

## Kapitel 8

# Optimierung der multiphotonischen Ionisierungsprozesse in $\text{Na}_2\text{K}$

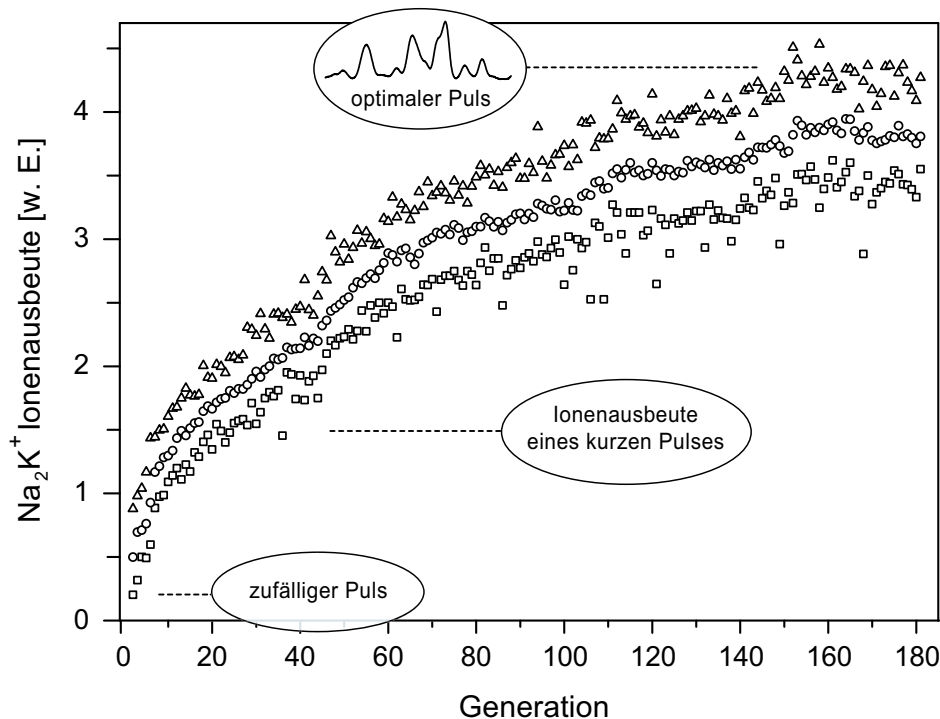
In Kapitel 6 wurde die Fragmentation von  $\text{Na}_2\text{K}$  und anderen Clustern in  $\text{NaK}$  untersucht. Optimale Pulsformen konnten gefunden werden, die selektiv die Ionenausbeute des  $\text{NaK}^+$  erhöhen und die der anderen Massen verringern. Aus den in Kapitel 6.2 gezeigten Pump-Probe-Spektren von  $\text{Na}_2\text{K}$  und  $\text{NaK}$  bei  $\lambda_0 = 770 \text{ nm}$  (Abbildung 6.1) konnte geschlossen werden, dass  $\text{NaK}$  bei der verwendeten Wellenlänge ein Fragment von  $\text{Na}_2\text{K}$  ist. Durch die  $\text{NaK}^+$ -Maximierung konnte das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signal verringert werden. Das bei der verwendeten Wellenlänge prädissoziative  $\text{Na}_2\text{K}$  zeigt im fs-Pump-Probe-Spektrum auf dem exponentiellen Abfall eine Oszillationsstruktur mit der Periode  $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} = 500 \text{ fs}$ . Die dominante Schwingungsfrequenz von  $\nu_1 = 67 \text{ cm}^{-1}$  konnte bisher nicht eindeutig einer Schwingungsmode des Moleküls zugeordnet werden.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die selektive Maximierung der Ionensignale auch für das prädissoziative Trimer-Muttermolekül möglich ist. Zum anderen stellt sich die Frage, welche Änderungen im Kontrollverhalten zu erwarten sind, wenn der Grad der Komplexität des zu kontrollierenden Moleküls beim Übergang vom Dimer zum Trimer durch die Anlagerung eines weiteren Atoms erhöht wird.

Die freie Optimierung der Multiphotonen-Ionisation des Alkali-Dimers  $\text{NaK}$  führte zu optimierten Pulsformen, die charakteristische Frequenzen der Moleküldynamik enthielten. Daraus ließen sich zur Erklärung des optimierten Steuerungsprozesses verallgemeinerte Pump-Control-Schemata anführen (Pump-Probe-Probe und Pump-Probe/Pump-Probe). Ist es möglich, auch im Falle des Trimers  $\text{Na}_2\text{K}$  Eigenschaften der molekularen Dynamik in den optimierten Pulsformen zu finden und auf dieser Basis Schemata für den Steuerungsprozess anzugeben?

Es ist zu erwarten, dass das  $\text{Na}_2\text{K}$ -Trimer aufgrund der im Vergleich zum Dimer erhöhten Komplexität in anderer Form auf die Pulsform reagieren wird. Im Gegensatz zum  $\text{NaK}$  kann ein Trimer komplexe Schwingungsbewegungen ausführen, die in Abhängigkeit der Anfangsbedingungen äußerst unterschiedliche Trajektorien beschreiben können. Aus zeitabhängigen Untersuchungen am Natriumtrimer ist bekannt, dass zum Beispiel eine Selektivität der Schwingungsanregung durch die Wahl der Pulsform erreicht werden kann [50].

In diesem Kapitel werden zunächst die Messungen der freien Optimierung durch Maximierung der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute behandelt. Es schließen sich die Untersuchungen der Ein-Parameter-Kontrolle an. Durch Variation einzelner Pulseigenschaften wird die Änderung der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenausbeute des Moleküls vermessen, um den Wechselwirkungsprozess näher zu



**Abbildung 8.1:** Anstieg der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute einer freien Optimierung (128 Optimierungsparameter). Aufgetragen sind das beste Signal (Dreiecke), das schlechteste Signal (Quadrate) und der Mittelwert aller Signale (Kreise). Die Anfangspopulation besteht aus zufälligen Phasenwerten, d.h. die Pulse sind lang und komplex, so dass das Ionensignal schwach ist. Die Ionenausbeute eines transformlimitierten Pulses wird bereits nach etwa zehn Generationen überschritten. Konvergenz wird nach etwa 150 Generationen erreicht.

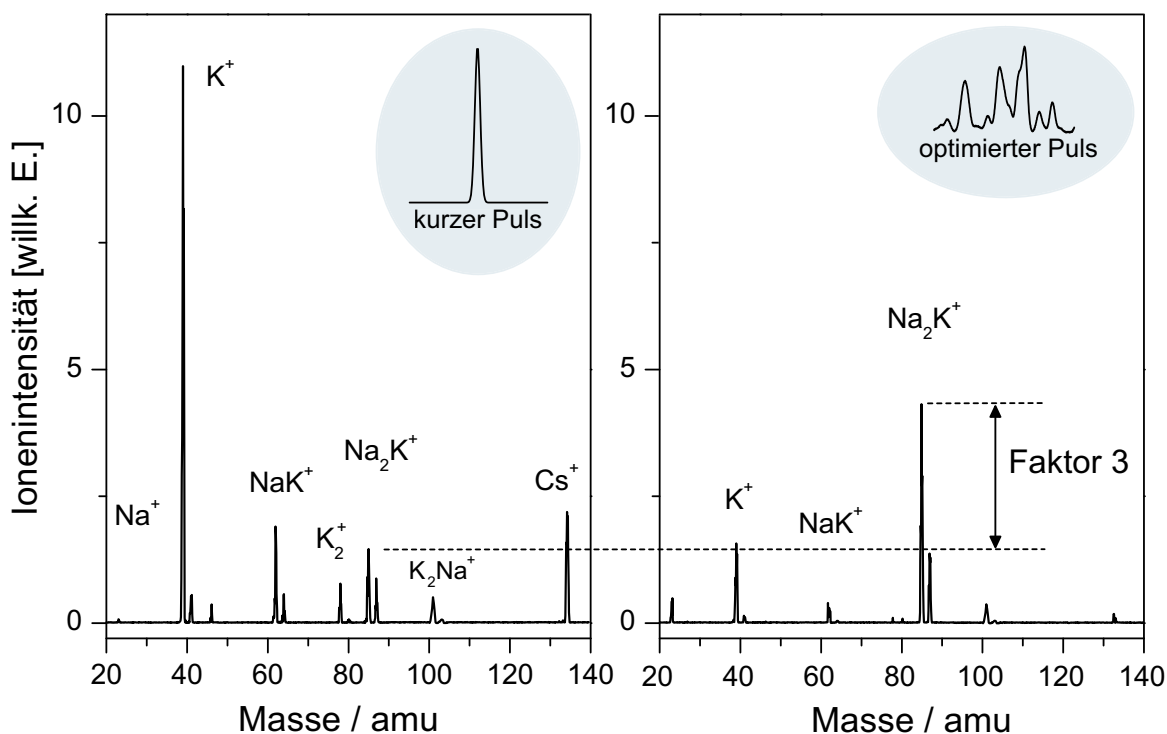
beleuchten. Zum Schluss werden die Möglichkeiten einer parametrische Optimierung getestet.

## 8.1 Freie Optimierung von $\text{Na}_2\text{K}^+$

Die Anfangsparameter des Optimierungsalgorithmus ( $\lambda$ ,  $\mu$  und  $\sigma_0$ ) sowie die Mutationsparameter ( $x$ ,  $c_1$  und  $c_2$ ) werden für die freie Ionisations-Optimierung des Trimers  $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{Na}_2\text{K}^+$  identisch gesetzt wie im Fall der freien Optimierung von  $\text{NaK}^+$  (Kapitel 6). In Abbildung 8.1 ist die Maximierung des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignals einer freien Optimierung dargestellt. Aufgetragen sind die Ionenintensitäten von  $\text{Na}_2\text{K}^+$  jeweils für den besten<sup>1</sup> und schlechtesten Puls pro Generation sowie den Mittelwert aller erzielten Werte einer Generation.

Aufgrund der zufälligen Anfangswerte sind die Pulse zu Beginn lang und unstrukturiert, so dass die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute sehr niedrig ist. Schon nach wenigen Generationen wird allerdings der Wert eines transformlimitierten Pulses überschritten. Der typische Verlauf einer Optimierungskurve zeigt einen steilen Anstieg und eine flache Sättigung. Konvergenz wird in diesem Beispiel nach etwa 150 Generationen erreicht. Die erzielte Ionenausbeute beträgt das Dreifache der Ionenintensität, die mit einem transformlimitierten Puls erzielt wird. Man

<sup>1</sup>Die Bezeichnung „gut“ und „schlecht“ wird anhand der Bewertung durch die Höhe der jeweils erzielten  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute vorgenommen.



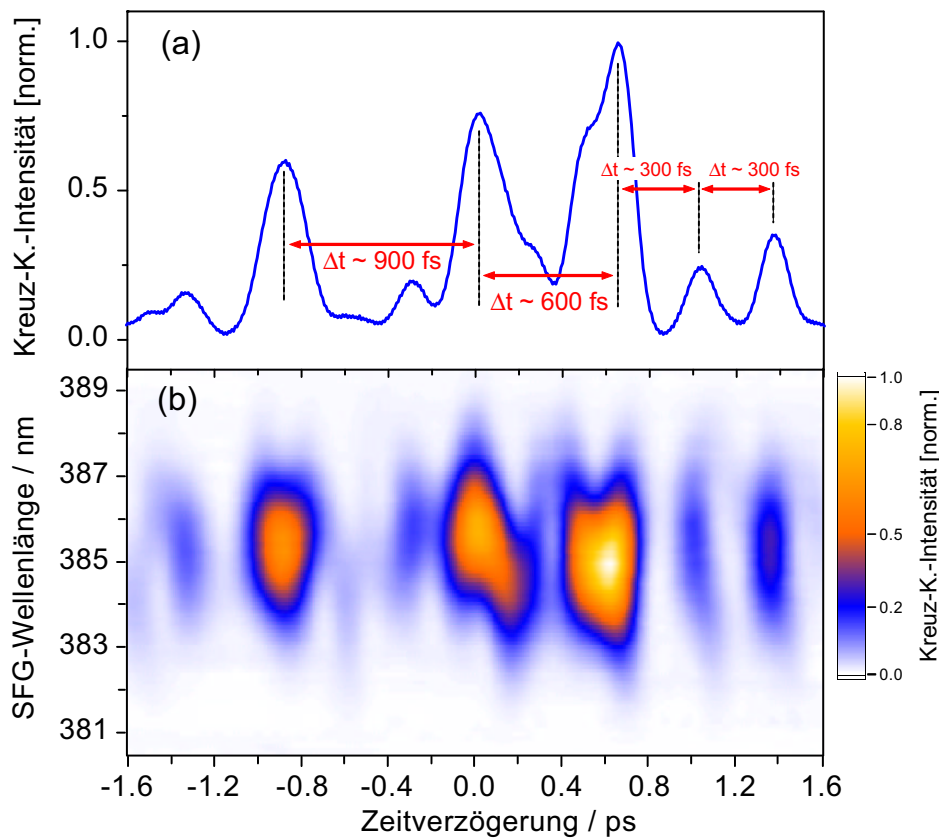
**Abbildung 8.2:** Massenspektren der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Optimierung. (a): Massenspektrum eines transform-limitierten Pulses. (b): Massenspektrum des optimierten Pulses. Die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute ist um den Optimierungsfaktor  $\kappa \approx 3$  angestiegen.

beachte, dass die Ausbeute eines kurzen Pulses im Vergleich zur  $\text{NaK}^+$ -Optimierung sehr früh überschritten wird.

