

Kapitel 7

Optimierung der multiphotonischen Ionisierungsprozesse in K_2

7.1 Stand der Forschung

In vielen Fällen ist es erstrebenswert, den Suchraum der selbstlernenden Optimierungsexperimente so groß wie möglich zu gestalten. Dabei wird man auf verschiedene Weise begrenzt: zum einen durch den Pulsformer, der im vorliegenden Fall mit 128 Modulatorstreifen die Auflösung der Pulsformung vorgibt, zum anderen durch die Konvergenzbedingungen des Optimierungsalgorithmus. Während der in der vorliegenden Arbeit verwendete Algorithmus 128 Parameter mühelos bewältigt (siehe Testexperimente in Abschnitt 5.4.2), führen die Optimierungsversuche mit 256 unabhängigen Optimierungsparametern nicht zum globalen Maximum (siehe Phasen- und Amplitudenoptimierung in Abschnitt 6.3.1). Zudem wird im Falle großer Suchräume die benötigte Optimierungszeit sehr lang und stellt somit Begrenzungen für das Experiment dar.

Wird allerdings der Suchraum eingengt, indem zum Beispiel die Phase durch analytische Funktionen ausgedrückt wird (Parametrisierung [169], siehe Kapitel 5.3), so führt die dramatische Reduktion der Parameteranzahl zu einer erheblichen Beschleunigung des Suchprozesses. So konnten zum Beispiel Optimierungsexperimente am K_2 in einem Pump-Probe-Aufbau durchgeführt werden, bei denen für jede Pulsform des Pumpulses ein zeitabhängiges Pump-Probe-Spektrum aufgenommen wurde. Die Bewertung der einzelnen Pulsformen erfolgte anhand der Frequenzkomponenten des FFT-Spektrums der jeweiligen Transiente [169]. Bei der Reduktion des Suchraums muss darauf geachtet werden, dass die Lösungen im beschränkten Raum noch enthalten sind; eine physikalisch sinnvolle Motivierung der Parametrisierung muss gegeben sein.

In Kapitel 6.5 konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer Frequenzraum-Parametrisierung auf Basis der sinusförmigen Phasenmodulation als adäquat für das Optimierungsproblem $NaK \rightarrow NaK^+$ betrachtet werden kann. Die optimierten Ausbeuten liegen lediglich etwa 20% unter den mit der freien Optimierung erzielten Gewinnen. Allerdings konnten lediglich mit der Einführung von Beschränkungen des Suchraums eindeutige "Fingerabdrücke" des Moleküls identifiziert werden (siehe Kapitel 6).

Die Kontrolle photochemischer und allgemein molekulardynamischer Prozesse hat sich als funktionsfähig [6] und für vielfältige Anwendungen [64, 208] nützlich erwiesen. Eine der zentralen Aufgaben der rückkopplungsgesteuerten Quanten-Kontroll-Experimente wird die Eta-

blierung einer neuartigen spektroskopischen Messmethode sein [82], die darauf beruht, dass Informationen über die Eigenschaften des molekularen Systems (zum Beispiel über die Potenzialenergieflächen) aus der ermittelten optimalen Pulsform erhalten werden können (*problem of inversion* [82]). Dies setzt voraus, dass die photoinduzierten Wechselwirkungsprozesse mit dem Molekül, d.h. der Kontroll-Prozesses selbst verstanden werden können.

In vielen Fällen führt die freie Optimierung zu sehr komplexen Pulsformen. Im Falle der Photodissoziation und Photoionisierung von metallorganischen Komplexmolekülen konnte gezeigt werden, dass der Grad an erzielter Selektivität mit der zugelassenen Komplexität der Pulsform abnimmt [168]. In einfachen Systemen lassen sich Pulsformen optimieren, die die Dynamik des Moleküls widerspiegeln und interpretierbar sind (siehe Kapitel 6.3). Allerdings finden sich auch schon in diesen einfachen Systemen vielfältig Pulsformen, die komplex strukturiert sind und dennoch zu vergleichbaren Ausbeuten führen. Je komplexer das Molekül, an dem die Optimierung vorgenommen wird, um so strukturierter und komplexer das optimierte Feld. Neben der Dynamik des Moleküls gibt es aber auch Gründe für die komplexe Struktur der optimierten Pulse, die im Optimierungsprozess selbst begründet sind. Zum Beispiel ist es denkbar, dass einzelne Frequenzkomponenten des Pulses keinen Einfluss auf den Kontrollvorgang nehmen. Der Optimierungsalgorithmus wird dieser Frequenzkomponenten dann mit zufälligen Phasenmustern ausfüllen und so die Interpretation erschweren [171]. Im Rahmen der *Optimal Control*-Theorie (OCT) konnte gezeigt werden, dass dies durch die Einführung von „genetischem Druck“ (*genetic pressure*) in die Kostenfunktion der Optimierung möglich ist [171]. Dabei wurden die einzelnen Parameter künstlich kleingehalten und so die Werte der „unwichtigen“ Parameter während der Optimierung reduziert.

In anderen Arbeiten wurde das optimale Feld durch die Einführung von zusätzlichen Randbedingungen (*constraints*) in das Funktional beschränkt. Auf diese Weise konnten sowohl triviale als auch zu komplexe Lösungen umgangen werden. Gross et al. zum Beispiel haben Frequenzfilter in die OCT implementieren [205], die das Frequenzintervall des elektrischen Feldes derart beschränken, dass die sehr effektive quasi-cw Anregungen (cw: *continuous wave*) vermieden wird. Als Folge konnten Pulsformen extrahiert werden, die einen Dump-Pump-Prozess über die Grundzustandsfläche ausnutzten [205] (siehe Abschnitt 6.3.3). Beschränkungen dieser Art führten ebenfalls auf optimale Pulsformen, die einen systemspezifischen Pump-Dump-Pump-Prozess verursachten [209]. Es gibt eine Reihe weitere Bemühungen, in die OCT Beschränkungen einzufügen, um zum Beispiel realistische [87] oder sogar direkt im Experiment realisierbare Pulse zu extrahieren [156].

In Kapitel 6.5 wurde demonstriert, dass parametrische Optimierungen mit einer sinusförmigen Phasenmodulation möglich sind, deren optimierte Pulsformen von der Wahl der Parameter abhingen. In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zum Zusammenhang von vorgegebener Dimensionalität des Suchraums und den innerhalb dieses Suchraums optimalen Pulsformen am Beispiel der modellhaften Dreiphotonenionisierung des K_2 fortgeführt. Dabei wird als Basis wie bereits in Kapitel 6.5 die spektrale Parametrisierung einer sinusförmigen Phasenmodulation verwendet, um den Effekt verschiedener Parameter-Kombinationen auf die optimierte Pulsform zu untersuchen. Die Parametrisierungen beschränken den Lösungsraum auf spezifische Unterräume bzw. Lösungsklassen. Die Wichtigkeit und die Bedeutung der einzelnen Parameter auf die Resultate des Optimierungsexperiments lassen sich durch die Wahl der Parameterkombinationen testen. Die Pulsform-Komplexität wird durch die Reduktion der Dimensionalität des Suchraums schrittweise reduziert.

