
Kontrolle und Analyse von
photoinduzierten Prozessen mit
kohärenter Ultrakurzpulsestrahlung im
nahen Infrarot- und XUV-Bereich

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Andreas Wirsing
aus Würzburg

Berlin, April 2011

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2006 bis April 2011 am Institut für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Eckart Rühl angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl
2. Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baumgärtel

Tag der Disputation: 13. Juli 2011

Veröffentlichungen

Jürgen Plenge, Andreas Wirsing, Christopher Raschpichler, Michael Meyer und Eckart Rühl

Chirped Pulse Multiphoton Ionization of Nitrogen: Control of Selective Rotational Excitation in $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

J. Phys. Chem. **130**, 244313 (2009).

Jürgen Plenge, Andreas Wirsing, Ines Wagner-Drebenstedt, Ina Halfpap, Beate Kieling, Bernhard Wassermann und Eckart Rühl

Coherent Control of the Ultrafast Dissociative Ionization Dynamics of Bromochloroalkanes
Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 8705 (2011).

Jürgen Plenge, Andreas Wirsing, Christopher Raschpichler, Bernhard Wassermann und Eckart Rühl

Control of Coherent Excitation of Neon in the Extreme Ultraviolet Regime
Faraday Discuss. (2011), DOI: 10.1039/C1FD00032B.

Weitere Veröffentlichungen, die nicht im direkten Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen

Roman Flesch, Andreas Wirsing, Mathias Barthel, Jürgen Plenge und Eckart Rühl

Inner-valence Photoionization of $O(^1D)$: Experimental Evidence for the $2s^22p^4(^1D) \rightarrow 2s^12p^5(^1P)$ Transition

J. Chem. Phys. **128**, 074307 (2008).

Thomas Darrah Thomas, Edwin Kukk, Hironobu Fukuzawa, Kiyoshi Ueda, Ralph Püttner, Yusuke Tamenori, T. Asahina, Nobuhiko Kuze, Hidetoshi Kato, Masamitsu Hoshino, Hiroshi Tanaka, Michael Meyer, Jürgen Plenge, Andreas Wirsing, Ertugrul Serdaroglu, Roman Flesch, Eckart Rühl, Sergey Gavriluk, Faris Gel'mukhanov, Andreas Lindblad und Leif J. Sæthre

Photoelectron-recoil-induced Rotational Excitation of the $B^2\Sigma_u^+$ State in N_2^+
Phys. Rev. A **79**, 022506 (2009).

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	9
II	Theoretische Grundlagen	13
1	Eigenschaften von Femtosekundenlaserstrahlung	14
2	Wechselwirkung ultrakurzer Lichtpulse mit Atomen und Molekülen	21
2.1	Ionisationsmechanismen	21
2.2	Erzeugung von höheren Harmonischen	23
2.2.1	Der quasiklassische 3-Schritt-Mechanismus	24
2.2.2	Wichtige Zusammenhänge bei der Erzeugung höherer Harmonischer	29
2.3	Anregung atomarer und molekularer Zustände	30
2.3.1	Rydberg-Anregung von Atomen	30
2.3.2	Anregung von Molekülen	33
2.4	Erzeugung von elektronischen Wellenpaketen	39
2.5	Kohärente Kontrolle	43
2.5.1	Pfadinterferenz nach Brumer-Shapiro	43
2.5.2	Zeitliche Kontrolle nach Tannor-Rice	46
3	Kinetische Energie von Photoionisationsfragmenten	50
4	Abkühlung von Molekülen in Düsenstrahlen	53

III Experimente	57
5 Das Lasersystem	58
6 Pulsformungsexperimente	60
6.1 Der Pulsformungsaufbau	61
6.2 Evolutionäre Algorithmen	66
6.3 Das Flugzeitmassenspektrometer	69
7 Fluoreszenzexperimente	73
7.1 Molekularstrahl und Fluoreszenzkollimation	73
7.2 UV/Vis-Monochromator	74
7.3 Gechirpte Laserpulse	74
8 Anregungs-Nachweis-Experimente mit höheren Harmonischen	75
8.1 Die optische Verzögerungseinheit	77
8.2 Der XUV-Strahlseparator	79
8.3 Knife-Edge-Messungen	81
8.4 Experimentelle Erzeugung von höheren Harmonischen	82
8.5 Das Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer	87
8.6 Charakterisierung eines Mehrschichtspiegels für höhere Harmonische	88
IV Ergebnisse und Diskussion	93
9 Kontrolle der kohärenten Anregung von Neon im XUV-Bereich	94
9.1 Einführung	94
9.2 Experimentelle Ergebnisse	98
9.2.1 Erzeugung eines Rydberg-Wellenpakets in Neon	98
9.2.2 Kontrolle der transienten Anregung in Ne (${}^2P_{3/2} 3d$)	116
9.2.3 Kontrolle des Rydberg-Wellenpakets in Neon	120
10 Kontrolle der Anregung innerer Freiheitsgrade von N_2^+	124
10.1 Einführung	124
10.2 Experimentelle Ergebnisse	127
10.2.1 Schwingungsanregung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$	127

10.2.2	Rotationsanregung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0)$	131
11	Kontrolle der dissoziativen Ionisation von Brom-Chlor-Alkanen	141
11.1	Einführung	141
11.2	Experimentelle Ergebnisse	143
11.2.1	Kinetische Energie von Fragmentionen	143
11.2.2	Fragmentationskontrolle durch geformte Laserpulse	148
11.2.3	Anregungs-Nachweis-Experimente mit 800-nm-Laserpulsen	154
11.2.4	Ergebnisvergleich der Optimierungsexperimente mit den zeitaufgelösten Messungen	162
11.2.5	Wellenpaketdynamik des 1-Brom-2-Chlorethyl-Kations	167
V	Zusammenfassung	171
	Danksagung	179
	Literaturverzeichnis	181
	Anhang	199
	IGOR Pro Programmcode zur Simulation genetischer Algorithmen	199

Teil I

Einleitung

Seit vor über 50 Jahren der Laser erfunden wurde [1], schreitet seine Weiterentwicklung stetig und unaufhörlich voran. Mit der Entwicklung von immer neuen Lasertypen wie Gaslaser, Diodenlaser oder Farbstofflaser erschlossen sich auch immer neue Anwendungen [2, 3]. So ist der Laser heute aus der Materialbearbeitung oder der Medizintechnik nicht mehr wegzudenken [4–6]. Ebenso haben viele Wissenschaftsbereiche in hohem Maße von der Entdeckung des Lasers profitiert. Als Beispiel sei hier die Laserspektroskopie genannt, deren zahlreiche Disziplinen wie laserinduzierte Fluoreszenz, Raman-Spektroskopie, *Cavity-ring-down*-Spektroskopie, *Doppler*-freie Sättigungsspektroskopie und andere als physikalische Nachweis- und Analysemethoden fest etabliert sind [7]. Aber auch andere wissenschaftliche Bereiche haben erfolgreiche Laseranwendungen entwickelt. So lässt sich mit Lasern Energie zwischen DNA-Komplexen transferieren [8, 9], die in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse sowie ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von Höhe oder Jahreszeit mit dem LIDAR-Verfahren untersuchen [10–12] oder laser-gestützt Atome in Molekularstrahlen optisch kühlen [7, 13].

Auch die Lasertechnik selbst ist ein äußerst wichtiges Forschungsgebiet der Physik. Die Erzeugung von kohärenter Strahlung bei immer höheren Photonenenergien hat mit der Entwicklung von Freien-Elektronen-Lasern einen entscheidenden Schritt nach vorne gemacht [14]. So lässt sich heutzutage durch Freie-Elektronen-Laser kohärente Strahlung im Ångström-Wellenlängenbereich erzeugen [15]. Neben immer kürzeren Wellenlängen versucht man auch die Dauer der Laserpulse immer weiter zu verkürzen. Das gelingt durch Optimieren der Laserresonatoren. Mit relativ geringem Aufwand sind dadurch schon Pulsdauern im Pikosekundenbereich erreichbar [16]. Ist man in der Lage, die einzelnen Wellenlängen eines Laserpulses zu synchronisieren, so lässt sich die Pulsdauer noch weiter verkürzen. Wurde die Kurzpulstechnik anfänglich von Farbstofflasern dominiert, so dienen heute aufgrund ihrer einfachen Handhabbarkeit, ihrer hohen Bandbreite und der Tatsache, dass sie sich von den kommerziell weit verbreiteten frequenzverdoppelten Infrarotlasern pumpen lassen, fast ausschließlich Festkörper als Verstärkungsmedium [16]. Die Resonatoren solcher Laser lassen sich unter Ausnutzung des *Kerr*-Effekts so optimieren, dass seine Eigenschwingungen eine feste Phasenbeziehung zueinander haben [17]. Gelingt es, besonders viele dieser Moden zu koppeln, so sind Laserpulse mit einer Dauer von wenigen Femtosekunden möglich [17].

Um noch kürzere Pulse zu erzeugen, ist vor allem eine Verschiebung der Zentralwellenlänge des Lichtpulses in Richtung kürzerer Wellenlängen oder höherer Photonenenergien notwendig, da mindestens eine Oszillation der Trägerwelle in die Einhüllende des

Lichtpulses passen muss, damit dieser sich in Raum und Zeit ausbreiten kann [7, 16]. Das gelingt, wenn man die kohärenten Eigenschaften der Kurzpulsstrahlung ausnutzt, um höhere Harmonische zu erzeugen [18, 19]. Werden hierfür Laserpulse eingesetzt, die selbst nur aus wenigen Schwingungszyklen bestehen, dann lassen sich durch geeignete Wahl der Phasenbeziehung zwischen Trägerwelle und Intensitätseinhüllender kohärente XUV- oder Röntgenpulse erzeugen, deren Dauer nur ein Bruchteil der halben Periodendauer der Fundamentalen beträgt [16]. Auf diese Weise konnten Lichtpulse mit einer Dauer von 80 as ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) bei einer Zentralwellenlänge von 12 nm erzeugt werden [20]. Anwendungen solcher kurzen Pulse wurden schon in zahlreichen Experimenten demonstriert [21–24].

