

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung von optimierten Steuerungsprozessen fragmentativer und nicht-fragmentativer molekularer Wellenpaketdynamik in den Modellsystemen der kleinen Alkalicluster. Die Steuerung wurde dabei mit optimal geformten fs-Pulsen vorgenommen. Im Vordergrund standen die Steuerung selektiver Fragmentationsprozesse in gemischten Alkalitrimeren sowie die Optimierung der transienten Dreiphotonen-Ionisierung in Alkalidimeren und -trimeren.

Zur Durchführung der Steuerungsexperimente wurde eine selbstlernende Rückkopplungsschleife entwickelt, die es ermöglichte, die prozessspezifisch geformten fs-Pulse zu optimieren. Diese Rückkopplungsschleife bestand aus einem Optimierungsalgorithmus, einem fs-Pulsformer sowie der Detektion der Teilchen. Der Optimierungsalgorithmus steuerte dabei den Pulsformer auf der Basis der erzielten Ionenausbeuten des gewünschten Produkts, bis die optimale Pulsform erreicht war.

Als zentrales Element der Methode wurde ein programmierbarer fs-Pulsformer aufgebaut, der aus einem Null-Dispersions-Kompressor und einem kommerziellen Flüssigkristall-Modulator besteht. Computergestützte Ansteuerungen konnten implementiert werden, anhand derer eine automatisierte Erzeugung komplexer fs-Pulsformen ermöglicht wurde. Dadurch ließen sich gezielt komplexe Pulssequenzen mit Hilfe spektraler Phasenmodulationen bzw. gekoppelter Phasen- und Amplitudenmodulationen generieren.

Die Optimierungsexperimente wurden an kleinen Alkaliclustern im definierten vibronischen Grundzustand ($v'' = 0$) vorgenommen, die mit Hilfe einer Molekularstrahl-Apparatur erzeugt wurden. Die Cluster entstanden dabei durch die adiabatische Expansion des auf über 700 °C erhitzten Alkalidampfes ins Vakuum. Der massenselektive Nachweis der photoionisierten Teilchen wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vorgenommen.

Die Optimierung der 128 Parameter der spektralen Phase gelang mit einem Algorithmus auf der Basis der Evolutionären Strategien. Es ließ sich zeigen, dass der Algorithmus in derart hochdimensionalen Suchräumen selbst unter experimentellen Bedingungen wie etwa Signalrauschen zuverlässig konvergiert. Als Methodentest diente die adaptive Rekompresseion eines dispersionsverbreiterten fs-Pulses. Diese Methode ließ sich gleichzeitig zur automatisierten Rekompresseion zeitlich verbreiteter fs-Pulse auf ihr transform-limitierte Mindestmass einsetzen¹.

¹Dies wird wichtig für Pulslängen unter 30 fs, die bereits beim Durchgang durch dünne Glasplatten oder Kristalle starke zeitliche Verbreiterungen erleiden. Ebenso lassen sich auf diese Weise nachverstärkte oder aus NOPA-Systemen stammende Pulse mit Phasenverschiebungen höherer Ordnung am Ort der Wechselwirkung mit dem Molekül auf ihr Transform-Limit reduzieren. Eine weitere zukünftige Anwendung der automatisierten

Die für die Interpretation der Steuerungsprozesse wichtige Charakterisierung der optimierten Pulsform ist im Rahmen dieser Arbeit durch die Bestimmung der untergrundfreien Intensitäts-Kreuzkorrelationsspur und der XFROG-Spur durchgeführt worden. Die XFROG-Spur ermöglichte die Vermessung der Pulsform im gekoppelten Zeit-Frequenzraum. Während der zeitliche Verlauf der Frequenzkomponenten, d.h. die Richtung und Ordnung des Chirps, direkt abgelesen werden konnte, wurde die Bestimmung des Phasenverlaufs mit Hilfe von iterativen *phase retrieval*-Algorithmen möglich.