7.2 Reduktion der Pulsform-Komplexität

Die Messungen wurden bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda_0 = 834$ nm ausgeführt. Bei dieser Wellenlänge sind im fs-Pump-Probe Spektrum die größten Amplituden des oszillatorischen Ionensignals gefunden worden [210, 32]. Aus diesen Messungen konnte gefolgert werden, dass zum einen die Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand von K_2 $T_{osz}^{K_2} = 500$ fs beträgt [32]. Zum anderen findet die effektive Ionisierung aus dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand am äußeren Umkehrpunkt des Potentials statt, während das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt erzeugt wird [210]. Wird durch die Verwendung von frequenzverdoppeltem UV-Licht als Probe-Wellenlänge der ionische Zustand einphotonisch erreicht, reduziert sich die Oszillationsamplitude des zeitabhängigen Ionensignals um etwa eine Größenordnung [39]. Der effiziente Ionisationsübergang am äußeren Umkehrpunkt des Potentials konnte so als resonanter Zweiphotonenprozess über den Zwischenzustand $2^1\Pi_g$ erklärt werden, der als schmales Franck-Condon-Fenster fungiert [197]. Die Parametrisierung wird beschrieben durch die fünf Parameter a , τ , c , a_2 und a_3 der sinusförmigen spektralen Phasenmodulation (siehe auch Kapitel 6.5)

$$\psi(\Omega) = a \cdot \sin(\Omega + c). \quad (7.1)$$

mit dem Argument

$$\Omega = \tau(\omega - \omega_0) + a_2(\omega - \omega_0)^2 + a_3(\omega - \omega_0)^3 \dots \quad (7.2)$$

Die Erweiterung der periodischen Funktion durch a_2 und a_3 erlaubt es, eine größere Klasse von Pulssequenzen zu optimieren.

7.2.1 Optimierung mit den fünf Parametern a , τ , c , a_2 und a_3

Zuerst wird die volle Optimierung der Dreiphotonen-Ionisierung von K_2 mit allen fünf Parametern a , τ , c , a_2 und a_3 der sinusförmigen Phasenmodulation durchgeführt, d.h. die Parametrisierung umschließt die Taylor-Koeffizienten der zweiten und dritten Ordnung. Das optimierte Phasemuster ist in Abbildung 7.1 (a) gezeigt. Es ist deutlich der Einfluss der quadratischen und kubischen Entwicklung des Arguments zu erkennen. Die Clusterstrahlbedingungen erlauben nur minimale Produktion von K_3 , d.h. Fragmentationsbeiträge können weitestgehend ausgeschlossen werden (Abbildung 7.1 b). Es wird ein Optimierungsfaktor von $I_{opt}/I_{tl} = 1.39$ erhalten (Abbildung 7.1 c). Die optimierte Pulsform ist in Abbildung 7.2 (a) gezeigt. Die Kreuzkorrelation (a') zeigt eine unregelmäßige Pulssequenz, deren Pulse Abstände zwischen $\Delta t \approx 430$ and $\Delta t \approx 900$ fs aufweisen. Es lassen sich vier Hauptpulse identifizieren, deren Pulsmitten in einem Abstand von $\Delta t_{1,2} \approx 430$ fs, $\Delta t_{2,3} \approx 740$ fs und $\Delta t_{3,4} \approx 430$ fs auftreten. Die ersten beiden Pulse sind negativ gechirpt. Die dritte Pulsstruktur ist insgesamt positiv gechirpt und lässt sich in drei Subpulse unterteilt. Deren erster Puls ist um etwa 9 nm rotverschoben¹, der zweite um etwa 2 nm rotverschoben und der dritte Puls um etwa 2 nm blauverschoben. Während die ersten beiden positiv gechirpt sind, ist der dritte Subpuls wieder negativ gechirpt (siehe XFROG-Spur in Abbildung 7.2 a). Der vierte Puls ist weitgehend ungechirpt. Es lassen sich nur sehr begrenzt Charakteristika der Wellenpaketdynamik in der Pulsform wiederfinden. Der Abstand $\Delta t_{2,3} \approx 740$ fs $\approx 1.5 \cdot T_{osz}^{K_2}$ entspricht der anderthalbfachen

¹Man beachte, dass die XFROG-Spur die Wellenlänge des Kreuzkorrelationssignals zeigt, die der halben Pulswellenlänge entspricht.

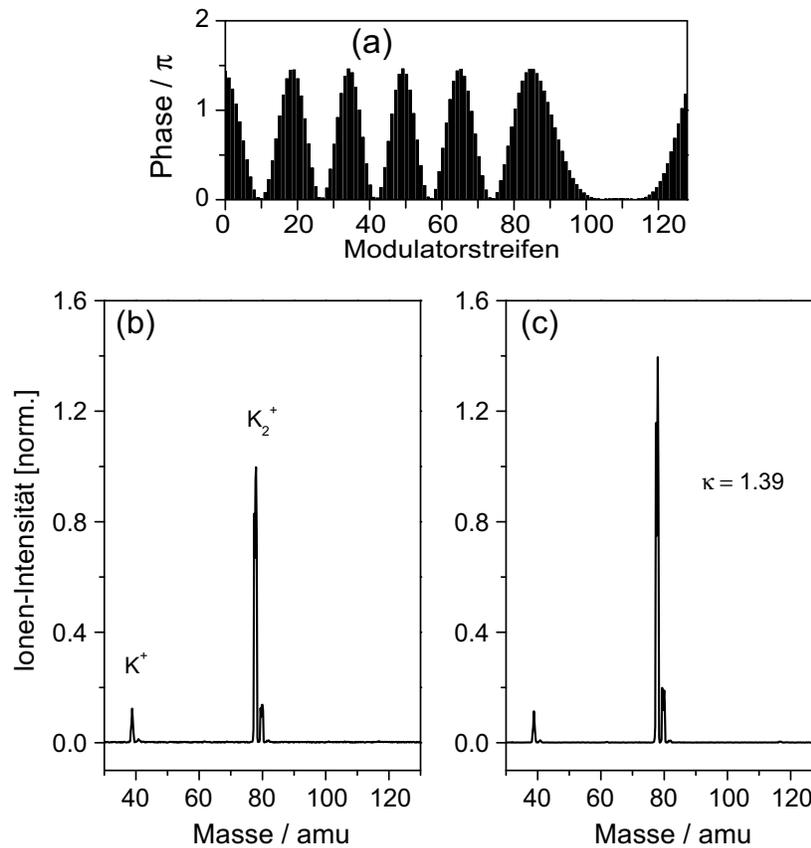


Abbildung 7.1: K_2^+ -Optimierung mit sinusförmiger Parametrisierung. (a): Optimiertes Phasenmuster, das sich aus den fünf optimierten Parametern a , τ , c , a_2 und a_3 ergibt. (b): Massenspektrum eines kurzen Pulses. (c): Massenspektrum des optimierten Pulses.