Darüber hinaus lassen sich Kohärenz und Bandbreite von Femtosekundenpulsen ausnutzen, um gezielt physikalische und physikochemische Prozesse zu steuern oder zu kontrollieren. Pulsformungstechniken erlauben es, Parameter wie Amplitude, Phase, Frequenz und die Separierung von Femtosekundenpulsen unabhängig zu manipulieren [25]. Der Terminus *kohärente Kontrolle* steht dabei für die Möglichkeit, atomare und molekulare Zustände kohärent beeinflussen zu können [25]. Die Tatsache, dass hierfür nicht nur Wahrscheinlichkeitsverteilungen von Wellenfunktionen, sondern auch die Phasenbeziehung von Ausgangs- und Endzuständen eine Rolle spielen – ein Konzept, das unter dem Begriff *Quantenkohärenz* bekannt ist –, verdeutlicht, dass hierfür die kohärente Natur von Laserstrahlung von fundamentaler Bedeutung ist. Vor allem *Ahmed Zewail* griff diese Konzepte in seinen Arbeiten konsequent auf und führte letztendlich den Begriff *Femtochemie* ein. Der Nobelpreis für Chemie im Jahr 1999 für seine Arbeiten auf diesem Gebiet unterstreicht einmal mehr die herausragende Bedeutung dieser Entwicklung, die in der Folgezeit immer wieder weitergeführt wurde [25, 26]. Von *Brumer* und *Shapiro* bzw. *Tannor*, *Kosloff* und *Rice* wurden zwei verschiedene theoretische Modelle entwickelt, die die kohärente Kontrolle in der Frequenzdomäne [27] bzw. in der Zeitdomäne [28] beschreiben. Die Bedeutung der Femtochemie wird auch durch zahlreiche Experimente herausgehoben, in denen mit geformten Femtosekundenpulsen Gasphasenreaktionen kontrolliert werden konnten [29–35]. Zusammen mit theoretischen *ab initio*-Rechnungen wurden auf diese Weise sogar komplette Reaktionspfade mit allen dazugehörigen Zwischenzuständen aufgeklärt [36]. Mit dem Ziel, ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen zu analysieren und zu steuern, hat sich auch der Sonderforschungsbereich 450 in den vergangenen 12 Jahren beschäftigt [37].

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, verschiedene Teilbereiche aus dem Gebiet der kohärenten Kontrolle zusammenzuführen. Unter dieser Vorgabe wird das Konzept der ko-

härenter Anregung unter Ausnutzung der kohärenten Eigenschaften höherer Harmonischer in den XUV-Bereich transformiert. Es wird gezeigt, wie sich die Evolution spinverschränkter *quantum beats*, die durch kohärente XUV-Strahlung initiiert wurden, mit Femtosekundaufösung nachverfolgen lässt. Die Detektion der kinetischen Energie der Photoelektronen ermöglicht es dabei, die Beiträge der einzelnen Harmonischen zu unterscheiden. Dieser Ansatz knüpft darüber hinaus an aktuelle theoretische und experimentelle Arbeiten an, in denen die Phaseneigenschaften ultrakurzer, kohärenter XUV- und Röntgen-Strahlung moduliert werden [38, 39]. Es wird untersucht, inwieweit sich mit phasenmodulierter XUV-Strahlung die Dynamik ultraschneller, atomarer Prozesse gezielt kontrollieren lässt. Ultrakurze XUV-Pulse machen auch Ein-Photonen-Anregungs-Nachweis-Experimente zur Untersuchung ultraschneller Prozesse in diesem Energiebereich möglich. Das eröffnet eine komplementäre Methode zu der häufig verwendeten Multiphotonenanregung [40].

Weiterhin lässt sich in *Open-loop*-Experimenten durch die Variation von nur einem Parameter (*single parameter control*) eine spezifische Eigenschaft eines Systems kontrollieren [35, 41]. In Abhängigkeit des linearen Chirps wird anhand eines einfachen Modellsystems der Einfluss von resonanten Zwischenzuständen auf die Schwingungs- und Rotationsanregung bei der Multiphotonenionisation untersucht. In Kombination mit hochauflösender UV/VIS-Fluoreszenzspektroskopie wird die Anregung innerer Freiheitsgrade direkt nachweisbar.

Im Gegensatz dazu eröffnen *Closed-loop*-Experimente die Möglichkeit, komplexe Parametersuchräume zu definieren [42]. Damit lassen sich mit automatisierten, rückgekoppelten Algorithmen die gewählten Modellsysteme hinsichtlich bestimmter Eigenschaften optimieren. In Kombination mit Anregungs-Nachweis-Experimenten gewähren die Ergebnisse solcher Optimierungsexperimente Einblick in die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen ultraschneller Prozesse. Die Flugzeitmassenspektrometrie erlaubt die Detektion ionischer Fragmente, die infolge von Photoionisationsprozessen gebildet werden.

Teil II

Theoretische Grundlagen

1 Eigenschaften von Femtosekundenlaserstrahlung

Kontinuierliches Laserlicht wird in der Zeitdomäne durch eine ebene Welle repräsentiert. Die zeitliche Entwicklung ist durch

$$E(t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \quad (1.1)$$

gegeben. Dabei ist E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes, ω_0 die Kreisfrequenz und t die Zeit. Der Realteil dieser Funktion ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Aus einer solchen ebenen Welle lassen sich gedanklich Lichtpulse konstruieren, indem Gleichung 1.1 mit der Funktion einer Einhüllenden multipliziert wird. Wird hierbei eine *Gauß*-Funktion gewählt, so erhält man für den resultierenden *Gauß*-Puls

$$E(t) = E_0 e^{-\Gamma t^2 + i\omega_0 t}. \quad (1.2)$$

Die zeitliche Entwicklung eines solchen *Gauß*-Pulses ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Γ heißt Formfaktor der *Gauß*-Hüllkurve und hängt mit der Dauer des Laserpulses t_0 zusammen

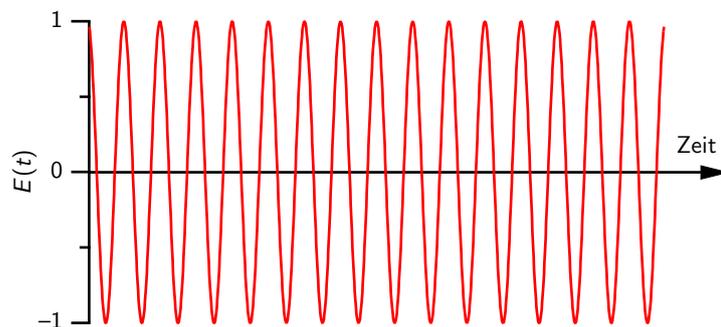


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes $E(t)$ einer monochromatischen, ebenen Welle. Durch die endliche Darstellung dieser Abbildung ist die gezeigte Kurve im eigentlichen Sinne schon ein Laserpuls mit einer rechteckigen Einhüllenden.

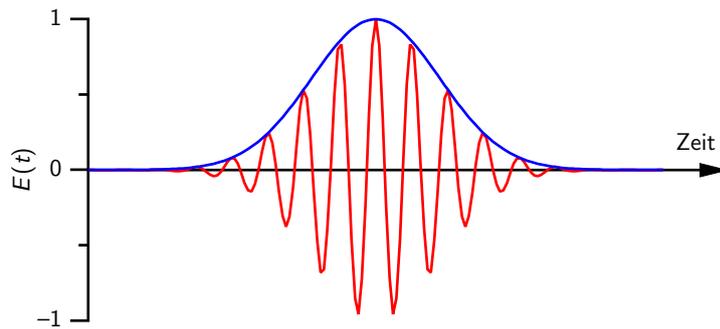


Abbildung 1.2: Zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes $E(t)$ eines *Gauß*-Laserpulses (rot). Die Kurve wird durch Multiplikation einer Kosinusfunktion mit einem *Gauß*-Profil (blau) berechnet.

[43]:

$$\Gamma \propto t_0^{-2}. \quad (1.3)$$

Die spektralen Komponenten eines Laserpulses lassen sich mit Hilfe einer *Fourier*-Transformation bestimmen. Die *Fourier*-Transformation der in *Abbildung 1.1* dargestellten, ebenen Welle zeigt nur eine Frequenz, die dem Phasenfaktor der entsprechenden Sinusfunktion entspricht. Für einen *gauß*förmigen Laserpuls hingegen, wie ihn *Abbildung 1.2* zeigt, ist die *Fourier*-Transformierte ebenfalls *gauß*förmig. Daraus lässt sich folgern, dass der Frequenzanteil eines Laserpulses immer größer ist als die spezifische Frequenz einer ebenen Welle [44]. Die *Fourier*-Transformierte eines *Gauß*-Pulses ist in *Abbildung 1.3* zu

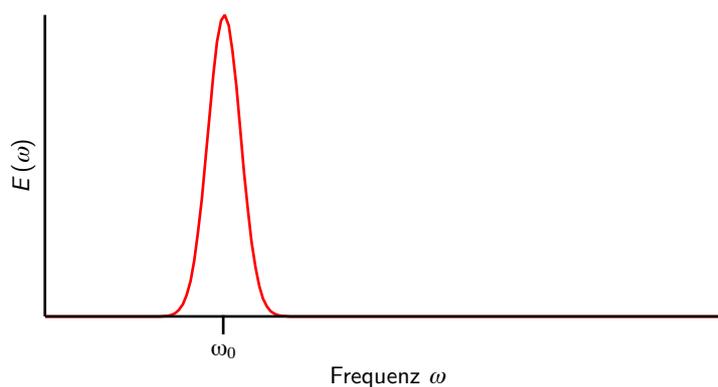


Abbildung 1.3: Die *Fourier*-Transformation des in *Abbildung 1.2* gezeigten *Gauß*-Pulses stellt das elektrische Feld E als Funktion der Frequenz ω dar und resultiert ebenfalls in einem *Gauß*-Profil, welches symmetrisch zur Zentralfrequenz ω_0 des Laserpulses ist.

sehen. Das Spektrum des Laserpulses kann dann mit

$$E(\omega) = \exp\left[\frac{-(\omega - \omega_0)^2}{4\Gamma}\right] \quad (1.4)$$

beschrieben werden.

Es ist ersichtlich, dass die Pulsdauer eines Laserpulses und dessen spektrale Komponenten zusammenhängen. Dieser Zusammenhang ist durch die Zeit- bzw. Frequenz-Fourier-Transformation gegeben:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (1.5a)$$

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt. \quad (1.5b)$$

Dabei kann der Lichtpuls in der Zeitdomäne über seine Pulsdauer Δt und in der Frequenzdomäne über seine spektrale Breite $\Delta\omega$ charakterisiert werden. Es kann gezeigt werden, dass diese beiden Größen über die universale Ungleichung

$$\Delta t \Delta\omega \geq \frac{1}{2} \quad (1.6)$$

zusammenhängen [43]. Aus diesem Zusammenhang ergeben sich einige, für die Physik ultrakurzer Laserpulse wichtige Zusammenhänge, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen [43]:

- Um einen Lichtpuls mit einer bestimmten Pulsdauer zu generieren ist eine spektrale Mindestbandbreite vonnöten.
- Der Wert $\frac{1}{2}$ aus Ungleichung 1.6 kann nur mit einem Lichtpuls erreicht werden, dessen Zeit- wie Frequenzprofil *gaußförmig* sind.
- Für ein gegebenes Spektrum gibt es eine Hüllkurve, die den für dieses Spektrum kürzest möglichen Puls zur Folge hat.
- Dieser kürzest mögliche Puls kann nur transformlimitiert sein, wenn sein Spektrum symmetrisch ist.
- Besitzt der transformlimitierte Puls kein *Gauß*-Profil, dann ist die rechte Seite der Ungleichung 1.6 größer als $\frac{1}{2}$.

Da die meisten experimentell erzeugten Laserpulse kein *Gauß*-Profil besitzen, ist besonders der letztgenannte Punkt wichtig. Ein Femtosekundenlaserpuls mit einer gewissen spektralen Breite, aber mit einer arbiträren Hüllkurve besitzt deswegen im Vergleich zu einer *gauß*förmigen Hüllkurve immer eine größere Pulsdauer.

