die Kopplung führt zu einem Populationstransfer aus dem $A^1\Sigma^+$ -Zustand in den $b(1)^3\Pi$ -Zustand innerhalb einer Zeit von $\tau_{ISC} \approx 2$ ps. Die relative Populationsänderung ist mit etwa 8% jedoch sehr gering [32]. Da das Spin-Bahn-gestörte Langzeitverhalten des NaK sehr viel geringer ist als beim K_2 , schließen Rutz und Schreiber [200] trotz der vorhandenen Kopplung auf einen vernachlässigbaren Populationstransfer zwischen dem $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand und dem $b(1)^3\Pi$ -Zustand des NaK ; d.h. die Norm der Population im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand wird in diesem Fall annähernd beibehalten (im Gegensatz zum Beispiel auch zum NaI [201]).

Der Phasenverlauf der Pulsform ist äußerst strukturiert. Dennoch kann eine Phasendifferenz zwischen P_2 und P_3 von etwa $\Delta\psi_{2,3} \approx \frac{\pi}{2}$ ausgemacht werden. Damit ist weder konstruktive noch destruktive Interferenz der Wellenpakete zu erwarten [74]. In Abschnitt 6.4.3 wird der Einfluss der Phasendifferenz innerhalb einer Pulssequenz auf die NaK^+ -Ausbeute untersucht.

Pulsform 2

Die optimale Pulsform der Phasen- und Amplitudenmodulation (Abbildung 6.7) bzw. das Ergebnis mit sehr geringem Anteil der Fragmentation (Abbildung 6.9) unterscheiden sich nur in einem Punkt von der oben interpretierten Pulsform: P_3 trifft erst nach einer vollen Oszillationsperiode des Wellenpakets im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand ein, d.h. $\Delta t_{2,3} \approx T_{osz}^{\text{NaK}}$.

Damit erzeugt P_1 wieder ein Wellenpaket im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand, das vom zweiten Puls

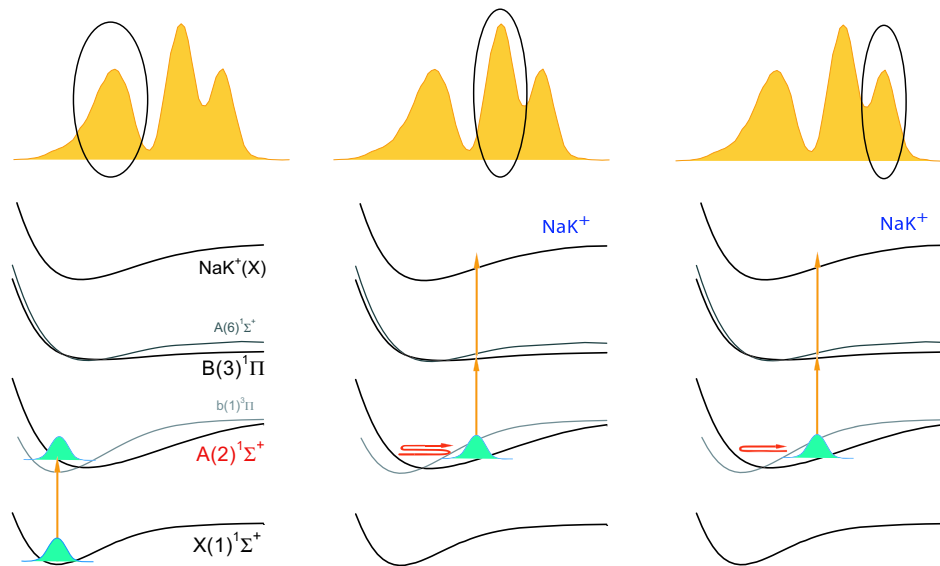


Abbildung 6.18: Interpretation der optimalen Pulsform für den dreiphotonischen Prozess $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$. Die vom ersten Puls im angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK erzeugten Wellenpakete werden 1.5 Oszillationsperiode später am äußeren Umkehrpunkt von P_2 ionisiert. Die verbleibende Population wird eine Oszillationsperiode später erneut ionisiert.

nach einer Propagationszeit von 1.5 Oszillationsperioden am äußeren Umkehrpunkt ins Ionisationskontinuum gehoben wird. Da nicht die gesamte Population transferiert wird, kann der verbleibende Teil des Wellenpakets nach $\Delta t_{2,3} \approx 440$ fs ein weiteres Mal am äußeren Umkehrpunkt - durch P_3 - zweiphotonisch ionisiert werden.

Die relativen Intensitäten der Pulse unterstützen diese Deutung: Die Anregung in den $A^1\Sigma^+$ -Zustand ist ein einphotonischer Übergang. Die Ionisation dagegen stellt einen (resonanten) zweiphotonischen Übergang in das Ionisationskontinuum dar. Daher ist der zweite Puls etwa 50% stärker als der erste Puls.

Ein weiterer Grund für die Existenz des dritten Pulses muss beachtet werden: Falls die Intensität des zweiten Pulses zu groß wird, kann Population aus dem angeregten Zustand durch stimulierte Ramanstreuung (ISRS) in den Grundzustand des NaK transferiert und somit ein Wellenpaket im Grundzustand erzeugt werden [20]. Für das Kalium-Dimer wurde gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen solchen stimulierten Raman-Prozess mit der Intensität des Pumpimpulses zunimmt [61]. Die Population im angeregten Zustand kann auch durch andere Eigenschaften des Pumpimpulses in den Grundzustand verloren gehen. So wurde beim Natrium-Trimer eine Abhängigkeit der stimulierten Emission in den elektronischen Grundzustand vom angelegten linearen Chirp des Pumpimpulses beobachtet [202]. Um diesen Verlust der Population im angeregten Zustand zu minimieren, kann die Intensität des Ionisierungspulses auf zwei Zeitpunkte verteilt werden, die beide einen effektiven Übergang in den ionischen Grundzustand gewährleisten.

Eine offene Frage ist, warum $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}$ nicht lediglich eine halbe Oszillationsperiode beträgt. Zur Diskussion dieses Sachverhalts können folgende Argumente gegeben werden:

- Das System "wartet" eine Oszillationsperiode, um eine maximale Fokussierung des Wellenpakets am äußeren Umkehrpunkt zu ermöglichen. Bei der Interpretation der Ergeb-

nisse eines linear gechirpten Pulses (Abschnitt 6.4.1) kann plausibilisiert werden, dass ein negativ gechirpter Puls das Wellenpaket auf der $A^2\Sigma^+$ -Fläche derart fokussiert, dass nach $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}$ eine erhöhte Ionenausbeute gemessen werden kann. Die ersten Pulse P_1 der optimierten Pulsformen sind allerdings nur sehr leicht und meist quadratisch gechirpt, so dass darüber keine definitive Aussage gemacht werden kann.

- Zwar ist die Intensität der Trimere und besonders der größeren Cluster sehr gering, dennoch kann eine Fragmentation des vorhandenen Rests größerer Cluster nicht ausgeschlossen werden. Der größere Pulsabstand könnte auf die Fragmentation von Trimeren zurückzuführen sein, die zum Beispiel langsame Schwingungsbewegungen wie die Pseudorotation zeigen [19].
- Die Optimierung startet mit zufälligen Phasenmustern, die über viele ps ausgedehnte und hochstrukturierte Pulszüge erzeugen (vergleiche Abschnitt 5.4.2). Die iterative Optimierung der Pulsform nimmt der Algorithmus in kleinen Schritten vor, d.h. der lange Multipulse-Pulszug schnürt sich sukzessiv zum kompakten Dreier-Pulszug mit den richtigen Pulsabständen zusammen. Falls die Ausbeute durch den Übergang von $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}$ zu $\Delta t_{1,2} \approx 0.5 T_{osz}$ nicht verbessert wird, nimmt der Algorithmus den "letzten" Schritt nicht vor. Das Pump-Probe-Spektrum von NaK legt den Schluss nahe, dass für $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}$ und $\Delta t_{1,2} \approx 0.5 T_{osz}$ nahezu gleiche Ionenausbeuten erzielt werden.

Pulsform 3: Zusätzliche Fragmentation

Die Grundstruktur der Pulsform in Abbildung 6.10 ist identisch mit der von Pulsform 2. Der Mittelpuls besitzt nun eine Substruktur, die auf die Fragmentation von Na₂K und anderen Clustern hindeutet. Die Interpretation des durch diese Pulsform erzeugten Prozesses beinhaltet, dass dieselbe Pulsform sowohl den Ionisierungsprozess NaK → NaK⁺ als auch den Fragmentationsprozess in NaK optimiert. Die Substruktur von P_2 legt einen Prozess nahe, der die Potenzialkreuzung des prädissoziativen Zustands (ISC: Inter System Crossing) umgeht und damit einen direkten dissoziativen Ausgang findet. Diese Interpretation wird im folgenden gegeben:

P_1 erzeugt ein Wellenpaket sowohl im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand von NaK als auch im entsprechenden angeregten Zustand des fragmentierenden Trimers. Die V-förmige Substruktur von P_2 (XFROG-Spur in Abbildung 6.10 b) lässt sich durch folgenden fragmentationsfördernden Prozess plausibilisieren (siehe Abbildung 6.19 b): Die frühen roten Anteile transferieren die Population im angeregten Zustand des Trimers in einen vibrationsangeregten Zustand des Grundzustands. Da das Wellenpaket vor dem Dump-Prozess kinetische Energie besaß, wird das Wellenpaket nun aufgrund der Impulserhaltung in Richtung größerer Kernabstände weiterlaufen. Das Zentrum von P_2 trifft nach $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}^{NaK}$ das Wellenpaket im angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK und ionisiert wie oben beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass der positive Chirp der ersten Hälfte der Pulsstruktur P_2 zu einer Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit aus dem $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand führt, wie in Abschnitt 6.4.1 gezeigt wird.

Ist R_0 der Kernabstand der Potenzialkreuzung, so befindet sich das Wellenpaket auf der Grundzustandsfläche des Trimers mittlerweile bei Kernabständen $R > R_0$. Die zweite Hälfte des Pulses P_2 ist ebenfalls rotverschoben und kann nun das Grundzustands-Wellenpaket des Trimers auf die repulsive Potenzialkurve jenseits des Kreuzungspunktes heben. Damit ist das

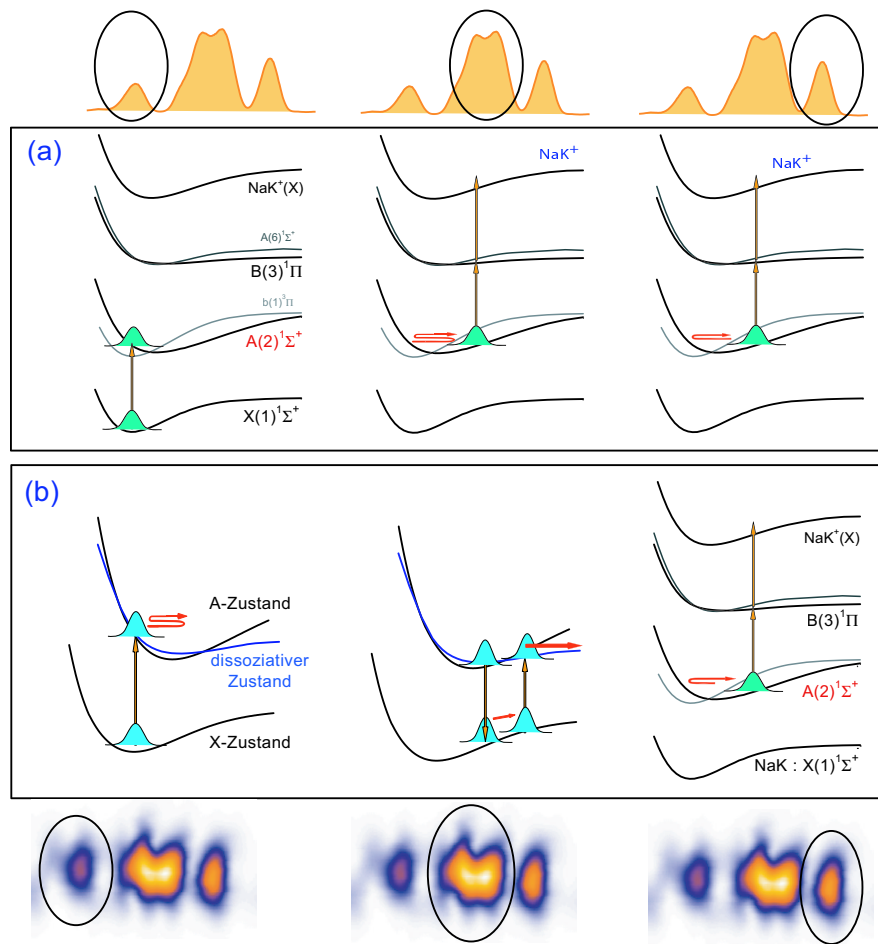


Abbildung 6.19: Interpretation der optimalen Pulsform, die sowohl NaK dreiphotonisch ionisiert, als auch Trimere und größere Cluster fragmentiert. (a): Transiente Ionisierung von NaK in drei Schritten. (b): Gleichzeitig optimierte Fragmentation von Trimeren und größeren Clustern in NaK. Die Substruktur des zweiten Pulses erzeugt einen Dump-Pump-Prozess, um die Potenzialkreuzung des prädissoziierenden Zustands zu umgehen.

prädissoziative "Nadelöhr" umgangen und der gewünschte Fragmentationskanal erreicht. Der dritte Puls P_3 ionisiert dann sowohl das verbliebene Wellenpaket im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK (wie oben beschrieben) als auch die NaK-Fragmente, die aus dem dissoziativen Kanal gelaufen sind.

Die Idee der Manipulation von photoinduzierten Prozessen an Potenzialkreuzungen ist nicht neu. Zum Beispiel haben Lau und Rhodes den Einfluss von intensiv oszillierenden Feldern auf die nicht-adiabatischen Kopplungen zwischen gekreuzten Zuständen in einer Reihe von Systemen untersucht [203, 204]. Eine allgemeine Steuerung photoinduzierter Prozesse an Potenzialkreuzungen haben Rabitz und Mitarbeiter mit Hilfe der *Optimal Control*-Theorie demonstriert [205]. In einem zweiatomigen Modellsystem mit zwei gekreuzten angeregten dissoziativen Zuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ konnte zum einen gezeigt werden, dass im Falle starker Kopplung ein ursprünglich auf Potenzial $|3\rangle$ laufendes Wellenpaket zu über 60% im Zustand $|3\rangle$ belassen werden kann. Zum anderen konnte im Falle einer schwachen Kopplung rund 35%

der Population in den Zustand $|2\rangle$ transferiert werden [205]. In beiden Fällen ließ sich ein durch die optimierten Laserfelder induzierter Dump-Pump-Prozess identifizieren: Die anfängliche Population im Zustand $|3\rangle$ wird von dem ersten Teil der Pulsform in den Grundzustand transferiert. Im Falle starker Kopplung wird das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt des Grundzustands reflektiert und bei kleinen Kernabständen wieder zurück in den Zustand $|3\rangle$ gepumpt, so dass die kinetische Energie des Wellenpakets ausreicht, um den Kreuzungspunkt zu überlaufen. Im Falle der schwachen Kopplung wird analog zur oben gegebenen Interpretation der Pulsform aus Abbildung 6.10 das Wellenpaket im Grundzustand noch vor dem Wendepunkt, aber hinter dem Kreuzungspunkt, in den gewünschten Zustand $|2\rangle$ gepumpt.

Pulsform 4 und 5: Vermehrte Fragmentation

Die Pulsform in Abbildung 6.12 zeigt eine weitere Aufspaltung in Subpulse. Die Substruktur des zweiten Pulses P_2 der eben beschriebenen Pulsform findet sich auch hier wieder, wobei auch der dritte Puls P_3 nunmehr diese Substruktur zeigt. Damit deutet diese Pulsform auf eine vermehrte Fragmentation in NaK hin.

Der Zuwachs der NaK⁺-Ausbeute von etwa 20% gegenüber der reinen Ionisationsoptimierung stimmt mit dem aus dem Pump-Probe-Spektrum ermittelten Zuwachs an NaK⁺ überein. Das lässt den Schluss zu, dass es sich auch um eine optimierte Fragmentation in NaK oder NaK⁺ handelt. Freilich kann eine verstärkte Fragmentation, die bei Vorhandensein einer Vielzahl potentieller Muttermoleküle (je größer die Cluster, desto höher die Zustandsdichte und damit die Fragmentationswahrscheinlichkeit) wahrscheinlich wird, auch zu einer Reduktion der Ionisationsoptimierung führen. Somit ist die erzielte Ausbeute kein alleiniger Gradmesser für die erreichte Fragmentation.

Die scheinbar unkorrelierte Abfolge von Pulsen in Abbildung 6.14 erlaubt keine Zuordnung mehr zu der beobachteten Dynamik des NaK. Damit deutet die Pulsform auf eine Optimierung der Fragmentation größerer Cluster und der Trimere in NaK hin, und weniger auf eine Optimierung der Ionisation von NaK. Aufgrund der Vielzahl der Pulse ist eine sequentielle Fragmentation $\text{Na}_n\text{K}_m \rightarrow \text{Na}_{n-k}\text{K}_{m-l} \rightarrow \text{NaK}$ wahrscheinlich. Danach können größere Alkalicluster zunächst die Kanäle kleinerer Cluster bevölkern, bevor diese Fragmente dann in einem weiteren Schritt erneut fragmentieren [56, 59, 191] (siehe Abschnitt 2.1.4). Die für Na_n [56] und K_n [59] beobachteten zeitabhängigen Zerfallskurven der Ionensignale unterschiedlicher Clustermassen lassen sich sehr gut mit einem einfachen Fragmentationsmodell beschreiben [59]. Bei der sequenziellen Fragmentation spielt die zweite Zeitkonstante eine wichtige Rolle. Dabei steigt das Ionensignal der intermediären Zerfallskanäle zunächst mit der Zeit an, um dann aufgrund der eigenen Fragmentation wieder abzufallen. Um den Prozess der sequenziellen Fragmentation derart zu steuern, dass ein Endprodukt maximiert wird, muss die Bevölkerung der intermediären Zerfallskanäle berücksichtigt werden. Dafür scheint es plausibel, dass eine Sequenz aus mehreren Pulsen benötigt wird, um nach der Anregung der Cluster eine zeitgerechte Fragmentation der verschiedenen Zwischenprodukte in die unterschiedlichen Zerfallskanäle zu erreichen.