Oszillationsperiode des K_2 . Alle anderen Pulsabstände sind nicht unmittelbar korrelierbar mit der Wellenpaketdynamik. Die Struktur des dritten Pulses besteht aus drei Subpulsen ansteigender Intensität und ist dominiert von einem starken positiven Chirp. Genauere Aussagen lassen sich allerdings nicht treffen, denn die Pulsform ist insgesamt hochkomplex strukturiert. Das kann bedeuten, dass entweder der zugrundeliegende Steuerungsmechanismus sehr komplex über viele verschiedene Zustände verläuft, oder aber durch die Vorgabe der Modulationsfreiheitsgrade zusätzliche (aber unwichtige) Pulsstrukturen den Mechanismus verdecken.

7.2.2 Optimierung mit den vier Parametern a , τ , c , und a_3

Wird der Parameter der zweiten Ordnung a_2 entfernt, verliert die optimale Pulsform an Komplexität (Abbildung 7.2b). Die Pulsform besteht im wesentlichen aus drei Pulsen, wobei der mittlere Puls deutlich stärker als die beiden anderen ist. Die drei Pulsintensitäten stehen in einem Verhältnis $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 0.22 : 1 : 0.32$. Die Kreuzkorrelation zeigt die beiden Pulsabstände $\Delta t_{1,2} \approx 360$ fs und $\Delta t_{2,3} \approx 250$ fs (vergleiche Abbildung 7.2 b'). Der mittlere Puls besitzt einen ausgeprägten positiven Chirp. $\Delta t_{2,3}$ ist identisch mit der halben Oszillationsperiode $\frac{1}{2} T_{osz}^{K_2} = 250$ fs des K_2 im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Damit ist der Abstand $\Delta t_{2,3}$ der

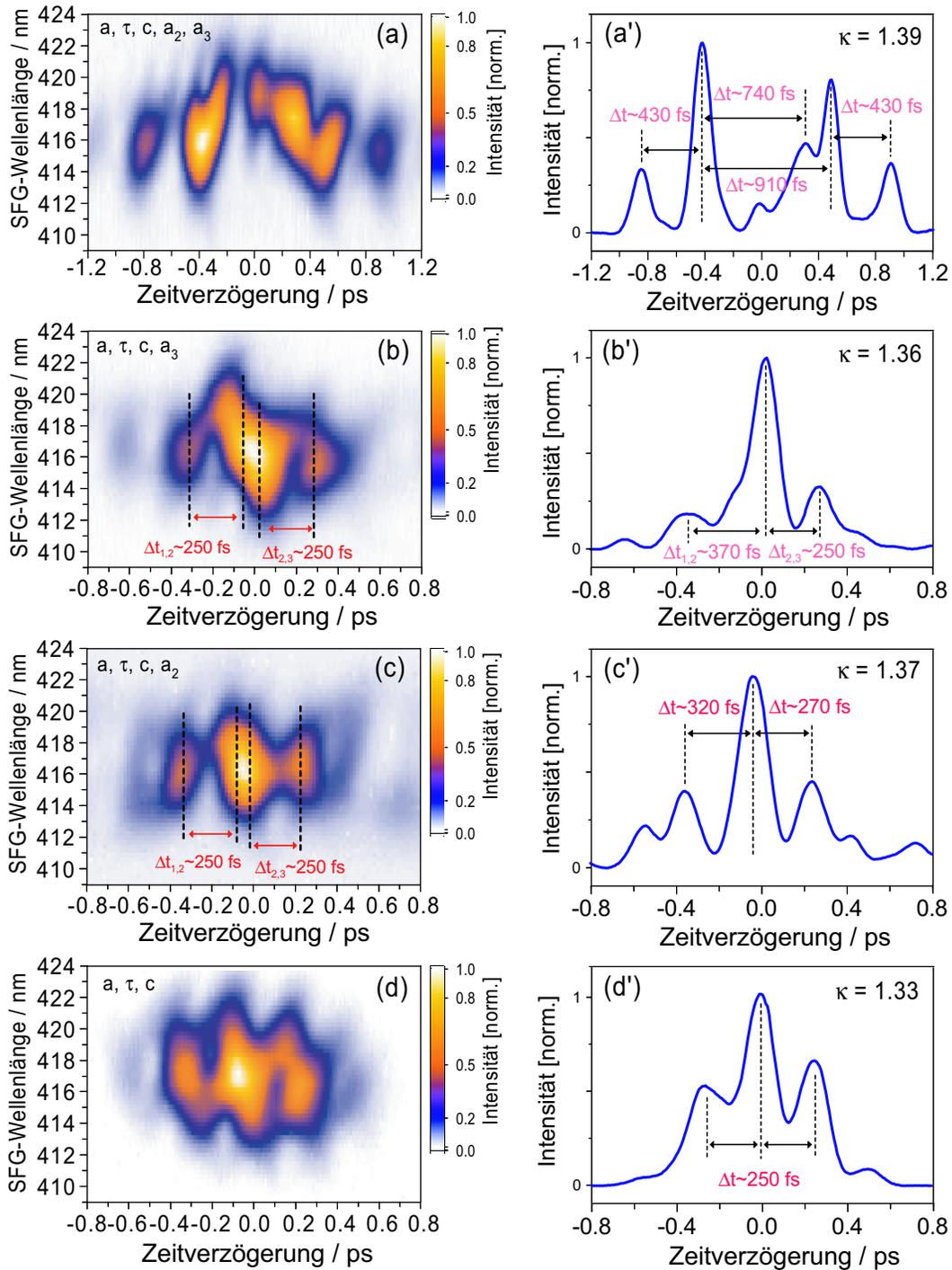


Abbildung 7.2: Die optimierten Pulsformen, die maximale K_2^+ -Ausbeute innerhalb der gegebenen Suchräume erzielen. Die gezeigten vier Fälle unterscheiden sich durch die Kombinationen der Optimierungsparameter der sinusförmigen spektralen Phasenmodulation. (a): a, τ, c, a_2 und a_3 . (b): a, τ, c und a_3 . (c): a, τ, c und a_2 . (d): a, τ und c . In der linken Spalte sind die XFROG-Spuren und in der rechten Spalte die Kreuzkorrelationsspuren dargestellt.