In Abbildung 8.2 wird die Verteilung der mit der optimierten Pulsform photoionisierten Teilchen (b) verglichen mit der Ionenverteilung eines transform-limitierten Pulses (a). Ofentemperatur und Argon-Vordruck des Clusterstrahls sind so gesetzt, dass größere Cluster als die Trimere  $\text{Na}_2\text{K}$  und  $\text{K}_2\text{Na}$  so wenig wie möglich im Strahl vorhanden sind ( $T_{\text{Ofen}} = 650^\circ \text{C}$  und  $p_{\text{Ar}} = 3.0 - 3.5 \text{ bar}$ ). Der Peak bei  $m = 133 \text{ amu}$  entspricht  $\text{Cs}^+$ , das als Hintergrund immer in der Kammer ist. Aus dem Vergleich der beiden Spektren ergibt sich ein Anstieg der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute von  $\kappa = I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}} = 2.9$ . Deutlich ist zu erkennen, dass der optimierte Puls die Ionenintensitäten aller anderen Massen reduziert. Die entsprechenden Optimierungsfaktoren sind in Tabelle 8.1 eingetragen.

Partikel	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NaK}^+$	$\text{K}_2^+$	$\text{Na}_2\text{K}^+$	$\text{K}_2\text{Na}^+$
Optimierungsfaktor $\kappa$	0.2	0.14	0.22	0.16	2.9	0.69

**Tabelle 8.1:** Optimierungsfaktoren  $\kappa = I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}}$  der im Clusterstrahl vorhandenen Partikel nach  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Optimierung.



**Abbildung 8.3:** Pulsform eines auf maximale  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute optimierten Pulses. (a): Kreuzkorrelations-Spur. (b): XFROG-Spur.

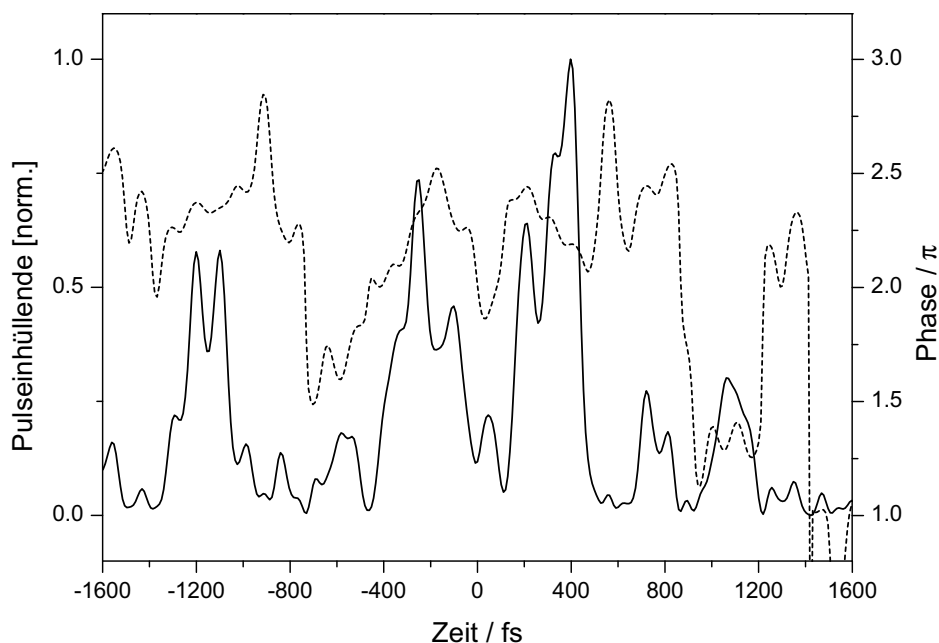
### 8.1.1 Analyse der Pulsformen

In Abbildung 8.3 ist eine optimierte Pulsform dargestellt. Die Kreuzkorrelation 8.3 (a) zeigt eine Sequenz aus mehreren Pulsen. Die drei Hauptpulse trennen die Abstände  $\Delta t_{1,2} \approx 900$  fs und  $\Delta t_{2,3} \approx 600$  fs. Damit stehen die Pulsabstände im Verhältnis  $\Delta t_{1,2} : \Delta t_{2,3} \approx 1.5 : 1$ . Dieses Verhältnis der Pulsabstände entspricht der Pulsstruktur, die bei der freien Optimierung von  $\text{NaK}^+$  gefunden wird (siehe Kapitel 6). Die beiden kleinen Pulse am Ende der Pulsform erscheinen jeweils nach  $\Delta t_{3,4} \approx \Delta t_{4,5} \approx 300$  fs. Die Intensitäten der drei Pulse steigen mit zunehmender Zeit an und stehen in einem Verhältnis von  $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 0.6 : 0.75 : 1$ .

Die Zeitabhängigkeit der Spektralkomponenten lässt sich aus Abbildung 8.3 (b) ersehen.  $P_1$  ist weitgehend ungechirpt, während der mittlere Puls  $P_2$  positiv gechirpt ist. Der dritte Puls  $P_3$  ist auf der langwelligen Seite zweigeteilt.

Der aus der XFROG-Spur errechnete Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsform (Abbildung 8.4) ist hoch strukturiert. Die Intensität jedes einzelnen Pulses zeigt Aufspaltungen in Subpulse. Die Phasendifferenz zwischen den Hauptpulsen ist nahezu Null. Nur zwischen dem vierten und fünften Puls besteht eine Phasendifferenz von  $\Delta\psi_{4,5} \approx \pi$ . Jeder Puls zeigt eine eigene Phasenstruktur. Im Falle von  $P_2$  kann der Verlauf negativ quadratisch angenähert werden, woraus sich der positive lineare Chirp erklärt.

Verschiedene Durchläufe der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Optimierung erzielen immer die in Abbildung 8.2

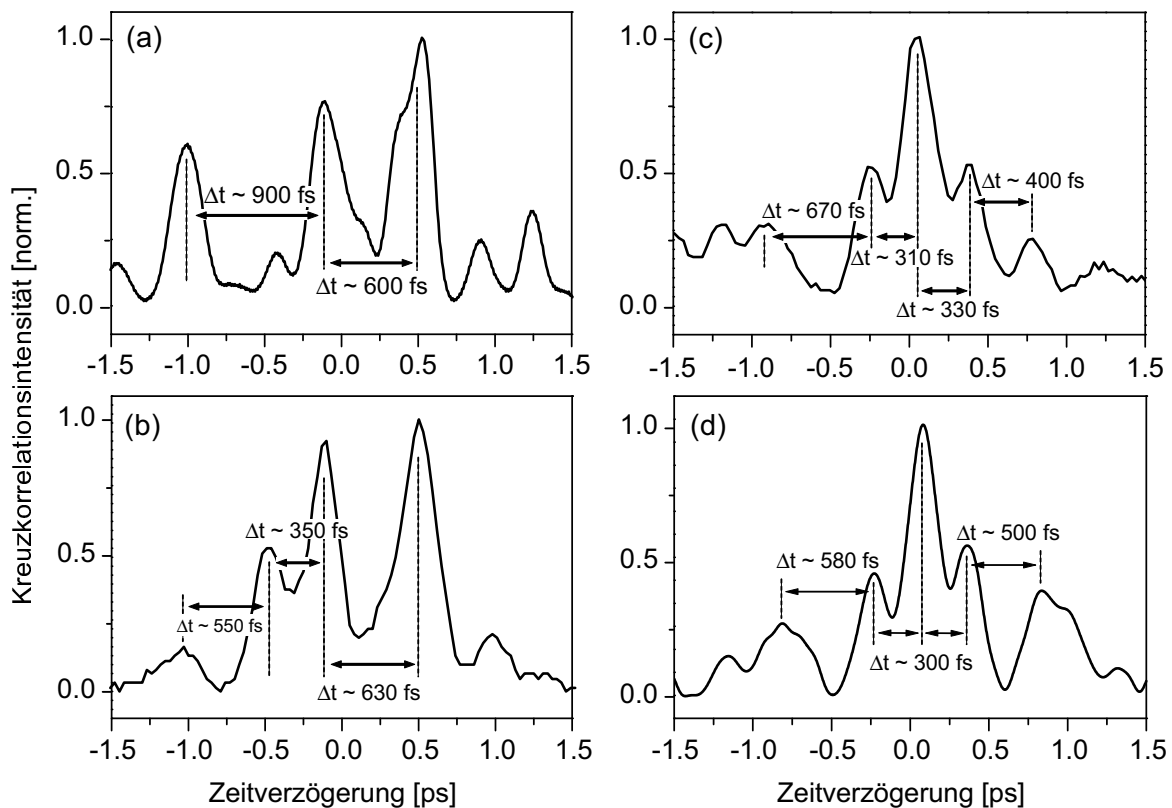


**Abbildung 8.4:** Zeitliche Intensität (durchgezogen) und Phase (gestrichelt) der optimalen Pulsform. Die Daten sind aus der XFROG-Spur in Abbildung 8.3 errechnet worden.

gezeigten Ausbeuten von  $\kappa \approx 3$ . Allerdings können diese Ausbeuten durch unterschiedliche Pulsformen erreicht werden, d.h. der Algorithmus findet bei der freien Optimierung von  $\text{Na}_2\text{K}^+$  verschiedene optimale Pulsformen. In Abbildung 8.5 sind vier dieser optimierten Pulsformen als Kreuzkorrelations-Spuren gezeigt, die in zwei Klassen eingeteilt werden können. Abbildung 8.5 (a) ist die bereits in Abbildung 8.3 dargestellte Pulsform. Der Vergleich mit der in Abbildung 8.5 (b) gezeigten Pulsform zeigt eine wichtige Strukturähnlichkeit: Die dominanten drei fast vollständig voneinander getrennten Pulse treten in Abständen auf, deren Verhältnis  $\Delta t_{1,2} : \Delta t_{2,3} \approx 0.5 : 1$  entspricht. Zum Vergleich: Pulsform 8.3 (a) zeigt ein Verhältnis  $1.5 : 1$ . Also ist die Halbzahligkeit des Abstands  $\Delta t_{1,2}$  wichtig. Dieses Resultat ist bereits für die  $\text{NaK}^+$ -Optimierung als strukturimmanent identifiziert worden. Darüberhinaus beträgt sowohl in Pulsform 8.3 (a) als auch in Pulsform 8.3 (b)  $\Delta t_{2,3} \approx 600$  fs. Der Abstand zwischen den ersten beiden Pulsen beträgt für die Pulsform in Abbildung 8.5 (b)  $\Delta t_{1,2} \approx \frac{1}{2}\Delta t_{2,3} \approx 350$  fs. Die Intensitäten der Pulse nehmen mit der Zeit zu. Es ergibt sich ein Verhältnis  $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 0.52 : 0.92 : 1$ .

Die zweite Klasse von Pulsformen ist symmetrisch bezüglich eines (frei wählbaren) Zeitnullpunktes (Abbildung 8.5 c und 8.5 d). Die Zentralstruktur besteht ebenfalls aus einer Dreierpuls-Sequenz, wobei der Abstand zwischen den Pulsen  $\Delta t_{1,2} \approx \Delta t_{2,3} \approx 300$  fs in etwa gleich ist. Die Intensität des mittleren Pulses ist etwa doppelt so groß wie die der beiden Seitenpulse. Das Intensitätsverhältnis beträgt  $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} \approx 1 : 2 : 1$ . Zu beiden Seiten der zentralen Pulsstruktur bestehen breite und schwache Substrukturen. Der Abstand der vorderen Seitenstruktur zum ersten Puls der Hauptstruktur  $P_1$  beträgt zwischen 580 und 670 fs, der Abstand des dritten Pulses  $P_3$  zur hinteren Seitenstruktur beträgt zwischen 400 und 500 fs.

Die Pulsstruktur dieser ‘‘Klasse‘‘ ist vergleichbar mit der parametrisiert optimierten Puls-



**Abbildung 8.5:** Kreuzkorrelationen einiger frei optimierter Pulsformen, die maximale  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute erzielen. Die erhaltenen Pulsformen lassen sich in zwei Klassen einteilen. (a) und (b) bestehen aus drei Pulsen, deren Abstand im Verhältnis 1.5 : 1 bzw. 0.5 : 1 auftreten. (c) und (d): Symmetrische Pulsformen bestehend aus einer zentralen Dreierpuls-Struktur. Die Abstände der Subpulse betragen etwa 300 fs.

form für  $\text{NaK}$  (unter der Restriktion  $\tau > 180$  fs) und  $\text{K}_2$ . Dort kann der Pulsverlauf auf sequenzielle Anregungs-Ionisierungsschritte zurückgeführt werden, bei denen der intensive Mittelpuls für Ionisierung und erneute Anregung verantwortlich ist. Für  $\text{Na}_2\text{K}$  können die Pulsabstände allerdings nicht mit der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets ( $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} = 500$  fs) in Übereinstimmung gebracht werden. Vielmehr deuten die optimierten Pulsformen an, dass das Wellenpaket etwa 300 fs benötigt, um effektiv ionisiert zu werden. Da Pulsform (a) einen Abstand von  $\Delta t_{1,2} \approx 900$  fs zeigt, ist davon auszugehen, dass die Dauer von 300 fs einer halben Umlaufbewegung entspricht, so dass eine volle Periode später dieselbe Ionisierungswahrscheinlichkeit erreicht werden kann ( $3 \cdot 300$  fs = 900 fs).