Die Frequenz, die ein Laserpuls bei einem bestimmten Zeitpunkt innerhalb der Pulsdauer besitzt, kann durch Ableitung der Phase bestimmt werden. Für einen *fourier*limitierten Laserpuls, der durch Gleichung 1.2 beschrieben wird, erhält man so

$$\omega(t) = \frac{\partial\phi}{\partial t} = \omega_0, \quad (1.7)$$

d. h. die Frequenz ist während der kompletten Pulsdauer konstant. Anders verhält es sich, wenn die Phase von der Zeit quadratisch abhängt:

$$\phi = \omega_0 t - at^2. \quad (1.8)$$

Die Frequenz während des Laserpulses ändert sich dann linear mit der Zeit:

$$\omega(t) = \frac{\partial\phi}{\partial t} = \omega_0 + \alpha t. \quad (1.9)$$

Man spricht hier von einem *linearen Chirp* des Laserpulses. Die zeitliche Entwicklung der Frequenz eines *gechirpten* Laserpulses ist in Abbildung 1.4 gezeigt. Für den Fall, dass der quadratische Term zu der linearen Phase addiert wird, ist die instantane Frequenz zu Beginn des Laserpulses im Vergleich zur Zentralfrequenz rotverschoben und am Ende des Laserpulses blauverschoben. Einen solchen Laserpuls nennt man *positiv gechirpt*. Bei ei-

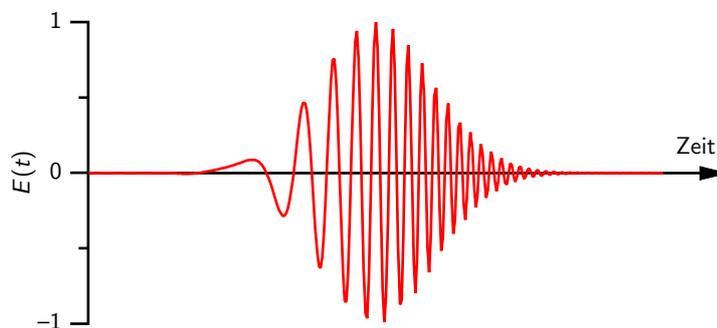


Abbildung 1.4: *Positiv gechirpter* Laserpuls. Die Frequenz der Laserpulses nimmt mit der Zeit linear zu. Das wird dadurch deutlich, dass mit zunehmender Zeit das elektrische Feld $E(t)$ immer schneller oszilliert.

nem *negativ gechirpten* Laserpuls verhält es sich genau umgekehrt.

Breitet sich ein Laserpuls in einem transparenten Medium aus, dann kommt es aufgrund der frequenzabhängigen Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$c = \frac{c_0}{n(\omega)} \quad (1.10)$$

zu einer Dispersion der Gruppengeschwindigkeit. Hier ist c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $n(\omega)$ der Brechungsindex des Mediums für die Frequenz ω . Nachdem der Laserpuls im transparenten Medium eine Strecke x zurückgelegt hat, ist sein Spektrum modifiziert und kann durch

$$E(\omega, x) = E_0(\omega)e^{ik(\omega)x}, \quad k(\omega) = \frac{n\omega}{c} \quad (1.11)$$

beschrieben werden [43]. Hier ist $k(\omega)$ ein frequenzabhängiger Wellenvektor. $k(\omega)$ kann in eine *Taylor*-Reihe um die Zentralfrequenz ω_0 entwickelt werden:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (1.12)$$

Höhere Terme können in der Regel vernachlässigt werden. Hier sind

$$k' = \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} \quad (1.13)$$

und

$$k'' = \left(\frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0}. \quad (1.14)$$

Der erste Term (Gleichung 1.13) beschreibt die Dispersion der Phasengeschwindigkeit, der zweite (Gleichung 1.14) die Dispersion der Gruppengeschwindigkeit. Damit wird Gleichung 1.11 zu [43]

$$E(\omega, x) = \exp \left[-ik(\omega_0)x - ik'x(\omega - \omega_0) - \left(\frac{1}{4\Gamma} + \frac{i}{2}k'' \right) (\omega - \omega_0)^2 \right]. \quad (1.15)$$

Um die zeitliche Entwicklung des elektrischen Feldes zu bestimmen, muss die *Fourier*-

Transformierte von Gleichung 1.15 berechnet werden. Man erhält

$$E(t, x) = \sqrt{\frac{\Gamma(x)}{\pi}} \exp \left[i\omega_0 \left(t - \frac{x}{c_\phi(\omega_0)} \right) \right] \times \exp \left[-\Gamma(x) \left(t - \frac{x}{v_g(\omega_0)} \right)^2 \right] \quad (1.16)$$

mit

$$v_\phi(\omega_0) = \left(\frac{\omega}{k} \right)_{\omega_0}, \quad v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{\omega_0} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\Gamma(x)} = \frac{1}{\Gamma} = 2ik''x. \quad (1.17)$$

Aus dem ersten Exponentialterm der Gleichung 1.16 ist ersichtlich, dass die Phase der Zentralfrequenz ω_0 nach einer Strecke x um den Betrag x/v_ϕ verzögert ist. Da die Phase für Laserpulse mit vielen Schwingungszyklen in der Regel keine messbare Größe ist, hat dieser Effekt keine beobachtbaren Auswirkungen [43]. Der zweite Exponentialterm von Gleichung 1.16 zeigt, dass die Hüllkurve des Laserpulses nach einer Strecke x ihr *Gauß*-Profil behält, aber um den Betrag x/v_g verzögert wird. v_g wird Gruppengeschwindigkeit genannt. Aus der Definition für $\Gamma(x)$ aus Gleichung 1.17 kann gezeigt werden, dass sich für einen transformlimitierten Laserpuls immer eine Verbreiterung der Pulsdauer ergibt, wenn der Laserpuls das Medium entlang einer Strecke $x > 0$ durchlaufen hat [43].

Da für den Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$ gilt und für die Wellenlänge in einem Medium $\lambda = 2\pi c_0/\omega$, lässt sich für Gleichung 1.14 auch

$$k'' = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad (1.18)$$

schreiben [43], wobei hier zusätzlich der Zusammenhang aus Gleichung 1.10 verwendet wurde. Wie man sieht, ist das Vorzeichen der Dispersion der Gruppengeschwindigkeit k'' alleine abhängig vom Vorzeichen der Krümmung des Brechungsindex n bei der Wellenlänge λ . Für viele Materialien ist der Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge gelistet oder kann aus optischen Konstanten, beispielsweise den *Sellmeier*-Koeffizienten berechnet werden [45, 46]. Wenn die Absorptionseigenschaften des Mediums, z. B. eines Gases, bekannt sind, kann für höhere Photonenenergien jenseits des sichtbaren Bereichs der Brechungsindex mit

$$n(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m_e} \sum_j f_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \quad (1.19)$$

berechnet werden [47]. Hier sind N die Anzahl der Teilchen, die von dem Lichtpuls durchlaufen werden, e die Ladung und m_e die Masse eines Elektrons, ω_j die Frequenz mit der

1 Eigenschaften von Femtosekundenlaserstrahlung

zugehörigen Linienbreite γ_j und Oszillatorenstärke f_j des Übergangs j . Hieraus lässt sich numerisch k'' berechnen.

2 Wechselwirkung ultrakurzer Lichtpulse mit Atomen und Molekülen

2.1 Ionisationsmechanismen

Im Fokus eines Femtosekundenlaserpulses können Feldstärken größer 0.05 V/m herrschen. Dabei wird das elektrische Feld $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ ähnlich groß wie die Feldstärke, der Elektronen in einem Atom ausgesetzt sind. In diesem Fall kann das Elektron das Atom durch Tunneln verlassen. Das Potential, welches das Elektron spürt, ist dann aus zwei Teilen zusammengesetzt [48]:

$$V(\vec{r}, t) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + e\vec{E}(t)\vec{r}. \quad (2.1)$$

Der erste Summand beschreibt den *Coulomb*-Term des ionischen Rumpfes, der zweite Summand das durch das externe elektrische Laserfeld $E(t)$ induzierte Potential. Hier sind e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und r der Abstand des Elektrons zum Rumpf. Für hohe Laserintensitäten wird das Potential des Elektrons so stark verzerrt, dass sich für das Elektron eine Barriere ergibt, die durch Tunneln überwunden werden kann. Das effektive Potential setzt sich nach Gleichung 2.1 aus der Summe dieser beiden Beiträge zusammen. Abbildung 2.1 zeigt Potentiale verschieden starker, elektrischer Felder und die damit verbundenen Ionisationsmechanismen.

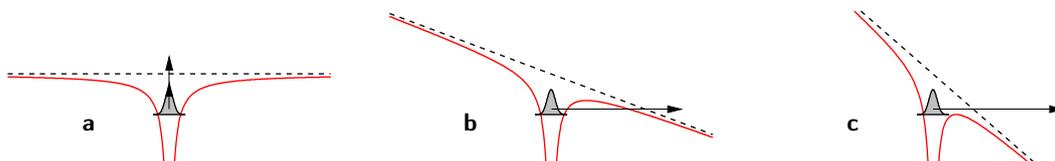


Abbildung 2.1: Drei Beispiele für Elektronenpotentiale in verschieden starken elektrischen Feldern: schwaches elektrisches Feld, unverzerrtes *Coulomb*-Potential, Ionisation durch Multiphotonenionisation (a); stärkeres elektrisches Feld, verzerrtes Potential, Tunnelionisation (b); sehr starkes elektrisches Feld, stark verzerrtes Potential, *over-the-barrier*-Ionisation (c). Die gestrichelte Linie gibt jeweils den linearen Beitrag des zweiten Summanden aus Gleichung 2.1 an.

Erste theoretische Arbeiten über den Prozess der Tunnelionisation erschienen schon 1965 [49]. *Keldysh* veröffentlichte darin eine analytische Formel für die Ionisationsrate ω_K eines Wasserstoffatoms in einem starken äußeren elektrischen Feld:

$$\omega_K = \frac{\sqrt{6\pi}I_p}{4\hbar} \left(\frac{eE\hbar}{m_e^{1/2}I_p^{3/2}} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m_e}I_p^{3/2}}{eE\hbar} \left(1 - \frac{m_e\omega^2 I_p}{5e^2 E^2} \right) \right), \quad (2.2)$$

in der e und m_e die Ladung und Masse des Elektrons sowie I_p das Ionisationspotential ist.

Im Jahr 1985 verallgemeinerten *Ammosov, Delone* und *Krainov* *Keldyshs* Theorie für beliebige Atome und beliebige elektronische Zustände [50].