Parameter	a, τ, c, a_2, a_3 Optimierung	a, τ, c, a_3 Optimierung	a, τ, c, a_2 Optimierung	a, τ, c Optimierung
a / π	1.46	0.76	1.12	0.92
τ / fs	347	398	210	250
c / π	0.42	1.82	0.58	1.88
a_2 / fs^2	$-1.81 \cdot 10^3$	0	$-7.33 \cdot 10^3$	0
a_3 / fs^3	$-2.49 \cdot 10^4$	$-2.35 \cdot 10^5$	0	0
Optimierungsfaktor κ	1,39	1,36	1,37	1,33

Tabelle 7.1: Optimierte Parameter der K_2^+ -Maximierung mit verschiedenen Kombinationen der Parameter der sinusförmigen Phasenparametrisierung. Der Optimierungsfaktor ist gegeben durch $\kappa = I_{opt}/I_{tl}$.

erste "Fingerabdruck" der Dynamik des Moleküls, die in der Pulsform gefunden wird. Allerdings kann $\Delta t_{1,2}$ allein aus der Intensitätsverteilung der Kreuzkorrelation nicht zugeordnet werden. Die Betrachtung der XFROG-Spur zeigt, dass der starke positive Chirp des mittleren Pulses für die verschiedenen Spektralkomponenten zu unterschiedlichen Pulsabständen führt, so dass zwar nicht die Intensitätsmaxima, dafür aber für ein spezielles Spektralfenster die Bedingung $\Delta t_{1,2}^{spek} \approx \frac{1}{2} T_{osz}^{K_2}$ hergestellt werden kann. Diese Abstände sind in Abbildung 7.2 (b) eingezeichnet.

7.2.3 Optimierung mit den vier Parametern a, τ, c und a_2

Die Optimierung ohne den Parameter der dritten Ordnung führt ebenfalls zu einer Tripelpuls-Sequenz, die eine sehr ähnliche Struktur wie die im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Pulsform aufweist (vergleiche Abbildung 7.2 c): Allerdings sind die Intensitäten der beiden Seitenpulse im Vergleich angestiegen. Die drei Pulsintensitäten stehen in einem Verhältnis $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 0.39 : 1 : 0.45$. Die Kreuzkorrelation gibt die Abstände der Intensitätsmaxima der drei Pulse zu $\Delta t_{1,2} \approx 320$ fs und $\Delta t_{2,3} = 270$ fs an. Damit ist wieder der Abstand zwischen dem zweiten und dritten Puls $\Delta t_{2,3} \sim \frac{1}{2} T_{osz}^{K_2} = 250$ fs mit der halben Oszillationsperiode des K_2 zu identifizieren. Die XFROG-Spur (Abbildung 7.2 c) zeigt wiederum einen positiv gechirpten Mittelpuls, dessen Chirp allerdings etwas kleiner ist als im vorherigen Fall (Abschnitt 7.2.2 und Abbildung 7.2 b). Da allerdings die Abstände der drei Pulse verringert sind und der erste Puls leicht negativ gechirpt ist, können wieder rote Spektralkomponenten gefunden werden, für die $\Delta t_{1,2}^{rot} \approx \frac{1}{2} T_{osz}^{K_2}$ gilt (siehe Markierungen in Abbildung 7.2 c). Damit kann die aus der Kreuzkorrelation ersichtliche Abweichung des Abstands $\Delta t_{1,2}$ von der halben Oszillationsperiode mit dem Chirp des ersten und mittleren Pulses erklärt werden.

Ein Vergleich mit der Pulsform aus Abbildung 6.30 (b), die mit denselben vier Parametern a, τ, c und a_2 auf maximales NaK^+ optimiert wurde, zeigt weitgehende strukturelle Ähnlichkeiten. In beiden Fällen können drei Puls ausgemacht werden, deren zentraler Puls die größte Amplitude besitzt. In beiden Fällen dominiert ein positiver Chirp, und in beiden Fällen entspricht der Abstand zwischen den roten Frequenzkomponenten der ersten beiden Pulse der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets im entsprechenden angeregten Zustand.

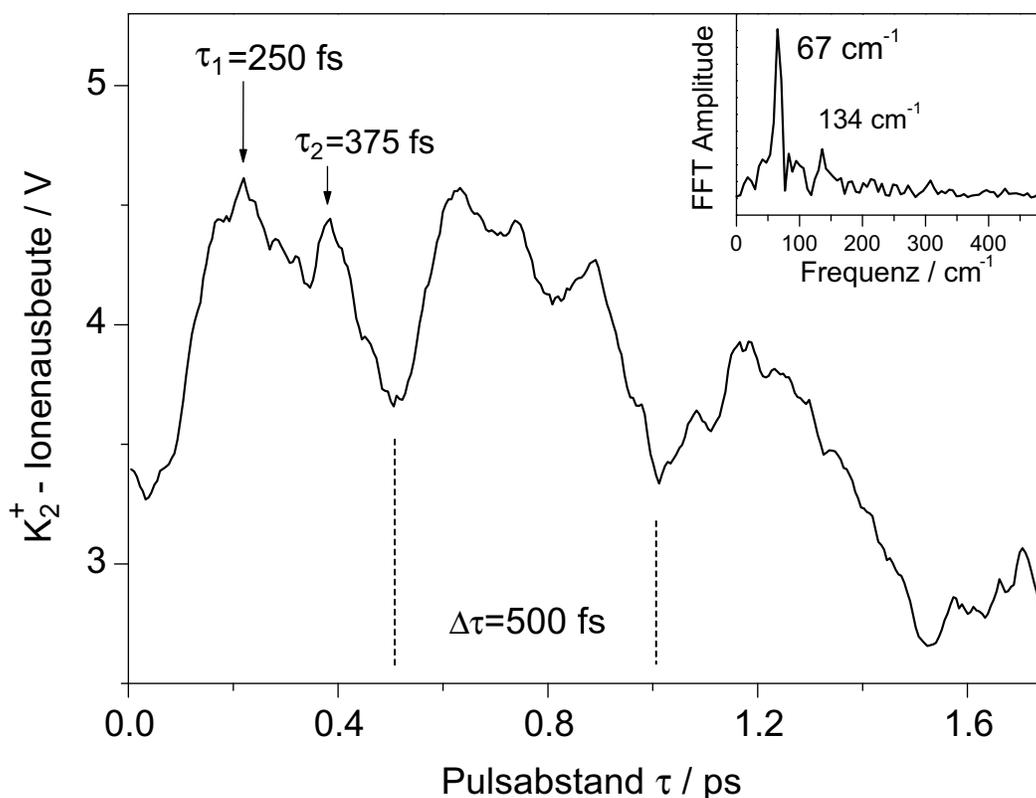


Abbildung 7.3: K_2^+ -Ionensignal in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ . Die zentralen drei Pulse der Pulssequenz sind gleichstark ($a = \pi$).