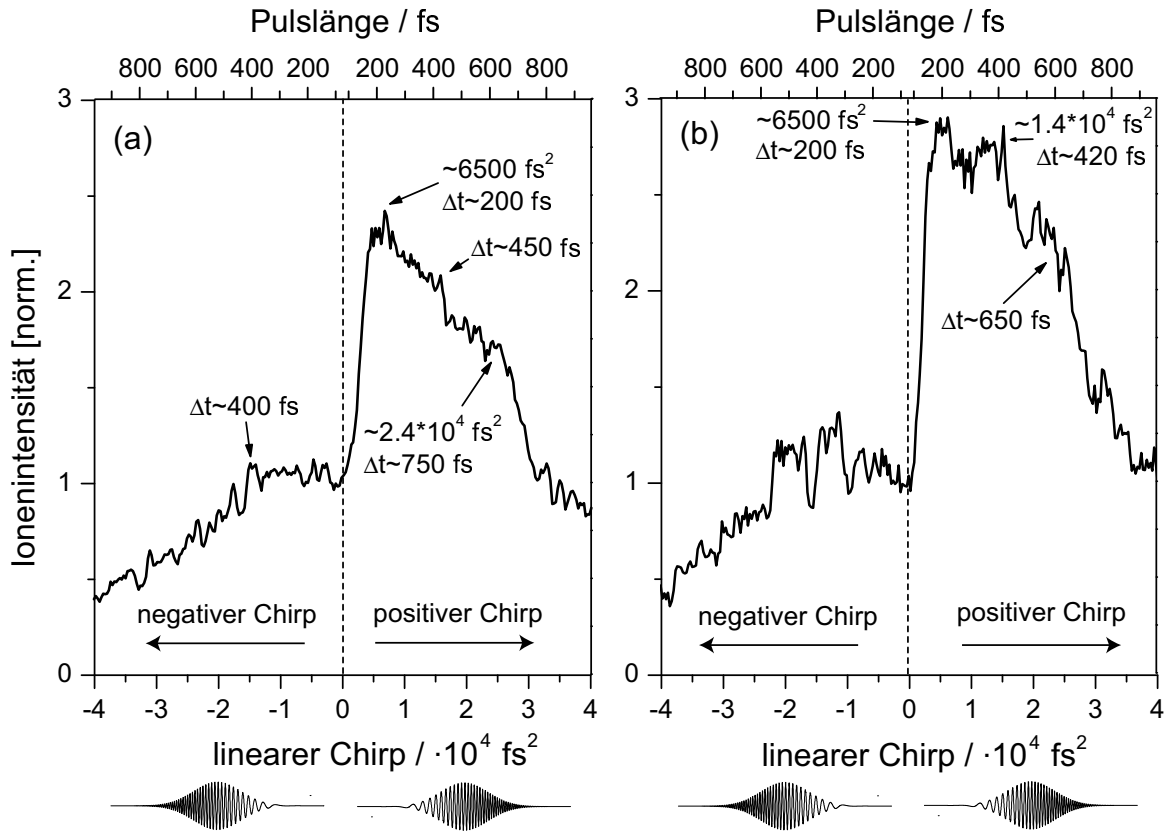
Es lassen sich folgende Punkte als Ergebnis der freien Optimierung von  $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{Na}_2\text{K}^+$  festhalten:

- Die optimierte Ausbeute gegenüber einem transform-limitierten Puls von  $\kappa_{\text{Na}_2\text{K}} \approx 3$  ist sehr hoch. Die Vergleichswerte von  $\text{NaK}$  ( $\kappa_{\text{NaK}} < 2$ ) sind deutlich geringer.
- Es existiert eine Reihe von optimalen Pulsformen, deren Ausbeute der Algorithmus nicht unterscheiden kann.

- Die Komplexität der optimierten Pulsform hat gegenüber der  $\text{NaK}^+$ -Optimierung zugenommen. Die Pulsformen sind nicht mehr einfach strukturiert und bestehen aus mehreren Subpulsen. Die zeitliche Phase  $\varphi(t)$  der Pulsform (gestrichelte Kurve in Abbildung 8.4) zeigt einen komplexen Verlauf, die Pulse  $P_2$  und  $P_3$  sind gechirpt. Der Chirp könnte zum Beispiel das Wellenpaket an den richtigen Ort auf der zweiten Potenzialfläche fokussieren, einen stimulierten Ramanprozess auslösen oder die Resonanzbedingung der Übergänge in höhere Zustände optimieren. Auf den Einfluss des Chirps und insbesondere auf die Bedeutung des positiven Chirps bei der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute wird in Kapitel 8.2.1 eingegangen.
- Aus diesen Strukturen lassen sich in vielen Fällen zentrale Dreierpuls-Sequenzen identifizieren. Analog zur  $\text{NaK}^+$ -Optimierung ergeben sich optimale Pulsformen, deren Pulsabstände der Bedingung  $\Delta t_{1,2} : \Delta t_{2,3} \approx 1.5 : 1$  genügen. Der strukturbestimmende Grundabstand der Pulse beträgt  $\Delta t_g \approx 600$  fs bzw.  $\Delta t_g/2 \approx 300$  fs.
- Für Pulsform (c) und (d) (Klasse 2) sind die relativen Intensitäten derart verschieden, dass eine Unterscheidung in einphotonische und zweiphotonische Prozesse nahegelegt wird. Analog zu den optimalen Pulsformen der Dimere  $\text{NaK}$  und  $\text{K}_2$  ist der mittlere Puls deutlich intensiver als die beiden anderen Pulse. Für die Pulsformen der Klasse 1 [Pulsform (a) und (b)] ist dies nicht der Fall, d.h. die Pulsamplituden sind vergleichbar bzw. der dritte Puls besitzt eine etwas größere Intensität (nicht der mittlere). Dies deutet auch darauf hin, dass der Prozess der transienten Ionisierung des Trimers  $\text{Na}_2\text{K}$  komplexer abläuft als lediglich über eine einzige angeregte Potentialfläche. Vielmehr liegt in Anbetracht der drei relativ identischen Pulsamplituden die Vermutung nahe, dass die dreiphotonische Ionisierung in drei einphotonischen Schritten vonstatten geht.
- Die Strukturidentität der hier gefundenen Pulsabstände mit den in Kapitel 6 für die Ionisierung des Dimers  $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$  optimalen Pulse deutet zusätzlich auf einen transienten Übergang unter Ausnutzung der Dynamik einer speziellen Fläche hin. Die optimierte Pulsform könnte einen sequenziellen Pump-Probe-Pump-Probe-Mechanismus oder einen Pump-Probe-Probe-Mechanismus ausnutzen. Für ersteren sprechen die symmetrischen Pulse im halben Pulsabstand  $\Delta t_g/2 \approx 300$  fs. Letzterer kommt für die nicht-symmetrischen Pulse mit  $\Delta t_{1,2} : \Delta t_{2,3} \approx 1.5 : 1$  und  $\Delta t_{1,2} : \Delta t_{2,3} \approx 0.5 : 1$  aufgrund der Halb- (bzw. Anderthalb-) Zähligkeit des Pulsabstands in Betracht. Im Gegensatz zum  $\text{NaK}$  stimmt der Pulsabstand ( $\Delta t_g \approx 600$  fs) nicht mit der gemessenen Oszillationsperiode des Wellenpakets ( $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} = 500$  fs) überein. Der optimale Zeitpunkt der Einstrahlung bzw. des Übergangs in den nächsten Zustand ist damit nicht identisch mit dieser (halben) Oszillationsperiode. Das deutet darauf hin, dass die im Pump-Probe-Spektrum sichtbare primär schwingende Mode ( $\nu_2 = 67 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht identisch ist mit der beim Kontrollvorgang ausgenutzten Schwingung. Eine möglicherweise zugrundeliegende Schwingungsperiode von  $T_{osz} \approx 600$  fs entspricht der Frequenz  $\nu = 55.5 \text{ cm}^{-1}$ , die jedoch nicht im Pump-Probe-Spektrum erscheint.

## 8.2 Ein-Parameter-Optimierung der $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Intensität

Der Einfluss der systematischen Variation einzelner Parameter der Pulsform auf die Intensität des Ionensignals  $\text{Na}_2\text{K}^+$  wird in diesem Kapitel untersucht. Ziel ist das Verständnis des Steuerungsprozesses durch das optimierte Laserfeld.



**Abbildung 8.6:** Abhängigkeit des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignals vom linearen Chirp des fs-Pulses. (a): Das Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$ . (b): Das Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$ .

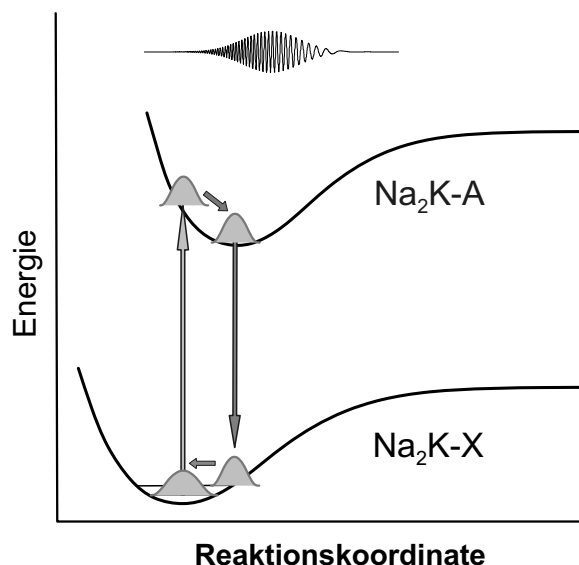
### 8.2.1 Einfluss des linearen Chirps

Zunächst wird die Abhängigkeit des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignals von der Größe und Richtung des linearen Chirps gemessen. In Abbildung 8.6 ist das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signal für einen linear gec chirpten Puls zwischen  $b_2 = -4 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$  und  $b_2 = +4 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$  in Schritten von  $\Delta b_2 = 300 \text{ fs}^2$  dargestellt. Da linear gec chirpte Pulse zeitlich verbreitert werden, ist zusätzlich die Pulslänge eingetragen. Abbildung 8.6 (a) zeigt die Chirpabhängigkeit für das häufigere und oben untersuchte Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$ . Das Verhältnis der Ionenintensitäten der beiden Isotope  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  beträgt etwa 3 : 1. In Abbildung 8.6 (b) ist das Spektrum für das größere Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  dargestellt.

Für  $b_2 = 0$  wird ein transform-limitierter Puls erhalten. Negativer Chirp läßt das Signal lediglich gering ansteigen und erreicht ein flaches Maximum bei  $b_2 \approx -1.5 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ . Die entsprechende Pulslänge beträgt  $\Delta t \approx 400 \text{ fs}$ . Dieses Maximum ist für das Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  etwas ausgeprägter.

Für positiven Chirp dagegen steigt die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute dramatisch an und erreicht für beide Isotope bei etwa  $b_{2,max} = 6.5 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$  das Maximum. Die zugehörige Pulslänge beträgt  $\Delta t \approx 200 \text{ fs}$ . Der Optimierungsfaktor beträgt im Falle des  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$   $\kappa = 2.35$  und für das größere Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$   $\kappa = 2.9$ . Ein weiteres lokales Maximum findet sich bei einem positiven Chirp der Pulslänge  $\Delta t \approx 420 - 450 \text{ fs}$ . Erst für Pulslängen  $\Delta t > 650 \text{ fs}$  reduziert sich das





**Abbildung 8.7:** Schematische Darstellung der chirpinduzierten impulsiv stimulierten Ramanstreuung. Der führende blaue Teil des negativ gechirpten Pulses erzeugt ein Wellenpaket auf der angeregten Potenzialfläche. Die nachlaufenden roten Spektralkomponenten können die Population durch einen stimulierten Ramanprozess (ISRS) wieder in den Grundzustand pumpen, so dass ein Wellenpaket im Grundzustand entsteht und die Population im angeregten Zustand für eine weitere Anregung ins ionische Kontinuum verloren geht.

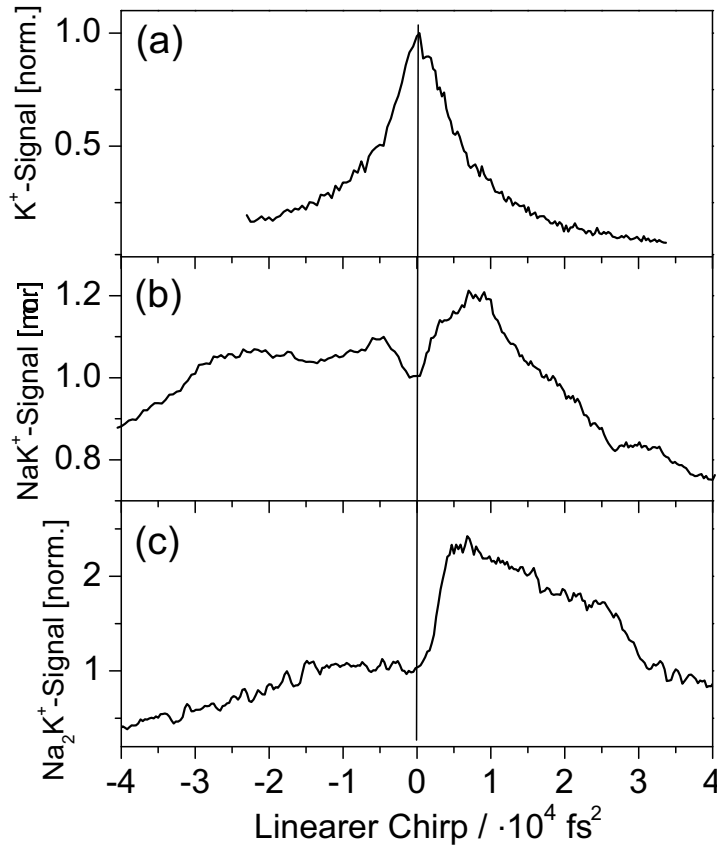
Ionensignal in etwa auf das Niveau des transform-limitierten Pulses. Man beachte, dass sich für einen gechirpten Puls der Länge  $\Delta t = 650$  fs die Peak-Intensität des Pulses gegenüber einem transform-limitierten Puls um einen Faktor 6 reduziert hat.