Die Übergänge zwischen den einzelnen Ionisationsmechanismen, die Abbildung 2.1 zeigt, vollziehen sich nicht abrupt mit Erhöhung der Intensität des elektrischen Feldes, sondern fließend. Um abzuschätzen, welche Ionisationsform bei einer bestimmten Laserintensität dominiert, bedient man sich gerne des sog. *Keldysh-Parameters*

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (2.3)$$

mit

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega}. \quad (2.4)$$

Es werden hier drei Ionisationsregime definiert, die sich am Wert des *Keldysh-Parameters* ablesen lassen können. Ist $\gamma > 1$, findet überwiegend Multiphotonenionisation statt, für $\gamma \lesssim 1$ überwiegt Tunnelionisation und ist $\gamma \ll 1$, dann ist das Potential so stark verzerrt, dass das Elektron instantan freigesetzt wird. Dieser Bereich wird auch als *over-the-barrier-Regime* bezeichnet [51].

Im Photoelektronenspektrum werden im Multiphotonenionisationsregime diskrete Photoelektronensignale beobachtet. Sowohl im Fall von Tunnelionisation als auch bei der *over-the-barrier-Ionisation* zerfließen diese diskreten Signale zu einer kontinuierlichen Energieverteilung der Elektronen. Es werden umso höhere Elektronenenergien erreicht, je höher die Ionisationsfeldstärken sind.

Zusätzlich treten noch weitere Ionisationsformen auf. So müssen, um ein Teilchen per Multiphotonenionisation zu ionisieren, so viele Photonen absorbiert werden, dass die Summe der Photonenenergien der fundamentalen Strahlung größer ist als das Ionisationspotential des Teilchens. Dafür sind hohe Laserfeldstärken erforderlich. Das hat zur Folge, dass

durch elastische Streuung des Elektrons am ionischen Rumpf auch mehr Photonen absorbiert werden können als nötig [48]. Als Folge davon werden Photoelektronensignale im ganzzahligen Abstand der fundamentalen Photonenenergie beobachtet [48]. Dieser Effekt wird als *above-threshold*-Ionisation (*ATI*) bezeichnet [52, 53].

Bei der direkten Doppelionisation kommt es zur inelastischen Streuung eines Elektrons mit einem weiteren Elektron des ionischen Rumpfes. Dies hat einen konzertierten, zweifachen Ionisationsprozess zur Folge [48, 51]. Diese Art von Doppelionisation ist stark von der Intensität der Laserstrahlung abhängig. Im Photoelektronenspektrum tritt dabei bei hohen Intensitäten ein Knick auf [48]. Dieser Prozess wird auch *nonsequential double ionization* genannt [54, 55].

Im Allgemeinen kann es bei Tunnelionisationsprozessen zu unterschiedlichen Prozessen des freigesetzten Elektrons kommen. Wird das Elektron inelastisch gestreut, führt das zur oben beschriebenen, direkten Doppelionisation, aus der elastischen Streuung folgt die *above-threshold*-Ionisation. Falls allerdings das Elektron wieder mit dem ionischen Rumpf rekombiniert, dann kommt es zur Erzeugung höherer Harmonischer der fundamentalen Laserfrequenz [48]. Auf den letztgenannten Prozess wird in Kapitel 2.2 gesondert eingegangen.

2.2 Erzeugung von höheren Harmonischen

Die Erzeugung höherer Harmonischer beschreibt einen Prozess, bei dem Laserstrahlung einer bestimmten Frequenz in Strahlung umgewandelt wird, dessen Frequenz einem ganzzahligen Vielfachen der fundamentalen Frequenz entspricht, wobei diese Konversion durch eine nicht lineare Wechselwirkung mit einem Medium hervorgerufen wird [48].

Erste Experimente zur Erzeugung höherer Harmonischer wurden bereits 1987 bzw. 1988 durchgeführt [18, 19]. Höhere Harmonische wurden sowohl mit kurzwelligen Excimerlasern [56–58], mit Farbstofflasern im sichtbaren Spektralbereich [59, 60] als auch mit Infrarotlasern [60, 61] erzeugt.

Dabei kann durch die Erzeugung höherer Harmonischer ein äußerst breiter Energiebereich abgedeckt werden. Dieser kann bis einige hundert eV [62, 63] oder sogar tausend eV [64] reichen.

Experimentell beobachtet man bei der Erzeugung höherer Harmonischer einen raschen Abfall der Intensität mit der Ordnung der Harmonischen bis sich dann über einen weiten

Bereich die Intensität nicht ändert. Anschließend fällt die Intensität schnell auf Null ab. Abbildung 2.2 zeigt in einem Übersichtsspektrum ein solches Verhalten. Die Ausbildung eines gezeigten Plateaus lässt sich mit einem rein störungstheoretischem Ansatz nicht erklären, hier würde man ausschließlich einen raschen Abfall der Intensität mit der Ordnung der Harmonischen erwarten [48]. Im Jahr 1993 veröffentlichten *Corkum* [65] und *Kulan-der et al.* [66] eine quasiklassische Theorie, mit der sich die Plateaubildung gut erklären ließ. Dieses einfache 3-Schritt-Modell wurde später auch durch theoretische Arbeiten der Quantenmechanik bestätigt [67, 68].

2.2.1 Der quasiklassische 3-Schritt-Mechanismus

Die Erzeugung höherer Harmonischer lässt sich als 3-Schritt-Mechanismus formulieren. Die einzelnen Schritte – Ionisation, Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld und Rekombination – sollen im Folgenden erläutert werden.

Ionisation

In starken Laserfeldern kommen die in Kapitel 2.1 beschriebenen Ionisationsmechanismen zum Tragen. Eine wichtige Kenngröße in diesem Zusammenhang ist der in Gleichung 2.3 definierte *Keldysh*-Parameter, der unter anderem von der Laserintensität abhängt. Wird die Laserintensität so gewählt, dass der *Keldysh*-Parameter sehr viel kleiner als 1 wird, dann

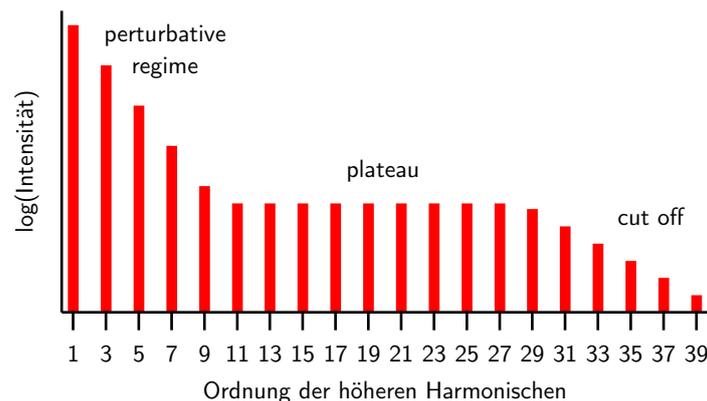


Abbildung 2.2: Übersichtsspektrum zur Intensitätsverteilung höherer Harmonischer [48]. Zu sehen ist das *perturbative regime*, in dem die Intensität mit steigender Ordnung der Harmonischen schnell abfällt. Es schließen sich das *Plateau*, in dem die Intensität der Harmonischen über einen längeren Bereich gleich bleibt, und der *cut-off*-Bereich an. In Letzterem fällt die Intensität der Harmonischen rasch auf Null ab.

überwiegt Tunnelionisation [48]. In diesem Bereich wird das *Coulomb*-Potential durch das Laserfeld so stark verzerrt, dass sich eine Barriere ausbildet, durch die das Elektron hindurchtunneln kann und die mit der Frequenz des Laserfeldes oszilliert.

Im Folgenden wird erklärt, warum das Tunnelregime am besten für die Erzeugung höherer Harmonischer geeignet ist.

Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld

Nachdem das Elektron das Atom durch Tunnelionisation verlassen hat, kann es als freies Elektron betrachtet werden. Seine Bewegung hängt dann nur noch vom Einfluss des oszillierenden elektrischen Feldes des Laserpulses ab [48]. Seine Geschwindigkeit entlang der Richtung des elektrischen Feldvektors ist in diesem Fall gegeben durch

$$v(t) = \int_0^t -\frac{e}{m_e} E(t') dt' + v_0 = -\frac{E_0 e}{m_e \omega} \sin(\omega t) + v_0. \quad (2.5)$$

Für Elektronen ohne Anfangsgeschwindigkeit v_0 definiert deren mittlere kinetische Energie \bar{E}_{kin} das ponderomotive Potential (Gleichung 2.4), welches proportional zu E_0^2 ist [48].

Ist $v_0 = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons zum Zeitpunkt der Ionisation und berücksichtigt man des Weiteren, dass die Ionisation zu einer beliebigen Phase φ des elektrischen Feldes $E(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi)$ stattfindet, so ergibt sich für die Geschwindigkeit $v(t)$ und den Ort $x(t)$ des Elektrons

$$v(t) = \int_0^t -\frac{e}{m_e} E(t') dt' = -\frac{E_0 e}{m_e \omega} (\sin(\omega t + \varphi) - \sin(\varphi)), \quad (2.6)$$

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt' = \frac{E_0 e}{m_e \omega} (\cos(\omega t + \varphi) - \cos(\varphi)) + \sin(\varphi)t. \quad (2.7)$$

Der zeitunabhängige Teil in Gleichung 2.6 wird auch als Driftgeschwindigkeit bezeichnet. Ist $\varphi = 0$, dann oszilliert das Elektron im Laserfeld um das Ion, für $\varphi \neq 0$ entfernt sich das Elektron mit der Zeit vom Ion. In Abbildung 2.3 sind für verschiedene φ Elektronenbahnen gezeigt.

Die Amplitude des Ortes des Elektrons im elektrischen Feld in Gleichung 2.7 wird auch als der ponderomotive Radius

$$a_0 = \frac{E_0 e}{m_e \omega^2} \quad (2.8)$$

bezeichnet. Typische Werte von a_0 für Intensitäten der Laserstrahlung im Bereich

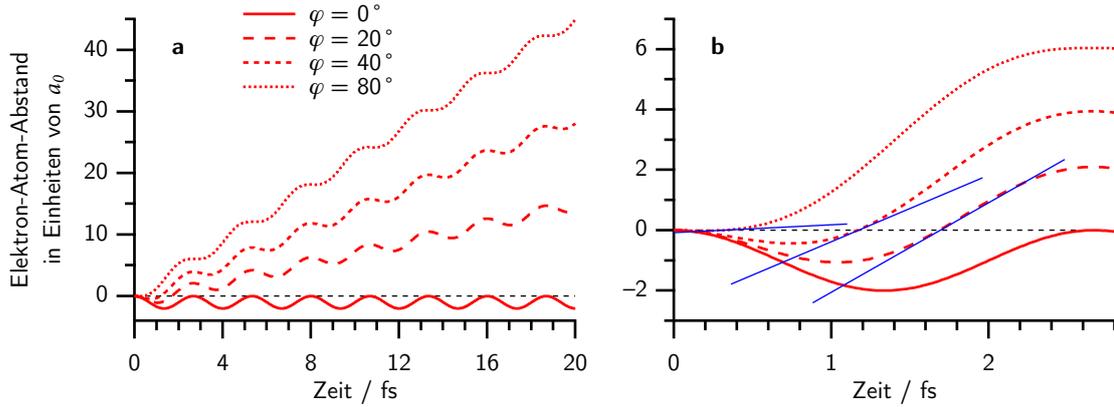


Abbildung 2.3: Flugbahnen von Elektronen nach Tunnelionisation in starken elektrischen Feldern in Einheiten von a_0 [48]. Für $\varphi = 0$ oszilliert das Elektron um das Ion ohne sich zeitlich von seiner Gleichgewichtsposition zu entfernen (a). Zum Zeitpunkt der Rekombination besitzen die Elektronen verschiedene Geschwindigkeiten. Sie ist abhängig von der Phase, bei welcher das Elektron tunnelionisiert, lässt sich aus der Steigung zum Zeitpunkt der Rekombination ableiten und ist für $\varphi = 18^\circ$ maximal (b).