7.2.4 Optimierung mit den drei Parametern a , τ und c

Wird nur das lineare Argument der periodischen Funktion erlaubt, d.h. wird die Optimierung nur mit den drei Parametern a , τ und c durchgeführt, so konvergiert auch das Intensitätsprofil der Kreuzkorrelation vollständig auf die halbe Oszillationsperiode des K_2 im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ Zustand. Die Kreuzkorrelation in Abbildung 7.2 (d) zeigt drei Pulse, deren Abstände gleich sind und $\Delta t_{1,2} = \Delta t_{2,3} = 250 \text{ fs} = \frac{1}{2}T_{osz}^{K_2}$ betragen. Der mittlere Puls ist wieder stärker als die beiden anderen Pulse. Die drei Pulsintensitäten stehen in einem Verhältnis $I_{P_1} : I_{P_2} : I_{P_3} = 0.52 : 1 : 0.67$. Die Intensitätsstruktur der Pulsform reflektiert direkt die dynamischen Eigenschaften des Moleküls. Der Optimierungsfaktor von $I_{opt}/I_{tl} = 1.33$ ist nur geringfügig gesunken gegenüber den Optimierungen mit quadratischer und kubischer Ordnung (siehe Tabelle 7.1).

Die Struktur der in Abbildung 7.2 (d) gezeigten Pulsform ist symmetrisch und zeichnet eindeutig die Dynamik des Kalium-Dimers im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand nach, d.h. die Pulsabstände entsprechen den halben Oszillationsperioden des Wellenpakets in diesem Zustand. Eine qualitative Erklärung des optimierten Ionisationsprozesses wird im folgenden Abschnitt 7.2.5 gegeben.

Die Ergebnisse zeigen sich in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Motzkus und Mitarbeitern am Kalium-Dimer [169]. Die mit einer sinusförmigen Phasenmodulation erzeugten Pulszüge wurde optimiert, um ein Schwingungswellenpaket im Grundzustand des K_2

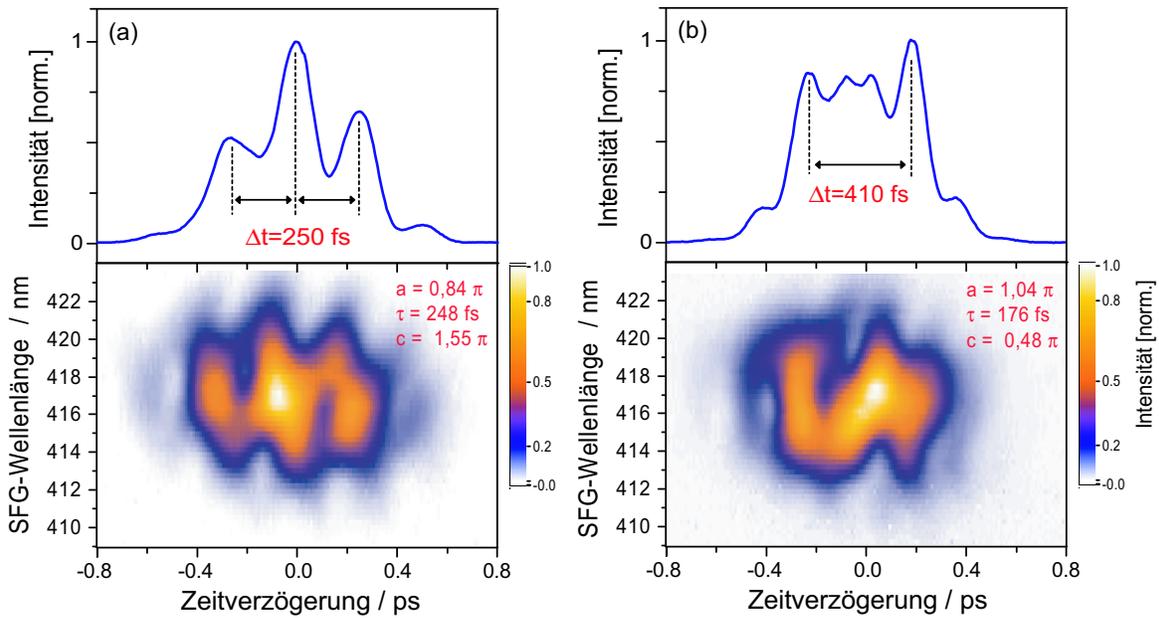


Abbildung 7.4: Resultierende Pulsformen der Dreiparameter-Optimierung mit a , τ und c , um $K_2 \rightarrow K_2^+$ zu maximieren. Die beiden Pulsformen führen zur selben Ausbeute.

zu erzeugen und die Schwingung im angeregten Zustand zu unterdrücken. Gefunden wurde eine optimale Pulssequenz, deren Pulsabstände der doppelten Umlaufdauer des Wellenpakets im Grundzustand entspricht [169].

In Abbildung 7.3 ist die K_2^+ -Ausbeute in Abhängigkeit vom Pulsabstand τ der Pulse innerhalb der Pulssequenz gezeigt. Hierbei sind dieselben Pulse eingesetzt worden wie in Abbildung 6.22. Die Pulssequenz wird mit $a = \pi$ erzeugt und besteht aus einer Abfolge von Pulsen, von denen die drei dominanten gleichstark sind ($c = 0$). Es ist deutlich bei $\tau_1 = 250$ fs das erste Maximum zu erkennen. Ein weiteres Maximum ergibt sich für $\tau_2 = 375$ fs. Das globale Maximum bei τ_1 bestätigt das Optimierungsergebnis in Abbildung 7.2 (d) für die durch $a = \pi$ festgelegten relativen Intensitäten der Pulse. Das lokale Maximum von τ_2 erklärt sich durch $2 \cdot \tau_2 = 750$ fs $= 1.5 T_{osz}^{K_2}$, d.h. ein von ersten Puls erzeugtes Wellenpaket kann vom dritten Puls nach einer Propagationszeit von 1.5 Oszillationsperioden am äußeren Umkehrpunkt effektiv ionisiert werden.

Die Drei-Parameter-Optimierung der transienten Dreiphotonen-Ionisierung $K_2 \rightarrow K_2^+$ ergibt bei mehrfacher Wiederholung des Optimierungsexperiments eine weitere Lösung, deren Ausbeute der Algorithmus nicht von der oben beschriebenen Pulsform unterscheiden kann. Diese zweite Pulsform ist in Abbildung 7.4 (b) dargestellt. Zum Vergleich ist die bereits beschriebene Pulsform ebenfalls eingezeichnet. Sie zeigt eine kompakte Struktur, die mit $\tau = 176$ fs ein noch nicht entwickelter Pulszug ist. Zwischen dem ersten und dem letzten Intensitätsmaximum kann ein Abstand von $\Delta t = 410$ fs abgelesen werden. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Hinweis dafür, dass die Verkleinerung des Suchraums nicht unbedingt auf intuitiv verständliche Pulsformen hinauslaufen muss. Am Ende des folgenden Abschnitts wird darauf zurückgekommen.