Festzuhalten sind folgende Punkte:

- Die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenintensität hängt deutlich vom Vorzeichen des linearen Chirps ab. Während ein negativer Chirp nur zu einem leichten Anstieg des Signals führt, lässt ein geringer positiver Chirp das Ionensignal mehr als verdoppeln.
- Die maximierte Ausbeute erhöht sich im Fall des bisher untersuchten häufigeren Isotops  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$  um einen Faktor  $\kappa_{39} = 2.35$  gegenüber einem kurzen Puls. Zum Vergleich: Der Optimierungsfaktor des frei optimierten Pulses beträgt  $\kappa \approx 3$ .
- Für das größere Isotops  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  wird eine strukturell identische Abhängigkeit vom linearen Chirp des Pulses gefunden. Allerdings ist der Maximierungsprozess des positiven Chirps bei  $b_2 = 6.5 \cdot 10^3 \text{ fs}^2$  deutlich effektiver als beim kleineren Isotop. Der Optimierungsfaktor  $\kappa_{41} = 2.9$  ist etwa 25% größer.

Das Maximum des Ionensignals wird für Pulslängen  $\Delta t \approx 200 - 450$  fs, d.h.  $\Delta t \approx 300 \pm 100$  fs, erreicht. Damit kann der erste Teil des Pulses ein Wellenpaket im angeregten Zustand erzeugen, während der zweite Teil zu Zeiten eingestrahlt wird, bei denen ein effektiver Übergang in den ionischen Zustand gegeben ist. Warum gilt diese Behauptung nun nicht für den negativ gechirpten Puls, für den nur ein sehr geringer Anstieg des Ionensignals beobachtet wird?

Negativ gechirpte Pumpimpulse können über einen resonanten Ramanprozess die erzeugte Population auf der angeregten Fläche zurück in einen vibronisch angeregten Zustand der



**Abbildung 8.8:** Vergleich der Ionenausbeute verschiedenen Teilchen in Abhängigkeit vom linearen Chirp eines fs-Pulses. (a): Ionenausbeute von atomarem Kalium  $\text{K}^+$ . (b): Ionenausbeute des Dimers  $\text{NaK}^+$ . (c): Ionenausbeute des in Abbildung 8.6 (a) gezeigten  $\text{Na}_2\text{K}^+$ . Man beachte die unterschiedliche Skalierung der y-Achse.

Grundzustandsfläche transferieren. Dieser Vorgang wurde sowohl theoretisch [213] als auch experimentell [214] gezeigt und zuletzt auch im Alkalitrimer  $\text{Na}_3$  demonstriert [62]. Für einen negativ gechirpten Puls folgen die roten Spektralkomponenten den blauen. In vielen Molekülen sind die angeregten Zustände zu größeren Kernkoordinaten verschoben, so dass die Energiedifferenz der Potentiale mit der Kernkoordinate abnimmt. Ein von den blauen Komponenten am inneren Umkehrpunkt erzeugtes Wellenpaket propagiert in Richtung größerer Kernkoordinaten, so dass zu einem späteren Zeitpunkt der rote Schwanz des Pulses einen resonant stimulierten Ramanprozess auslösen kann und die Population wieder in den Grundzustand transferiert (siehe Abbildung 8.7). Für positiv gechirpte Pulse tritt dieser Effekt nicht auf [214].

Damit lässt sich die Abhängigkeit des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signals vom Vorzeichen des Chirp folgendermaßen erklären: Der positiv gechirpte Puls kann die mit dem ersten Teil des Pulses im angeregten Zustand erzeugte Population effektiv ("zur richtigen Zeit") in höher angeregte Neutralzustände oder in ionische Zustände transferieren. Dabei erscheint es plausibel, dass die verspätet angebotenen höheren Energien am äußeren Umkehrpunkt resonante Zustände

treffen können, die mit kleinen Energien nicht erreicht werden. Somit wäre ein resonanter Übergang möglich, der für negativen Chirp ausbleiben würde. Andererseits verliert der negative Chirp durch den Dump-Prozess einen beträchtlichen Teil der Population für die weitere Anregung und erreicht somit nur einen Teil der möglichen Ionenausbeute. Zudem kann die zu späteren Zeiten vorhandene kleinere Energie nicht mehr ausreichen, um resonante Zwischenzustände zu treffen. Die deutlich vergrößerte Ausbeute des schwereren Isotops <sup>23</sup>Na<sub>2</sub><sup>41</sup>K ist ohne die detaillierte Kenntnis der Potenzialenergieflächen und Kopplungen nicht zu erklären.

Der Vergleich zum NaK zeigt, dass in beiden Fällen der positive Chirp die deutlich größere Ausbeute erzielt, wobei der Zuwachs im Falle des Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Signals in etwa doppelt so hoch ist wie beim NaK. Im Gegensatz dazu ist der für NaK<sup>+</sup> beobachtete Anstieg bei negativem Chirp im Falle des Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Signals deutlich geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Wahrscheinlichkeit des Dump-Prozesses im Alkalidimer NaK niedriger ist.

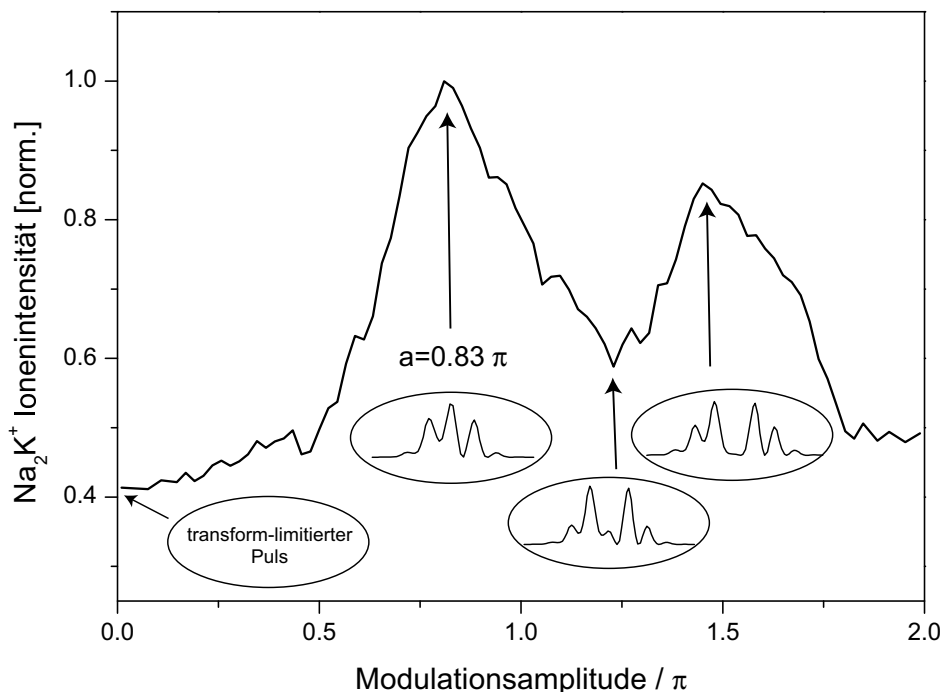
Zum Vergleich ist das Dreiphotonen-Ionisierungssignal des Kalium-Atomions K<sup>+</sup> in Abbildung 8.8 (a) dargestellt, das sowohl für zunehmenden positiven als auch für zunehmenden negativen Chirp deutlich absinkt und keine Abhängigkeit von dem Vorzeichen des Chirps zeigt. Zum weiteren Vergleich ist auch nochmal das NaK<sup>+</sup>-Signal des linearen Chirp in Abbildung 8.8 (b) dargestellt. Man beachte die Skalierung der y-Achse.

### 8.2.2 Intensitäten einer Pulssequenz

In diesem Kapitel wird der Einfluss der relativen Intensitäten der Pulse einer Pulssequenz mit festem Pulsabstand untersucht. Eine sinusförmige Phasenmodulation erzeugt Pulssequenzen, deren relative Intensitäten durch die Amplitude  $a$  der Modulation gesteuert werden (siehe Abschnitt 4.4.5).

Das Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Ionensignal unterliegt einer starken Modulation bei Variation der Amplitude  $a$  zwischen 0 und  $2\pi$ . Abbildung 8.9 zeigt das Spektrum für  $\tau = 200$  fs ( $c = 0$ ). Die Ionenintensität ist für kleine Modulationsamplituden gering. Das Maximum wird bei  $a = 0.83\pi$  erreicht. Das verbesserte Ionensignal beträgt  $\kappa = 2.38$ . Ein kurzer unmodulierter Puls erzeugt also deutlich weniger photoionisiertes Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup> als eine Pulssequenz bestehend aus drei Teilpulsen. Man beachte wiederum, dass die Peak-Intensität der modulierten Pulsform um mehrere Größenordnungen gegenüber dem transform-limitierten Puls gesunken ist. Für größere Modulationsamplituden fällt das Signal zunächst wieder ab und erreicht ein Minimum bei  $a = 1.22\pi$ . Ein zweites Maximum schließt sich für  $a = 1.44\pi$  an, dessen Ionensignal etwa 15% unter dem Maximum bei  $a = 0.83\pi$  bleibt.

In Abbildung 8.9 sind die relativen Intensitäten der drei ausgezeichneten Pulszüge dargestellt. Für den festen Pulsabstand von  $\tau = 200$  fs wird somit das größte Signal (Optimierungsfaktor  $\kappa = 2.38$ ) mit einer Pulsform erzielt, deren drei Puls Intensitäten im Verhältnis 0.75 : 1 : 0.75 aufweisen ( $a = 0.83\pi$ ), d.h. wenn der mittlere Puls am stärksten ist. Dem Minimum bei  $a = 1.22\pi$  entspricht ein Pulszug aus fünf Pulsen mit Amplitudenverhältnissen 0.25 : 1 : 0.25 : 1 : 0.25. Das zweite Maximum bei  $a = 1.44\pi$  ist eine Pulssequenz aus sieben Pulsen mit Intensitätsverhältnissen 0.1 : 0.5 : 1 : 0 : 1 : 0.5 : 0.1. Die Intensitäten des zentralen Pulses und der beiden Seitenpulse verschwinden fast vollständig, so dass sich hier effektiv eine nicht-äquidistante Viererpuls-Sequenz gebildet hat. Die ersten drei Pulse zeigen das bekannte Abstandsverhältnis von 0.5 : 1. Der Abstand der beiden intensiven Pulse beträgt  $\Delta t_{3,5} = 400$  fs. Daraus lässt sich folgern, dass unter der Bedingung des gegebenen Pulsabstands  $\tau = 200$  fs zwei Maxima erscheinen, deren Struktur weitgehend mit den frei optimierten Pulszügen übereinstimmt. Im folgenden wird die Abhängigkeit der Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Ausbeute vom Pulsabstand



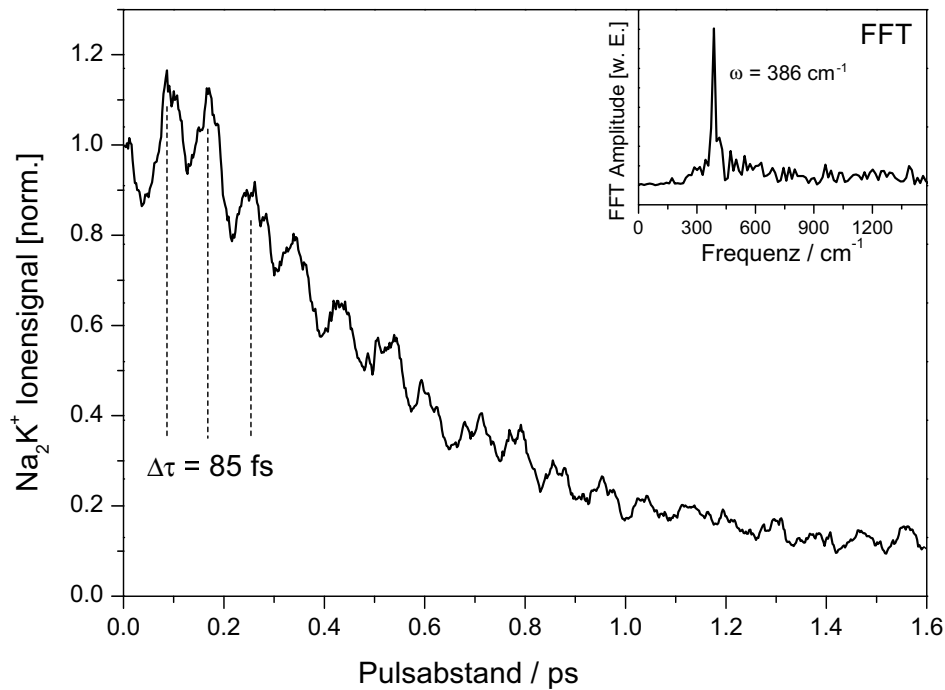
**Abbildung 8.9:**  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute in Abhängigkeit von dem Intensitätsverhältnis der Pulse einer Pulssequenz. Die Amplitude  $a$  der sinusförmigen Phasenmodulation wird zwischen 0 und  $2\pi$  variiert ( $\tau = 200$  fs und  $c = 0$ ).

$\tau$  untersucht.

### 8.2.3 Pulsabstand $\tau$ einer Pulssequenz

In Abbildung 8.10 ist die Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenintensität von dem Abstand  $\tau$  einer Pulssequenz gezeigt. Die äquidistante Pulssequenz wird wiederum mittels der sinusförmigen Phasenmodulation erzeugt ( $a = \pi$  und  $c = \frac{\pi}{2}$ ). Die  $\text{Na}_2\text{K}$ -Ionenintensität fällt mit zunehmendem  $\tau$  ab. Deutlich ist von Beginn an eine regelmäßige Schwingungsstruktur des Signals zu erkennen. Der Oszillationshub ist zwischen 0 und  $\tau \approx 200$  fs maximal. Die maximalen Ionensignale werden bei  $\tau \approx 85$  fs und  $\tau \approx 170$  fs erreicht. Das FFT-Spektrum (FFT=Fast Fourier Transformation) zeigt einen scharfen Peak bei  $\nu = 386 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenz bezieht sich auf den Pulsabstand  $\tau$ . Die aus  $\nu$  bestimmte Oszillationsperiode des Ionensignals beträgt  $\Delta t = \frac{1}{\nu} = 86$  fs, das heißt, dass bei einem zeitlichen Abstand der drei Pulse von  $\Delta\tau = n \cdot 86$  fs maximales  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignal gemessen wird. Man beachte, dass die Struktur auch in dem Bereich  $\tau \leq 180$  fs gilt, in der sich noch keine einzelnen Pulse herausgebildet haben (siehe Abschnitt 4.4.5).