10^{14} W/cm^2 betragen einige Nanometer. Sie sind damit wesentlich größer als der Atomradius und bestätigen, dass das im elektrischen Feld oszillierende Elektron tatsächlich als freies Elektron angesehen werden kann [48]. Aus Abbildung 2.3 wird deutlich, dass nur Elektronen, die bei kleinem φ ionisiert werden, solche Trajektorien besitzen, dass sie im Laufe ihrer Beschleunigung im elektrischen Feld dem Ion wieder so nahe kommen und somit mit diesem rekombinieren können. Diese Rekombination ist der Schlüsselschritt bei der Erzeugung von höheren Harmonischen und wird im Folgenden diskutiert.

Rekombination

Wenn ein Elektron mit einem Ion rekombiniert, so wird ein Photon emittiert, dessen Photonenenergie genau der Überschussenergie dieses Prozesses entspricht:

$$\hbar\omega = E_{kin} + I_p. \quad (2.9)$$

E_{kin} ist hier die kinetische Energie, die das Elektron infolge der Beschleunigung im elektrischen Laserfeld erlangt hat, und I_p das Ionisationspotential des Atoms.

Aus der Steigung der Trajektorien, die in Abbildung 2.3 dargestellt sind, lässt sich die Geschwindigkeit der Elektronen ablesen. Die höchste Photonenenergie wird deswegen für solche Werte von φ erreicht, bei denen die kinetische Energie der Elektronen beim Passieren von $x = 0$ maximal wird. Löst man $x(t) = 0$ (Gleichung 2.7) für verschiedene Werte

von φ und berechnet die kinetische Energie der Elektronen, so stellt man fest, dass diese für $\varphi = 17^\circ$ maximal wird [65]. Die maximale kinetische Energie entspricht etwa dem 3.17-fachen von U_p [48], so dass sich für die maximale Photonenergie

$$\hbar\omega = 3.17 \cdot U_p + I_p \quad (2.10)$$

ergibt. Diese Energie entspricht auch der experimentell bestätigten *cut-off*-Energie, die in Abbildung 2.2 gezeigt ist [48]. Bevor dieser für die Erzeugung höherer Harmonischer so wichtige Zusammenhang aus dem quasiklassischen 3-Schritt-Mechanismus theoretisch beschrieben wurde [65], wurde diese Gesetzmäßigkeit auch schon empirisch gefunden [69].

Betrachtet man den Rekombinationsprozess genauer, so stellt man fest, dass in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Ionisation des Elektrons innerhalb eines optischen Zyklus, d. h. bei welcher Phase φ die Ionisation stattfindet, zwei Elektronentrajektorien möglich sind [70]. Diese werden lange und kurze Trajektorie genannt. Emittierte Höhere-Harmonischen-Strahlung aus der kurzen bzw. langen Trajektorie ist positiv bzw. negativ *gechirpt* [71]. Abbildung 2.4 zeigt die zwei möglichen Elektronentrajektorien, die zur gleichen höheren Harmonischen beitragen. Kurze und lange Trajektorie gehen bei der *cut-off*-Energie von $3.17 U_p$ ineinander über.

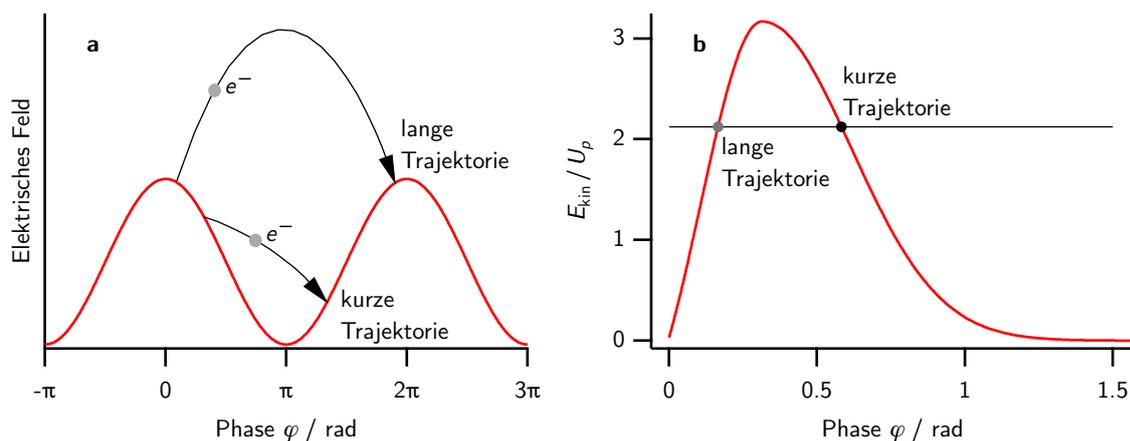


Abbildung 2.4: Elektronen können zu unterschiedlichen Phasen φ innerhalb eines optischen Zyklus ionisiert werden [48]. Zwischen Ionisations- und Rekombinationsprozess sind zwei unterschiedliche Trajektorien möglich, die zur Photonenergie einer bestimmten Harmonischen beitragen (a). Der Ionisationsprozess findet bei beiden Trajektorien zu unterschiedlichen Phasen φ innerhalb eines optischen Zyklus des Laserfeldes statt (b).

Der Divergenzwinkel, unter dem die Harmonischen abgegeben werden, lässt sich mit

$$\theta_j = \frac{\lambda_h}{\pi w_h} \sqrt{1 + 4\alpha_j^2 I_0^2 \frac{w_h^4}{w_f^4}} \quad (2.11)$$

berechnen, für die spektrale Breite der jeweiligen Harmonischen gilt

$$\Delta\lambda_j = \frac{\lambda_h^2}{\pi c \tau_h} \sqrt{1 + 4\alpha_j^2 I_0^2 \frac{\tau_h^4}{\tau_f^4}}. \quad (2.12)$$

Hier sind λ_h , w_h und τ_h die Wellenlänge, der Fokaldurchmesser und die Pulsdauer der Harmonischen und w_f , τ_f und I_0 der Fokaldurchmesser, die Pulsdauer und die maximale Intensität der Fundamentalen, $j = s$ für die kurze und $j = l$ für die lange Trajektorie [72]. Abbildung 2.5 zeigt einige Werte für α_j . Man sieht, dass kurze und lange Trajektorie für Harmonische hoher Ordnung, d. h. für Photonenenergien nahe $3.17 U_p$ gegeneinander konvergieren.

Da für die atomare Dipolphase der langen Trajektorie eine lineare Abhängigkeit von der maximalen Intensität der Fundamentalen besteht, während die Dipolphase der kurzen Trajektorie nahezu unabhängig davon ist

$$\frac{d\varphi_l}{dI_0} \approx 26 \times 10^{14} \text{ cm}^2/\text{W}, \quad \frac{d\varphi_s}{dI_0} \approx 0, \quad (2.13)$$

ist für die emittierte Strahlung von Elektronen der langen Trajektorie die Phasenangepas-

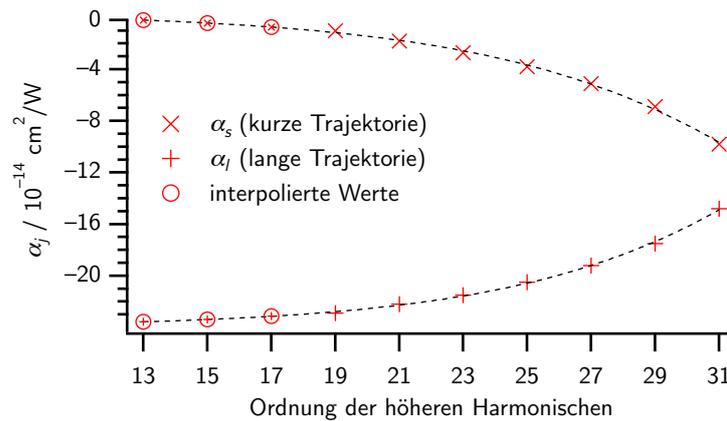


Abbildung 2.5: Berechnete und interpolierte Werte von α_j für eine Intensität von $1.5 \times 10^{14} \text{ W}/\text{cm}^2$ (Werte aus [72]). Details sind im Text gegeben.

sung viel weniger gegeben als für die Strahlung der Elektronen aus der kurzen Trajektorie [60, 73]. Demzufolge kommt es vor allem dann zu einer verstärkten destruktiven Interferenz der Strahlung der langen Trajektorie, wenn Linsen mit kurzen Brennweiten verwendet werden, da hier die Änderung der Intensität am Fokuspunkt in einem gegebenen räumlichen Intervall viel größer ist als für eine langbrennweitige Linse.

2.2.2 Wichtige Zusammenhänge bei der Erzeugung höherer Harmonischer

- Aus Gleichung 2.10 wird deutlich, dass bei der Erzeugung höherer Harmonischer die höchsten Photonenenergien erreicht werden, wenn U_p maximal wird. Da U_p proportional zu E_0^2 und invers proportional zu ω^2 ist (vgl. Gleichung 2.4), ist dies für hohe Feldstärken und niedrige Frequenzen gegeben.
- Für große Werte von U_p bleibt nach Gleichung 2.3 $\gamma \ll 1$. Dadurch dominiert als Ionisationsprozess die Tunnelionisation, was für die Erzeugung höherer Harmonischer sehr wichtig ist.
- Da die Erzeugung höherer Harmonischer stark von der Phase des elektrischen Feldes abhängt, sind die höheren Harmonischen kohärent zum Laserfeld, d. h. zu ihrer Fundamentalen.
- Die Erzeugung höherer Harmonischer nach dem 3-Schritt-Mechanismus wiederholt sich jede halbe Periode $T/2$ der Laserfrequenz f . Da die Fourier-Transformation deshalb diskrete Werte annimmt, welche gerade $1/(T/2) = 2f$ voneinander getrennt sind, wird klar, dass experimentell nur ungerade Vielfache der Fundamentalen, d. h. ungerade höhere Harmonische beobachtet werden.
- Wenn allerdings das Konversionsmedium kein Inversionszentrum besitzt, dann findet die Erzeugung der höheren Harmonischen nicht mehr mit $T/2$, sondern mit T statt und da $1/T = f$, werden auch gerade Harmonische erzeugt.