Zunächst wurden Steuerungsexperimente an dem Fragmentations-Modellsystem $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{NaK}$ und dem Modellsystem für transiente Mehrphotonenionisierung $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ durchgeführt. Dabei ließ sich erstmalig zeigen, dass die optimierten Pulsformen charakteristische Eigenschaften des gesteuerten Systems beinhalten können und damit einer Interpretation des Steuerungsprozesses zugänglich sind. Die Optimierung der transienten Dreiphotonenionisierung $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ führte zu einer signifikanten Erhöhung der Ionenausbeute gegenüber einem transform-limitierten Puls. Die optimierten Pulsformen bestanden aus Pulssequenzen, deren Pulsabstände mit der Wellenpaketdynamik des NaK im angeregten $A^1\Sigma^+$ -Zustand korrelierten. Dabei entsprachen die Pulsabstände der halben, ganzen oder anderthalbfachen Oszillationsperiode des Wellenpakets. Die relativen Intensitäten der Pulszüge konnten mit den jeweiligen ein- bzw. zweiphotonischen Übergängen in Einklang gebracht werden. Die Interpretation der Pulsform anhand der Franck-Condon-begünstigten Übergänge legte sequenzielle Pump-Probe-Probe-Schritte bzw. Pump-Probe/Pump-Probe-Schritte nahe. Eine Vermessung der reinen Chirpabhängigkeit konnte belegen, dass der positive Chirp der optimierten Pulsform zu einer Effektivierung des Populationstransfers in den ionischen Zustand beitrug.

Die Öffnung des Fragmentkanals in NaK durch die Erzeugung von Na_2K , K_2Na und sukzessive größeren Clustern führte zu einer signifikanten Erhöhung der NaK^+ -Ausbeute. Die optimierten Pulssequenzen zeigten zusätzliche Strukturen, die auf die gesteuerte Fragmentation hindeuteten. Anhand des Zeitverhaltens der Frequenzkomponenten konnte ein selektiver Fragmentationsprozess angegeben werden: Demnach erzeugte die Pulsform einen Dump-Pump-Prozess, um die prädissoziative Potenzialkreuzung zu "umgehen" und maximale Population in den dissoziativen Kanal zu pumpen. Diese Hypothese konnte durch vergleichbare Ergebnisse theoretischer *Optimal Control*-Ergebnisse gestützt werden. Die Präsenz zunehmend größerer Cluster im Molekularstrahl führte für maximales NaK^+ zu optimierten Pulssequenzen mit steigender Komplexität und Anzahl der Teilpulse. Diese Beobachtung konnte mit der sequenziellen Fragmentation der größeren Cluster über Zwischenschritte in den Endkanal NaK erklärt werden.

Mit der Einführung der parametrischen Optimierung konnte der Zusammenhang von Pulsform-Komplexität und Dimensionalität des Suchraums untersucht werden. Die Optimierungen der Modellreaktionen $\text{NaK} \rightarrow \text{NaK}^+$ und $\text{K}_2 \rightarrow \text{K}_2^+$ wurden mit einer sinusförmigen Phasenmodulation vorgenommen, die Pulszüge erzeugte. Im Falle des NaK führte eine zusätzliche quadratische Entwicklung des Sinusarguments zu einer Erhöhung der Ausbeute gegenüber der linearen Dreiparameter-Optimierung. In der optimierten Pulssequenz ließ sich die Richtung des Chirps und die Abstände der Pulse mit Hilfe der Ergebnisse der Ein-Parameter-Kontrolle erklären. Die ebenfalls zugelassene dritte Ordnung führte zu hochkomplexen Pulsformen, die keine identifizierbaren Charakteristika aufwiesen. Im Fall des K_2 konnten ebenfalls erst durch die Reduktion auf vier Optimierungsparameter Pulsformen mit interpretierbaren Eigenschaften

Pulsformung kann die Erzeugung einer komplexen Pulsform durch die iterative Annäherung der geformten FROG-Spur an eine vorgegebene FROG-Spur sein.

ten gefunden werden. Die Dreiparameter-Optimierung fand Pulszüge, deren Pulsabstände der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand entsprachen.