Beim Abfall der Ionen-Intensität mit steigendem  $\tau$  ist zu bedenken, dass die Pulsintensitäten lediglich in dem Bereich bis  $\tau = 200$  fs abfällt (siehe Abschnitt 4.4.5). Für  $\tau \geq 200$  fs werden die Pulse nur noch zeitlich auseinandergeschoben, ohne an Intensität zu verlieren. Der exponentielle Abfall ist daher der Molekulardynamik zuzuschreiben. Die sehr schnellen Oszillationen des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ - Signals mit einer Periode  $\Delta\tau = 85$  fs entsprechen nicht der mit der Pump-Probe Spektroskopie gemessenen Wellenpaketoszillation ( $T_{osz}^{\text{Na}_2\text{K}} = 500$  fs). Eine



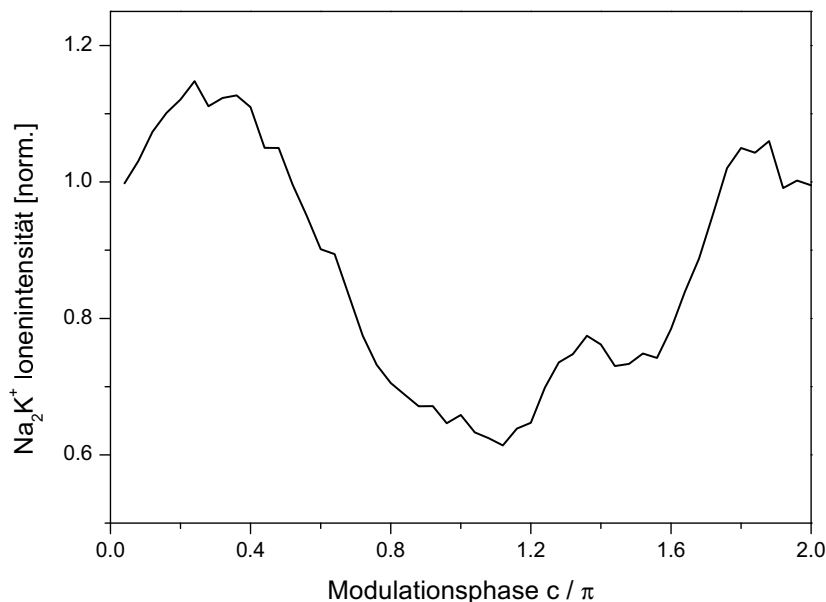
**Abbildung 8.10:** Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenintensität vom zeitlichen Abstand der Pulse  $\tau$  innerhalb der Pulssequenz. Die Modulationstiefe beträgt  $a = \pi$ .

Erklärung kann derzeit nicht gegeben werden.

### 8.2.4 Relative Phase einer Pulssequenz

Die Modulationsphase  $c$  wird zwischen  $0$  und  $2\pi$  variiert. Das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignal wird für  $\tau = 200$  fs und  $a = \pi$  aufgenommen (Abbildung 8.11). Der Phasenfaktor  $c$  überführt die Sinusmodulation ( $c=0$ ) in eine Kosinus- ( $c=\pi/2$ ), eine negative Sinus- ( $c=\pi$ ) und eine negative Kosinusmodulation ( $c=\frac{3}{2}\pi$ ). Entsprechend werden die relativen Phasen  $\Delta\psi$  der einzelnen Pulse innerhalb der Pulssequenz zwischen  $\Delta\psi = \pi$  und  $\Delta\psi = \frac{\pi}{2}$  verschoben (siehe Abschnitt 4.4.5). Wie aus Abbildung 8.11 hervorgeht, beschreibt das Ionensignal pro Zyklus ( $0 - 2\pi$ ) eine einzelne Schwingung. Es existiert pro Zyklus also ein Maximum und ein Minimum der Ionenintensität. Allerdings ist ebenso wie im Fall der relativen Pulsamplituden die Position des Minimums und Maximums stark von dem Pulsabstand  $\tau$  abhängig. Bisher sind die Abhängigkeiten von den drei Parametern  $a$ ,  $\tau$  und  $c$  für jeweils feste Werte der anderen Parameter aufgenommen worden. Im folgenden Abschnitt werden die  $c$ -Abhängigkeit für verschiedene  $\tau$  aufgenommen, denn aus der eindimensionalen  $c$ -Abhängigkeit (für ein festes  $\tau$ ) kann keine Aussage über den Zusammenhang zwischen  $\Delta\psi$  der Pulse und dem erzielten Ionensignal getroffen werden.

Silberberg und Mitarbeiter haben den Einfluss der spektralen Phase eines fs-Pulses bei einem nichtresonanten Zwei-Photonen-Übergang in atomarem Cäsium untersucht [186]. Es konnte gezeigt werden, dass für einen speziellen Pulsabstand ( $\tau = 220$  fs) die Variation  $0 \leq c \leq 2\pi$  zu zwei Maxima und zwei Minima führt, wobei die Maxima der Ausbeute des transform-limitierten Pulses und die Minima der totalen Auslöschung entspricht. Wäh-



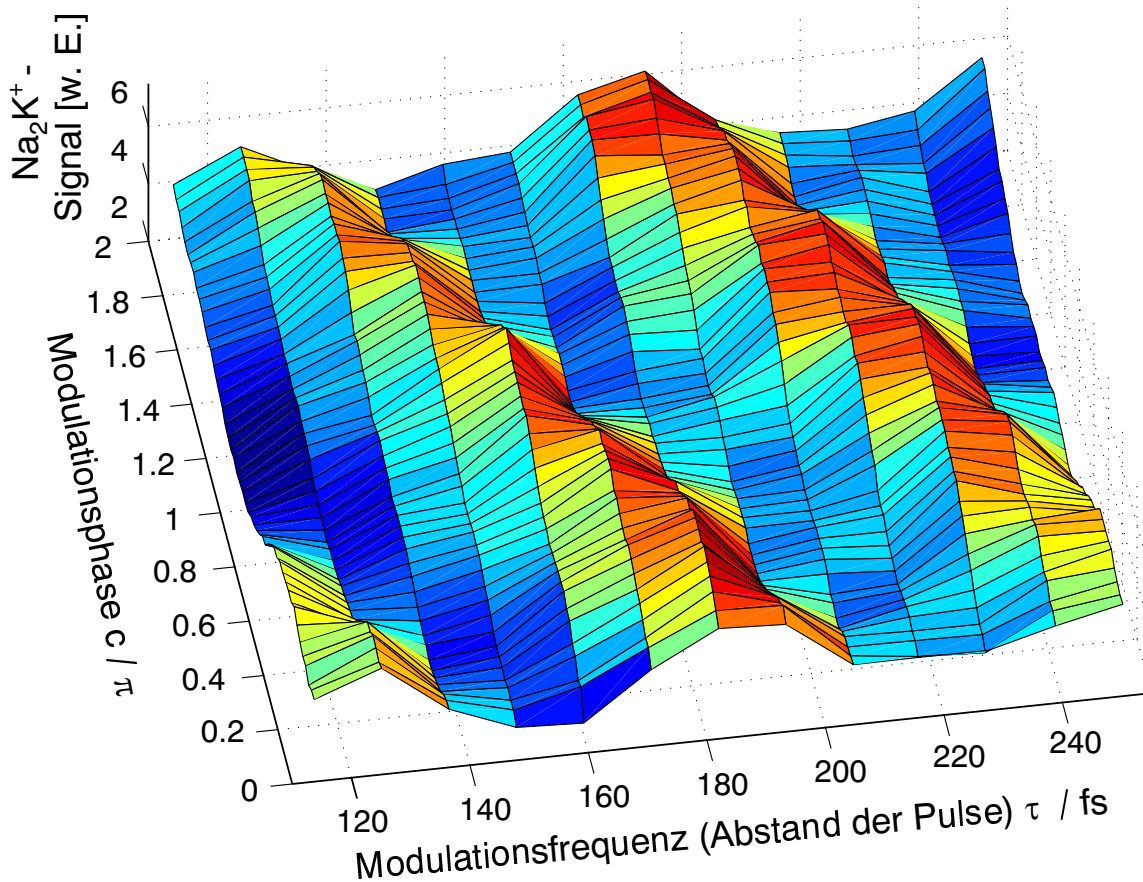
**Abbildung 8.11:**  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignal in Abhängigkeit von der Modulationsphase  $c$ . Die Pulsabstände betragen  $\tau = 200$  fs und die Modulationsamplitude  $a = \pi$ .

rend die Maxima für antisymmetrische Sinusfunktionen ( $c = 0$  und  $c = \pi$ ) erhalten wurden, konnte der Übergang mit symmetrischen Kosinusfunktionen vollständig unterdrückt werden (sogenannte “*dark pulses*”). Die Variation von  $\tau$  findet im Falle der Kosinusfunktionen periodisch weitere Minima bei größeren Werten von  $\tau$ . Diese Interferenzeffekte können im Fall der zweiphotonischen nichtresonanten Übergangs in einem einfachen Modell erklärt werden [186]. Bei mehrphotonischen und resonanten Prozessen unterliegt dieser Ansatz allerdings starken Einschränkungen [187]. Dennoch zeigen die dreiphotonischen  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signale derart starke Schwankungen, dass Interferenzeffekte als wahrscheinlich angenommen werden können.

### 8.2.5 Zweidimensionale Abhängigkeit von Pulsabstand und Phase

Interessant ist es nun, die parametrische Abhängigkeit des Ionensignals  $I(p_1, p_2)$  von verschiedenen Parametern  $p_i$  zu betrachten. Im Prinzip stellen parametrische Abhängigkeitsmessungen  $I(p_1, \dots, p_n)$  ( $n$ : Anzahl der Parameter) die Möglichkeit dar, den gesamten Phasenraum des Optimierungsproblems abzutasten und daraus eine topographische Karte zu erstellen. Für zwei Parameter läßt sich wie hier gezeigt eine solche Karte problemlos darstellen. Für große Parameterräume bietet die multidimensionale Abhängigkeit der Population des Zielzustands die Möglichkeit der Inversion, um Eigenschaften des molekularen Systems zu extrahieren [82]. Für jede mögliche Parameterkombination wird ein Experiment durchgeführt, deren Abbildung auf die multidimensionale Oberfläche die gesteuerte Dynamik des Systems widerspiegelt. Besonders interessant wird dieser Ansatz für den „freien“ Suchraum der 128 Pixelparameter. Hierfür stehen allerdings die effizienten Algorithmen und Rechenleistungen derzeit noch nicht zur Verfügung.

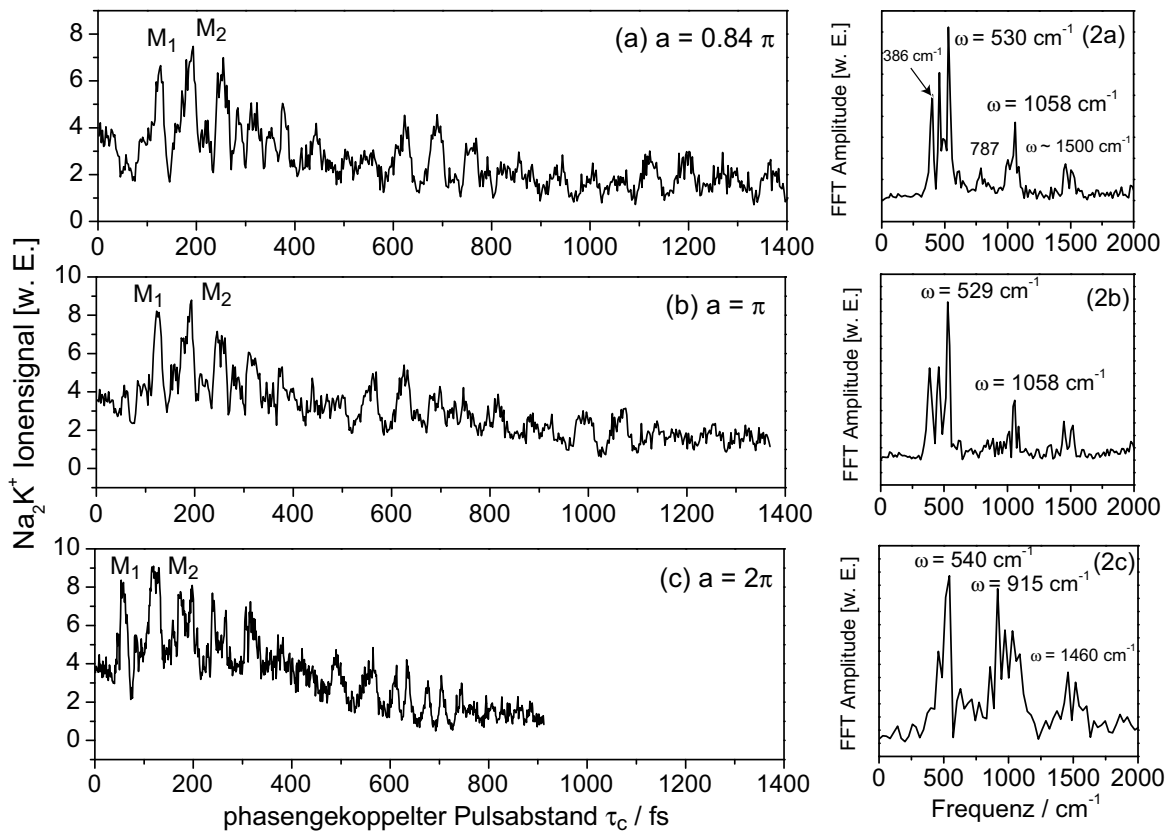
Hier soll der einfache Fall der zweiparametrischen Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenausbeute  $I(\tau, c)$  von Pulsabstand  $\tau$  und relativer Phase  $c$  demonstriert werden. Dazu wird  $\tau$  parame-



**Abbildung 8.12:** 2-dimensionale Abhängigkeit des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignals von dem Pulsabstand  $\tau$  und der Phase  $c$ . Die Intensität des Ionensignals ist farblich kodiert. Es bilden sich diagonal in der  $(\tau, c)$ -Ebene verlaufende Maxima heraus.

trisch variiert und für jedes  $\tau_i$  eine Variation der Phase  $c$  zwischen  $0$  und  $2\pi$  durchgeführt. Das Ionensignal wird aufgezeichnet und die Datensätze zu einer Matrix verbunden. In Abbildung 8.12 ist eine dreidimensionale Darstellung der aus den Messdaten entstandenen Matrix für  $110 \text{ fs} \leq \tau \leq 240 \text{ fs}$  und  $0 \leq c \leq 2\pi$  gezeigt. Die Amplitude der Sinusmodulation beträgt  $a = 0.84\pi$ .