2.3 Anregung atomarer und molekularer Zustände

2.3.1 Rydberg-Anregung von Atomen

Unter Beachtung des *Pauli*-Prinzips und der *Hundschen* Regeln lassen sich die Elektronen eines Atoms auf die einzelnen Orbitale verteilen. Daraus resultiert eine Elektronenkonfiguration, die durch die Quantenzahlen n und l charakterisiert ist [74]. n wird Hauptquantenzahl genannt und l Nebenquantenzahl, die gleichzeitig die Quantifizierung des Bahndrehimpulses des betrachteten Elektrons angibt. Der einfachste Fall liegt für das Wasserstoffatom vor, da dieses System nur aus einem Proton und einem Elektron besteht. Für elektronische Systeme mit mehreren Elektronen ist die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu beachten. Die Wechselwirkung besteht im Wesentlichen aus der Kopplung der Drehimpulse miteinander. Legt man das *Russell-Saunders*-Kopplungsschema zugrunde [75], dann lassen sich die Einzelbahndrehimpulse der Elektronen l_i zu einem Gesamtbahndrehimpuls L koppeln. Das geschieht mittels Vektoraddition, da sowohl die Einzelbahndrehimpulse l_i als auch der Gesamtbahndrehimpuls L nur ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar sein können [74]. Betrachtet man nur zwei Elektronen mit den Bahndrehimpulsen l_1 und l_2 , dann kann L die Werte

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2 + 1| \dots l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 \quad (2.14)$$

annehmen. Den Werten für L werden dabei lateinische Großbuchstaben zugeordnet. Diese Zuordnung ist in Tabelle 2.1 gezeigt.

Ebenso wird mit den Spindrehimpulsen s_i verfahren. Das führt zum Gesamtspindrehimpuls S . Aus diesem Grund wird das *Russell-Saunders*-Kopplungsschema auch *LS*-Kopplungsschema genannt. Die Einheit aus L und S definiert den Term dieser Elektronenkonfiguration [77]. Existieren zu einer bestimmten Elektronenkonfiguration mehrere mögliche Terme, dann bilden diese eine *Poliade* [77]. Berücksichtigt man weiterhin die Wechselwirkung des Gesamtbahndrehimpulses mit dem Gesamtspindrehimpuls, dann gelangt man zu der Quantenzahl J . J steht für den Gesamtdrehimpuls der Elektronenkon-

Tabelle 2.1: Den Werten für L werden arabische Großbuchstaben zugeordnet. Ab $L = 3$ wird dabei alphabetisch verfahren, wobei die schon verwendeten Buchstaben S, P und D sowie J ausgelassen werden [76].

$$L = \begin{array}{c|cccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ \hline S & P & D & F & \text{ab hier fortlaufend im Alphabet} \end{array}$$

figuration. Durch die Kopplung des Gesamtbahndrehimpulses mit dem Gesamtspindrehimpuls wird ein Zustand gebildet. Dieser wird üblicherweise in der Form

$${}^M L_J \quad (2.15)$$

geschrieben. M heißt Multiplizität und leitet sich mit $M = 2S + 1$ direkt vom Gesamtspindrehimpuls ab.

Für Dipolanregungen atomarer Zustände müssen Auswahlregeln beachtet werden. So muss sich beim Übergang der Bahndrehimpuls L um ± 1 ändern. Diese Auswahlregel ergibt sich aus Gründen der Drehimpulserhaltung. Da ein Photon auch einen Drehimpuls besitzt, muss sich während dem Übergang der Drehimpuls des absorbierenden Systems um 1 ändern. Dipolübergänge sind nur zwischen Zuständen gleicher Multiplizität erlaubt. Das bedeutet, dass sich bei dem Übergang die Spinquantenzahl nicht ändern darf. Da sich die Quantenzahl J aus der Kopplung von L und S ergibt, ist für Dipolübergänge $\Delta J = 0, \pm 1$. Allerdings ist der Übergang $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ verboten [78].

Die LS -Kopplung hat dort ihre Gültigkeit, wo die Wechselwirkung zwischen den Bahndrehimpulsen sehr viel größer ist als die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse der Elektronen mit ihren Spindrehimpulsen. Das trifft auf sehr leichte Elemente zu, aber auch auf Alkalimetalle, da diese nur ein Valenzelektron besitzen [75].

Für schwere Elemente, d. h. mit zunehmender Massenzahl, wird die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen schwächer und die Spinbahnwechselwirkung bekommt mehr Gewicht [76]. Im Grenzfall, bei dem für jedes Elektron die Spinbahnwechselwirkung die *Coulomb*-Wechselwirkungen der Elektronen überwiegt, werden reine jj -Kopplungsbedingungen erreicht. Bei der jj -Kopplung wird zuerst für alle Elektronen der Bahndrehimpuls l_i des jeweiligen Elektrons i mit dessen Spindrehimpuls s_i gekoppelt. Daraus resultieren i Elektronendrehimpulse j_i . Anschließend werden diese Elektronendrehimpulse j_i zu einem Gesamtdrehimpuls J des elektronischen Systems gekoppelt. Für ein System mit zwei effektiven Elektronen kann dieses Schema mit der verkürzten Notation

$$[(l_1, s_1) j_1, (l_2, s_2) j_2] J \quad (2.16)$$

beschrieben werden [76]. Atomare Zwei-Elektronen-Zustände werden dabei in Analogie zu Gleichung 2.15 mit

$$(j_1, j_2)_J \quad (2.17)$$

geschrieben [76].

Das LS - und das jj -Kopplungsschema stellen zwei Grenzfälle dar, in deren Übergangsbereich zwei weitere Kopplungsschemata zutreffen, die vor allem für elektronisch angeregte Atome oder Ionen wichtig sind, bei denen das angeregte Elektron eine andere Hauptquantenzahl besitzt als der Rest der Elektronen. Aus diesem Grund werden diese beiden Kopplungsschemata auch als *pair coupling* bezeichnet.

Der eine Fall wird als J_cK -Kopplung bezeichnet und tritt dann ein, wenn zwar bei dem inneren Elektron die Spinbahnwechselwirkung überwiegt, die nächstgrößere Wechselwirkung aber die Kopplung mit dem Bahndrehimpuls des angeregten Elektrons darstellt. Dann wird zuerst durch Kopplung von Spindrehimpuls S_c und Bahndrehimpuls L_c des Rumpfes ein Gesamtrumpfdrehimpuls J_c gebildet (Gleichung 2.18a). Dieser wird anschließend mit dem Bahndrehimpuls l des angeregten Elektrons zur Quantenzahl K gekoppelt (Gleichung 2.18b). Zuletzt wird noch die schwache Wechselwirkung mit dem Spin s des angeregten Elektrons berücksichtigt (Gleichung 2.18c).

$$L_c + S_c = J_c \quad (2.18a)$$

$$J_c + l = K \quad (2.18b)$$

$$K + s = J \quad (2.18c)$$

Die Kopplung lässt sich verkürzt auch

$$\{[(l_1, s_1)J_c, l_2]K, s_2\}J \quad (2.19)$$

schreiben. Standardmäßig werden die Zustände

$$J_c[K]_J \quad (2.20)$$

geschrieben [76]. Dieser Kopplungstyp kommt besonders bei elektronisch angeregten Edelgasen und Elementen der Kohlenstoffgruppe vor [76, 79].

Der zweite Fall wird mit LK -Kopplung bezeichnet und tritt dann ein, wenn die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Rumpfelektron und dem angeregten Elektron die Spinbahnwechselwirkung beider Elektronen überwiegt und die Wechselwirkung mit dem inneren Elektron diejenige mit dem angeregten Elektron [76]. In diesem Fall werden zuerst die beiden Bahndrehimpulse L_c und l gekoppelt (2.21a), anschließend der resultie-

rende Gesamtdrehimpuls L mit dem Spin des inneren Elektrons S_c (Gleichung 2.21b) zur Quantenzahl K und zuletzt der Spin des angeregten Elektrons s (Gleichung 2.21c) [76].

$$L_c + l = L \quad (2.21a)$$

$$L + S_c = K \quad (2.21b)$$

$$K + s = J \quad (2.21c)$$

Auch hier lässt sich wieder verkürzt

$$\{[(L_c, l)L, S_c]K, s\}J \quad (2.22)$$

schreiben. Die Standardschreibweise für die Zustände hat die Form

$$L[K]_J. \quad (2.23)$$

2.3.2 Anregung von Molekülen

Ein grundlegender Unterschied beim Übergang von Atomen zu Molekülen besteht darin, dass es hier nicht nur zur elektronischen Anregung kommen kann, sondern außerdem zur Anregung von Molekülschwingungen und Molekülrotationen. Die Energie eines molekularen Teilchens setzt sich deswegen additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$T = T_e + G + F. \quad (2.24)$$

Hier ist T_e die elektronische Energie, G die Vibrationsenergie und F die Rotationsenergie, jeweils in Einheiten von cm^{-1} . Für zweiatomige Teilchen wird zur Beschreibung der Vibrations- und Rotationsanregung das Modell des schwingenden Rotators verwendet. Damit erhält man

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \mp \dots \quad (2.25)$$

und

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 \mp \dots \quad (2.26)$$

In Gleichung 2.25 ist ω_e die Schwingungsfrequenz des Gleichgewichtszustands, die bei sehr geringer Schwingungsanregung über

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.27)$$

mit der reduzierten Masse μ und der Kraftkonstante k des anharmonischen Oszillators zusammenhängt. $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ berücksichtigen die Anharmonizitäten, die für größere Schwingungsamplituden auftreten und quadratisch bzw. kubisch von der Schwingungsquantenzahl v abhängen [80]. Da sich die Kerne nicht beliebig nähern können, ist der Potentialverlauf eines anharmonischen Oszillators für kleine Kernabstände steiler als der des harmonischen Oszillators. Für große Bindungsabstände weicht die Potentialkurve ebenfalls vom idealisierten harmonischen Modell ab und konvergiert schließlich gegen die Dissoziationsgrenze D_e , die nicht mit der gleichnamigen Rotationskonstante verwechselt werden darf [81]. Experimentell zugänglich ist die Dissoziationsgrenze D_0 , die D_e entspricht, welches um den Wert der Nullpunktsschwingungsenergie $\frac{1}{2}\omega_e$ reduziert ist. In Tabelle 2.2 sind exemplarisch die Werte für ω_e , $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ für das gut untersuchte HCl-Molekül gezeigt. Wie Gleichung 2.25 zeigt, ist $\omega_e x_e$ der Vorfaktor des quadratischen Terms und $\omega_e y_e$ der des kubischen Terms. Da diese Vorfaktoren mit steigender Ordnung um zwei bis drei Größenordnungen kleiner werden, wird das Potential für niedrige Schwingungsanregung allein durch den linearen Term ausreichend gut beschrieben. Für höhere Werte von v , d. h. für hoch schwingungsangeregte Moleküle, müssen zunehmend auch die Korrekturen höherer Ordnung berücksichtigt werden.