Der Zusammenhang von optimierter Pulsform und Komplexität des molekularen Systems konnte durch einen direkten Vergleich mit der Steuerung des Trimers Na_2K hergestellt werden. So führte die freie Optimierung der fragmentationsunterdrückenden Mehrphotonenionisierung $\text{Na}_2\text{K} \rightarrow \text{Na}_2\text{K}^+$ zu deutlich komplexeren Pulssequenzen, deren Eigenschaften nur teilweise mit der aus der Pump-Probe-Spektroskopie bekannten Wellenpaketdynamik korrelierten. Dies gilt auch für die Ergebnisse der Ein-Parameter-Kontrolle, die im Gegensatz zum Dimer keine Rückschlüsse auf die optimierten Pulsformen zuließen. Insgesamt konnte eine deutlich erhöhte Ionenausbeute mit einem Optimierungsfaktor von $\kappa = I_{\text{opt}}/I_{\text{tl}} \approx 3$ erreicht werden. Gleichzeitig fand sich eine deutliche Zunahme der Sensibilität des Systems auf kleinste Änderungen der anregenden Pulsform und somit der Anfangsbedingungen. Dieses Phänomen deckt sich mit der beim Na_3 bekannten Abhängigkeit der Modenselektivität von der Form des anregenden Pumpulses.

Um die Fragmentation von Na_2K und anderen Clustern in NaK getrennt von der Ionisierung zu optimieren, müssen die bereits im Strahl vorhandenen NaK -Moleküle unterdrückt werden. Erste Schritte zur Diskriminierung der neutralen NaK -Dimere konnten durchgeführt werden. Dazu wurde der experimentelle Aufbau um einen zusätzlichen Fragmentationslaser (cw) und eine phasensensitive Detektion (Lock-In) erweitert, mit der die ionisierten NaK -Fragmente selektiv nachgewiesen wurden. Die derart durchgeführte Optimierung führte zu einer signifikanten Erhöhung der Fragmentausbeute gegenüber einem transform-limitierten Puls. Mit dem Dissoziationslaser der Wellenlänge $\lambda_{\text{cw}} = 523$ nm ließen sich allerdings die Na_2K -Trimere nicht fragmentieren, die daher auch nicht als Muttermolekül zur Verfügung standen. Es konnte jedoch die Fragmentation $\text{K}_2\text{Na} \rightarrow \text{NaK}^+$ des Trimers K_2Na optimiert werden. So ließ sich zeigen, dass die Diskriminierung der vorhandenen NaK und die Optimierung der Fragmentation in NaK über phasensensitive Detektion möglich ist.

Durch die Verwendung anderer Dissoziationswellenlängen λ_{cw} kann in Zukunft mit dieser Methode die Möglichkeit bestehen, Na_2K als reines Muttermolekül für NaK zu isolieren und NaK^+ als Fragment zu maximieren. Eine derartige Fragmentationsoptimierung besteht nach wie vor aus einem fragmentationsoptimierenden und einem ionisierungsoptimierenden Prozess. Da allerdings die Ergebnisse der reinen Ionisierungsoptimierung vorliegen, kann ein Vergleich des Intensitäts- und Phasenverlaufs Aussagen über den fragmentationssteuernden Prozess ermöglichen.

Mit einem weiteren Verfahren lässt sich in Zukunft sogar der Fragmentationsprozess getrennt vom Ionierungsprozess optimieren: Danach werden alle Teilchen des Clusterstrahls mit einer kontinuierlichen Ionierungsquelle (zum Beispiel ein UV-Laser oder eine starke UV-Lampe) ionisiert. Der geformte fs-Laserstrahl wird räumlich vor der Wechselwirkungszone auf den Molekularstrahl gegeben und mit einem Chopper moduliert (MHz-Wiederholrate), so dass der Lock-In nur die mit der kontinuierlichen Ionierungsquelle ionisierten Fragmente verstärkt, die durch die Wechselwirkung mit dem geformten Puls entstehen. Auf diese Weise ist es nicht nur möglich, die Ionisierung der vorhandenen NaK zu diskriminieren. Vielmehr ist zu erwarten, dass mit einem solchen Experiment die Fragmentation getrennt von der Ionisierung optimiert werden kann. Diese Trennung konnte bisher bei keinem Steuerungsexperiment mit Nachweis über den ionischen Zustand erreicht werden.