Die Oberfläche des zweidimensionalen Konfigurationsraums zeigt eine gleichmäßige Struktur. Es existiert kein ausgewiesenes globales Maximum, sondern Zonen maximaler Intensität, die sich als Diagonale durch die  $(c, \tau)$ -Fläche ziehen. Der Schnitt durch  $c = 0$  ergibt wieder die in Abbildung 8.10 gezeigte Oszillationsstruktur. Es ist zu erkennen, dass die Phase dieser Oszillation in  $c$ -Richtung linear verschoben wird. Die in Abbildung 8.11 gezeigte Oszillation des Ionensignals mit der Phase  $c$  und damit der relativen Phase der Pulse  $\Delta\psi$  wird mit  $\tau$  phasenverschoben, wobei eine Periode identisch ist mit der Periode  $\Delta\tau = 85 \text{ fs}$  des Spektrums in Abbildung 8.10.



**Abbildung 8.13:**  $\text{Na}_2\text{K}$ -Ionenintensität in Abhängigkeit vom phasengekoppelten Pulsabstand  $\tau_c$  der sinusförmig erzeugten Pulssequenzen. (a): Modulationsamplitude  $a_1 = 2\pi$ . (b): Modulationsamplitude  $a_2 = \pi$ . (c): Modulationsamplitude  $a_3 = 0.82\pi$ . Auf der rechten Seite sind die zugehörigen Fourierspektren gezeigt.

### Diagonaler Schnitt: Gleichzeitige Variation von $\tau$ und $c$

Bewegt man sich entlang einer Diagonalen in der  $(\tau, c)$ -Ebene, die sowohl in  $\tau$ - als auch in  $c$ -Richtung positive Steigung besitzt, d.h. senkrecht zu den Wellen des zweidimensionalen  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionensignals, kann eine größere Frequenz des Ionensignals erwartet werden<sup>2</sup>. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 8.13 gezeigt. Der Variationsparameter wird  $\tau_c$  genannt, da nun die Variation des Pulsabstands gleichzeitig eine Verschiebung der zeitlichen Phase der Pulse bedeutet. Bei Variation von  $\tau$  wird die Phase derart verschoben, dass  $c(\tau) = c(\tau + \Delta\tau)$  gilt, mit  $\Delta\tau = 91$  fs.  $\Delta\tau$  entspricht einem Anstieg der Frequenz um 2 Oszillationsperioden des Sinus auf dem Streifenarray des Modulators.

Gezeigt sind drei Spektren für die Amplituden  $a_1 = 0.84\pi$ ,  $a_2 = \pi$  und  $a_3 = 2\pi$ . Die Amplitude  $a_1$  entspricht den Messungen aus Abbildung 8.12. Das mittlere Ionensignal zeigt lediglich einen leichten Abfall mit zunehmendem Pulsabstand, obwohl die Intensität der Pulse

<sup>2</sup>Wird die Sinusmodulation nicht an der Pixelposition der Zentralwellenlänge fixiert, sondern wählt man den Aufpunkt der Sinusfunktion am ersten Pixel, so bedeutet eine Vergrößerung von  $\tau$  gleichzeitig eine Verschiebung von  $c$ . Bezüglich des zentralen Pixels ist die Modulation nun nicht mehr nur eine antisymmetrische ( $\sin(-x) = -\sin(x)$ ) oder symmetrische Funktion, sondern oszilliert zwischen Spiegelsymmetrie und Antisymmetrie.



bis  $\tau \approx 180$  fs abnimmt. Die drei Spektren zeigen große strukturelle Ähnlichkeiten. Diese Strukturen verschieben sich mit kleinerem  $a$  zu größeren Pulsabständen, wie zum Beispiel die beiden Maxima  $M_1$  und  $M_2$  zeigen. Deutlich ist ebenfalls das Auftreten des ersten Peaks bei  $\tau_c = 56$  fs im Spektrum von  $a = 2\pi$  zu erkennen. Auch für den Fall von neun Subpulsen ( $a = 2\pi$ ) wird eine klare Struktur erhalten. Die entsprechenden Messungen des  $\text{NaK}^+$ -Ionensignals (Abbildung 6.23) führten zu Spektren, die nicht mit denen der einfacheren Pulszüge ( $a \approx \pi$ ) zu vergleichen sind.

Auf der rechten Seite der Abbildung 8.13 sind die Fouriertransformierten (FFT) der jeweiligen Spektren dargestellt. Die Frequenz  $\omega$  ist bezogen auf den Abstand der Pulse  $\tau_c$ . Alle drei Spektren zeigen die größte Amplitude bei  $\nu \approx 530 - 540 \text{ cm}^{-1}$ . Die bei der reinen  $\tau$ -Abhängigkeit gefundene Frequenz von  $\nu = 386 \text{ cm}^{-1}$  erscheint auch, ist allerdings deutlich schwächer. In den Spektren von  $a = 0.84\pi$  und  $a = \pi$  finden sich ebenfalls die zweiten Harmonischen der Hauptschwingung ( $\nu_2 = 1058 \text{ cm}^{-1}$ ).

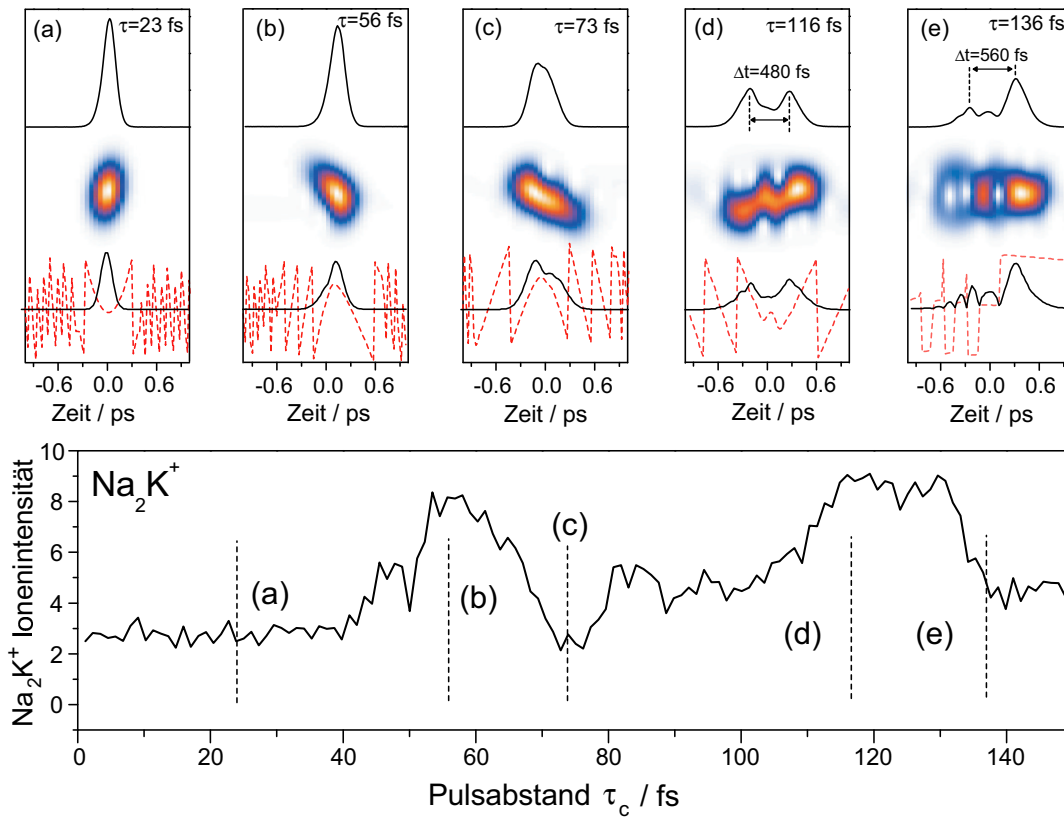
Im folgenden werden die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeuten der drei Spektren aus Abbildung 8.13 verglichen mit den zugehörigen Pulsformen. Dabei zeigt es sich, dass großen Sprünge der Ionenintensität durch kleine Änderungen der Pulsform verursacht werden.

### Modulationsamplitude $a = 2\pi$

Die durch  $a = 2\pi$  erzeugte Pulssequenz besteht aus neun Pulsen: Die beiden äußeren Pulse sind sehr klein, während dritter und siebter Puls etwa doppelt so intensiv sind wie die restlichen Pulse (siehe Abschnitt 4.4.5). Diese vollständige Sequenz ist erst für  $\tau \geq 200$  fs herausgebildet. In Abbildung 8.14 ist ein Ausschnitt des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Spektrums ( $0 \leq \tau \leq 150$  fs) aus Abbildung 8.13 (c) gezeigt.

Zusätzlich sind die Pulsformen für  $\tau_c = 22$  fs, 56 fs, 73 fs, 116 fs und 136 fs in dreifacher Darstellung eingetragen. Oben sind die experimentellen Kreuzkorrelationen, in der Mitte die simulierten XFROG-Spuren und unten die simulierten zeitlichen Intensitäts- und Phasenverläufe gezeigt. Diese Pulsformen entsprechen jeweils einem minimalen und maximalen Ionensignal für die ersten beiden Peaks. Aus dem Vergleich der Pulsformen wird zunächst deutlich, dass der Chirp bei der Erklärung der hohen  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeuten eine wichtige Rolle spielt.

Bereits beim Einfluss des linearen Chirps in Abbildung 8.6 wurde beobachtet, dass eine zeitlich gestreckte und damit intensitätsreduzierte Pulsform zu einer Erhöhung des Ionensignals um über zwei Größenordnungen führen kann. Die beiden ersten Maxima des  $\text{Na}_2\text{K}$ -Ionensignals bei  $\tau_c = 56$  fs und  $\tau_c = 117$  fs zeigen, dass eine große Änderung des Ionensignals mit einer sehr geringen Änderung der Pulseinhüllenden erreicht werden kann. Für kleine Modulationsfrequenzen können Sinus- und Kosinusfunktionen durch quadratische und kubische Funktionen angenähert werden. Daher sind die gezeigten Pulsformen bei kleinen Modulationsfrequenzen bzw. Pulsabständen  $\tau$  durch den Chirp bestimmt. Der erste Puls für  $\tau = 23$  fs wird genau durch eine halbe negative Kosinusschwingung erzeugt, d.h. es ist ein Puls mit einem leichten negativen Chirp. Der zweite Puls (b) erzeugt das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Maximum in erster Linie durch seinen positiven Chirp. Interessant ist nun die Pulsform (c), die auch von einem positiven Chirp dominiert wird, aber nur ein sehr geringes  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signal liefert. Hier könnte der Grund darin liegen, dass der Chirp bereits zu stark ist. Das größte Ionensignal des gesamten Spektrums liefert Pulsform (d): Die Kreuzkorrelation zeigt einen Doppelpuls mit Pulsabstand  $\Delta t \approx 480$  fs. Im Vergleich zu den anderen Pulsformen ist die Intensität der Pulse relativ niedriger. Der Abstand der beiden Pulse ist vergleichbar mit der Oszillationsperiode