6.4 Ein-Parameter-Optimierung der NaK⁺-Intensität

Die Erklärungsansätze der optimierten Pulsformen sollen nun mit Hilfe der Variation einzelnen Pulsparameter untersucht werden. Dabei steht die Klärung des Prozesses der reinen

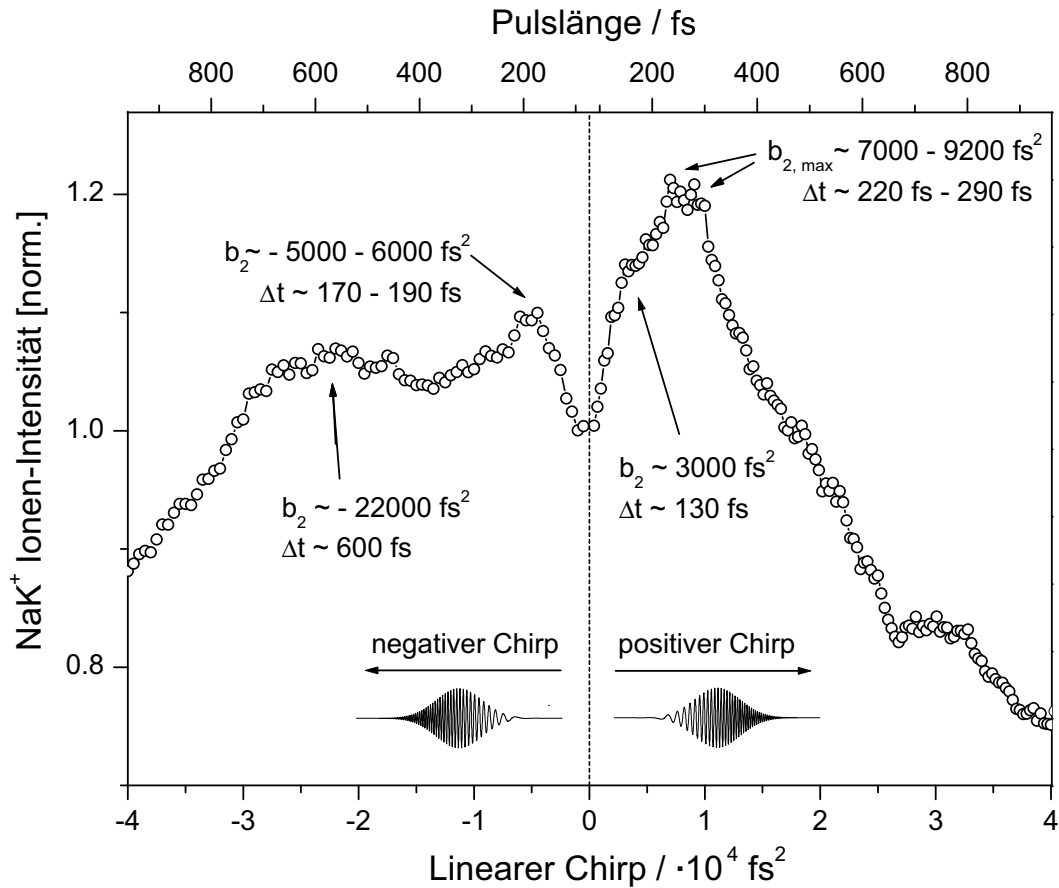


Abbildung 6.20: Abhängigkeit des NaK⁺-Ionensignals vom linearen Chirp. Der lineare Chirp ist durch $b_2 = \frac{d^2\psi}{d\omega^2}|_{\omega_0}$ gegeben. Die entsprechende Pulslänge ist angegeben (FWHM). Ein deutlicher Vorzeicheneffekt des linearen Chirp ist zu erkennen. Das maximale Ionensignal wird für $b_{2,max} = +7000 \text{ fs}^2$ und einer korrespondierenden Pulslänge von $\Delta t = 220 \text{ fs}$ erzielt. Der negative Chirp kann das dispersive Wellenpaket fokussieren und erreicht bei $b_2 \approx -2,2 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ ($\Delta t \approx 660 \text{ fs}$) ein weiteres Maximum.

transienten Dreiphotonen-Ionisierung im Vordergrund, d.h. Trimere und größere Cluster werden weitgehend unterdrückt. Zunächst wird mit einem einzelnen Puls die Abhängigkeit des Ionensignals von der Größe und Richtung des linearen Chirp untersucht. Im Anschluss werden Pulszüge mit Hilfe einer sinusförmigen spektralen Phasenmodulation erzeugt und der Einfluss der Pulsabstände und der relativen Phasen der einzelnen Pulse betrachtet.

6.4.1 Abhängigkeit der Ionenintensität vom linearen Chirp

Der lineare Chirp wird mit einer quadratischen Phasenmodulation erzeugt, die durch den Parameter $b_2 = \frac{d^2\psi}{d\omega^2}|_{\omega_0}$ bestimmt ist (siehe Abschnitt 4.4.2). In Abbildung 6.20 ist die Abhängigkeit des NaK⁺-Ionensignals von der Größe und Richtung des linear gechirpten Pulses dargestellt. Der Chirp wird kontinuierlich zwischen $-4 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ und $+4 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ in Abständen von $\Delta b_2 = 500 \text{ fs}^2$ variiert. Die Bedingungen der Massenverteilung im Clusterstrahl entsprechen denen von Abschnitt 6.3, d.h. eine reine Ionisation wird optimiert. Die ebenfalls einge-

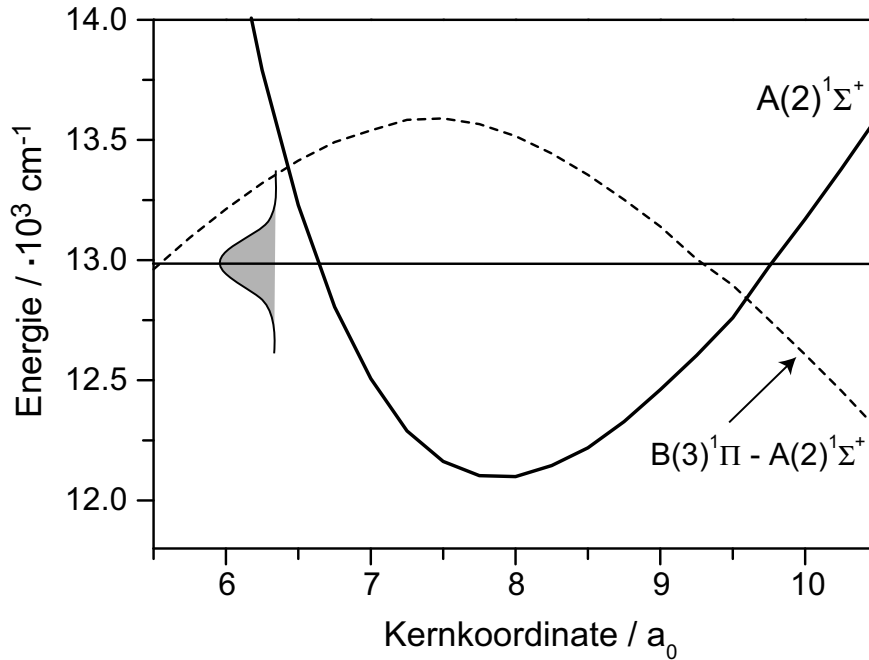


Abbildung 6.21: Ausschnitt aus dem Potenzialdiagramm in Abbildung 6.15, der den $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand (durchgezogen) und das Differenzpotenzial $B(3)^1\Pi - A(2)^1\Sigma^+$ (gestrichelt) vergrößert zeigt. Zusätzlich ist die Spektralverteilung des Lasers eingezeichnet. Der negative Chirp nähert sich langsam mit größer werdendem Kernaabstand der klassischen Resonanz an, während der positive Chirp die klassische Resonanz bei großen Pulsintensitäten schneidet.

gezeichneten zeitlichen Pulsbreiten der gechirpten Pulse sind für sech²-Pulsformen berechnet worden.

Ausgehend von einem transform-limitierten Puls (gestrichelte Linie) steigt die Ionenintensität sowohl für positiven als auch für negativen Chirp an. Für positiven Chirp ergibt sich nach einer kleinen Schulter ($b_2^1 \approx 3000 \text{ fs}^2$, $\Delta t \approx 130 \text{ fs}$) ein steiles Maximum bei $b_2^{2,max} \approx 7000 \text{ fs}^2$ ($\Delta t \approx 220 \text{ fs}$). Der Maximalwert wird bis $b_2^3 \approx 9200 \text{ fs}^2$ ($\Delta t \approx 290 \text{ fs}$) gehalten und fällt für größeren Chirp deutlich ab. Der Zuwachs des Ionensignals bei $b_2^{2,max}$ gegenüber dem kurzen Puls beträgt $\kappa_{max} \approx 1.2$.

Negativer Chirp verursacht zunächst ebenfalls einen Anstieg des Ionensignals. Hier wird das Maximum allerdings schon für Pulse mit $b_2^4 \approx -5000 \text{ fs}^2$ ($\Delta t \approx 170 \text{ fs}$) erreicht. Der Zuwachs beträgt $\kappa_{max} \approx 1.1$. Ein zweites und flaches Maximum ergibt sich für $b_2^5 \approx -2.2 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ ($\Delta t \approx 660 \text{ fs}$) mit einem Zuwachs von $\kappa \approx 1.07$. Die entsprechende Pulslänge, allerdings durch einen positiven Chirp erzeugt, ergibt nur noch ein Ionensignalverhältnis von $\kappa \approx 0.95$. Zwei Charakteristika des Spektrums sind besonders auffällig und werden im folgenden diskutiert: 1.) Das Maximum für positiven Chirp bei Pulslängen $\Delta t \approx 220 - 290 \text{ fs}$. 2.) Das Maximum für negativen Chirp bei Pulslängen $\Delta t \approx 660 \text{ fs}$.

1. Zur Erklärung des chirpabhängigen Verhaltens für Pulslängen um $\Delta t \approx 220 - 290 \text{ fs}$ kann das Mulliken'sche Prinzip des Differenzpotenzials herangezogen werden [198]. Danach befindet sich die klassische Übergangsregion bei Kernkoordinaten, für die das

Differenzpotenzial gleich der Photonenergie ist. Abbildung 6.21 zeigt einen Ausschnitt aus dem Potenzialdiagramm in Abbildung 6.15. Neben dem $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand, auf dem das Wellenpaket läuft, ist das Differenzpotenzial $B(3)^1\Pi - A(2)^1\Sigma^+$ zwischen dem Zwischenzustand $B(3)^1\Pi$ und dem $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass das Differenzpotenzial für größere Kernabstände zwar zunächst zunimmt, dann aber ab $R = 7.4 a_0$ deutlich abnimmt. Das heißt, das sich das klassische Übergangsgebiet für den Übergang $A(2)^1\Sigma^+ \rightarrow B(3)^1\Pi$ für kleinere Photonenergien zu größeren Kernabständen verschiebt und für größere Photonenergien zu kleineren Kernabständen. Das bedeutet, dass für negativ gechirpte Pulse dieses Übergangsgebiet zu größeren Kernabständen verläuft, während für positiv gechirpte Pulse das klassische Übergangsgebiet nach innen läuft. Da das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt erzeugt wird und zum äußeren Umkehrpunkt propagiert, folgt hieraus aber, dass der Populationstransfer in den $B(3)^1\Pi$ -Zustand für negativ gechirpte Pulse größer sein muss als für positiv gechirpte Pulse!

Warum ist nun die Ionisierungsausbeute für positiven Chirp größer als für negativen Chirp? Um diese Frage zu beantworten, muss bedacht werden, dass für eine effektive Ionisierung der Populationstransfer in den $B(3)^1\Pi$ -Zustand zu Zeiten stattfinden muss, in denen die Pulsintensität noch sehr hoch ist. Aus Abbildung 6.21 (b) ist ersichtlich, dass für positiven Chirp der klassische Übergang bei Pulslängen von $\Delta t \approx 220 - 290$ fs im intensiven Zentrum des Pulses stattfindet (allerdings mit kleiner Wechselwirkungszeit), während die Resonanzbedingung für negativen Chirp asymptotisch erst für die Ausläufer des Pulses gilt (dann allerdings mit einer deutlich längeren Wechselwirkungszeit). Im Natrium-Molekül Na₂ ist ein sehr ähnlicher Fall beobachtet worden [206]. Die Autoren berechneten den Populationstransfer des Übergangs $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2^1\Pi_g$ im Na₂ und fanden eine insgesamt höhere Population für negativen Chirp, während für positiven Chirp der Populationsanstieg sehr viel früher und steiler verläuft. Damit ist die Population im intermediären $2^1\Pi_g$ -Zustand zur Zeit maximaler Pulsintensität für positiven Chirp sehr viel größer als für negativen Chirp. Die Erklärung kann zum einen anhand des Differenzpotenzial und zum anderen durch die Betrachtung der Frack-Condon-Faktoren gegeben werden. Danach liegen die Maxima der Frack-Condon-Faktoren für den Übergang $A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2^1\Pi_g$ von der verwendeten Zentralwellenlänge aus im Roten, d.h. die Anregung in den $2^1\Pi_g$ -Zustand findet durch die Wechselwirkung mit den roten Anteilen des Laserpulses statt [206]. Die roten Spektralkomponenten erscheinen für positiv gechirpte Pulse früher, so dass die mit dem ersten Teil des Pulses erzeugte Population im $2^1\Pi_g$ -Zustand mit dem zweiten Teil des Pulses in den ionischen Zustand transferiert werden kann. Obwohl die Frack-Condon-Faktoren für den hier behandelten Fall des NaK nicht bekannt sind, kann aus dem rotverschobenen Differenzpotenzial am äußeren Umkehrpunkt geschlossen werden, dass für die verwendete Wellenlänge die Frack-Condon-Maxima auch rotverschoben sind.

So liegt also im hier betrachteten Fall des NaK für positiven Chirp der interessante Fall vor, dass eine größere Ionisierungsausbeute bei kleinerer Population des resonanten Zwischenzustands $B(3)^1\Pi$ erreicht wird. Dieser Sachverhalt ist dem effektiven Populations-transferprozess der Adiabatischen Nachführung (RAP=*Rapid Adiabatic Passage* [69]) vergleichbar, der für ns-Pulse entwickelt wurde und ebenfalls für gechirpte ps-Pulse demonstriert wurde [207].

2. Für negativ gechirpte Pulse einer Länge $\Delta t \approx 660$ fs wird ein breites und flaches Maximum des Ionensignals erzielt. Die Diskussion dieses Effekts betrachtet die Evolution des Wellenpakets während der Wechselwirkungszeit des zeitlich verlängerten Pulses. Negativ gechirpte Pulse können die Dispersion eines Wellenpakets in einem anharmonischen Potenzial ausgleichen und zu einer Fokussierung des Wellenpakets führen. Ein negativ gechirpter Puls der Länge von $\Delta t \approx 660$ fs kann mit dem führenden Teil des Pulses ein Wellenpaket derart anregen, dass 1.5 Oszillationsperioden später das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt fokussiert wird. Die späten Anteile des Pulses können dann über den $3^1\Pi$ -Zustand die lokalisierte Population in den ionischen Zustand transferieren. Man beachte, dass die Pulsintensität für einen derart gechirpten Puls gegenüber dem Transform-Limit auf etwa $1/5$ gesunken ist. Entsprechend flach und breit ist auch das erzielte (lokale) Maximum. Für positiv gechirpte Pulse läuft das Wellenpaket besonders schnell auseinander, so dass es für stärkere positive Chirps ($b_2 > -10000$ fs²) zur beobachteten starken Abnahme des Ionensignals kommt.

6.4.2 Pulsabstände und -intensitäten einer Pulssequenz

Im folgenden werden die Abhängigkeiten der NaK⁺-Ionenausbeute von den Abständen und relativen Intensitäten der Pulse innerhalb einer Pulssequenz untersucht. Die Pulssequenzen werden mit Hilfe der sinusförmigen spektralen Phasenmodulation erzeugt (vergleiche Kapitel 4.4), deren Abstände, relative Intensitäten und Phasen durch die Modulationsparameter kontrolliert werden können.

Die lineare sinusförmige Phasenmodulation

$$\psi(\Omega) = a \sin(\tau\Omega + c) \quad (6.1)$$

wird durch die drei Parameter a , τ und c beschrieben. Die Amplitude a ($0 \leq a \leq 2\pi$) bestimmt die relativen Intensitäten und die Modulationsfrequenz τ den zeitlichen Pulsabstand innerhalb der Pulssequenz. Der Phasenfaktor c gibt die relative Phase vor (siehe Abschnitt 4.4.5).