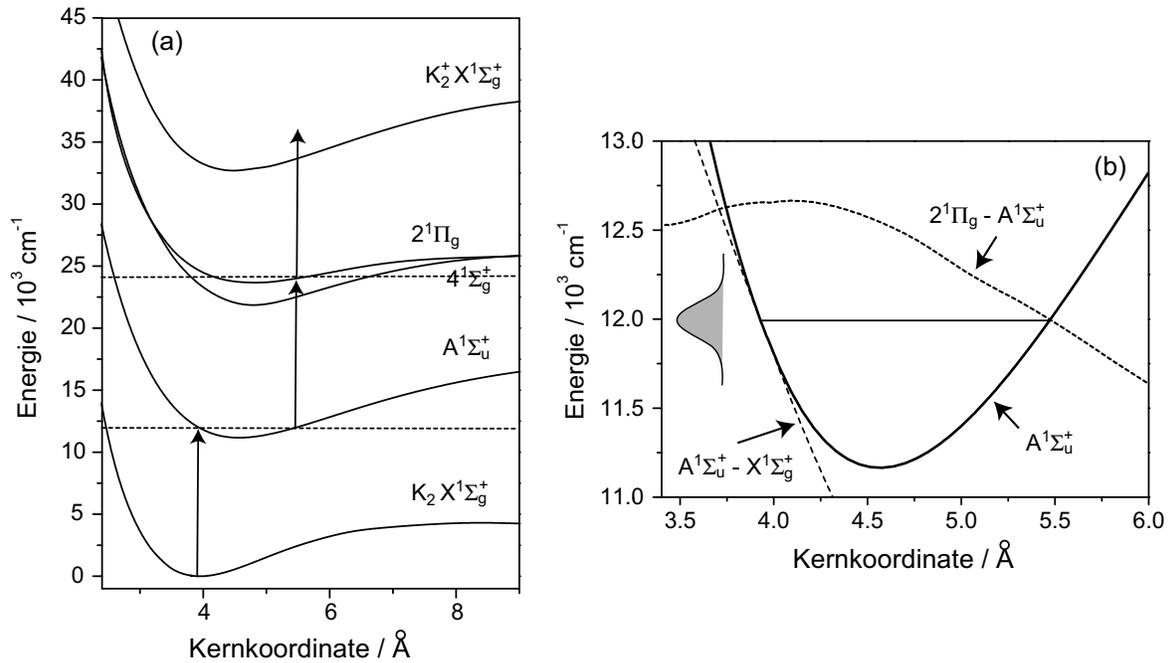


Abbildung 7.5: (a): Potenzialdiagramm des K₂ (nach [211]). (b): Die Differenzpotenziale $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ und $A(2)^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ sind zusammen mit dem $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand dargestellt. Die spektrale Breite des Lasers ist angedeutet.

7.2.5 Interpretation der optimierten Pulsformen

Die Interpretation der optimierten Pulsformen beginnt bei der klar strukturierten Pulsform der Drei-Parameter-Optimierung. Davon ausgehend können Interpretationsansätze für die komplexeren Pulse gegeben werden. Wie bereits im Fall der frei optimierten Pulse kann sich die Erklärung der Drei-Parameter-Lösung auf die Franck-Condon Faktoren und das Differenzpotential $A(2)^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ stützen. Die zwei Seitenpulse geringer Amplitude zu beiden Seiten der Dreierpuls-Sequenz werden bei der Betrachtung vernachlässigt. Der erste Puls erzeugt ein Wellenpaket im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des K₂. Nach dem Franck-Condon-Prinzip werden die Vibrationsniveaus um $v' = 13$ angeregt, wie dem Differenzpotential [198] $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ in Abbildung 7.5 entnommen werden kann. Hier liegen die Franck-Condon-Faktoren $v' \leftarrow v''$ besonders günstig [212]. Das Wellenpaket befindet sich zunächst am inneren Umkehrpunkt des Potentials [210]. Der zweite Puls nach $\Delta t_{1,2} = \frac{1}{2}T_{osz}^{K_2} = 250$ fs trifft das Molekül, wenn das Wellenpaket zum äußeren Umkehrpunkt propagiert ist. Es wurde bereits diskutiert, dass sich hier ein effizientes Ionisierungsfenster befindet, in dem eine resonante Zwei-Photonen-Ionisierung über den intermediären Zustand $(2)^1\Pi_g$ möglich ist [197]. Das Differenzpotential $(2)^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ in Abbildung 7.5 zeigt am äußeren Umkehrpunkt die günstige Resonanzbedingung mit dem $(2)^1\Pi_g$ -Zustand.

Der dritte Puls kann zwei Funktionen übernehmen. Zum einen kann die verbliebene Population aus dem Zustand $(2)^1\Pi_g$ in den ionischen Zustand transferiert werden. Hier kann ein effektiver Populationstransfer ebenfalls von der Position des Wellenpakets im $(2)^1\Pi_g$ -Zustand

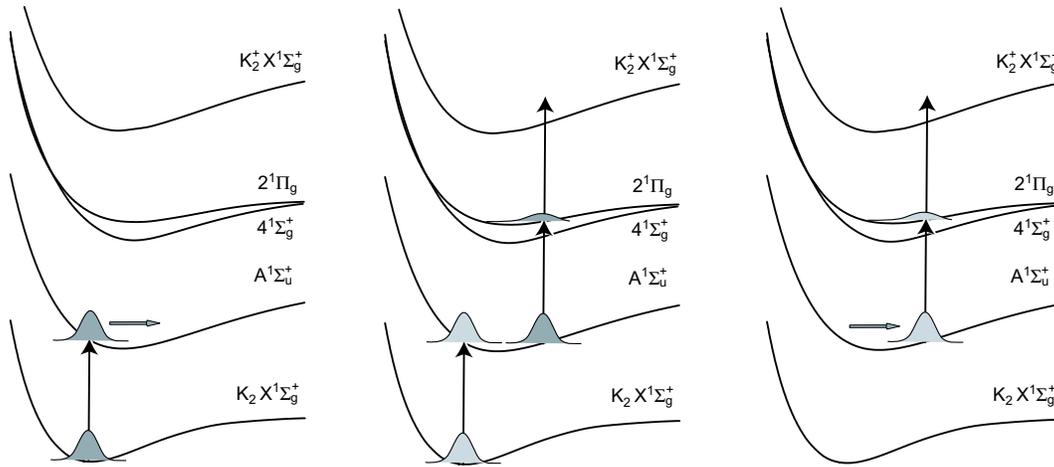


Abbildung 7.6: Erklärung des optimalen Pulses für maximales K_2^+ . Der Prozess der transienten Dreiphotonen-Ionisierung umfasst drei Schritte (Potenzialkurven nach [211]).

abhängen. Diese Abhängigkeit könnte mit autoionisierenden Neutralzuständen zusammenhängen, deren relative Lage zum $(2)^1\Pi_g$ -Zustand eine ortabhängige Ionisierung begründet. Diese autoionisierenden Zustände sind allerdings nicht bekannt.