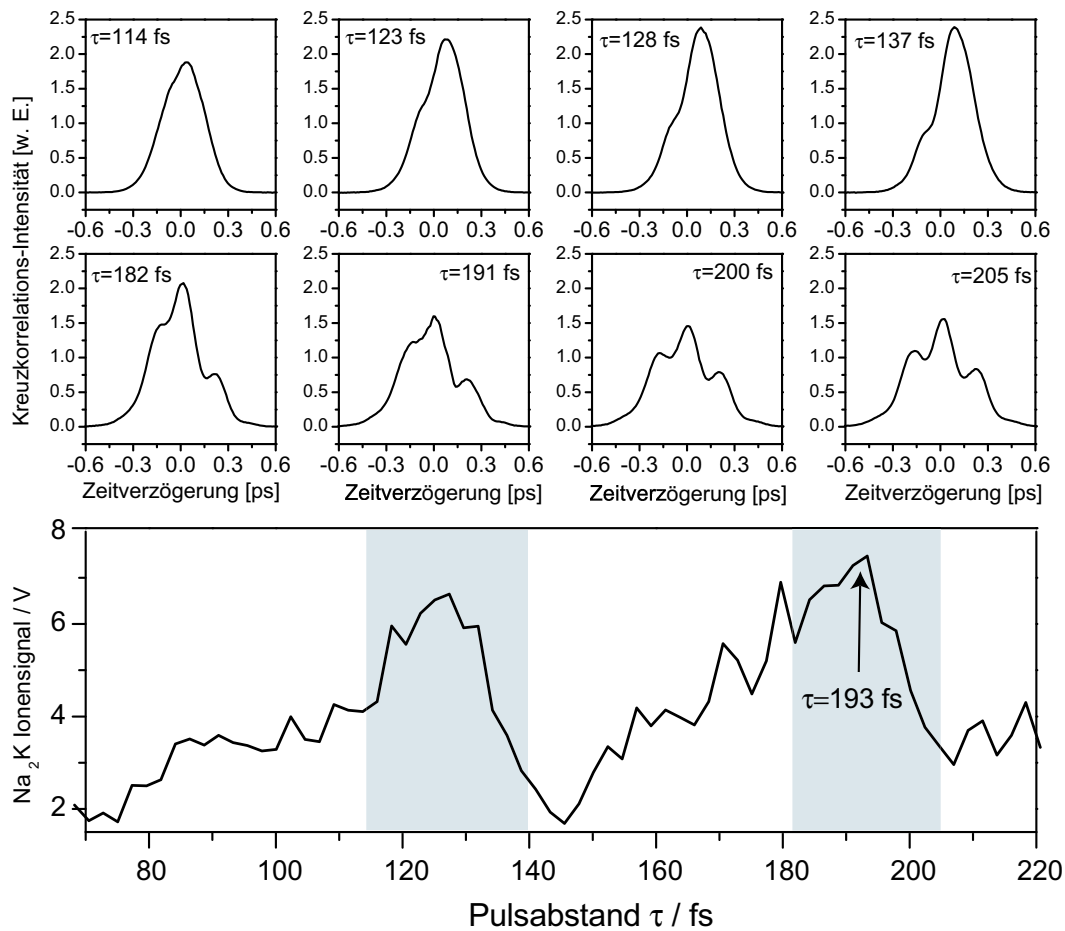
**Abbildung 8.14:** Unteres Bild: Ausschnitt des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Spektrums ( $0 \leq \tau \leq 150$  fs) aus Abbildung 8.13 (c), der die beiden ersten Maxima enthält. Die Modulationsamplitude beträgt  $a = 2\pi$ . Oberes Bild: Kreuzkorrelationen (oben), simulierte XFROG-Spuren (Mitte) und simulierter zeitlicher Intensitäts- und Phasenverlauf der Pulsformen, die jeweils die Minima und Maxima der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenintensität erzeugen. (a):  $\tau_c = 22$  fs. (b):  $\tau_c = 56$  fs. (c):  $\tau_c = 73$  fs. (d):  $\tau_c = 116$  fs. (e):  $\tau_c = 136$  fs.

$\Delta t = T_{osz}^{Na_2K}$  des Wellenpakets im  $\text{Na}_2\text{K}$ . Allerdings zeigen die Simulationen, dass die Pulsstruktur von einem negativen Chirp dominiert wird, aus dem heraus eine Pulsstruktur mit mindestens drei Pulsen "wächst". Damit erscheinen die drei Pulse etwa in der halben Oszillationsperiode  $\Delta t_{1,2} = \Delta t_{2,3} = \frac{1}{2} T_{osz}^{Na_2K}$ . Diese Struktur ist aus den Messungen von  $\text{NaK}$  und  $\text{K}_2$  bekannt und kann durch einen sequenziellen Pump-Probe/Pump-Probe erklärt werden.

#### Modulationsamplitude $a = 0.84 \pi$

Die  $\tau_c$ -Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute zeigt die größten Sprünge für  $a = 0.84 \pi$  (vergleiche Abbildung 8.13). Im folgenden werden die ersten beiden  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Maxima  $M_1$  bei  $\tau_{c,1} = 128$  fs und  $M_2$  bei  $\tau_{c,2} = 193$  fs genauer betrachtet. In Abbildung 8.15 sind Kreuzkorrelationen der Pulse im Bereich  $\tau_c = 114 - 140$  fs und  $\tau_c = 182 - 220$  fs zusammen mit dem entsprechenden Ausschnitt des Spektrums aus Abbildung 8.13 (a) gezeigt.

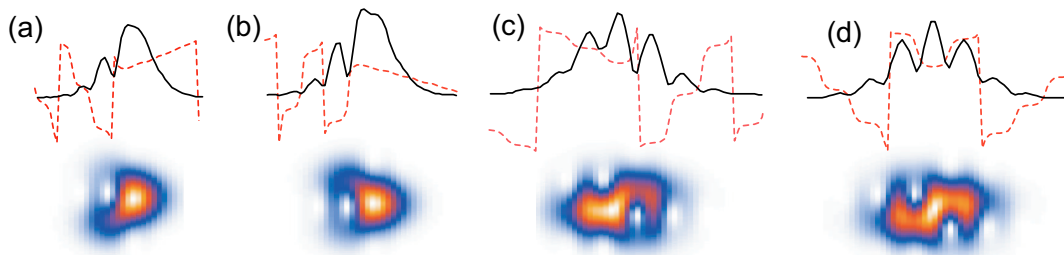
Ein Vergleich der Kreuzkorrelation für  $\tau = 128$  fs, die einem Maximum des Ionensignals entspricht, mit der Pulsform für  $\tau = 140$  fs, bei der die  $\text{Na}_2\text{K}$ -Ausbeute auf die Hälfte gefallen ist, zeigt: Außer der abgesenkten vorderen Schulter ist die Pulsstruktur unverändert; sowohl Peak-Intensität als auch Pulsbreite sind identisch. In Abbildung 8.16 sind die simulierten



**Abbildung 8.15:** oben: Kreuzkorrelationen der Pulse für  $a = 0.84 \pi$  im Bereich  $114 \leq \tau_c \leq 137$  fs und  $182 \leq \tau_c \leq 205$  fs. unten: Ausschnitt des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Spektrums aus Abbildung 8.13 (a) für  $70 \leq \tau_c \leq 220$  fs. Die den Pulsformen entsprechenden Ausschnitte des Ionenspektrums sind grau unterlegt.

XFROG-Spuren und zeitlichen Intensitäts- und Phasenverläufe für  $\tau = 128$  fs (a) und  $\tau = 140$  fs (b) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Pulsformen von einem quadratischen Frequenzraumchirp dominiert sind. Der Unterschied der Pulsformen ist sehr gering. Während die Pulsform (a), die viel Ionensignal liefert, einen blauverschobenen ersten Puls zeigt, ist dieser erste Puls im Falle der Pulsform (b), die nur ein sehr kleines Ionensignal erzeugt, rotverschoben. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit dem Ergebnis des reinen linearen Chirps und muss einen anderen Ursprung haben.

Rund um das zweite Maximum bei  $\tau_c = 193$  fs findet ein Sprung des Ionensignals von 7.5 V auf 3 V statt, obwohl die Kreuzkorrelationen der Pulsformen zwischen  $\tau_c = 191$  fs und  $\tau_c = 205$  fs nahezu unverändert bleiben. Lediglich die relativen Intensitäten der beiden Seitenpulse variieren um etwa 10 % und der Pulsabstand vergrößert sich um etwa 10 fs. In Abbildung 8.16 (c) und (d) sind die simulierten Pulsformen für  $\tau_c = 191$  fs (c) und  $\tau_c = 205$  fs (d) gezeigt. Die Pulsform (d) ist ein etwas weiter entwickelter Pulszug mit symmetrischer Phasenfunktion und Pulsabstand  $\Delta t = 205$  fs. Die Pulsform (c) besitzt noch antisymmetrische Komponenten des Phasenverlaufs und einen Pulsabstand von  $\Delta t = 190$  fs. Abschließend



**Abbildung 8.16:** Simulierte Pulsformen mit  $a = 0.84 \pi$ , die den Maxima und Minima aus Abbildung 8.15 entsprechen. (a):  $\tau_c = 128$  fs. (b):  $\tau_c = 140$  fs. (c):  $\tau_c = 191$  fs. (d):  $\tau_c = 205$  fs.

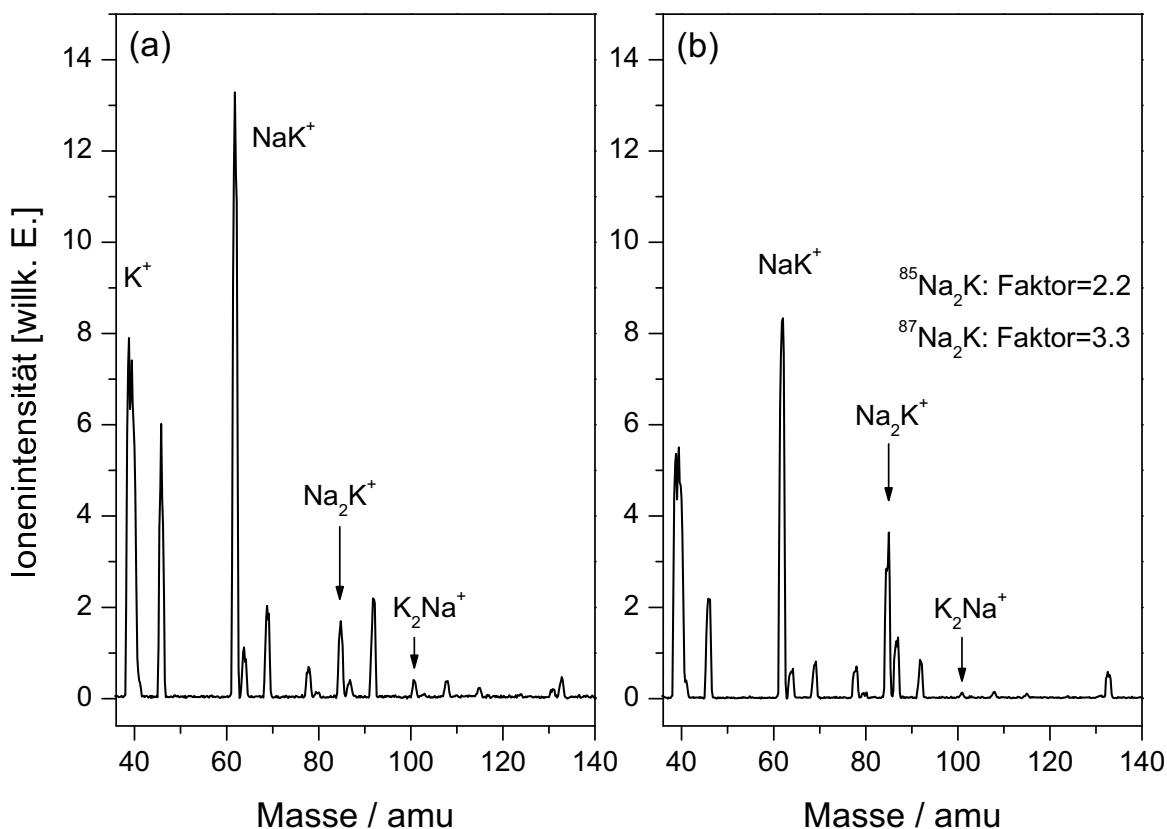
muss gesagt werden, dass insbesondere das letzte Beispiel der beiden Maxima  $M_1$  und  $M_2$  für  $a = 0.84 \pi$  zeigen, dass die  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionenausbeute sehr empfindlich von der Pulsform abhängt. Während in einigen Fällen der Chirp als wichtiges Element für den Populationstransfer identifiziert werden kann, bleibt in anderen Fällen der Mechanismus unklar.

### 8.3 Parametrische Optimierung von $\text{Na}_2\text{K}^+$

In diesem Unterkapitel werden die Messungen zur parametrisierten Optimierung der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute mit einer sinusförmigen Phasenmodulation vorgestellt. Gegenstand der Untersuchung ist, ob durch die Einschränkung des Suchraums auf Dreidimensionalität der linearen sinusförmigen Phasenmodulation eine Maximierung der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute vorgenommen und um welchen Faktor das Ionensignal erhöht werden kann. Darüberhinaus können die optimalen Pulsformen mit der Ein-Parameter-Kontrolle in Abschnitt 8.2 und der freien Optimierung verglichen werden.

Das Massenspektrum der mit dem optimierten Puls ionisierten Cluster gibt Aufschluss über die erhaltene Ionenverteilung. Der Vergleich mit dem Massenspektrum eines transformlimitierten Pulses ergibt (Abbildung 8.17 a), dass ein Zuwachs der  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}^+$ -Ausbeute von  $\kappa = 2.2$  erzielt wurde. Die Ionenintensität des größeren Isotops  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}^+$  wird sogar von demselben Puls um einen Faktor  $\kappa = 3.3$  besser ionisiert als der transformlimitierte Puls. Das Ionensignal aller anderen Cluster und Atome ist gesunken. Im Mittel beträgt die Abnahme 50%. Damit ist die Reduktion der anderen Clusterionen durch die Optimierung des  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ions wesentlich kleiner, als sie bei der freien Optimierung in Abschnitt 8.1 (Abbildung 8.2) gefunden wurde.