Der Einfluss des Pulsabstandes τ auf das NaK⁺-Ionensignal wird für verschiedene Pulsintensitäten untersucht. Die Erhöhung der Modulationsfrequenz τ führt dabei zu einer äquidistanten Vergrößerung des Pulsabstands. Zunächst wird eine Modulationsamplitude $a = \pi$ betrachtet, deren Pulssequenz drei zentrale Pulse gleicher Intensität aufweist, und zwei schwächere Pulse zu beiden Seiten (vergleiche Abschnitt 4.4.5). Die Modulationsphase wird auf $c = 0$ gesetzt. Die Clusterstrahlbedingungen garantieren einen vorwiegenden Ionisationsprozess, d.h. $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$.

Abbildung 6.22 zeigt das NaK⁺-Ionensignal bei ansteigender Modulationsfrequenz bzw. Pulsabstand τ zwischen 0 und $\tau_{max} = 5.8$ ps. Dieses Modulationsfenster ist durch den Modulator und die spektrale Bandbreite des Lasers vorgegeben. Für $\tau = 500$ fs ist exemplarisch eine Pulssequenz in Abbildung 6.22 gezeigt.

Das Spektrum zeigt eine Kombination aus molekularer Antwort und einer auf die diskrete Modulation zurückzuführende Spezifik des Pulsformers: In dem Intervall zwischen $\tau = 0$ und $\tau \approx 1,45$ ps werden die Pulszüge mit linear ansteigendem Pulsabstand erzeugt. Für $\tau > 1,5$ ps übersteigt die Modulationsfrequenz die Nyquistfrequenz (Phasendifferenz $\delta\psi$ zwischen benachbarten Pixeln $\delta\psi > \pi$, siehe Abschnitt 4.2.6), und die Pulszüge werden unstrukturiert (*aliasing*). Die Modulationszone überschrittener Nyquistgrenze ist in Abbildung 6.22 grau unterlegt ausgewiesen. Ab $\tau \approx 2.9$ ps (doppelte Nyquistfrequenz) wird $\delta\psi = 2\pi$. Die Konsequenz ist eine konstante Phase, d.h. an dieser Stelle wird ein kurzer Puls erzeugt. Der Effekt

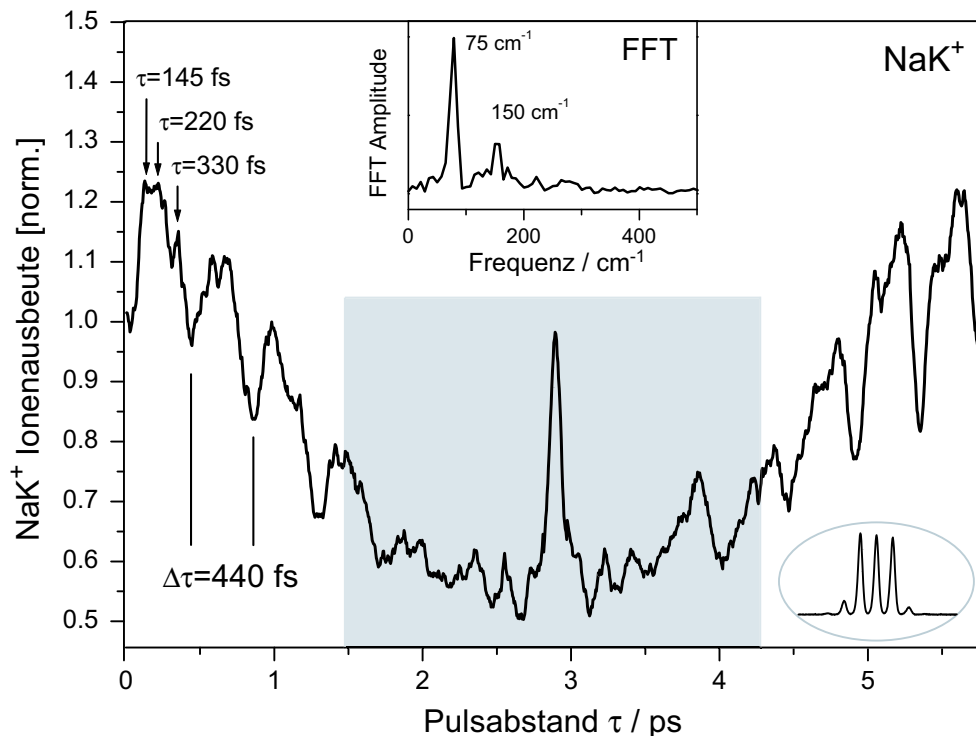


Abbildung 6.22: NaK^+ -Ionensignal aufgenommen für Pulszüge mit zunehmendem Pulsabstand bis $\tau \leq 5.8$ ps. Die sinusförmige Modulationsamplitude $a = \pi$ führt zu drei Pulsen. Das FFT-Spektrum zeigt eine starke Frequenz bei $\nu_1 = 75 \text{ cm}^{-1}$ und eine schwächere Komponente bei $\nu_2 = 2 \cdot \nu_1 = 150 \text{ cm}^{-1}$. Die deutlichen Minima treten bei $\tau = n \cdot 440$ fs auf. Der grau unterlegte Bereich zeigt den Modulationsbereich ausserhalb der Nyquistgrenze an (siehe Text).

ist deutlich sichtbar als scharfer Peak im Zentrum des Spektrums. Dieser Peak hat also keine molekulare Bedeutung, der Grund liegt allein in der diskreten Modulation der Pulsformung. Für $\tau > 2.9$ ps wird das Modulationsmuster nahezu zurückgespiegelt, bis bei $\tau = 5.8$ ps wieder der anfängliche einzelne Puls erhalten wird. Weiterer Anstieg von τ bedeutet einfach den Beginn eines neuen Zyklus.

Das Spektrum zeigt eine deutliche Oszillationsstruktur des NaK^+ Ionensignals mit einer Periode von $\Delta\tau = 440$ fs. Jedes Maximum spaltet sich in zwei Peaks auf. Das als Einschub in Abbildung 6.22 gezeigte FFT-Spektrum besteht aus einer Frequenz bei $\nu_1 = 75 \text{ cm}^{-1}$ und der zweiten harmonischen Frequenz $\nu_2 = 150 \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz ν_1 ist die bekannte Oszillationsfrequenz von NaK im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand [40, 35]. Die doppelte Frequenz $\nu_2 = 150 \text{ cm}^{-1}$ hat ihren Ursprung in der aufgespaltenen Struktur der jeweiligen Maxima des Spektrums. Diese Substruktur soll nun näher betrachtet werden.

Wichtig für das Verständnis der optimierten Pulsformen ist die Struktur bis $\tau \cong 1.5$ ps, die nochmal vergrößert in Abbildung 6.23 (c) dargestellt ist. Beginnend mit einem kurzen Puls steigt das Ionensignal steil an und erreicht das Maximum bei $\tau_1 = 145$ fs. Der Zuwachs gegenüber dem kurzen Puls beträgt $\kappa = 1.23$. Das Ionensignal beschreibt ein Plateau bis zu einem zweiten lokalen Maximum bei $\tau_2 = 220$ fs ($\kappa = 1.21$). Es folgt ein deutlicher Abfall

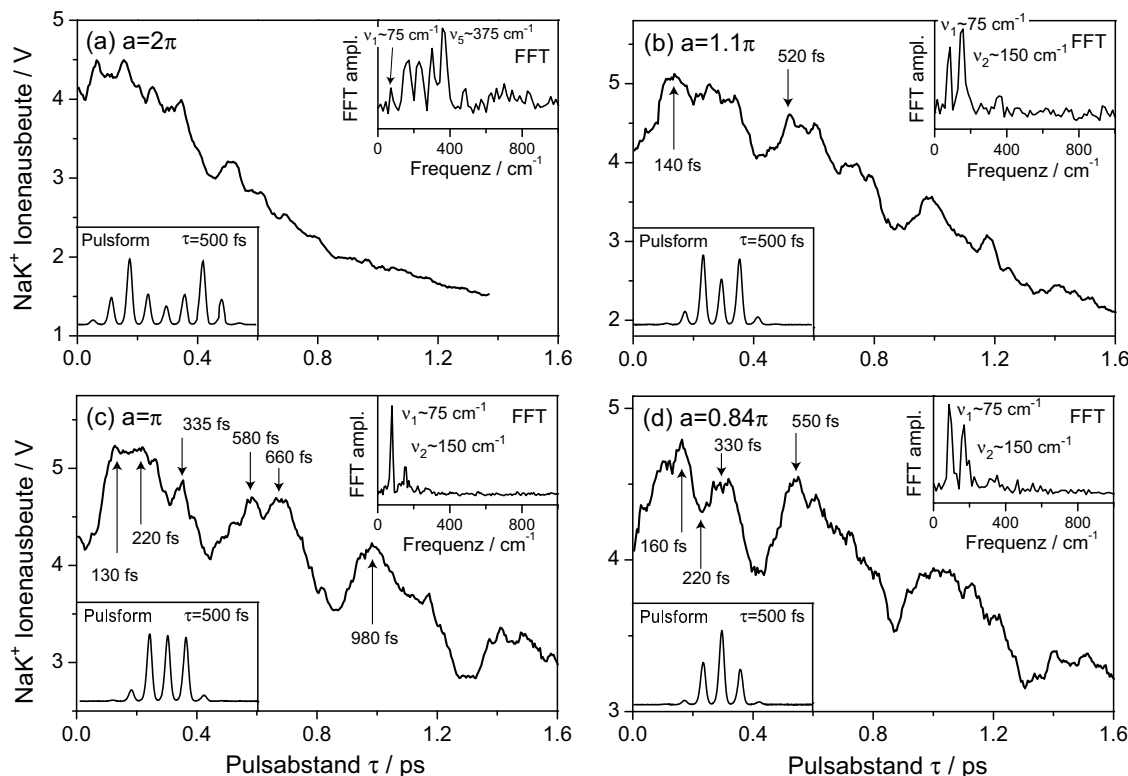


Abbildung 6.23: NaK⁺-Ionensignal für vier verschiedene Amplituden a der Sinusmodulation zwischen 0 und $\tau = 1.6$ ps. (a): Ionensignal für einen Pulszug mit neun Pulsen ($a = 2\pi$). Das FFT-Spektrum zeigt höhere Harmonische der Fundamentalen NaK-Frequenz $\nu = 75\text{cm}^{-1}$. (b): Modulation mit $a = 1,1\pi$. Der zentrale Puls ist kleiner als die benachbarten Pulse. Das Ionensignal besteht aus zwei Oszillationen mit $\Delta\tau_1 = 440$ fs und $\Delta\tau_2 = 220$ fs. Das FFT zeigt zwei Frequenzen bei $\nu_2 \approx 150\text{cm}^{-1}$ (dominant) und $\nu_1 \approx 75\text{cm}^{-1}$. (c): Modulation mit $a = \pi$. Die dominante Frequenz ist $\nu_1 \approx 75\text{cm}^{-1}$. (d): Für $a = 0.84\pi$ besitzt der Pulszug einen stärkeren Zentralpuls. Für $\tau = 220$ fs existiert ein lokales Minimum und für $\tau = 550$ fs ein lokales Maximum.

und ein erneuter Anstieg zu einem dritten lokalen Maximum bei $\tau_3 = 330$ fs ($\kappa = 1.15$). Das Ionensignal fällt nun komplett ab auf das erste Minimum bei $\tau_4 = 440$ fs ($\kappa = 0.97$). Dieses Minimum setzt sich mit einer Periode von $\Delta\tau = 440$ fs im Ionensignal fort. Der Pulsabstand von $\tau_n = n \cdot 440$ fs bedeutet eine volle Oszillationsperiode des Wellenpakets. Damit erreicht jeder nachfolgende Puls das Molekül, wenn das Wellenpaket des vorherigen Pulses wieder zurück an den inneren Umkehrpunkt des Potentials gelaufen ist, wo die Ionisierungswahrscheinlichkeit gering ist.

Die Aufspaltung der Maxima deutet auf einen Beitrag im Ionensignal hin, der durch den zeitlichen Abstand zwischen dem ersten Puls P_1 und dem dritten Puls P_3 verursacht wird. Im Falle des dritten Maximums bei $\tau_3 = 330$ fs beträgt der Abstand zwischen P_1 und P_3 $\Delta\tau = 660$ fs und damit genau 1.5 Oszillationsperioden des Wellenpakets. Das vom ersten Puls erzeugte Wellenpaket kann also am äußeren Umkehrpunkt effektiv ionisiert werden. Der zweite Puls übernimmt in dieser Interpretation keine ausgewiesene Funktion, woraus sich die gegenüber τ_1 und τ_2 verminderte Ionenintensität erklären lässt.

In Abbildung 6.23 wird die Situation für $\tau \leq 1.6$ ps für vier verschiedene Modulationsamplituden a_i gezeigt. Zu jedem Pulssequenz-Spektrum ist rechts die Amplitude des zugehörigen Fourierspektrums gezeigt, die mittels der Fast-Fourier-Transform-Methode (FFT) aus den Daten errechnet worden sind. Die relativen Intensitäten der Pulse innerhalb des Pulszuges sind jeweils links unten angedeutet. Für eine volle Modulationsamplitude $a = 2\pi$ bestehen die Pulszüge aus sieben Pulsen. Das resultierende Pulssequenz-Spektrum ist stark strukturiert (Abbildung 6.23 a). Das zugehörige FFT-Spektrum zeigt eine äquidistante Reihe von Frequenzen, die als höhere Harmonische der Fundamentalfrequenz $\nu_1 = 75 \text{ cm}^{-1}$ des Wellenpakets im $A^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK identifiziert werden können. Da hier der Effekt einer ganzen Pulssequenz betrachtet wird, ist der Zeitparameter τ der Abstand zwischen jeweils zwei Pulsen (die Pulse sind äquidistant). Daher lassen sich die Harmonischen als Beitrag von Puls paaren verstehen, die nicht benachbart sind. Wie im Falle der Erklärung von τ_3 wird somit ein erhöhtes Ionensignal gemessen, wenn es Puls paare gibt, die die Bedingung $\Delta\tau = n \cdot 440 + 220$ fs ($n \in \mathbf{N}$) erfüllen.

So deuten die höheren Harmonischen im FFT Spektrum auf einen Vorgang hin, bei dem zwischen zwei beliebigen Pulsen des Pulszuges eine Ionisierung in zwei Schritten vorgenommen wird, wenn der jeweilige Abstand der Bedingung $\Delta\tau = (2n - 1) \cdot 220$ fs genügt. Ein Puls paar bestehend aus P_1 und P_3 zum Beispiel ergibt die zweite harmonische Frequenz, da bei $\tau = 110$ fs und allen weiteren $\Delta\tau = 220$ fs diese Bedingung erfüllt wird. Die dritte Harmonische wird dann von P_1 mit P_4 , P_2 mit P_5 etc. erzeugt.

Mit $a = 1.1\pi$ wird ein aus drei Pulsen bestehender Zug erzeugt, dessen Zentralpuls etwa $1/3$ schwächer ist (siehe Kapitel 4.4.5). Das Ionenspektrum in Abbildung 6.23 (b) besteht aus zwei Strukturen. Die erste Struktur wird durch die Minima bei $\Delta\tau = 440$ fs beschrieben. Darüber liegt eine weitere Struktur, die Maxima mit einer Periodizität von $\Delta\tau = 220$ fs zeigt. Das resultierende FFT-Spektrum besteht hauptsächlich aus zwei Komponenten bei $\nu_1 = 75 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2 = 150 \text{ cm}^{-1}$. Hier ist ν_2 (korrespondiert mit $\Delta\tau = 220$ fs) die dominante Frequenz im Spektrum.

Abbildung 6.23 (c) zeigt den ersten Teil des Spektrums aus Abbildung 6.22, das mit $a = \pi$ aufgenommen wurde (drei gleichstarke Pulse). Die dominante Struktur ist die Periodizität mit $\Delta\tau = 440$ fs. In Abbildung 6.23 (d) sind Pulszüge angewendet worden ($a = 0.84\pi$), deren zentraler Puls stärker ist als die beiden benachbarten Pulse. Die dominante Frequenz ν_1 im FFT-Spektrum spiegelt die relative Bedeutung des Puls paares (P_1, P_2) gegenüber dem Puls paar (P_1, P_3 , entspricht ν_2) im Ionensignal wider. Man beachte zum einen, dass das Ionensignal ein lokales Maximum bei $\tau = 550$ fs zeigt. Zum anderen wird für $\tau = 220$ fs ein lokales Minimum erreicht, das im Fall $a = \pi$ (Spektrum 6.23 c) nicht beobachtet wird.

Diskussion

Die Frequenzkomponenten der Oszillationsstrukturen können durch die relativen Intensitäten der Pulse in der Sequenz erklärt werden. Eine hohe Anzahl von Teilpulsen ($a = 2\pi$) führt zu einer Progression bis zur fünften Harmonischen, die die stärkste Komponente ist und entweder durch das Puls paar (P_1, P_6) oder durch (P_2, P_7) erzeugt wird. Demgegenüber zeigen die Dreierpulszüge ($a \approx \pi$) nur zwei Frequenzkomponenten, deren Gewichtung von der relative Intensität der Teilpulse abhängt. Die Grundschiwingung $\nu_1 \approx 75 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der bekannten Frequenz $\nu_{\text{pump-probe}} = 75 \text{ cm}^{-1}$, die mit der Pump-Probe-Spektroskopie gefunden wurde [35] (siehe Abschnitt 2.1.3).