In Gleichung 2.26 ist J die Rotationsquantenzahl. B_v , D_v und H_v werden als Rotationskonstanten bezeichnet [78]. Durch die Kopplung mit der Schwingungsanregung hängen diese Rotationskonstanten ebenfalls in geringem Ausmaß von der Schwingungsquanten-

Tabelle 2.2: Schwingungskonstante ω_e und Anharmonizitätskorrekturen $\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ für das Molekül HCl [82]. Werte in cm^{-1} .

$$\omega_e = 2989.74 \quad \omega_e x_e = 52.05 \quad \omega_e y_e = 0.056$$

zahl v ab:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \pm \dots \quad (2.28a)$$

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \pm \dots \quad (2.28b)$$

$$H_v = H_e - \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \pm \dots \quad (2.28c)$$

Die Korrekturfaktoren α_e , β_e und γ_e sind jedoch sehr viel kleiner als die entsprechenden Rotationskonstanten [80].

Auch bei der Rotation bezeichnen die Glieder höherer Ordnung die Abweichung vom idealen Modell, d. h. vom starren Rotator. Berücksichtigt man die mit zunehmender Rotationsanregung stärker werdende Zentrifugaldehnung, dann tritt zusätzlich zur kinetischen Energie der Rotationsanregung noch ein Beitrag potentieller Energie auf, so dass sich für die Gesamtenergie des nicht starren Rotators

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)\hbar}{2\mu r^2} + \frac{1}{2}k(r-r_e)^2 \quad (2.29)$$

ergibt. r_e ist der Gleichgewichtsabstand und r der tatsächliche Abstand der Kerne des nicht starren Rotators. Gleichung 2.29 lässt sich in eine Reihe entwickeln. Dadurch ergibt sich für die Rotationskonstanten [78]

$$B_e = \frac{h}{2^3 \pi^2 c \mu r_e^2}, \quad (2.30a)$$

$$D_e = \frac{h^3}{2^5 \pi^4 c \mu^2 k r_e^6} = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (2.30b)$$

$$\text{und} \quad H_e = \frac{h^5}{2^7 \pi^6 c \mu^3 k^2 r_e^{10}} = \frac{16B_e^5}{\omega_e^4}. \quad (2.30c)$$

Abbildung 2.6 skizziert für zwei elektronische Zustände A und B die Abfolge der verschiedenen Schwingungs- und Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls. Nimmt man für den Schwingungsteil harmonisches Verhalten an, dann besitzen aufeinanderfolgende Schwingungsniveaus denselben energetischen Abstand $\omega_e hc$ zueinander. Das trifft nicht für die Rotation zu. Da beim starren Rotator die Rotationsniveaus quadratisch von J abhängen, besitzen aufeinanderfolgende Rotationsniveaus den energetischen Abstand $2(J+1)B_v hc$.

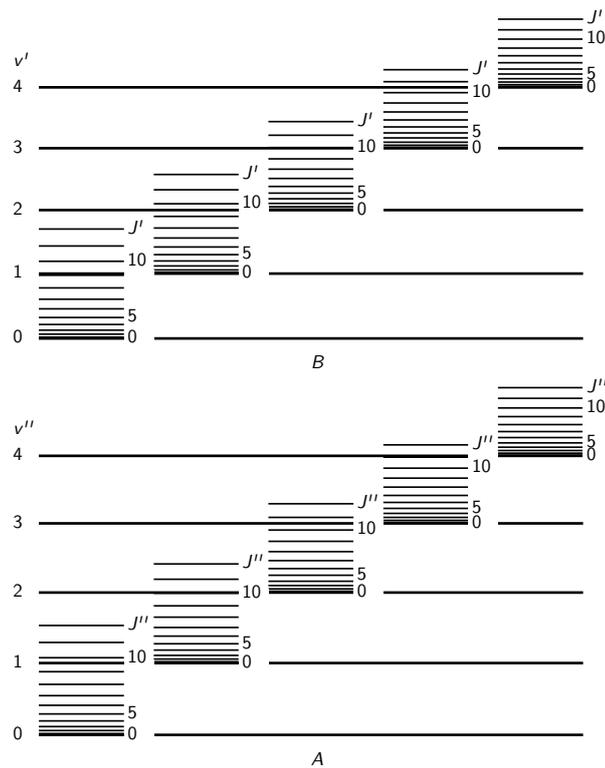


Abbildung 2.6: Schematische Abfolge der Schwingungs- und Rotationsniveaus eines zweiatomigen Moleküls mit den elektronischen Zuständen A und B [80].

Mit zunehmender Schwingungsanregung macht sich auch die Kopplung zwischen Rotation und Vibration bemerkbar (vgl. Gleichung 2.28). Das führt dazu, dass die Rotationsniveaus für höhere Werte von v näher zusammenrücken (s. Abbildung 2.6).

Für Dipolübergänge zwischen diesen Niveaus sind verschiedene Auswahlregeln zu beachten. So finden keine Übergänge statt, wenn das Molekül kein permanentes Dipolmoment hat [78]. Deswegen sind homonukleare Moleküle wie Stickstoff oder Sauerstoff innerhalb desselben elektronischen Zustands dipolinaktiv. Allgemein gilt $\Delta v = 0, \pm 1$ für einen harmonischen Oszillator und $\Delta J = \pm 1$ innerhalb desselben elektronischen Zustands [78]. Für $\Delta v = 0$ erhält man ein reines Rotationsspektrum, ansonsten spricht man von einem Rotationsschwingungsspektrum. Alle Rotationsübergänge innerhalb eines Schwingungsübergangs bilden eine Schwingungsbande, die sich in einen *P*-Zweig ($\Delta J = -1$), einen *Q*-Zweig ($\Delta J = 0$) und einen *R*-Zweig ($\Delta J = +1$) aufteilen lässt. Üblicherweise wird dabei der obere Zustand mit (v', J') und der untere Zustand mit (v'', J'') charakterisiert [80]. Für Übergänge zwischen elektronischen Zuständen, ist die Änderung der Schwingungsquantenzahl v

nicht beschränkt [80].

Da elektronische Übergänge sehr schnell sind, ändert sich während des Übergangs die Kerngeometrie nicht. Aus diesem Grund erfolgen Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen *vertikal*. Das wird als das *Franck-Condon-Prinzip* bezeichnet. In der Quantenmechanik lässt sich aus dem gleichen Grund die Elektronenbewegung von der Kernbewegung entkoppeln. Diese Parametrisierung der Kernkoordinaten ist unter dem Namen *Born-Oppenheimer-Näherung* bekannt. Mit Hilfe dieser Näherung lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Schwingungsniveaus zweier elektronischer Zustände berechnen. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten heißen *Franck-Condon-Faktoren*. Ebenso wird mit den Rotationsniveaus verfahren, was zu den so genannten *Hönl-London-Faktoren* führt. In intensiven Laserfeldern können die *Coulomb-Potentiale* so stark verzerrt werden, dass dadurch auch die Werte der *Franck-Condon-* und *Hönl-London-Faktoren* beeinflusst werden. Die *Franck-Condon-Faktoren* sind üblicherweise so normiert, dass ihre Summe innerhalb eines elektronischen Übergangs 1 ergibt.

Aufgrund der Axialsymmetrie in zweiatomigen Molekülen werden elektronische Zustände anhand der Drehmomentkomponente M_L des Gesamtdrehimpulses L bezüglich der Kern-Kern-Verbindungsachse klassifiziert [80]. M_L kann die Werte

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L \quad (2.31)$$

annehmen [80]. Da ohne äußeres magnetisches Feld die Zustände mit gleichem $|M_L|$ entartet sind, wird eine zusätzliche Quantenzahl Λ eingeführt, für die gilt:

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L. \quad (2.32)$$

Bei der Bildung von Termsymbolen von zweiatomigen Molekülen werden ähnlich wie für Atome den Werten von Λ griechische Großbuchstaben zugeordnet. Die Zuordnung ist in Tabelle 2.3 gezeigt.

Genauso wie im Fall von Atomen wird auch bei Molekülen der Gesamtspindrehimpuls S

Tabelle 2.3: Den Werten für Λ werden griechische Großbuchstaben zugeordnet. Ab $\Lambda = 3$ wird dabei alphabetisch verfahren. Die Zuordnung geschieht analog zu der Zuordnung in Atomen (s. Tabelle 2.1).

$$\Lambda = \begin{array}{l|cccc} 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \dots \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \text{ab hier fortlaufend im Alphabet} \end{array}$$

bestimmt und beim Termsymbol als Multiplizität $2S + 1$ als linksseitig hochgestellter Index von Λ angegeben. Die Kopplung des Spins S mit Λ bezüglich der internuklearen Achse ist durch

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (2.33)$$

gegeben, wobei Σ der Spinkomponente entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse entspricht [80] und nicht mit dem Termsymbol für $\Lambda = 0$ verwechselt werden darf.

Als rechtsseitig hochgestellter Index wird oftmals noch die Symmetrieeigenschaft des elektronischen Zustands bezüglich einer vertikalen Symmentrieebene des Moleküls angegeben [80]. Für einen nicht entarteten Σ -Zustand eines linearen Moleküls ist dieser Index ein “-”, wenn die zugehörige elektronische Eigenfunktion beim Spiegeln an einer Ebene, in der die Kerne des Moleküls liegen, ihr Vorzeichen ändert. Bleibt das Vorzeichen gleich, ist der Index ein “+”.

Eine weitere Symmetrieeigenschaft von Molekülen mit Inversionszentrum ist der Austausch von zwei Kernen. Ändert sich dabei das Vorzeichen der Wellenfunktion, so werden diese Zustände mit *gerade* bezeichnet, andernfalls mit *ungerade*. Bei den Termsymbolen wird diese Eigenschaft als rechtsseitig tiefgestelltes g oder u angefügt.

Bei elektronische Dipolübergänge in Molekülen gilt für die Quantenzahl Λ

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1. \quad (2.34)$$

Ist der Ausgangszustand ein Π -Zustand, dann sind Σ -, Π - und Δ -, aber keine Φ -Zustände erreichbar. Außerdem sind nur Übergänge zwischen geraden und ungeraden Zuständen erlaubt:

$$g \rightarrow u \quad u \rightarrow g \quad g \nrightarrow g \quad u \nrightarrow u \quad (2.35)$$

Letzteres wird als Paritätsauswahlregel bezeichnet. Für Moleküle mit Inversionszentrum sind zusätzlich nur Übergänge zwischen positiven und negativen Zuständen erlaubt:

$$+ \rightarrow - \quad - \rightarrow + \quad + \nrightarrow + \quad - \nrightarrow - \quad (2.36)$$

Ebenso bleibt bei elektronischen Übergängen – genauso wie bei Atomen – die Spinmultiplizität erhalten.

2.4 Erzeugung von elektronischen Wellenpaketen

Theoretische Beschreibung von Rydberg-Wellenpaketen

Um elektronische *Rydberg*-Wellenpakete zu erzeugen, ist eine kohärente Anregung von mindestens zwei Zuständen nötig. Sind c_j die Amplituden, k_j die Wellenvektoren und ω_j die Eigenfrequenzen der kohärent angeregten Zustände und kommt es zu einer Überlagerung der Wellenfunktionen Ψ_j und zur Ausbildung eines Wellenpakets, dann lässt sich dessen Ausbreitung in Raum und Zeit allgemein durch

$$\Psi(x, t) = \sum_j \Psi_j(x, t) = \sum_j c_j e^{i(\omega_j t - k_j x)} \quad (2.37)$$

formulieren [78].