Die Streuung der optimierten Pulsformen ist geringer als die freie Optimierung. Am häufigsten werden zwei Pulsformen mit  $\tau_{opt,1} \approx 115 - 125$  fs sowie  $\tau_{opt,2} \approx 175 - 200$  fs gefunden. In Abbildung 8.18 sind zwei Vertreter dieser Pulsformen dargestellt. Teilbild (a) zeigt die Pulsform mit den optimierten Parametern  $a = 1.55 \pi$ ,  $\tau = 124$  fs und  $c = 1.92 \pi$ . Die Pulsform besteht aus zwei nicht vollständig separierten Pulsen  $P_1$  und  $P_2$  mit einem Abstand von  $\Delta t_{1,2} \approx 290$  fs. Die Intensität des ersten Pulses beträgt 60% der Intensität des zweiten Pulses. Beide Pulse zeigen einen positiven quadratischen Frequenzraum-Chirp. Die relative Phase entspricht weitestgehend dem Phasenverlauf einer positiven Sinusmodulation, d.h.  $\Delta\psi \approx \pi$ . Die Zentralwellenlänge von  $P_1$  beträgt  $\lambda_{0,P_1} = 766.8$  nm und ist um 3.2 nm gegenüber dem



**Abbildung 8.17:** (a): Ionenverteilung eines transform-limitierten Pulses. (b): Ionenverteilung nach der parametrisierten  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Optimierung. Die Intensität des  $^{85}\text{Na}_2\text{K}^+$  ist um  $\kappa = 2.2$  gestiegen. Im Vergleich dazu ist die Ionenintensität des größeren Isotops  $^{87}\text{Na}_2\text{K}^+$  mit demselben Puls um einen Faktor  $\kappa = 3.3$  gestiegen.

Eingangsspektrum und um 2.8 nm gegenüber der Zentralwellenlänge von  $P_2$  blauverschoben<sup>3</sup>. Das Spektrum ist asymmetrisch mit einem flachen Abfall auf der langwelligen Seite. Das Spektrum des zweiten Teilpulses  $P_2$  ist unverschoben. Insgesamt ergibt sich ein negativ zeitlicher Spektralverlauf des Gesamtpulses.

Die zweite Pulsform (Abbildung 8.18 b) wird durch die optimierten Parameter  $a = 1.19 \pi$ ,  $\tau = 195$  fs und  $c = 1.91 \pi$  gebildet. Die Pulsform wird durch zwei Pulse dominiert, deren Abstand  $\Delta t_{1,2} \approx 390$  fs beträgt. Das Verhältnis der Pulsintensitäten beträgt  $I_{P_1} : I_{P_2} = 1 : 0.8$ . Die relative Phase beträgt wie Pulsform (a)  $\Delta\psi \approx \pi$ . Das Frequenzspektrum des ersten Pulses  $P_1$  ist um 1.0 nm blauverschoben, während das Spektrum des zweiten Pulses asymmetrisch und um 1.5 nm rotverschoben ist. Der Frequenzverlauf innerhalb der beiden Teilpulse ist konstant (kein Chirp). Der zeitliche Gesamtverlauf der Spektralkomponenten der Pulsform ist negativ.

Anhand der optimierten Parameter kann man die beiden parametrisch optimierten Pulsformen mit den Spektren der  $\tau_c$ -Variation in Abbildung 8.13 vergleichen. Danach stimmen die beiden optimalen Lösungen mit den ersten beiden Maxima  $M_1$  und  $M_2$  der Spektren

<sup>3</sup>Die Angaben der Wellenlängenverschiebung beziehen sich hier auf die Fundamentale.

Parameter	Pulsform a	Pulsform b
a / $\pi$	1.55	1.19
$\tau$ / fs	124	195
c / $\pi$	1.92	1.91
<sup>23</sup> Na <sub>2</sub> <sup>39</sup> K <sup>+</sup> Optimierungsfaktor $\kappa_{39}$	2.2	2.2
<sup>23</sup> Na <sub>2</sub> <sup>41</sup> K <sup>+</sup> Optimierungsfaktor $\kappa_{41}$	3.3	3.3

**Tabelle 8.2:** Optimierte Parameter der parametrischen Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup> Optimierung mit einer sinusförmigen Phasenmodulation. Die optimierten Ausbeuten sind als Optimierungsfaktor  $\kappa = I_{opt}/I_{tl}$  für beide Isotope angegeben.

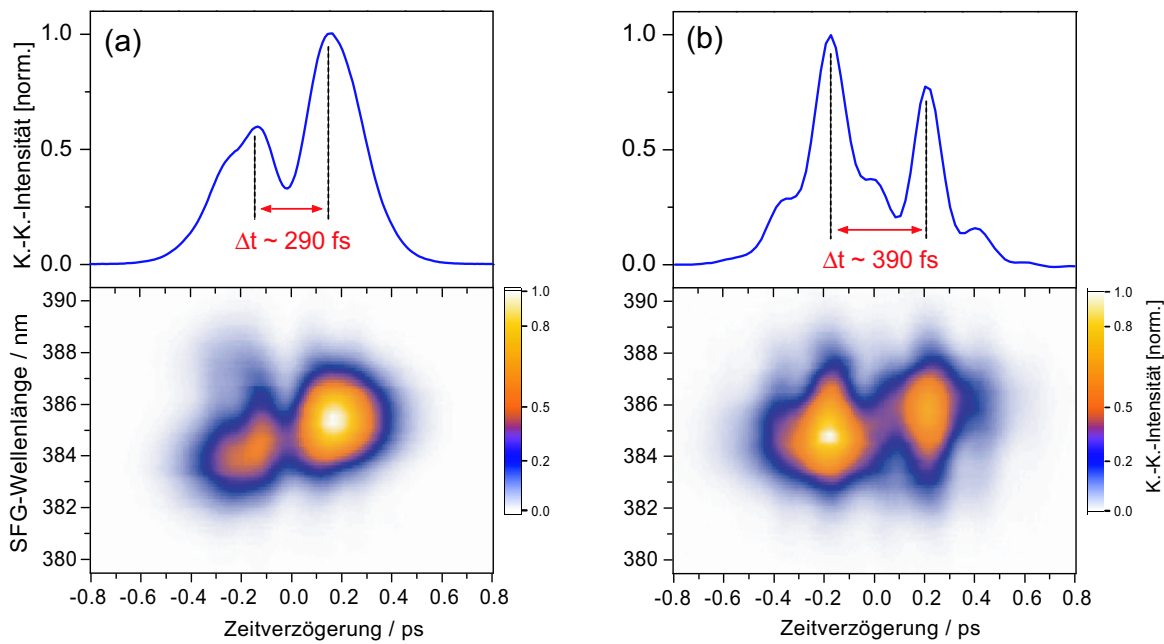
überein, die die größten Intensitäten des gesamten Spektrums erzielen. Die optimierten  $\tau$  aus Abbildung 8.18 betragen  $\tau_{1,opt} = 124$  fs und  $\tau_{2,opt} = 195$  fs (siehe Tabelle 8.2).  $M_1$  und  $M_2$  erzielen nicht nur die größten Ionen-Intensitäten, sondern zeigen auch die größten Variationen des Signals bei kleinsten Änderungen der Pulsform (siehe oben).

Eine Interpretation der optimierten Pulsformen ist im Fall des Na<sub>2</sub>K nur sehr unzureichend möglich. Betrachtet man die Ergebnisse der Ein-Parameter-Optimierung, so wird verständlich, dass sehr viele benachbarte Optima im gegebenen Suchraum vorliegen. Dies erklärt die relativ hohe Streuung der optimierten Pulsformen (bei ununterscheidbarer Ausbeute). Ebenso zeigen die Ein-Parameter-Optimierungen, dass kleinste Änderungen der Pulsform eine sehr unterschiedliche Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Ausbeute verursachen. Dies bedeutet eine Empfindlichkeit auf die Form des Pulses, die im Falle der Alkali-Dimere nicht auftritt. Hier muss auch der Grund dafür zu suchen sein, dass die optimierten Pulsformen nicht die durch die Pump-Probe-Messungen mit transform-limitierten Pulsen gefundene Dynamik des entsprechenden angeregten Zustands des Moleküls widerspiegeln. Der Pulsabstand  $\Delta t_{1,2} \approx 300$  fs der ersten Pulsform stimmt mit den Pulsabständen  $\Delta t_{i,j} \approx (2n - 1) \cdot 300$  fs der frei optimierten Pulsformen überein. Die relativen Pulsintensitäten der Pulsform (a) deuten auf einen Ionisierungsvorgang in zwei Schritten hin (Pump-Probe). Die Intensitätsverteilung der Pulsform in Abbildung 8.18 (b) mit  $\Delta t_{1,2} = 390$  fs kann jedoch in diesem Schema nicht verstanden werden.

## 8.4 Zusammenfassung

Die automatisierte Rückkopplungssteuerung der Wellenpaketdynamik wurde am gemischten Alkali-Trimer Na<sub>2</sub>K durchgeführt. Als Muttermolekül einer gesteuerten Fragmentation wurde Na<sub>2</sub>K in Kapitel 6 durch die Optimierung von NaK<sup>+</sup> minimiert. In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine Steuerung der fragmentationsunterdrückenden Dreiphotonen-Ionisierung Na<sub>2</sub>K → Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup> über die selektive Maximierung des Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Ions ebenso möglich ist. Damit war ein direkter Vergleich mit der Optimierung der transienten Dreiphotonen-Ionisierung der Dimere NaK und K<sub>2</sub> möglich. Es zeigte sich, dass das Trimer aufgrund seiner größeren Anzahl von Freiheitsgraden eine deutlich höhere Optimierungsausbeute erzielte, allerdings erkauft durch eine Zunahme an Komplexität und Streuung der optimierten Pulsformen. Insgesamt konnte eine Zunahme der Sensibilität des Ionensignals auf die Form des Pulses festgestellt werden.

Die freie Optimierung des Na<sub>2</sub>K<sup>+</sup>-Ionensignals wurde durch Variation der 128 Phasenpa-



**Abbildung 8.18:** Optimale Pulsformen der Drei-Parameter-Optimierung von  $\text{Na}_2\text{K}^+$  mit einer sinusförmigen Phasenmodulation. Der Algorithmus kann die Ausbeute der beiden Pulse nicht unterscheiden. (a): Kreuzkorrelation (oben) und XFROG-Spur (unten) der optimierten Pulsform mit den optimierten Parametern  $a = 1.55 \pi$ ,  $\tau = 124$  fs und  $c = 1.92 \pi$ . Die Pulsform besteht aus zwei Pulsen mit  $\Delta t_{1,2} \approx 290$  fs. Beide Teilpulse zeigen quadratischen Frequenzraum-Chirp. (b): Die Pulsform mit den optimierten Parametern  $a = 1.19 \pi$ ,  $\tau = 195$  fs und  $c = 1.91 \pi$  besteht aus zwei Pulsen mit  $\Delta t_{1,2} \approx 390$  fs. Die beiden Pulse sind spektral versetzt und ungechirpt.

parameter erreicht. Ein-Parameter-Optimierungen zeigten deutliche Abhängigkeiten des Ionen-signals von einzelnen Größen einer Pulsform: linearer Chirp, Pulsabstände, relative Pulsintensitäten und Phasen einer Pulssequenz. Die parametrisierte Optimierung der drei Parameter einer linearen sinusförmigen Phasenmodulation konnte ebenfalls durchgeführt werden.

Insgesamt sind die optimierten Ionen-Ausbeuten deutlich größer als im Fall der Alkali-Dimere  $\text{NaK}$  und  $\text{K}_2$ . Die freie Optimierung konnte einen Zugewinn von rund 200% erzielen. Die Pulsform ist sehr sensibel auf die Maximierung der  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ausbeute geformt worden und sorgt für eine deutliche Reduktion aller anderen Ionenintensitäten im Massenspektrum. Demgegenüber kann die sinusförmig parametrisierte Optimierung einen Zugewinn von rund 120% für das Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{39}\text{K}$  und 230% für das Isotop  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  verbuchen. Die Verwendung positiv gechirpter Pulse lässt einen Zuwachs von 140% zu. Im Falle des schwereren Isotops  $^{23}\text{Na}_2^{41}\text{K}$  werden sogar 190% Zuwachs gefunden.

Dabei zeigte das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Ionen-signal eine deutliche Abhängigkeit vom Vorzeichen des linearen Chirps. Während das  $\text{Na}_2\text{K}^+$ -Signal für negativen Chirp nur geringfügig zunahm, konnte maximale Ausbeute für positiv gechirpte Pulse einer Pulslänge von  $\Delta t \approx 200 - 400$  fs gefunden werden. Die optimierten Pulsformen der freien Optimierung ließen sich in zwei Klassen einteilen: Für die einen konnten asymmetrische Dreierpuls-Sequenzen als dominant identifiziert werden, deren Pulsabstände im Verhältnis 1.5 : 1 bzw. 0.5 : 1 auftreten. Diese charakteristische Struktur wurde bereits bei den  $\text{NaK}^+$  optimierenden Pulsformen gefunden. Allerdings entspricht im Falle des  $\text{Na}_2\text{K}$  der Abstand  $\Delta t_{2,3} \approx 600$  fs nicht vollständig der

Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten Zustand ( $T_{osz}^{Na_2K} = 500$  fs). Die zweite Klasse von optimierten Pulsformen zeigt symmetrische Dreierpuls-Sequenzen. Deren Abstände  $\Delta t_{1,2} \approx \Delta t_{2,3} \approx 300$  fs konnten mit der dynamischen Entwicklung der Population auf der ersten angeregten Fläche bis zum Ort der weiteren Anregung oder effektiven Ionisierung erklärt werden. Die parametrische Optimierung findet komplex phasenmodulierte Doppelpulse mit Pulsabständen zwischen  $\Delta t \approx 300$  fs und  $\Delta t \approx 400$  fs.

Die Kontrolle einzelner oder gekoppelter Parameter erlaubt es, Schnitte durch die Parameterräume zu legen. So konnten die parametrisch optimierten Pulsformen mit den Maxima der  $(\tau, c)$ -Abhängigkeit identifiziert werden, die eine simultane Modulation von Pulsabstand und Pulsphase (respektive Modulationsfrequenz und Modulationsphase) bedeutet. Durch die zweidimensionale Variation dieser beiden Parameter wurde eine Optimierungsfläche erstellt, die die Orte maximaler Ausbeute als diagonale Strukturen in der  $(\tau, c)$ -Ebene erkennen lässt.