Die zweite harmonische Frequenz ν_2 ist im Falle $a = 1.1 \pi$ stärker als die Grundfrequenz

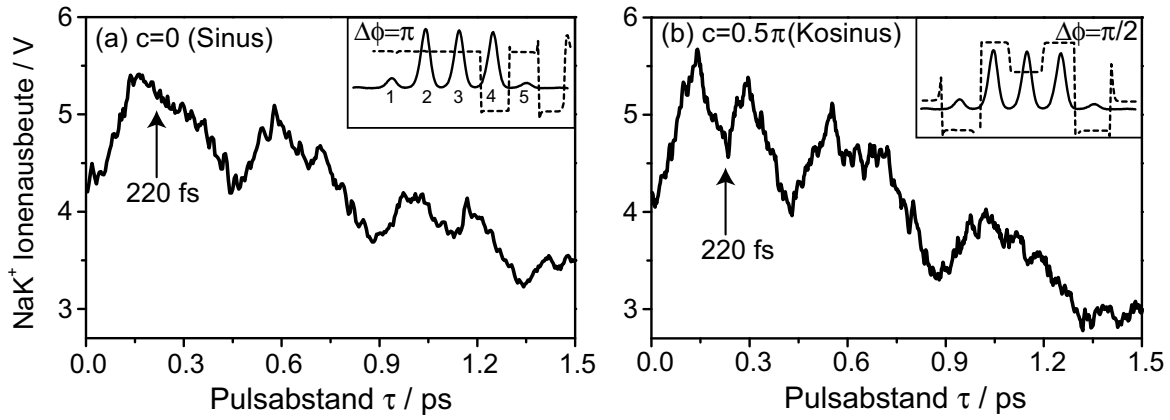


Abbildung 6.24: (a): NaK⁺-Spektrum einer Pulssequenz mit $c = 0$. (b): NaK⁺-Spektrum einer Pulssequenz mit $c = \pi/2$. Für beide Spektren gilt $a = \pi$.

ν_1 . Der Grund liegt in der verminderten Amplitude des mittleren Pulses P_2 und der damit verbundenen relativ größeren Bedeutung des Pump-Probe-Schritts durch das Pulspar (P_1 , P_3). Damit findet sowohl bei $\Delta t_{1,3} = (n - \frac{1}{2}) \cdot T_{osz} = (2n - 1) \cdot 220$ fs eine effektive Ionisierung als auch eine verminderte Ionisierung bei $\Delta t_{1,3} = n \cdot T_{osz} = n \cdot 440$ fs statt.

Der Vergleich der Abbildungen 6.23 (b)-(d) für $\tau = 220$ fs zeigt, dass die relativen Intensitäten der Pulse für die Ionenausbeute entscheidend ist. Dabei tritt für den Fall, dass der zweite Puls intensiver ist als der erste ($a = 0.84 \pi$), eine Abschwächung ein, während sich für drei gleichstarke Pulse (Abbildung 6.23 c) ein lokales Minimum ergibt. Diese Tatsache unterstützt den Befund, dass bei den NaK⁺ optimierenden Pulsen kein Abstand $\Delta t_{1,2} = 220$ fs zwischen den ersten beiden Pulsen gefunden wurde.

Man beachte ebenso, dass sich das erste Maximum der zweiten Periode bei $\tau \approx 520 - 580$ einstellt. Das Maximum mit der relativ größten Intensität wird für $a = 0.84 \pi$ bei $\tau = 550$ fs erreicht ($\kappa = 1.1$). Der Abstand der Pulse P_1 und P_3 von $\Delta t_{P_1, P_3} = 1100$ fs entspricht dann der 2.5-fachen Oszillationsperiode $2.5 \cdot T_{osz}^{NaK} = 1100$ fs. Hierbei ist zu beachten, dass bei dieser Erklärung der mittlere und stärkste Puls keine Bedeutung hat.

6.4.3 Relative Phase einer Pulssequenz

Die optimierten Pulsformen zeigen im allgemeinen komplexe zeitliche Phasenverläufe $\varphi(t)$. Dennoch können in einigen Fällen relative Phasensprünge zwischen den einzelnen Pulsen der optimierten Pulssequenzen festgestellt werden. Im folgenden wird die NaK⁺-Ionenintensität für eine Sinusmodulation ($c = 0$) verglichen mit einer Kosinusmodulation ($c = \frac{\pi}{2}$). Die Phasendifferenzen $\Delta\varphi$ der Pulse innerhalb der Sequenz werden durch den Parameter c festgelegt (siehe Kapitel 4.4.5).

In Abbildung 6.24 sind die Ionensignale zwischen $0 \leq \tau \leq 1.5$ ps für (a) $c = 0$ und (b) $c = \frac{\pi}{2}$ dargestellt. Die den Modulationsphasen c entsprechenden zeitlichen Phasenverläufe der Pulsform sind zusätzlich eingezeichnet (gestrichelt). Es ist lediglich in dem Bereich um $\tau \approx 220$ fs eine Veränderung der beiden Ionensignale zu erkennen. Während für $c = 0$ keine Struktur vorhanden ist, tritt im Falle von $c = \frac{\pi}{2}$ ein Minimum auf. Dieses Minimum wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt für den Fall einer Pulssequenz mit stärkerem Mittelpuls

(Abbildung 6.23 (d), $a = 0.84 \pi$) diskutiert. Der Ursprung dieses Minimums liegt in der Tatsache begründet, dass für $\tau = 220$ fs der Abstand zwischen Puls 1 und Puls 3 ($\Delta t_{1,3} = 440$ fs) einer vollen Oszillationsperiode entspricht und damit eine kleine Ionisierungswahrscheinlichkeit besteht. Auf der anderen Seite ist $\Delta t_{1,2} = 220$ fs günstig für eine effektive Ionisierung. Aus den phasenabhängigen Spektren in Abbildung 6.24 kann geschlossen werden, dass für $\Delta\varphi_{1,2} = 0$ und $\Delta\varphi_{3,4} = \pi$ ($c = 0$) der Beitrag von $\Delta t_{1,2} = 220$ fs im Ionensignal überwiegt, während für $\Delta\varphi_{1,2} = \Delta\varphi_{2,3} = \pi/2$ ($c = \frac{\pi}{2}$) der Beitrag von $\Delta t_{1,3} = 440$ fs ein Minimum erzeugt.

Scherer et al. konnten zeigen, dass zwei phasengekoppelte Pulse konstruktive oder destruktive Interferenz der Wellenpakete verursachen können, wenn die relative Phase zwischen den Pulsen variiert wird [74]. Betrachtet wurde der einphotonische resonante Übergang in den angeregten Zustand von I₂. Maximale Interferenz erhält man für $\Delta t = T_{osz}$, d.h. wenn der Pulsabstand einer Oszillationsperiode des Wellenpakets entspricht. Dann führt die Phasendifferenz $\Delta\varphi = 0$ zu konstruktiver Interferenz, $\Delta\varphi = \pi$ zu negativer Interferenz und $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$ zu keiner Interferenz. Im ersten Fall erhält man eine 4-fache Population (die Population ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion). Der zweite Fall entspricht einer stimulierten Emission, und Fall drei entspricht zwei räumlich getrennten Wellenpaketen [10]. In diesem Bild können jeweils die Wellenpakete interferieren, die von Pulsen im Abstand $\Delta t_{i,j} = 440$ fs erzeugt wurden. Für $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$ erfüllen somit Puls 1 und Puls 3 die Bedingung für destruktive Interferenz, so dass Puls 4 nur geringe Population in den ionischen Zustand transferieren kann. Im Gegensatz dazu besteht für $\Delta\varphi = \pi$ (Sinus, Abbildung 6.24 a) zwischen Puls 1 und 3 die Bedingung für konstruktive Interferenz. Zwar liegt hier für Puls 2 und 4 die Bedingung für destruktive Interferenz vor, aber in dem Fall steht zur "Abfrage" der Population im $A^1\Sigma^+$ -Zustand nur noch der schwache Puls 5 zur Verfügung.

6.5 Parametrische Optimierung im Frequenzraum

Dieses Kapitel stellt Steuerungsexperimente am NaK⁺ mit einer Frequenzraum- Parametrisierung (siehe Kapitel 5.3) vor. Die freie Optimierung von NaK⁺ findet optimale Pulse, die aus Pulssequenzen bestehen. In den Abschnitten 6.4.2 und 6.4.3 wurde gezeigt, dass die durch die Sinusmodulation der Phase (Gleichung 6.1) erzeugten Pulszüge zu charakteristischen Abhängigkeiten des NaK⁺-Ionensignals führen. Die freie Optimierung ist mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden. Mit einer parametrischen Optimierung der drei Parameter a , τ und c kann eine deutliche Reduktion der Anzahl der Optimierungsparameter und damit der benötigten Optimierungszeit erreicht werden. Es stellt sich jedoch die Frage, welcher Grad an Kontrolle durch die parametrische Reduktion der Variablenanzahl erreicht werden kann. Die erzielte Ausbeute dient dabei als Gradmesser. Die freie Optimierung aller 128 Phasenwerte führt im Fall der Dreiphotonen-Ionisation von NaK zu einer Maximierung des Ionensignals um einen Faktor 1.6. Die Optimierung von NaK⁺ unter der Präsenz von größeren Clustern erhöht die Ausbeute um einen Faktor 1.9.

6.5.1 Lineare sinusförmige Phasenmodulation

Das parametrisierte Optimierungsexperiment wird ebenfalls mit Evolutionären Strategien durchgeführt. Testexperimente der parametrischen SHG-Optimierung zeigen (siehe Kapitel 5.4.3), dass Evolutionäre Strategien auch für die Optimierung weniger Parameter geeignet

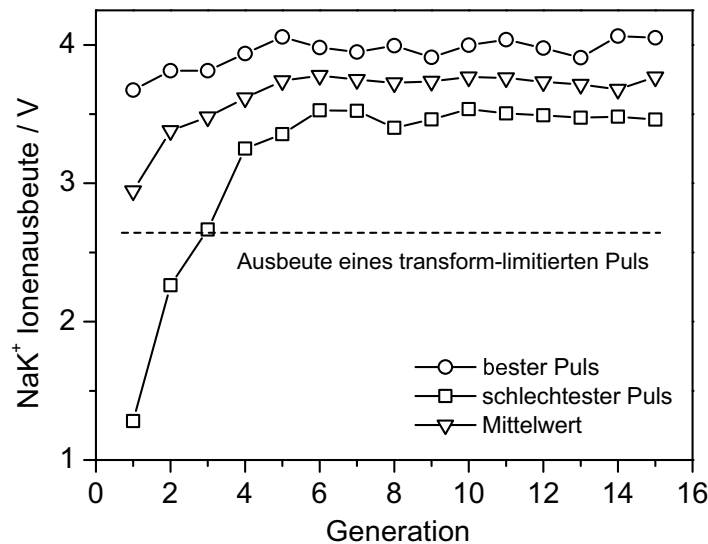


Abbildung 6.25: Anstieg der NaK^+ -Ionenausbeute während der Optimierung der drei Parameter a , τ und c der sinusförmigen Phasenmodulation. Gezeigt sind der beste (Kreise) und schlechteste (Quadrate) Wert jeder Generation und der Mittelwert (Dreiecke). Konvergenz wird bereits nach fünf bis sechs Generationen erreicht.

sind. Aufgrund der Nyquist-Grenze (Abschnitt 4.2.6) muss der Parameter der Modulationsfrequenz τ begrenzt werden. Es wird $\tau_{max} = 1300$ fs gesetzt. Damit bleiben die maximal möglichen Modulationsfrequenzen unterhalb der Nyquist-Frequenz.

In Abbildung 6.25 ist der Verlauf der NaK^+ -Maximierung während einer Optimierung der sinusförmigen Phasenmodulation durch die drei Parameter a , τ und c gezeigt. Entsprechend der freien Optimierung werden die Anfangswerte durch Zufallszahlen gesetzt; die Intensität ist demnach niedrig. Das beste Individuum der ersten Generation kann allerdings bereits etwa 90% der am Ende optimierten Ausbeute erzielen. Aufgrund der großen Population (gemessen an der Anzahl der Parameter) kann bei kleiner Parameteranzahl sehr rasch ein guter Kombinationsvorschlag gefunden werden. Die Ausbeute eines transform-limitierten Pulses wird sehr schnell überschritten. Nach fünf Generationen ist der beste Wert gefunden und der Algorithmus konvergiert.

Die Intensitäten der photoionisierten Cluster und Atome für den so optimierten Puls sind im Massenspektrum der Abbildung 6.26 (b) abgebildet. Als Vergleich dient das Massenspektrum des transform-limitierten Pulses in Abbildung 6.26 (a). Deutlich ist der Anstieg der Intensität des NaK^+ und die Reduktion aller anderen Ionen zu erkennen. NaK^+ steigt um 50 % (Optimierungsfaktor $I_{opt}/I_{tl} = 1.5$) an. Die reduzierten Ausbeuten, bezogen auf die Ausbeute eines transform-limitierten Pulses, der restlichen Ionen sind in Tabelle 6.1 gezeigt.

Wie bereits bei der freien Optimierung (Abschnitt 6.3.2) bedeutet die Reduktion der Ionensignale sowohl eine Erhöhung des Fragmentations- als auch eine Verringerung des Ionisationsquerschnitts des jeweiligen Teilchens. In Kapitel 8 wird gezeigt, dass für das Trimer Na_2K die Ionisationswahrscheinlichkeit sehr empfindlich von der Veränderung der Pulsform abhängt.

Die parametrisiert optimierte NaK^+ -Ionenausbeute I_{opt} ist um einen Faktor $I_{opt}/I_{tl} = 1.5$ gegenüber dem transform-limitierten Puls I_{tl} gestiegen. Damit erreicht die parametrisierte

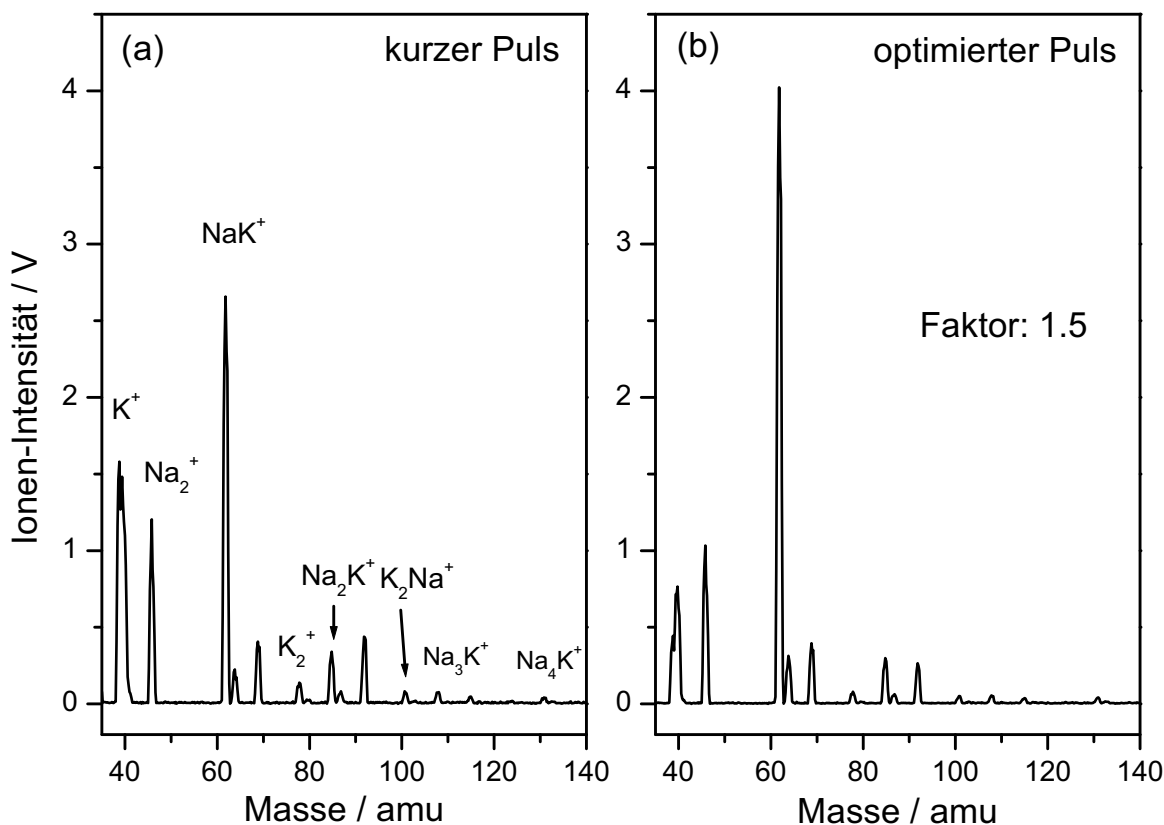


Abbildung 6.26: (a): Massenspektrum eines transform-limitierten Pulses. (b): Massenspektrum des optimierten Pulses. Der Optimierungsfaktor beträgt $I_{opt}/I_{tl} = 1.5$.

Optimierung des NaK 80% der Ausbeute der freien Optimierung. Die Einschränkung des Suchraums durch die Reduktion der Anzahl der Optimierungsparameter von 128 auf 3 führt somit zu einem Verlust der Steuerungseffizienz von etwa 20%. Die optimierten Modulationsparameter sind in der oberen Zeile von Tabelle 6.2 ersichtlich.

Die Ergebnisse der parametrisierten Optimierung der reinen Ionisation sind in Abbildung 6.27 gezeigt. Wird die Erzeugung von Trimeren und größeren Clustern unterbunden, ergibt sich ein Optimierungsfaktor von $I_{opt}/I_{tl} = 1.38$. Damit wird 86% der Ausbeute der freien Optimierung erzielt. Die optimierten Parameter sind in der zweiten Zeile von Tabelle 6.2 aufgelistet.