Die zweite Funktion des dritten Pulses setzt voraus, dass der bereits beschriebene zweite Puls weitere (neue) Moleküle anregt und somit erneut Population in den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand transferiert. Dieser Prozess wurde im Falle der freien Optimierung von NaK^+ identifiziert. Die neuen Wellenpakete propagieren erneut zum äußeren Umkehrpunkt, wo der dritten Puls das günstige Franck-Condon-Fenster ein weiteres Mal zur resonanten Zweiphotonen-Ionisierung ausnutzt.

In der Diskussion dieser beiden Möglichkeiten muss erwähnt werden, dass ein Beitrag des $(2)^1\Pi_g$ -Zustands im Ionensignal nicht gemessen werden konnte, da die Pump-Probe-Spektroskopie lediglich mit zwei Pulsen operierte [32]. Für die zweite Variante spricht, dass der dritte Puls genau nach $\Delta t_{2,3} = \frac{1}{2} T_{osz}^{NaK}$ eintrifft, d.h. wenn sich das neu erzeugte Wellenpaket im günstigen Ionisierungsfenster befindet. Allerdings muss auch hier darauf hingewiesen werden, dass die Parametrisierung mit der sinusförmigen Phasenmodulation nur äquidistante Pulszüge generiert. Das heißt, wird der Pulsabstand $\Delta t_{1,2}$ derart gewählt, dass ein günstiger Übergang besteht, so ist der Pulsabstand $\Delta t_{2,3}$ damit festgelegt.

Davon ausgehend kann man nun das Resultat der beiden Vier-Parameter-Optimierungen (Abschnitt 7.2.2 und 7.2.3) plausibilisieren. Der Abstand $\Delta t_{1,2}^{rot} \approx \frac{1}{2} T_{osz}^{K_2}$ ist bei beiden Pulsformen für die rotverschobenen Spektralkomponenten gegeben. Damit kann das vom ersten Puls erzeugte Wellenpaket von den roten Spektralkomponenten am äußeren Umkehrpunkt ionisiert werden. Der Abstand zwischen dem zweiten und dem dritten Puls $\Delta t_{2,3}^{spek} \approx \frac{1}{2} T_{osz}^{K_2}$ deutet wiederum auf einen zweiten Pump-Probe-Zyklus (Probe = Zweiphotonen-Ionisierung) hin. Der Chirp des mittleren Pulses sorgt dafür, dass der Ionisierungsschritt vom zweiten Anregungsschritt spektral getrennt wird. Die größere Ausbeute der Vier-Parameter-Optimierung mit a_2 (Abschnitt 7.2.3) gegenüber der Vier-Parameter-Optimierung mit a_3 erklärt sich zum einen daraus, dass der Freiheitsgrad des linearen Chirp (im Gegensatz zum quadratischen Chirp) das zeitliche Verhältnis der Puls-Intensitäten und Spektralkomponenten adäquater setzen kann, d.h. die relativen Intensitäten des ersten und dritten Pulses sind größer und die

damit verbundenen Prozesse effektiver. Zum anderen kann ein positiver linearer Chirp gesetzt werden. Das heißt, dass die blauen Spektralkomponenten später eintreffen als die roten Spektralanteile. Dass ein positiver Chirp eine erhöhte Ionenausbeute verursacht, kann mit dem Differenzpotenzial in Abbildung 7.5 (b) verdeutlicht werden. Die Argumentation verläuft dabei entsprechend der für das NaK in Kapitel 6.4.1 gegebenen Erklärung, da die energetischen Bedingungen vergleichbar sind. Das Differenzpotenzial des K₂ fällt ebenfalls mit zunehmender Kernkoordinate ab und schneidet das Potenzial des A¹Σ_u⁺-Zustands in der Nähe des Umkehrpunktes. Eine detaillierte Erklärung des Chirp-abhängigen Ionenzuwachses wird in Kapitel 6.4.1 gegeben. Im Falle des Na₂K kann die Ionenausbeute mit einem positiven Chirp um über einen Faktor $\kappa = 2.3$ verbessert werden (vergleiche Abschnitt 8). Im Falle des Natrium-Dimers Na₂ konnte in der Gerber-Gruppe unter ebenfalls vergleichbaren Anregungsbedingungen gezeigt werden, dass ein positiv gechirpter Puls eine Erhöhung der Elektronenausbeute um etwa 50% verursacht [206].

Die zweite Erklärungsvariante schließt den Zustand (2)¹Π_g mit ein. Danach erlaubt der Chirp des mittleren Pulses, dass die roten Spektralkomponenten die Population einphotonisch in den (2)¹Π_g-Zustand transferieren. Die Hauptintensität liegt um die Zentralwellenlänge und sorgt für die zweite Anregung aus dem Grundzustand. Die blauen Komponenten transferieren nun die im (2)¹Π_g befindliche Population in den ionischen Zustand. Da der Übergang (2)¹Π_g → X(K₂⁺) ins Kontinuum führt, kann eine ortsabhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit aus dem (2)¹Π_g-Zustand nur mit einem autoionisierenden Neutralzustand begründet werden. Der letzte Puls ionisiert dann wie oben die eben erzeugte Population im A¹Σ_u⁺-Zustand. Die in Abbildung 7.2 (a) gezeigte Pulsform der Fünf-Parameter-Optimierung ist so komplex, dass eine Interpretation nicht gegeben werden kann.

Zum Abschluss wird nochmal die Drei-Parameter-Optimierung diskutiert. Hier stellt sich eine zweite optimale Pulsform ein (Abbildung 7.4 b). Die Pulsform zeigt keine Charakteristika, die eindeutig mit dem Ionisationskanal des A¹Σ_u⁺-Zustands identifiziert werden können. Daher werden hier nur zwei mögliche Ionisationskanäle angegeben:

1. Die Dreiphotonen-Ionisierung verläuft in drei Schritten über die Zustände
 $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 2^1\Pi_g \rightarrow X(K_2^+)$
2. Die zweite Variante nutzt den energetisch zu 2¹Π_g benachbarten Zwischenzustand
 $A(4)^1\Sigma_u^+$ aus: $X^1\Sigma_u^+ \rightarrow A^1\Sigma_u^+ \rightarrow A(4)^1\Sigma_u^+ \rightarrow X(K_2^+)$.