Eine denkbare Ergänzung der Experimente stellt der Vergleich mit Optimierungsergebnissen dar, bei denen die Optimierung mit sinnvoll gewählten Anfangspopulationen (*initial*

conditions) durchgeführt werden. Somit besteht die Möglichkeit, den Steuerungsprozess in eine gezielte Richtung zu treiben. Mit der Erweiterung des Spektrums des geformten Pulses in den sichtbaren Spektralbereich wird es in Zukunft auch möglich sein, den zu $\text{NaK} + \text{Na}$ konkurrierenden Fragmentationskanal $\text{Na}_2 + \text{K}$ zu optimieren.

Eine Anwendung der Steuerung der Dreiphotonen-Ionisierung in K_2 stellt die Optimierung der Isotopentrennung dar. In Kapitel 7.3 wurde gezeigt, dass die einfache Optimierung des $^{39,41}\text{K}_2$ -Ionensignals zu keiner deutlichen isotopenspezifischen Ausbeute führte. In der Vergangenheit wurde die Isotopentrennung aufgrund der kleinen Isotopenverschiebungen der Energieniveaus mit extrem schmalbandigen Lasern vorgenommen (für einen Überblick siehe [215]). Ein anderer Ansatz ist die Isotopentrennung mit Wellenpaketen [216]. Hiernach kann eine isotopenselektive Ionisierung erreicht werden, wenn zwei Phänomene zusammenfallen: Zum einen muss eine räumliche Trennung der Wellenpakete der beiden Isotope vorliegen. Dies ist der Fall, wenn die beiden Wellenpakete, die aufgrund der Massendifferenz verschiedene Oszillationsperioden besitzen, 180° phasenverschoben schwingen. In den meisten Fällen ist dann aber das Wellenpaket aufgrund der Dispersion auseinandergelaufen, so dass als zweite Bedingung eine Wiederkehr oder partielle Wiederkehr (siehe Kapitel 2.1.3) gegeben sein muss. Im Falle des K_2 konnten keine unterschiedlichen Oszillationsperioden zwischen $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ gemessen werden, so dass der erste Punkt nicht erfüllt ist. Allerdings lässt sich ausnutzen, dass die Langzeitdynamik, die durch Wiederkehren und partielle Wiederkehren bestimmt ist, für die beiden Isotope sehr unterschiedlich ist (siehe Kapitel 2.1.3). So ließe sich bereits mit zwei Pulsen eine Isotopentrennung erreichen, die in einem Abstand von etwa $\Delta t \approx 8$ ps eingestrahlt werden. Hier liegt für $^{39,39}\text{K}_2$ die erste Wiederkehr des Wellenpakets mit demnach hohen Ionenintensitäten, während für $^{39,41}\text{K}_2$ das Wellenpaket gerade vollständig dispergiert ist. Ein Steuerungsexperiment könnte nun folgendermaßen aussehen: Der Laserpuls wird wie im Pump-Probe-Aufbau an einem Strahlteiler geteilt. Während der eine Puls P_1 über den Pulsformer läuft und geformt wird, kann der zweite Puls P_2 mit der Verschiebeeinheit zeitverschoben werden. Der Zeitpunkt t_0 der Einstrahlung von P_2 und damit der Ionisierung wird festgelegt. Dann kann der anregende Puls P_1 dahingehend optimiert werden, dass das erzeugte Wellenpaket bei t_0 für das eine Isotop möglichst lokalisiert ist, während es für das andere Isotop möglichst dispergiert ist. Man beachte, dass für diese Methode das Verhältnis der Ionensignale beider Isotope $I_{\text{Isotop}_1}/I_{\text{Isotop}_2}$ als *fitness*-Funktion gewählt werden sollte. Mit der *Optimal Control*-Theorie konnte bereits theoretisch ein ähnliches Verfahren demonstriert werden [217].

Eine grundsätzliche Verbesserung der Steuerungsmethode wird die Anwendung der adaptiven Rückkopplungsoptimierung auf die Grundzustandsdynamik massenselektierter Neutralteilchen sein, die durch Anregung und Photodetachment aus dem anionischen Zustand entstehen (NeNePo-Schema). Diese Methode bietet einerseits die Möglichkeit eine Massenselektion vor der Bestrahlung mit dem geformten Laserpuls. Andererseits lässt sich damit die für zahlreiche chemische Vorgänge relevante Grundzustandsdynamik der zu untersuchenden Systeme steuern. Cluster können hier ebenso eine Rolle spielen wie metallorganische Komplexmoleküle.