Analyse der Pulsformen

Einen Vergleich der optimierten Pulsformen bietet die Abbildung 6.28. In der linken Spalte wird die Pulsform der kombinierten Ionisation und Fragmentation charakterisiert, während die rechte Spalte die Ergebnisse der reinen Ionisation darstellt. Beide Pulsformen zeigen die gleiche Struktur.

1. Linke Spalte: Die Kreuzkorrelation der **ersten Pulsform** (Abbildung 6.28 a) beschreibt eine Pulssequenz aus zwei Pulsen mit einem zeitlichen Abstand von $\Delta t = 310$ fs. Der

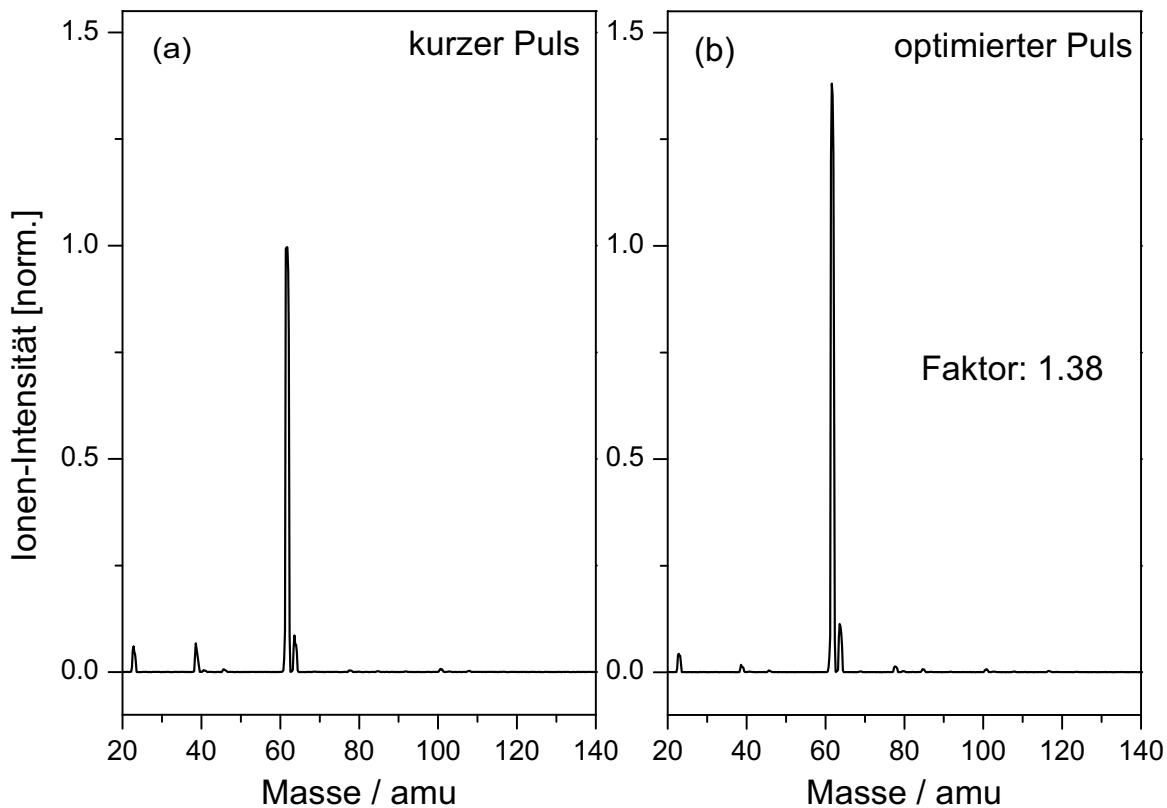


Abbildung 6.27: Optimierte NaK^+ -Ionenausbeute durch sinusförmige Phasenmodulation. Optimiert werden die drei Parameter a , τ und c , um die Ionisation nach NaK^+ zu maximieren.

zweite Puls ist etwa 50% intensiver als der erste Puls. Der aus den optimierten Parametern errechnete Intensitätsverlauf (durchgezogene Linie in Abbildung 6.28 c) zeigt die noch nicht vollständig "entwickelte" Pulssequenz mit $\tau = 156$ fs. Daraus ist ersichtlich, dass der vordere Puls aus zwei Pulsen im Abstand $\Delta t_{1a,1b} \approx 150$ fs besteht, die in der Kreuzkorrelation zu einer Schulter "verwischen". Neben der Intensität ist die zeitliche Phase (gestrichelt) gezeigt, die eine Phasendifferenz $\Delta\psi \approx \pi$ zwischen den Pulsen erkennen lässt. Die spektrale Verteilung der beiden Pulse ist aus der XFROG-Spur in Abbildung 6.28 (b) zu entnehmen. Das Spektrum des ersten Pulses ist asymmetrisch und rotverschoben, das des zweiten Pulses ist dagegen leicht blauverschoben. Damit deutet die zeitabhängige Spektralverteilung insgesamt auf einen positiven Chirp. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der reinen Chirp-Variation (Abschnitt 6.4.1), die einen Zuwachs an Ionenausbeute für einen positiven Chirp anzeigt.

- Die **zweite Pulsform** in der rechten Spalte von Abbildung 6.28 optimiert die reine Ionisierung. Der Abstand der beiden Hauptpulse beträgt $\Delta t = 290$ fs und ist damit etwa 20 fs kleiner als in der vorhergehenden Pulsform. Der errechnete Intensitätsverlauf (durchgezogene Linie in Abbildung 6.28 f) zeigt, dass der Abstand der ersten beiden Pulse $\tau = 145$ fs beträgt. Die relative Phase zwischen den Pulsen ist ebenfalls $\Delta\psi \approx \pi$. Ebenso deutet die zeitabhängige Spektralverteilung der Pulsform auf einen positiven Chirp hin.

Clusterionen	K ⁺	Na ₂ ⁺	Na ₃ ⁺	K ₂ ⁺	Na ₂ K ⁺	Na ₄ ⁺	K ₂ Na ⁺	Na ₃ K ⁺
Ausbeute [%]	28	86	97	66	88	60	64	71

Tabelle 6.1: Reduktion der Clusterionenintensitäten nach der Optimierung auf NaK⁺. Die Ausbeute bezieht sich auf den Ertrag eines transform-limitierten Pulses.

Optimierung	a / π	τ / fs	c / π	$I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}}$
Fragmentation + Ionisation	1.2	156	1.07	1.5
Ionisation	1.03	145	1.13	1.38

Tabelle 6.2: Optimierte Parameter a (Modulationsamplitude), τ (Modulationsfrequenz) und c (Modulationsphase) der sinusförmigen Phasenmodulation für die parametrisierte NaK⁺-Optimierung. Die Ergebnisse der kombinierten Ionisations- und Fragmentations-Optimierung werden verglichen mit der reinen Ionisationsoptimierung. Die optimierte Ausbeute wird als Verhältnis $I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}}$ angegeben.

Die optimierten Parameter stimmen sehr gut mit dem ersten und absoluten Maximum der Spektren in Abbildung 6.23 überein, so dass innerhalb des Suchraums das globale Maximum gefunden wurde. Die Struktur der Pulsabstände und die relativen Intensitäten der einzelnen Pulse sind den frei optimierten Pulsformen sehr ähnlich, d.h. sie bestehen aus Pulssequenzen im charakteristischen Pulsabstandsverhältnis $\Delta t_{1,2} = \frac{1}{2}\Delta t_{2,3}$. Der Grundabstand $\Delta t_{2,3} \approx 300$ der Pulse weicht jedoch von der in den frei optimierten Pulsen gefundenen Oszillationsperiode des Wellenpakets im $A^1\Sigma^+$ -Zustand ab. Es wurde bereits in Abschnitt 6.4.2 darauf hingewiesen, dass ein Pulsabstand der halben Oszillationsperiode aufgrund der Äquidistanz der Pulsabstände eine ungünstige Ionisierungsbedingung sein kann, da $\Delta t_{1,3} \approx 1 \cdot T_{\text{osz}}$. Daraus kann geschlossen werden, dass die Pulsform eine Pump-Probe-Bedingung mit der Spektralverteilung eines positiven Chirps verbindet und einen direkten Pulsabstand von 220 fs vermeidet.

6.5.2 Beschränkung des Parameterwerts τ

Die Optimierung der drei Parameter a , τ und c der sinusförmigen Phasenmodulation zur Effektivierung des Prozesses $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ ergab einen Doppelpuls mit Pulsabstand $\Delta t = 290$ fs (siehe Abbildung 6.28). Da $\Delta t = 2 \cdot \tau$ ist (Tabelle 6.2), und $\tau = 145$ fs $< \tau_0 \approx 180$ fs, entspricht die Pulsform einer Pulssequenz, die noch keine vollständig separierten Peakstrukturen herausgebildet hat, die sich erst für $\tau_0 \geq 180$ fs ergeben (vergleiche Abschnitt 4.4.5 und Abbildung 4.41).

$\tau > 180$ fs

Mit der Forderung $\tau > 180$ wird der Suchraum auf Pulsformen mit vollständig separierten Pulssequenzen beschränkt. Diese beschränkte Optimierung wird erreicht, indem allen Parameter-Kombinationen, die Werte $\tau \leq 180$ fs enthalten, künstlich eine sehr kleine *fitness* zugeschrieben werden.

Die Ergebnisse dieser beschränkten Optimierung sind in Abbildung 6.29 (b) gezeigt. Der Vergleich mit der unbeschränkten Lösung in Abbildung 6.29 (a) zeigt, dass unter der Bedingung $\tau > 180$ fs eine Pulssequenz gefunden wird, die aus drei separierten Pulsen im Abstand

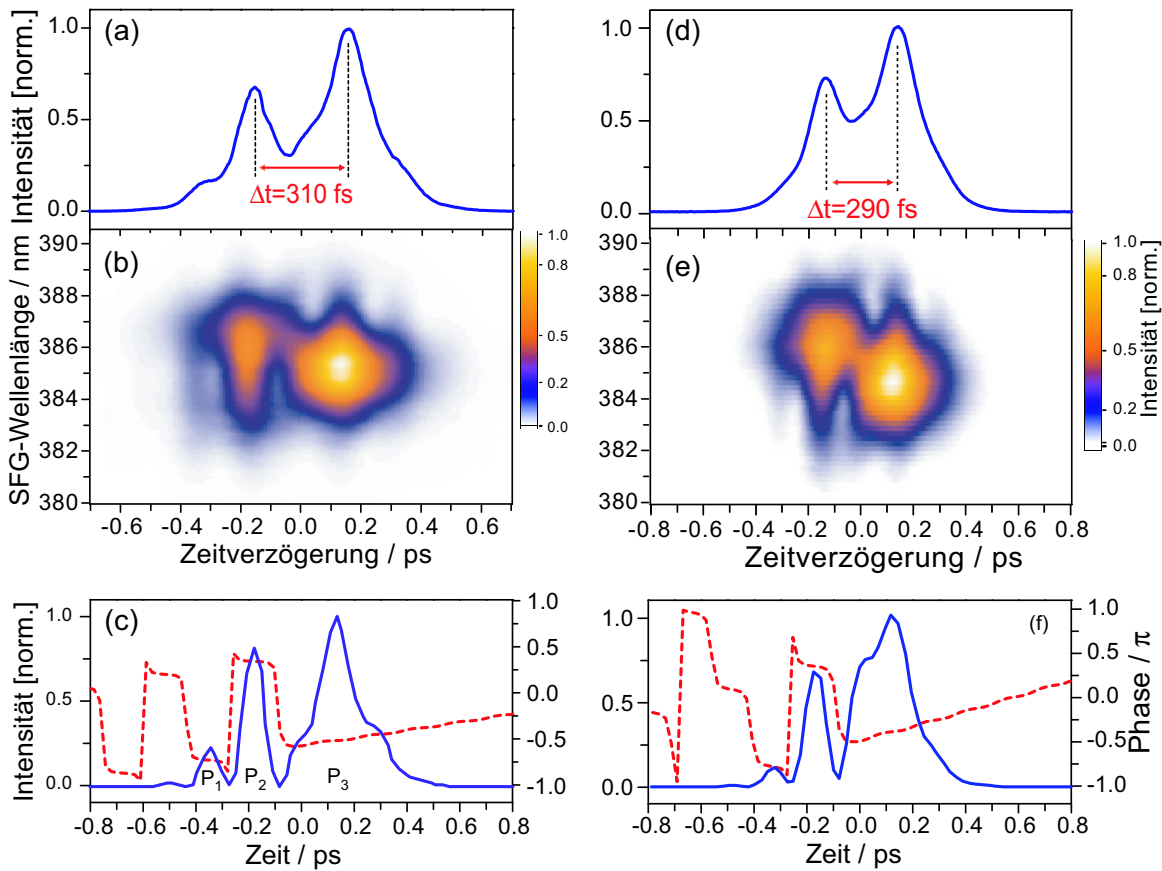


Abbildung 6.28: Linke Spalte: Kreuzkorrelation (a) und XFROG-Spur (b) eines mit einer sinusförmigen Phasenmodulation optimierten Pulses, der maximales NaK^+ -Ionensignal unter der Präsenz von Trimeren und Clustern erbringt. (c): Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsform (durchgezogen bzw. gestrichelt). Rechte Spalte: Entsprechende Darstellung für die parametrische Optimierung einer reinen Dreiphotonen-Ionisierung.

$\Delta t_{1,2} = \Delta t_{2,3} = 220$ fs besteht (b'). Die Pulsabstände $\Delta t_{1,2} = \Delta t_{2,3} = \frac{1}{2} \cdot T_{osz}^{\text{NaK}}$ entsprechen genau der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK. Damit enthält die Intensitätsstruktur dieser Pulsform eindeutige Eigenschaften der Wellenpaketdynamik des NaK-Moleküls.

Die Intensität des mittleren Pulses ist größer als die der beiden Seitenpulse. Das durch die beschränkte Optimierung gefundene lokale Optimum liegt sehr dicht an dem globalen Maximum. Der Optimierungsfaktor beträgt $\kappa = 1.34$ und damit 97% des unbeschränkten Ergebnisses ($\kappa = 1.38$). Es stellt sich also heraus, dass unter einem minimalen Verlust an Ausbeute eine Pulssequenz mit Pulsabständen der halben Oszillationsperiode optimiert werden können.

Die Interpretation der Pulsform kann sich analog zur freien Optimierung des NaK^+ auf die Franck-Condon-Faktoren und das Differenzpotenzial $2^1\Pi_g - A(2)^1\Sigma^+$ des NaK beziehen: Der erste Puls erzeugt ein Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt des $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands [200]. Nach $\Delta t_{1,2} = \frac{1}{2}T_{osz}^{\text{NaK}} = 220$ fs befindet sich das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt, an dem der zweite Puls effektiv ionisieren kann [35]. Für den dritten Puls trifft dieselbe Argumentation

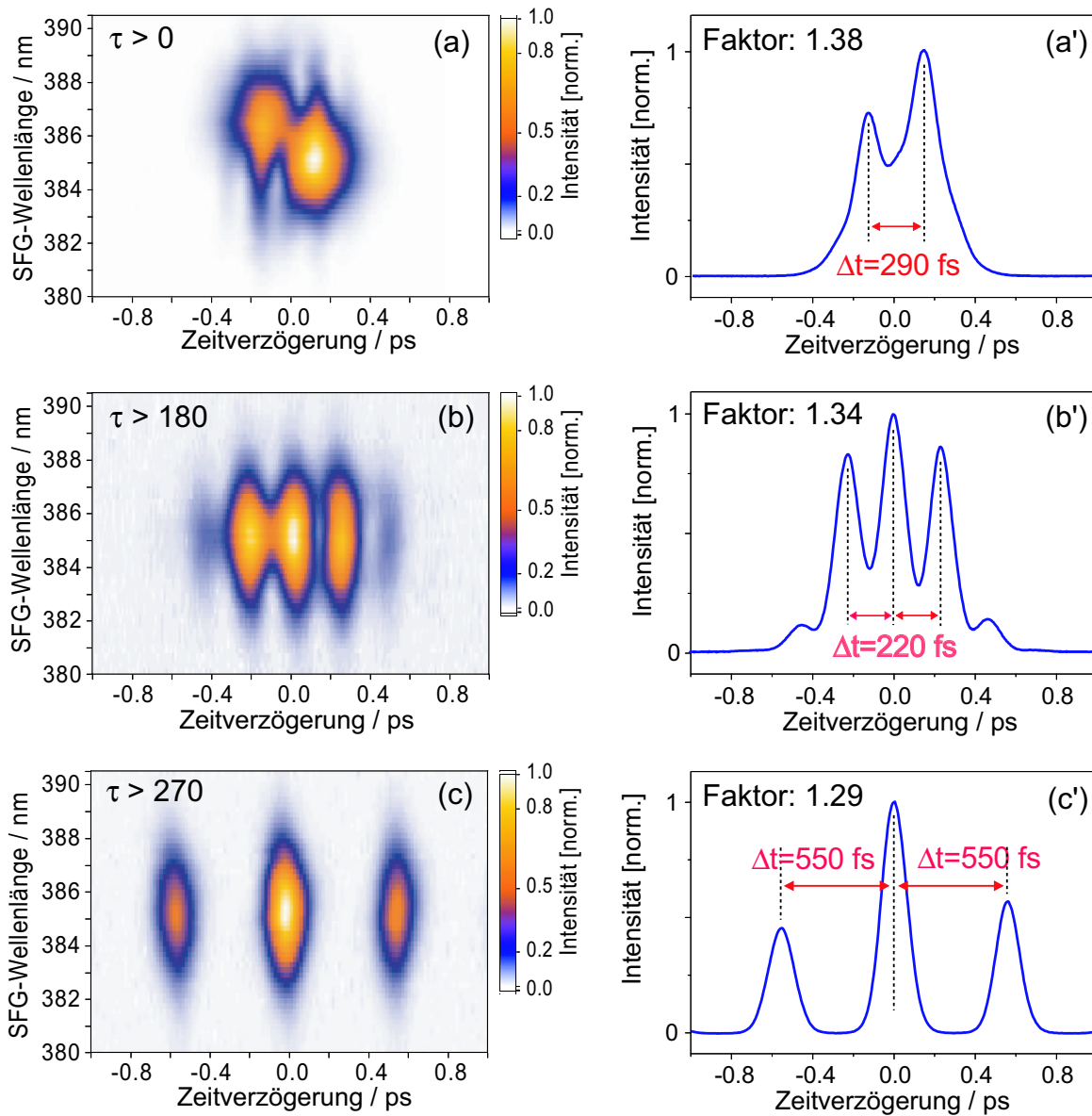


Abbildung 6.29: Optimierte Pulsformen der 3-Parameter-Optimierung von NaK^+ unter Beschränkungen des Pulsabstands τ . (a): unbeschränkte Pulsform. (b): Beschränkung $\tau > 180$ fs. (c): Beschränkung $\tau > 270$ fs.