7.3 Steuerung des Isotops ^{39,41}K₂

Das Isotop ^{39,41}K₂ wird etwa im Verhältnis 1:10 im Vergleich zum bisher betrachteten Kalium-Dimer ^{39,39}K₂ im Massenspektrum gemessen. Die Oszillationsperiode des Wellenpakets im A¹Σ_u⁺-Zustand ist wegen der geringen Massendifferenz mit $T_{osz}^{39,41K_2} \approx 500$ fs nicht von der Oszillationsperiode des leichteren Isotops ^{39,39}K₂ zu unterscheiden [32, 39]. Allerdings zeigt das Langzeitverhalten des Wellenpakets eine vollständig andere *revival*-Struktur. Dieser Effekt konnte anhand der Spin-Bahn-Wechselwirkung des A¹Σ_u⁺-Zustands mit dem kreuzenden Triplet-Zustand b(1)³Π_u erklärt werden [32]. Die Kopplung sorgt für eine Verschiebung der Vibrationsniveaus, deren Stärke im verwendeten Wellenlängenbereich von $\lambda_0 = 834$ nm für das leichtere Isotop ^{39,39}K₂ sehr viel größer ist [32].

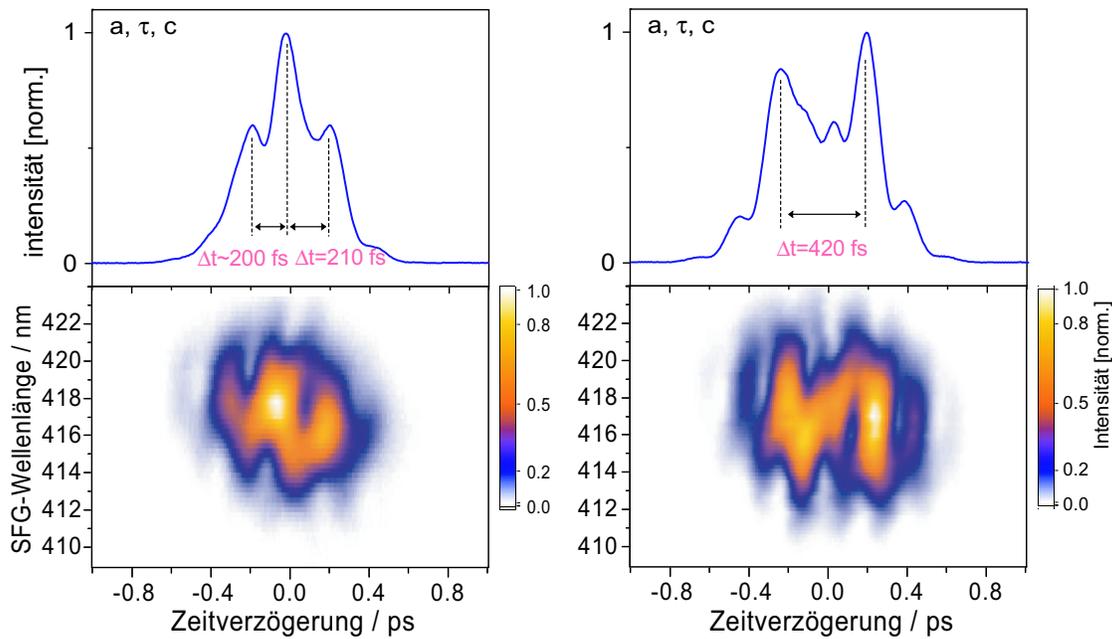


Abbildung 7.7: Optimierung des Isotops $^{39,41}K_2$. Resultierende Pulsformen der 3-Parameter-Optimierung mit a , τ und c . Der Optimierungsprozess $^{39,39}K_2 \rightarrow ^{39,39}K_2^+$ führt auf zwei verschiedene Pulsformen mit allerdings vergleichbarer Ausbeute ($\kappa = 1.34$).

In Abbildung 7.7 ist das Ergebnis der Drei-Parameter-Optimierung (Optimierungsparameter a , τ und c) gezeigt. Wie im Falle des leichteren Isotops $^{39,39}K_2$ werden zwei Pulsformen gefunden, die etwa die gleichen Ausbeuten liefern ($\kappa = 1.34$). Der Vergleich mit den beiden Pulsformen des Isotops $^{39,39}K_2$ lässt deutlich die Strukturidentität der Pulsformen erkennen. Die Details sind allerdings verschieden. Es sei darauf hingewiesen, dass der Optimierungsfaktor von $^{39,41}K_2$ mit einem auf $^{39,39}K_2^+$ optimierten Puls nur geringfügig kleiner ist als für $^{39,39}K_2$. Dies gilt auch andersherum, d.h. eine deutlich isotopenselektive Ausbeute kann auf die hier verwendete Weise nicht erzielt werden. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, denn die Wellenpaketdynamik ist für kurze Zeitskalen ($\Delta t < 5$ ps) nicht isotopenspezifisch. Ist die Isotopenspezifität gefragt, muss die Langzeitdynamik des Wellenpakets ausgenutzt und die Fitness-Funktion an das Optimierungsproblem angepasst werden. Im Ausblick (Kapitel 9) wird dieser Punkt noch einmal aufgenommen.

7.4 Zusammenfassung

Die Reduktion komplexer Pulsformen auf Intensitätsverläufe mit identifizierbaren Eigenschaften wurde am Modellsystem der transienten Dreiphotonen-Ionisierung des K_2 demonstriert. Beginnend mit fünf Parametern einer sinusförmigen spektralen Phasenparametrisierung führte die Reduktion einzelner Freiheitsgrade auf Pulsformen, die "Fingerabdrücke" der Moleküldynamik tragen und in diesem Rahmen verständlich sind. Als Ergebnis der minimalen Parameterkombination wurde eine Dreierpulssequenz erhalten, deren Abstände jeweils der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand des K_2 entsprechen.

Ausgehend von der Interpretation der einfachen Dreierpulssequenz konnten Interpretati-

Ansätze für die beiden Vier-Parameterlösungen gegeben werden. Beide Pulsformen sind dominiert von einem positiv gechirpten Mittelpuls, dessen Einfluss auf die Zunahme der Ionenausbeute identifiziert werden konnte. Selbstverständlich ist auch bei den einfachen Pulsstrukturen eine quantitative Analyse unter Miteinbeziehung aller an den Übergängen beteiligten elektronischen Zuständen und Kopplungen notwendig. Dies gilt erst recht für die komplexeren Pulsformen höherer Suchräume, bei denen die Komplexität auch ein Resultat von multiphotonischen sequentiellen Übergängen wie zum Beispiel stimulierter Raman-Prozesse (ISRS=*Impulsive Stimulated Raman Scattering*) sein kann. Um die Reichhaltigkeit der verschiedenen möglichen Kontroll-Szenarien vollständig zu entschlüsseln, werden theoretische Simulationen notwendig sein.