Beschränkung	$\tau \geq 0$	$\tau \geq 180$ fs	$\tau \geq 270$ fs
a / π	1.03	0.9	0.77
$\tau /$ fs	145	223	553
c / π	1.13	1.56	1.1
Optimierungsfaktor κ	1.38	1.34	1.29

Tabelle 6.3: Optimierte Parameter der sinusförmigen Phasenoptimierung von NaK⁺ unter Beschränkung des Optimierungsparameters Pulsabstand τ . Die Optimierungen sind mit den drei Parametern a , τ und c durchgeführt worden. Die Ergebnisse beziehen sich auf Optimierungen ohne Beschränkungen ($\tau \geq 0$) sowie zwei Beschränkungen der Form $\tau \geq 180$ fs und $\tau \geq 270$ fs. Der Optimierungsfaktor κ ist gegeben durch I_{opt}/I_{fl} .

wie im Fall der freien Optimierung in Abschnitt 6.3.3 zu: Der zweite Puls erzeugt ein weiteres Wellenpaket, das vom dritten Puls wieder nach $\Delta t_{2,3} = \frac{1}{2}T_{osc}^{NaK} = 220$ fs am äußeren Umkehrpunkt in den ionischen Zustand transferiert wird. Als resonanter Zwischenzustand fungiert der $B(3)^1\Pi$ -Zustand. In Anlehnung an das Pump-Probe-Schema kann dieser Prozess Pump-Probe/Pump-Probe genannt werden.

$\tau > 270$ fs

Wird die Beschränkung derart ausgedehnt, dass auch der Pulsabstand $\Delta\tau \leq 220$ fs nicht mehr zugelassen wird, zeigen die optimierten Pulszüge einen deutlich erhöhten Pulsabstand. In Abbildung 6.29 (c) ist die optimale Pulsform gezeigt, die unter der Beschränkung $\tau \geq 270$ fs maximales Ionensignal liefert: Der Pulsabstand beträgt nun $\Delta\tau = 553$ fs. Die Ionenausbeute ist nur leicht reduziert worden auf einen Optimierungsfaktor $\kappa = 1.29$.

In Anbetracht des vorhergehenden Arguments würde man einen Pulsabstand benachbarter Pulse von $\Delta t = 3/2 \cdot T_{osz} = 660$ fs erwarten, der allerdings niedriger ist. Der Abstand zwischen dem ersten und dem dritten Puls beträgt $\Delta t_{1,3} = 1100$ fs und entspricht damit der zweieinhalbfachen Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK ($\Delta t_{1,3} = 2.5 \cdot T_{osz}^{NaK}$). Daraus kann geschlossen werden, dass die Optimierung den zeitlichen Abstand der äquidistanten Pulse auf einen Wert setzt, der die Beiträge der Ionisierung nach anderthalb und zweieinhalb Oszillationsperioden ausbalanciert, um maximales Ionensignal zu erreichen. Offenbar ist diese Lösung effektiver als nur der Beitrag der Ionisierung nach dreieinhalb Oszillationsperioden.

Dass diese Pulsform ein wahres lokales Maximum der NaK⁺-Erzeugung darstellt, kann einem Vergleich mit der Abbildung 6.23 (d) entnommen werden. Dort wird die Ionenausbeute in Abhängigkeit von dem Pulsabstand dargestellt, deren relative Pulsintensitäten der Pulsform in Abbildung 6.29 (c') entsprechen. Ein deutlicher Peak im Ionensignal ist bei $\tau = 550$ fs zu beobachten. Für Pulszüge mit anderen relativen Intensitätsverhältnissen ist dieser Peak weniger ausgeprägt. Insbesondere geben Pulszüge mit gleichstarken Pulsen ($a \approx \pi$) oder sogar mit einem reduzierten Mittelpuls ($a \approx 1.1\pi$) bei $\tau = 550$ fs ein kleineres Ionensignal. Diese Resultate unterstützen die obige Interpretation der Pulsform für $\tau > 270$ fs.

6.5.3 Quadratische und kubische Erweiterung

Der sinusförmigen spektralen Phasenmodulation $\psi(\Omega) = a \cdot \sin(\Omega + c)$ kann wie in Abschnitt 4.4.5 beschrieben durch die Taylor-Entwicklung des Arguments Ω zusätzliche Freiheitsgrade gegeben werden, die den Suchraum erweitern. Jeder der fünf Parameter a , τ , c , a_2 und a_3 bestimmt eine Eigenschaft des zeitabhängigen Phasen- und Intensitätsprofils des geformten Pulses. Im folgenden wird der Suchraum in zwei Schritten erweitert, indem zunächst die zweite Ordnung durch den Koeffizienten a_2 und im Anschluss die dritte Ordnung (Koeffizient a_3) in die Optimierung miteinbezogen werden. Diese lediglich unter den Bedingungen der reinen Ionisierungsoptimierung durchgeführten Untersuchungen folgen zwei Gesichtspunkten:

1. Führt die Vergrößerung des Suchraums zu einer Erhöhung der Ausbeuten?
2. Führt die Vergrößerung des Suchraums zu zusätzlichen Informationen aus der erhaltenen Pulsform?

Vier Optimierungsparameter a , τ , c und a_2

Der optimierte Puls der Drei-Parameter-Optimierung ist zum Vergleich nochmal in Abbildung 6.30 (a) eingetragen. Durch die quadratische Erweiterung des Modulationsarguments mittels a_2 wird der Chirp als weiterer Freiheitsgrad eingeführt. Das Ergebnis der Vier-Parameter-Optimierung ist in Abbildung 6.30 (b) gezeigt. Das optimierte Phasenmuster läßt das quadratische Argument des Sinus erkennen. Die Ausbeute hat sich deutlich verbessert auf einen Wert von $I_{opt}/I_{tl} = 1.45$. Damit wird 87.5% der Ausbeute der freien Optimierung erzielt. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Die Pulsform ist nach wie vor relativ kompakt. Die Kreuzkorrelation in Abbildung 6.30 (b') zeigt einen intensiven Mittelpuls mit einer Schulter im Abstand von 130 fs vor dem Hauptpuls. Ein dritter und schwächerer Puls erscheint $\Delta t = 220$ fs später. Aus der XFROG-Spur in Abbildung 6.30 (b) kann ersehen werden, dass der Mittelpuls eine frequenzabhängige Struktur besitzt. Am roten Rand des Pulsspektrums liegt eine Teilung in zwei Pulse vor, deren zeitlicher Abstand $\Delta t \approx 220$ fs beträgt. Am blauen Rand dagegen liegt nur ein Puls vor, dessen Zentrum $\Delta t \approx 220$ fs Abstand zum dritten Puls einnimmt. Hier kann also von einer spektral versetzten Dreierpuls-Struktur ausgegangen werden, deren Pulse jeweils nach etwa $\frac{1}{2}T_{osz}^{NaK} = 220$ fs einsetzen. Die zeitabhängige Spektralverschiebung des Chirps erlaubt eine Interpretation der Pulsform auf der Basis der Wellenpaketoszillation. Auf der anderen Seite zeigt die Spektralverteilung der mittleren Pulsform wiederum einen positiven Chirp. Die Einführung des quadratischen Parameters führt zu einem Zuwachs der Ionenausbeute von 5% gegenüber der ungechirpten Drei-Parameter-Optimierung. Dieser Zuwachs ist darauf zurückzuführen, dass der positive Chirp, wie in Abschnitt 6.4.1 erklärt, einen nach dem Differenzpotenzial klassisch günstigen Übergang in das Ionisationskontinuum ermöglicht. Dabei sei darauf hingewiesen, dass der Schnittpunkt mit dem Differenzpotenzial für einen positiven Chirp zeitlich vor dem Umkehrpunkt liegt, womit eine Korrelation zu dem etwa $\Delta t_{1a,1b} \approx 150$ fs eintreffenden Maximum der Pulsstruktur hergestellt ist. Den roten Spektralanteil trennen $\Delta t_{1,2}^{rot} \approx 220$ fs. Dieser Abstand entspricht der Tatsache, dass nach dem Differenzpotenzial die Resonanz am Umkehrpunkt rotverschoben ist. Der auch in der Kreuzkorrelationsspur ersichtliche Abstand $\Delta t_{2,3}^{blau} \approx 220$ fs kann nun wiederum nach dem in Abbildung 6.17 schematisch dargestellten Ansatz erklärt werden. Danach erzeugt der starke Mittelpuls ebenfalls neue Wellenpakete, die nach $\Delta t_{2,3}^{blau} \approx 220$ fs ionisiert werden können.

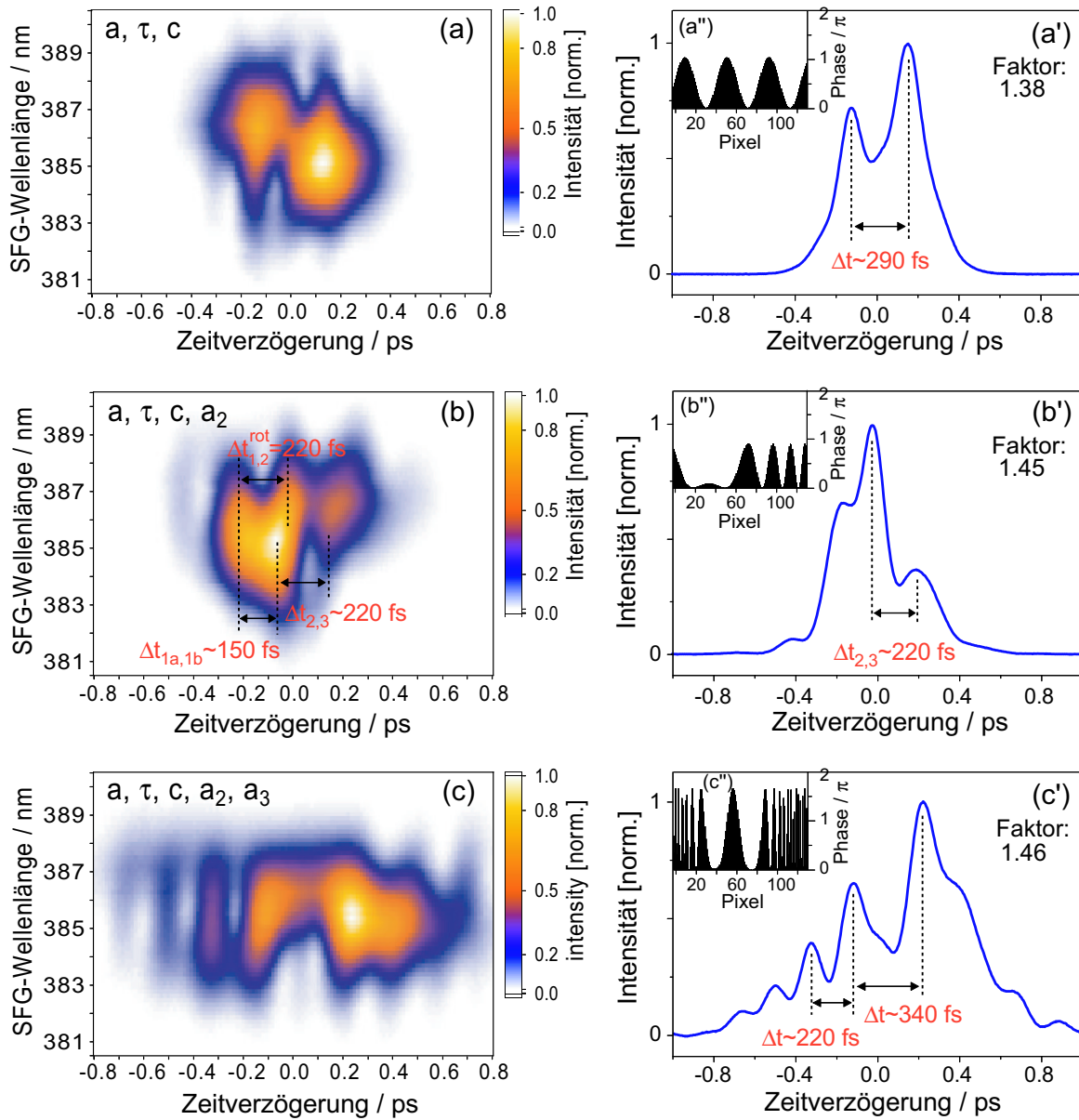


Abbildung 6.30: XFROG- (links) und Kreuzkorrelations-Spuren (rechts) optimierter Pulsformen für maximales NaK^+ . Die parametrisierte Optimierung wird mit verschiedenen Kombinationen der Parameter der nichtlinearen sinusförmigen Phasenmodulationen durchgeführt. Als Einschub sind die optimierten Phasenmuster gezeigt. (a): Optimierung mit drei Parametern a , τ und c . (b): Optimierung mit vier Parametern a , τ , c und a_2 . (c): Optimierung mit fünf Parametern a , τ , c , a_2 und a_3 .

Parameter	5-Parameter Optimierung	4-Parameter Optimierung	3-Parameter Optimierung
a / π	1.64	0.92	1.03
τ / fs	198	147	145
c / π	1.07	0.07	1.13
a_2 / fs^2	$-4.93 \cdot 10^3$	$2.24 \cdot 10^3$	0
a_3 / fs^3	$-2.13 \cdot 10^5$	0	0
Optimierungsfaktor κ	1.46	1.45	1.38

Tabelle 6.4: Optimierte Parameter der sinusförmigen Phase mit Taylorkoeffizienten für maximales NaK⁺. Vergleichsdaten für Optimierungen mit 5 Parametern (a , τ , c , a_2 und a_3), 4 Parametern (a , τ , c und a_2) und 3 Parametern (a , τ und c). Der Optimierungsfaktor κ ist die auf die transform-limitierte Ausbeute normierte optimierte Ausbeute $\kappa = I_{opt}/I_{lt}$.

Fünf Optimierungsparameter a , τ , c , a_2 und a_3

Mit den fünf Parametern a , τ , c , a_2 und a_3 liegt bereits eine große Flexibilität der Modulationsfunktion vor. Das Ergebnis der Optimierung aller fünf Parameter ist in Abbildung 6.30 (c) gezeigt. Der Optimierungsfaktor $\kappa = I_{opt}/I_{lt} = 1.46$ ist nahezu unverändert gegenüber der Vier-Parameter-Optimierung. Daraus lässt sich folgern, dass die dritte Ordnung der sinusförmigen Phasenmodulation nur einen sehr geringen Beitrag zur Effektivierung der Ionisierung NaK \rightarrow NaK⁺ leistet.

Die optimierte Pulsform bietet eine vollständig geänderte Struktur. Die komplexe Pulssequenz besteht aus einer Vielzahl von Pulsen mit ansteigender Intensität und zunehmenden Pulsabständen ($\Delta t_{1,2} \approx 180$ fs, $\Delta t_{2,3} \approx 200$ fs, $\Delta t_{3,4} \approx 220$ fs und $\Delta t_{1,2} \approx 340$ fs). Die Pulse sind stark gechirpt mit unterschiedlichen Vorzeichen. Eine Zuordnung der Pulsabstände und der relativen Intensitäten an die molekularen Größen ist nur eingeschränkt möglich. Dem Pulsabstand $\Delta t_{3,4} \approx 220$ fs kann ein Pump-Probe-Schema zugesprochen werden. Dafür sprechen auch die relativen Intensitäten der Pulse. Der Abstand der beiden stärksten Pulse $\Delta t_{1,2} \approx 340$ fs ist nicht unmittelbar verständlich. Der positive Chirp des letzten Pulses könnte einen wichtigen Einfluss haben. Insgesamt deutet die große Anzahl von Pulsen steigender Intensität auf einen sequentiellen Pump-Probe/Pump-Probe-Mechanismus hin, der unter Ausnutzung des Chirp besonders effektiv ist.

6.6 Parametrische Optimierung im Zeitraum: Tripel-Pulse

Die freie Optimierung des NaK⁺-Signals führte in vielen Fällen zu einer Dreierpuls-Sequenz mit charakteristischen Zeitabständen, die mit der Molekulardynamik im NaK in Einklang gebracht werden konnte. Um den Einfluss der reinen Zeitabhängigkeit der Pulssequenz zu untersuchen, wurde mittels der kombinierten Amplituden- und Phasenmodulation eine Dreierpuls-Sequenz erzeugt. Die Erzeugung dieser Pulsstrukturen ist in Abschnitt 4.4.6 beschrieben worden. Einige XFROG-Spuren derart generierter Dreier-Pulszüge sind in Abschnitt 4.4.6 dargestellt. Die Ansteuerung erlaubt die Kontrolle über die folgenden Parameter einer aus drei Gaußpulsen bestehenden Pulssequenz: die Abstände der Pulse (zwei Parameter), die relativen Intensitäten (drei Parameter) und der lineare Chirp jedes Einzelpulses (drei Parameter).

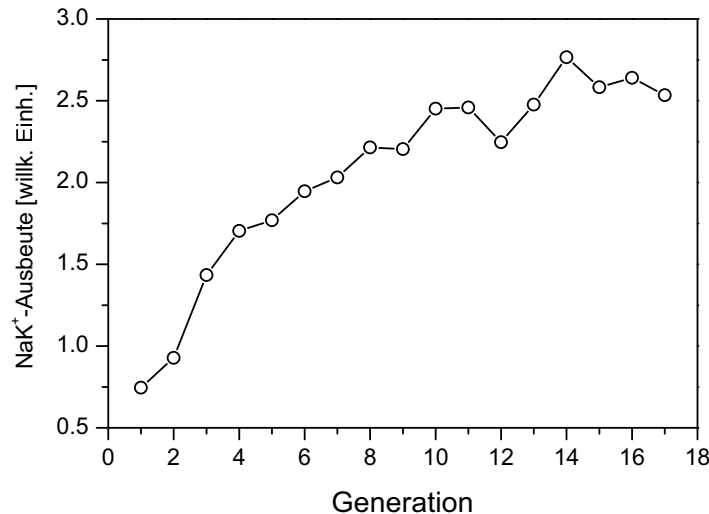


Abbildung 6.31: Evolution des besten Individuums jeder Generation für eine im Zeitraum parametrisierte Optimierung des NaK⁺-Ionensignals. Die Optimierungsparameter sind die Pulsabstände, die Pulsintensitäten und die linearen Chirps der drei Pulse einer Tripelpuls-Sequenz.

Damit ergeben sich acht Parameter, die der Optimierungsalgorithmus variieren kann, um ein Maximum des Ionensignals in diesem eingeschränkten Suchraum zu finden.

Damit ist es nun möglich, eine zeitliche Parametrisierung der Pulsform vorzunehmen. Während die bisher besprochenen Parametrisierungen des linearen/quadratischen Chirps und der Sinusmodulation die spektralen Eigenschaften der Pulsform bestimmen, steuert diese Parametrisierung direkt den zeitlichen Verlauf der modulierten Pulsform (siehe Kapitel 5.3). Aufgrund des Sampling-Theorems müssen einige Parameter begrenzt werden. Der maximale Abstand der Pulse wird auf 1 ps und der maximal zulässige lineare Chirp auf $\pm 20000 \text{ fs}^2$ gesetzt. Es wird das NaK⁺-Signal unter den Clusterstrahl-Bedingungen der reinen Dreiphotonenionisation optimiert.

In Abbildung 6.31 ist die Maximierung des NaK⁺-Signals während der Optimierung dargestellt. Konvergenz wird nach 14 Generationen erreicht. Gegenüber der sinusförmigen Drei-Parameter-Optimierung verlängert sich die Konvergenzzeit etwa um einen Faktor 3, bleibt allerdings deutlich unter der Dauer der freien Optimierung. Die erzielte Ausbeute beträgt $\kappa = 1.4$ und bleibt damit sowohl unter der freien Optimierung als auch unter der sinusförmigen Optimierung. Die Amplitudenmodulation führt zu einer Reduktion der Pulsintensität. Dabei muss beachtet werden, dass eine Veränderung der Pulsform, zum Beispiel während der Optimierung, zu einer Änderung der Pulsenergie führen kann. Innerhalb der für die Optimierung erlaubten Parametergrenzen wurden Schwankung von etwa 10% gemessen. Dies muss bei der Bewertung der optimierten Pulsformen beachtet werden.

Es konnten nur erste Testmessungen mit der Zeitraum-Parametrisierung durchgeführt werden. In Abbildung 6.32 sind zwei Pulsformen nach Optimierung der oben angegebenen 8 Parameter dargestellt. Oben sind jeweils die experimentellen Kreuzkorrelationen gezeigt, während die XFROG-Spuren aus den optimierten Parameterwerten berechnet worden sind. Die Einzelpulse der Pulssequenz sind zusammengelaufen und nicht mehr trennbar. Die relativen Intensitäten und die Pulsdauer der Gesamtstruktur können mit den frei optimierten Puls-

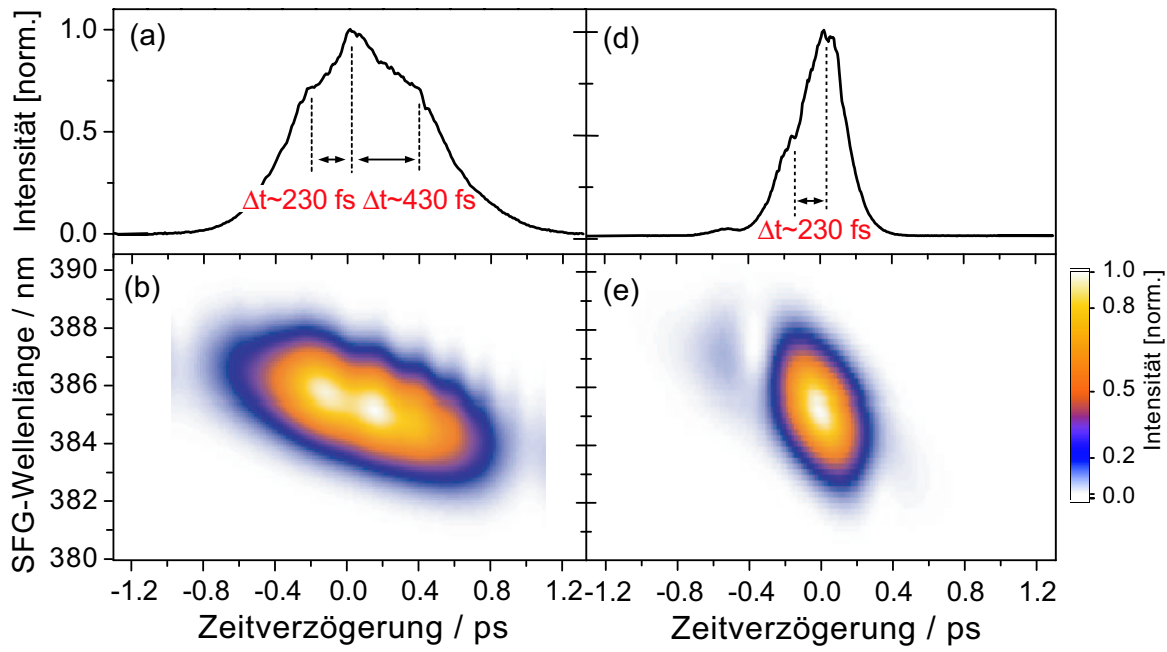


Abbildung 6.32: Zwei auf maximales NaK⁺ optimierte Pulsformen, die mit einer im Zeitraum parametrisierten Optimierung gefunden wurden. Die Parametrisierung steuert die relativen Abstände, Intensitäten und den linearen Chirp einer aus drei Gaußpulsen bestehenden Pulssequenz. (a) und (c): Kreuzkorrelationen. (b) und (d): Simulierte XFROG-Spuren, die aus den optimierten Parametern berechnet worden sind.

formen verglichen werden. Es zeigt sich, dass die Abstände der kleinen Schultern qualitativ den charakteristischen Zeitkonstanten der Oszillationsperiode im angeregten NaK entsprechen: In der links dargestellten Kreuzkorrelation 6.32 (a) beträgt der Abstand zwischen der ersten Schulter und dem Maximum $\Delta t_1 \approx 230$ fs. Zwischen dem Maximum und der zweiten Schulter liegen $\Delta t_2 \approx 430$ fs. In der Kreuzkorrelation 6.32 (c) ist nur ein Abstand erkennbar, der $\Delta t = 230$ fs beträgt. Der mittlere bzw. hintere Puls ist intensiver als die anderen Pulse. Damit wird auch qualitativ das Intensitätsverhältnis reproduziert.

Die XFROG-Spuren zeigen deutlich, dass die Pulsformen von einem positiven Chirp dominiert sind. Auf die Bedeutung des linearen positiven Chirp ist bereits in Kapitel 6.4.1 eingegangen worden. Aus den in Tabelle 6.5 aufgelisteten optimierten Chirpwerten wird ersichtlich, dass jeder Einzelpuls teilweise stark positiv gechirpt ist.

Motzkus und Mitarbeiter haben zeitlich parametrisierte Optimierungen mit einem Doppelpuls vorgenommen, um die Dynamik des Kalium-Dimers entweder im angeregten oder

Chirp-Parameter	b_2^1 / fs^2	b_2^2 / fs^2	b_2^3 / fs^2
1. Pulsform	14200	11600	14800
2. Pulsform	3540	1880	4920

Tabelle 6.5: Optimierte Chirp-Parameter einer Tripelpuls-Sequenz.

im Grundzustand zu erhöhen. Dabei wurden dem Doppelpuls als Optimierungsparameter die Freiheitsgrade Pulsabstand und zeitliche Phase eingeräumt [169]. Sowohl die Dynamik des Grundzustands als auch des angeregten Zustands wurden durch Doppelpulse stimuliert, deren Abstand kein Vielfaches der Schwingungsperiode des jeweiligen Zustands entsprach. Daraus wurde abgeleitet, dass die relative Phase zwischen den Pulsen einen signifikanten Einfluss auf die Steuerung der Molekulardynamik aufweist [169]. Es wurden also Pulsabstände gefunden, deren zeitlicher Intensitätsverläufe nicht intuitiv verständlich sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den hier beschriebenen ersten Testmessungen von im Zeitraum definierten Pulsparametrisierungen. Aus der Tatsache, dass sowohl die charakteristische Dreierpuls-Sequenz der freien Optimierung als auch die damit erzielten Ausbeuten nur teilweise reproduziert werden, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Der Abstand $\Delta t_{i,j}$ der einzelnen Pulse der optimalen Pulssequenz ist allein keine ausreichende Bedingung für die optimal erreichbare Ionenausbeute.
- Der lineare Chirp dieses einfachen Dreierpuls-Modells ist nicht ausreichend, um den komplizierten Phasenverlauf der frei optimierten Pulsformen zu reproduzieren.
- Der stark vertretene positive Chirp der Pulsformen weist auf eine relativ starke Bedeutung des Chirp beim effektiven Populationstransfer in den ionischen Zustand des NaK hin.

Das Design problemspezifischer Parametrisierungen im Zeitraum ist hier nur anfänglich behandelt worden. Es konnte gezeigt werden, dass solche Parametrisierungen zu maximierten Resultaten führt. Allerdings wurden die erhofften einfach strukturierten Pulse, aus deren im Zeitraum vorgegebenen Eigenschaften direkt auf den Prozess des effektiven Populationstrfers geschlossen werden könnte, nicht als Ergebnis der Optimierung erhalten. Die Methode der im Zeitraum definierten Pulszüge mit speziell zugewiesenen Eigenschaften ist allerdings prinzipiell geeignet, zusätzliche Einsichten in den Kontrollprozess zu erhalten. Dazu müssen weitere Experimente durchgeführt werden, bei denen zusätzliche Eigenschaften der Pulse definiert und Kombinationen der einzelnen Pulseigenschaften optimiert werden, wobei man nicht auf drei Pulse festgelegt ist. Diese Pulseigenschaften könnten neben den relativen Intensitäten auch die relativen Phasen, Chirps verschiedener Ordnung etc. sein. Limitiert wird man einerseits durch die Nyquistgrenze, die bei dem hier verwendeten Pulsformer recht schnell überschritten wird³. Andererseits ruft die für die Erzeugung von gezielten Pulsformen notwendige Amplitudenmodulation eine Modulation der Gesamtleistung hervor, die die Optimierung leistungsabhängiger Prozesse beeinträchtigt. Mit der Wahl einer geeigneten leistungsunabhängigen *fitness*-Funktion kann diese Begrenzung umgangen werden.

6.7 Trennung von Fragmentation und Ionisierung

Die Fragmentation der Trimere und größerer Cluster in NaK wurde durch die Maximierung der NaK⁺-Ausbeute gesteuert. Da die neutralen Alkalicluster hinsichtlich ihrer Masse nicht präselektiert werden können, ist damit auch die Optimierung der transienten Dreiphotonenionisierung NaK → NaK⁺ verbunden (siehe Abschnitt 6.3.2). In diesem Abschnitt werden erste

³Abhilfe könnten hier die neuen Flüssigkristall-Modulatoren mit 640 Pixeln oder die nichtdiskreten akustooptischen Modulatoren schaffen.

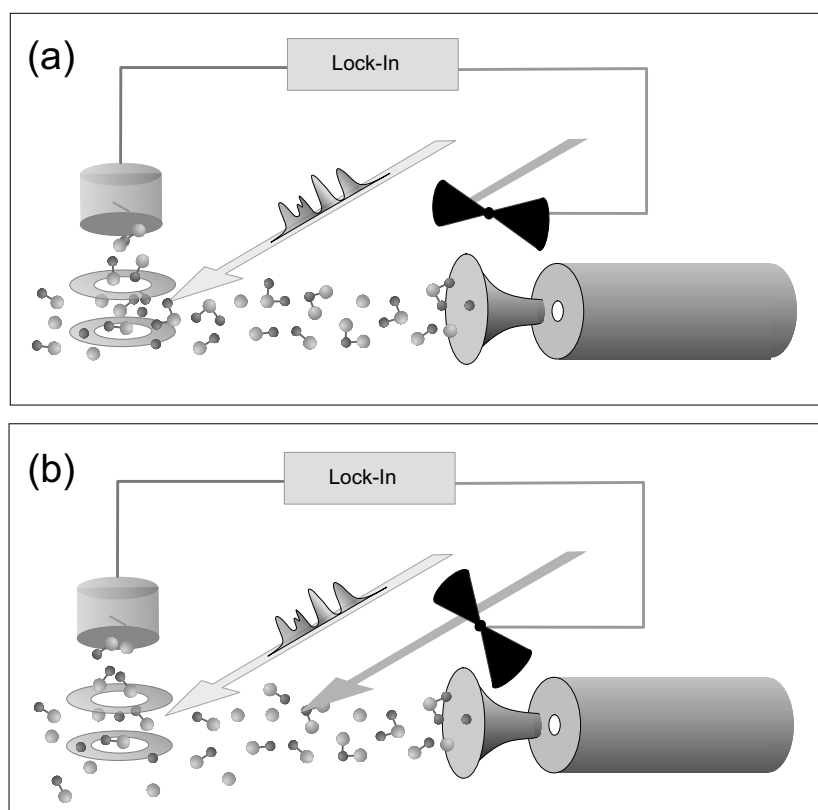


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur phasensensiblen Messung des NaK-Fragmentsignals. Das rückkopplungsgestützte Optimierungsexperiment wird um einen cw-Laser erweitert, der eine Fragmentation der Trimere herbeiführt. Dargestellt sind Ofen und Skimmer des Molekularstrahls, die beiden Laser und die Ionendetektion. Wird der cw-Laser mit einem chopper moduliert, kann das NaK⁺-Signal phasensensibel mit einem lock-in-Verstärker aufgezeichnet werden.

Ergebnisse einer Methode vorgestellt, die diese Kopplung mit Hilfe einer phasengerechten Diskriminierung der im Clusterstrahl vorhandenen NaK erreichen kann. Auf diese Weise können die aus der Fragmentation stammenden Fragmentmoleküle NaK* maximiert und damit die Fragmentation in NaK optimiert werden.

6.7.1 Experiment

Der experimentelle Aufbau der Rückkopplungsoptimierung (Kapitel 5.2) wird durch einen kontinuierlich betriebenen Laser ($\lambda_{cw} = 532$ nm, Spectra Physics Millennia X) und eine phasensensitive Detektion (*lock-in*) erweitert. Der mit einem *chopper* (Frequenz $\nu = 113$ Hz) modulierte cw-Laser wird räumlich vor der Wechselwirkungszone des geformten Laserpulses mit dem Molekularstrahl auf die Moleküle gestrahlt. Die Leistung des Lasers beträgt 5 W. Der Strahldurchmesser wird mit einem Teleskop auf etwa 2 mm reduziert. Der *lock-in*-Verstärker wird mit der Frequenz des *choppers* getriggert. Das Ionensignal der Cluster wird bei Bestrahlung durch beide Laser phasensensibel mit dem *lock-in*-Verstärker detektiert.

Die Funktionsweise des Experiments ist in Abbildung 6.33 erläutert. Der cw-Laser regt

die Cluster im Molekularstrahl an. Als Konsequenz werden die Trimere und größeren Cluster fragmentieren und aus dem Strahl herausgedrängt. In der Wechselwirkungszone sind demnach mehr Trimere vorhanden, wenn der cw-Laser blockiert wird (siehe Abbildung 6.33). Der geformte fs-Puls kann somit eine größere Anzahl von NaK-Fragmenten erzeugen, so dass das NaK⁺-Ionensignal ansteigt, wenn der cw-Laser blockiert wird. Die Differenz des NaK⁺-Signals stammt daher lediglich von der Fragmentation der Trimere und der größeren Cluster in den NaK-Kanal. Der *lock-in* verstärkt gerade genau diese Differenz, so dass ein Signal zur Verfügung steht, dass lediglich auf die NaK-Fragmente zurückzuführen ist. Obwohl die Ionisierung der bereits vorhanden NaK-Dimere durch diese Methode ausgeschlossen ist, geht in das Optimierungssignal ebenfalls die Ionisation dieser Fragmente mitein. Die Alkali-Trimere können bei cw-Anregung nicht ionisiert werden, da die Fragmentation zu schnell verläuft. Das starke Ionensignal des NaK⁺ deutet dann darauf hin, dass NaK bei der cw-Anregung nicht fragmentiert wird. Die Zunahme des NaK⁺-Signals kann dann allein auf die Fragmentation zurückgeführt werden.

6.7.2 Ergebnis

Abbildung 6.34 (1) zeigt die Massenverteilung des Clusterstrahls, aufgenommen mit einem kurzen fs-Puls und herkömmlicher Verstärkung (ohne *lock-in* und cw-Laser). Neben dem dominanten NaK⁺-Peak sind die Trimere Na₂K, K₂Na und K₃ zu erkennen. Größere Cluster sind nur schwach vertreten. In Abbildung 6.34 (2) sind zwei Massenspektren gezeigt, die die Ionenausbeuten gemessen am *lock-in*-Verstärker eines transform-limitierten Pulses (a) mit denen eines optimierten Pulses (b) vergleichen. Der Puls wurde optimiert, um das am *lock-in* gemessene Fragment-Ionensignal des NaK⁺ zu maximieren. Das NaK⁺-Ionensignal ließ sich als Fragmentensignal identifizieren, da unter derselben experimentellen Anordnung ohne Vorhandensein von Trimeren oder größeren Clustern kein NaK⁺-Signal am *lock-in* detektiert werden konnte. Wird der fs-Puls blockiert, kann lediglich ein positiver Peak bei m=40 amu detektiert werden, der auf das Trägergas Argon zurückzuführen ist. Für die positive Detektion der Alkalimassen wurde die Phase des *lock-in*-Verstärkers gedreht, so dass der Argon-Peak nun negativ wird. Damit liefern alle Alkalichuster-Ionen einen positiven Beitrag, wenn der cw-Laser blockiert wird, d.h. der *lock-in* detektiert die Differenz von Laser aus minus Laser an. Durch den optimierten Puls steigt die NaK⁺-Intensität um einen Faktor $\kappa = 1.35$ an, während alle anderen Ionenintensitäten absinken.

Sowohl im Referenzspektrum eines kurzen Pulses in Abbildung 6.34 (2a) als auch im Spektrum des optimierten Pulses wird kein Na₂K-Peak beobachtet. Das Na₂K kann bei der verwendeten cw-Laserwellenlänge von $\lambda_{cw} = 532$ nm nicht fragmentiert werden und steht daher auch nicht als Muttermolekül zur Verfügung. Das K₂Na⁺-Signal ist jedoch stark und sinkt bei der Verwendung des optimierten Puls um einen Faktor 3 gegenüber dem kurzen Puls. Das andere mögliche Muttermolekül ist K₃Na₂, das jedoch vergleichsweise schwach ist und kaum reduziert wird. Damit kann davon ausgegangen werden, dass hier die Fragmentation K₂Na → NaK + K optimiert wurde.

Die optimierte Pulsform ist eine Pulssequenz bestehend aus vielen Subpulsen. In Abbildung 6.35 (a) ist die Kreuzkorrelations-Spur gezeigt. Einige Elemente der Pulsform sind vergleichbar mit den in Abschnitt 6.3.2 gefundenen Pulsformen der reinen NaK⁺-Optimierung. Allerdings sind eine Reihe von zusätzlichen Pulsen hinzugekommen. Der Pulsabstand zwischen dem ersten größeren Puls und dem intensiven Mittelpuls beträgt $\Delta t_{1,2} \approx 660$ fs. Der Abstand zum nächsten Puls beträgt $\Delta t_{2,3} \approx 390$ fs. Danach erscheinen weitere Pulsforma-

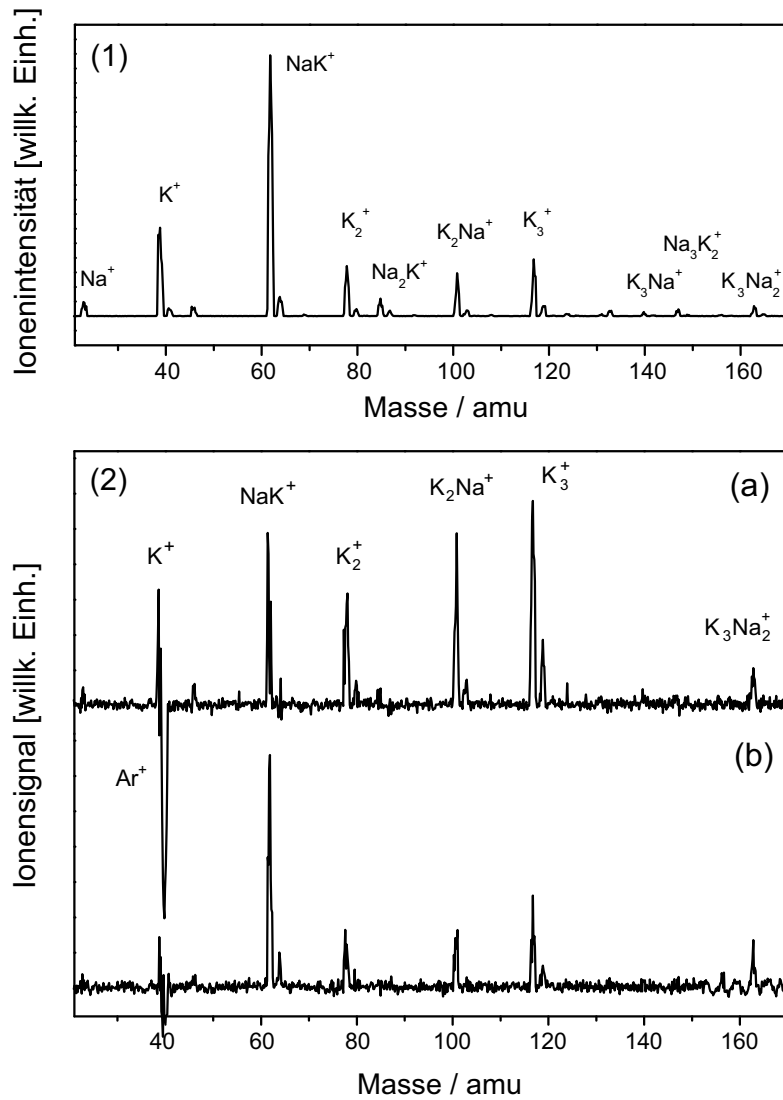


Abbildung 6.34: (1): Massenspektrum mit einem kurzen fs-Puls. (2): Phasensensitiv mit einem lock-in-Verstärker gemessene Massenspektren. (a): mit einem kurzen Puls. (b): Mit dem auf NaK^+ optimierten Puls. Die Signale der phasensensitiven Detektion geben die Differenz der Ionenausbeuten ohne eingeschalteten und mit eingeschaltetem cw-Laser an.

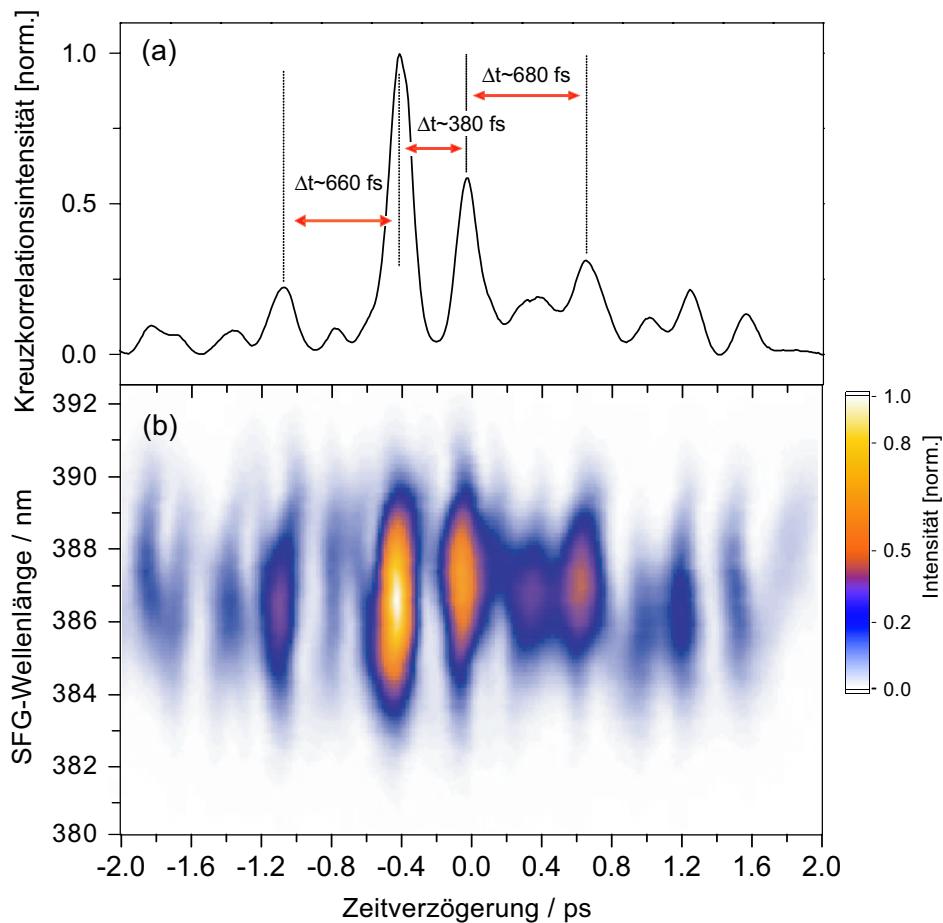


Abbildung 6.35: Kreuzkorrelationsspur (a) und XFROG-Spur (b) der optimierten Pulsform. Es finden sich zum Teil charakteristische Pulsabstände der bekannten NaK^+ -Optimierung wieder, allerdings ist die Pulsform weitaus komplexer. Die einzelnen Pulse sind kaum gechirpt. Die späteren Pulse zeigen eine leichte Rotverschiebung und Einengung des Spektrums.

tionen mit Abständen von $\Delta t_{3,4} \approx 680$ fs und $\Delta t_{4,5} \approx 600$ fs, die jeweils in der Mitte einen Zwischenpeak zeigen.

Der Abstand $\Delta t_{1,2} \approx 1.5 T_{osz}^{\text{NaK}}$ der ersten beiden Pulse ist identisch mit der anderthalbfachen Oszillationsperiode des Wellenpakets im NaK und mit den in Abschnitt 6.3.2 optimierten Pulsformen. Der Abstand $\Delta t_{2,3}$ liegt zwar in der Nähe der in Abschnitt 6.3.2 gefundenen 440 fs, ist allerdings etwa 50 fs kleiner. Der Abstand $\Delta t_{3,4}$ gleicht dann wieder der anderthalbfachen Oszillationsperiode. Der zeitliche Spektralverlauf (Abbildung 6.35 b) zeigt, dass der intensive mittlere Puls leicht negativ gechirpt ist. Die anderen Pulse sind weitgehend ungechirpt. Die beiden hinteren Pulse zeigen jedoch eine spektrale Einengung und leichte Rotverschiebung.

Die Pulsform-Analyse zeigt, dass sich Strukturen wiederfinden lassen, die aus der freien Optimierung von NaK^+ bekannt sind und mit der Wellenpaketdynamik in NaK korrespondieren. Besonders die Pulsstrukturen mit $\Delta t_{3,4} \approx 680$ fs könnten mit der Ionisierung des neutralen NaK-Fragments zusammenhängen. Es treten jedoch eine Reihe zusätzlicher Pulsstrukturen auf, deren Bedeutung nicht erklärt werden können. Es kann aufgrund der struk-

turierten Pulssequenzen davon ausgegangen werden, dass der zugrundeliegende Prozess die Fragmentation des Trimers und die Ionisierung der NaK-Fragmente sequenziell optimiert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Diskriminierung der vorhandenen NaK-Dimere mit einem zusätzlichen Dissoziationslaser und phasenempfindlicher Nachweisteknik durchgeführt werden konnte. Mit der Wellenlänge von 532 nm wurde das Na₂K nicht dissoziiert. Dagegen konnte die Fragmentation von K₂Na in NaK optimiert werden. Die optimierte Pulsform zeigt Elemente der in der freien Optimierung gefundenen Pulsformen, weist allerdings zusätzliche Strukturen auf.

6.8 Zusammenfassung

Die Maximierung der NaK⁺-Ionenausbeute durch optimal geformte fs-Pulse wurde unter zwei Bedingungen untersucht: Zum einen konnte gezeigt werden, dass sich durch die Unterdrückung größerer Cluster eine transiente Dreiphotonen-Ionisierung NaK → NaK⁺ optimieren lässt. Zum anderen wurden die NaK⁺-Optimierungen unter der Präsenz von den Trimeren Na₂K und K₂Na sowie größeren Clustern vorgenommen. Während die Ausbeute erhöht wurde, zeigten die optimierten Pulsformen zunehmend komplexere Pulsstrukturen, die auf die zusätzliche Fragmentation hinweisen.

Drei Verfahren der rückkopplungsgesteuerten Optimierung sind zum Einsatz gekommen: Die Resultate der freien Optimierung (128 Parameter) wurden verglichen mit zwei Varianten der parametrischen Optimierung. Die sinusförmige spektrale Phasenparametrisierung verwendete drei bis fünf Parameter und erlaubte den Vergleich der Optimierungsergebnisse für unterschiedliche Parameterkombinationen. Durch die Beschränkung des Suchraums konnten innerhalb einer Parameterkonfiguration suboptimale Lösungen gefunden werden.

Eine Parametrisierung der Pulsform im Zeitraum ermöglichte die flexibilisierte Anpassung der Parametrisierung an das Optimierungsproblem. Eine Tripelpuls-Erzeugung führte zu einer Anzahl von acht Parametern. Ein-Parameter-Optimierungen durch die Variation einzelner Parameter wie zum Beispiel des linearen Chirps oder der Pulsabstände innerhalb einer Pulssequenz erlaubten die Charakterisierung dieser Eigenschaften einer fs-Pulsform auf den zu optimierenden Prozess.

Erzielte Ausbeuten $\kappa = I_{opt}/I_{tl}$:

1. Der Vergleich der freien Optimierungsergebnisse mit und ohne Trimere bzw. größere Cluster zeigte: Ohne Trimere ließ sich im Mittel ein Faktor $\kappa = 1.6$ erzielen. Waren Trimere im Strahl vorhanden, so erhöht sich die Ausbeute auf $\kappa = 1.8$. Mit größeren Clustern wurde ein Faktor $\kappa = 1.9$ erzielt.
2. Die Ausbeuten der Dreiphotonenionisierung des NaK konnten für die verwendeten Optimierungsverfahren verglichen werden. Die Variation des linearen Chirps erbrachte einen Ausbeute-Faktor $\kappa = 1.2$. Die sinusförmige Phasenmodulation zeigte einen Zugewinn von $\kappa = 1.5$. Die Optimierung der Tripelpuls-Sequenz erreichte eine Erhöhung der Ausbeute von $\kappa = 1.4$.
3. Die Ausbeuten der sinusförmigen Phasenmodulation liegen zwischen $\kappa = 1.29$ für die beschränkte Optimierung mit drei Parametern und $\tau \geq 270$ sowie $\kappa = 1.45$ für fünf Parameter mit höheren Ordnungen.

Pulsform-Analyse: Die freie Optimierung findet charakteristische Pulsformen, die die Oszillationsfrequenz des Wellenpakets im angeregten $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des NaK widerspiegelt. Zusätzlich kann ein positiver Chirp des mittleren Pulses festgestellt werden. Beim Vorhandensein von Trimeren treten zunehmend weitere Strukturen hinzu, die auf Fragmentation hindeuten. Bei ansteigender Intensität größerer Cluster treten intuitiv nicht mehr verständliche komplexe Pulsformen in den Vordergrund. Positiv linear gechirpte Einzelpulse ergeben maximales Ionensignal bei einer Pulslänge von $\Delta t \approx 220$ fs. Dieser Effekt konnte mit Hilfe des Differenzpotenzials erklärt werden. Für negativ gechirpte Pulse ließ sich ein lokales Maximum bei sehr viel längeren Pulsen ($\Delta t \approx 660$ fs) identifiziert werden, das mit der Fokussierung des Wellenpakets durch den negativen Chirp erklärt wurde.

Die optimale Pulsform der Sinus-Optimierung mit drei Parametern ist eine dem Doppelpuls ähnliche Pulssequenz (quasi-Pump-Probe) und entspricht dem ersten Maximum der τ -Abhängigkeit des NaK⁺. Die Beschränkung des Suchraums führte zu Pulsverläufen, die in klarer Form die Moleküldynamik widerspiegeln. Der Verlust an Ausbeute dieser suboptimalen Lösungen blieb sehr gering. Damit ließen sich durch die gezielte Reduktion des Suchraums einfache Pulsformen erhalten, deren Struktur durch qualitative Erklärungen bereits verstanden werden können.

Wird die quadratische Phasenordnung als Freiheitsgrad zugelassen, bildet sich eine Struktur aus drei Pulsen mit positivem Chirp, die mit der Wellenpaketdynamik im $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand und dem Chirp-Effekt erklärt werden kann. Der optimierte Tripelpuls gibt die aus der freien Optimierung bekannte charakteristische Puls-Sequenz nur annähernd wieder. Der durch drei gechirpte Pulse approximierter Pulsverlauf ist damit nicht ausreichend für die Reproduktion der frei optimierten Ergebnisse. Der positive Chirp der Pulse konnte als das dominante Strukturelement identifiziert werden.