Um die zeitliche Entwicklung eines solchen *Rydberg*-Wellenpakets zu beschreiben, kommen zwei Formalismen zur Anwendung. Der eine beschreibt das *Rydberg*-Wellenpaket klassisch als Überlagerung von stationären Zuständen, der zweite benutzt den sogenannten *dark-state/bright-state*-Formalismus [83–88]. Der Vorteil des letzteren liegt darin, dass viele physikalische Größen – wie beispielsweise die Übergangsdipolmomente oder die energetische Separierung der beteiligten Zustände – leichter zugänglich sind. Beide Modelle sind von *Zamith et al.* ausführlich erklärt [85]. Im Folgenden sollen nochmals die wichtigsten Gesichtspunkte beider Formalismen hervorgehoben werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass zum Wellenpaket nur zwei Zustände beitragen. Abbildung 2.7 zeigt eine Gegenüberstellung beider Formalismen.

Beschreibung anhand einer Basis stationärer Zustände

Für ein System mit dem Grundzustand $|g\rangle$ den Zwischenzuständen, $|k\rangle$ ($k = a, b$) und dem Endzustand $|f\rangle$ ist das Wellenpaket zum Zeitpunkt t in den Zwischenzuständen durch

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k \varepsilon_1(\omega_k) \mu_{kg} e^{-i\omega_k t} |k\rangle \quad (2.38)$$

gegeben. Hier sind ω_k die Anregungsfrequenz des Zustandes $|k\rangle$, μ_{kg} das Matrixelement des Dipoloperators für den Übergang $|g\rangle \rightarrow |k\rangle$ und $\varepsilon_1(\omega_k)$ das Spektrum des elektrischen Feldes des Anregungslaserpulses bei der Frequenz ω_k . $t = 0$ wird definiert durch den Anregungslaserpuls. Ist $\Delta\omega_L$ gleich der spektralen Breite des Lasers, so ist Gleichung 2.38 unter

der Voraussetzung gültig, dass $t \gg \tau_L$ und dass die spektrale Breite des Laserpulses $\Delta\omega_L$ so breit ist, dass beide Zustände a und b kohärent angeregt werden können. Diese kohärente Überlagerung wird dann zu einem späteren Zeitpunkt τ durch einen zweiten Laserpuls in den Endzustand $|f\rangle$ angeregt. Für $\tau \gg \tau_L$ ergibt sich dann

$$P_f(\tau) = |\langle f | \mu \varepsilon_2(\omega_{fk}) | \Psi(\tau) \rangle|^2. \quad (2.39)$$

Sind $\varepsilon_1(\omega_{kg}) \cong \varepsilon_1(\omega_{1L})$ und $\varepsilon_2(\omega_{fk}) \cong \varepsilon_2(\omega_{2L})$ (ω_{1L} und ω_{2L} sind die Zentralfrequenzen des Anregungs- bzw. Nachweispulses), dann ergibt sich aus Gleichung 2.38 und 2.39 für das gemessene Photoelektronensignal

$$P(\tau) = |\varepsilon_1(\omega_{1L})|^2 |\varepsilon_2(\omega_{2L})|^2 \times \sum_{f,k,k'} \mu_{kg} \mu_{k'g}^* \mu_{fk} \mu_{fk'}^* e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})\tau}. \quad (2.40)$$

Für $k \neq k'$ oszilliert $P(\tau)$ als Funktion von τ mit einer Frequenz von $\omega_{kk'} = \omega_b - \omega_a$. Das Anregungs-Nachweis-Messsignal zeigt diese Oszillationen. Allerdings ist es dafür wichtig, dass sowohl $|a\rangle$ als auch $|b\rangle$ in den gleichen Endzustand angeregt werden. Das Vorzeichen des Produktes der Dipolmomente legt die Phase zu Beginn des Wellenpakets fest.

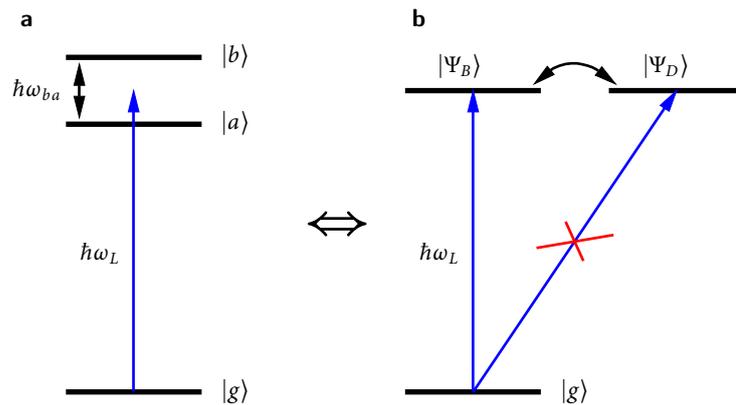


Abbildung 2.7: Beschreibung eines Rydberg-Wellenpakets mit Hilfe von stationären Zuständen (a) und mit Hilfe des *dark-state/bright-state*-Formalismus (b) [83, 85].

Beschreibung mittels einer bright-state/dark-state-Basis

Hier wird mit Hilfe des elektrischen Dipoloperators durch Linearkombination aus den Zwischenzuständen ein *bright state* Ψ_B konstruiert

$$|\Psi_B\rangle = \frac{1}{\sum_k |\mu_{kg}|^2} \sum_k \mu_{kg} |k\rangle. \quad (2.41)$$

Der *dark state* Ψ_D wird dann zu Ψ_B orthogonal gewählt. Damit ergibt sich für beide Zustände

$$|\Psi_B\rangle = \cos \alpha |a\rangle + \sin \alpha |b\rangle \quad (2.42a)$$

$$|\Psi_D\rangle = -\sin \alpha |a\rangle + \cos \alpha |b\rangle \quad (2.42b)$$

mit $\tan \alpha = \mu_{bg}/\mu_{ag}$. Das elektrische Feld regt nur den *bright state* an (s. Abbildung 2.7) und der atomare Hamiltonoperator koppelt den *dark state* und den *bright state*. Auf diese Weise wird das Wellenpaket durch den ersten ultrakurzen Lichtpuls im *bright state* angeregt, wonach es sich Richtung *dark state* ausbreitet. Zum Zeitpunkt t kann das Wellenpaket dann durch

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= e^{-i\frac{H}{\hbar}t} |\Psi_B\rangle \\ &= e^{-i\omega_a t} \left[(\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha e^{-i\omega_{ba}t}) |\Psi_B\rangle + \sin \alpha \cos \alpha (-1 + e^{-i\omega_{ba}t}) |\Psi_D\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.43)$$

beschrieben werden. Die Oszillation des Wellenpakets zwischen den beiden Zuständen findet mit der Frequenz ω_{ba} statt. Das Wellenpaket ist zum Zeitpunkt $t = p(2\pi/\omega_{ba})$ ($p = 0, 1, 2, \dots$) im Zustand $|\Psi_D\rangle$ Null, während die Minimumpopulation des Wellenpakets im Zustand $|\Psi_B\rangle$ zum Zeitpunkt $t = (2p+1)\pi/\omega_{ba}$ eintritt und einen Wert von $\cos 2\alpha$ annimmt, also für $\alpha = \pi/4$ oder $\tan \alpha = 1$. Das entspricht gerade $\mu_{ag} = \mu_{bg}$. Für diesen Fall wird das Wellenpaket nach einer halben Periode vollständig von $|\Psi_B\rangle$ nach $|\Psi_D\rangle$ transferiert [85].

Wird das Wellenpaket durch einen ultrakurzen Lichtpuls nach einer Zeit τ nachgewiesen, indem es nach $|f\rangle$ angeregt wird, dann ergibt sich für die Population des Zustandes $|f\rangle$

und damit für das Messsignal

$$P(\tau) = |\langle f | \mu \varepsilon_2(\omega) | \Psi(\tau) \rangle|^2$$

$$= \left[P_B + ((P_D - P_B) \sin^2 2\alpha - P_{BD} \sin 4\alpha) \left(\frac{1 - \cos(\omega_{ba}\tau)}{2} \right) \right] \quad (2.44)$$

mit

$$P_B = |\langle f | \mu_{fB} \varepsilon_2(\omega) | \Psi_B \rangle|^2 \quad (2.45a)$$

$$P_D = |\langle f | \mu_{fD} \varepsilon_2(\omega) | \Psi_D \rangle|^2 \quad (2.45b)$$

$$P_{BD} = \langle f | \mu_{fB} \varepsilon_2(\omega) | \Psi_B \rangle \langle \Psi_D | \mu_{fD} \varepsilon_2(\omega) | f \rangle. \quad (2.45c)$$

In Gleichung 2.45 sind P_B und P_D die Ionisationswahrscheinlichkeiten des *bright* und des *dark state* und P_{BD} ein Interferenzterm, der berücksichtigt, dass $|f\rangle$ gleichzeitig von $|\Psi_B\rangle$ und $|\Psi_D\rangle$ angeregt werden kann [85].

Aus Gleichung 2.44 wird deutlich, dass ein Wellenpaket nur erzeugt werden kann, wenn $\sin 2\alpha \neq 0$. Dies entspricht einer Anregung von nur einem der beiden Zustände $|a\rangle$ oder $|b\rangle$. Um ein oszillierendes Anregungs-Nachweis-Signal zu beobachten, ist es außerdem erforderlich, dass entweder $P_B \neq P_D$ oder dass $P_{BD} \neq 0$ [85].

Ob das oszillierende Anregungs-Nachweis-Signal mit einem Maximum oder einem Minimum startet, hängt vom Subterm

$$((P_D - P_B) \sin^2 2\alpha - P_{BD} \sin 4\alpha) \quad (2.46)$$

aus Gleichung 2.44 ab. Folglich kann die Phase φ_0 zu Beginn des Wellenpakets nur die Werte 0 und π annehmen. Für $P_{BD} = 0$ hängt dies vom Vorzeichen der Differenz $P_B - P_D$ ab. Für $P_B > P_D$ wird das Messsignal maximal, wenn das Wellenpaket gänzlich im *bright state* ist ($\varphi_B = 2p\pi$) und für $P_B < P_D$ beginnt das Messsignal mit einem Minimum ($\varphi_D = (2p+1)\pi$). Mit Hilfe des *bright-state/dark-state*-Formalismus lässt sich aus φ_0 direkt auf die Ionisationswahrscheinlichkeiten und damit auf das Vorzeichen der beteiligten Übergangsdipolmomente schließen.

Sowohl die Beschreibung des Wellenpakets mittels einer Basis aus stationären Zuständen als auch mittels einer Basis aus *dark* und *bright state* setzt voraus, dass die Pulsdauern der Lichtquellen kurz sind im Vergleich mit der Oszillationsfrequenz des Wellenpakets. Außerdem kann ein geformter Anregungspuls zu einem geformten Wellenpaket führen, was

in anderen als den oben genannten Werten von φ_0 resultieren kann [85].

2.5 Kohärente Kontrolle

Es ist schon lange ein erklärtes Ziel gewesen, die Verteilung der Reaktionsprodukte photochemischer Prozesse durch elektromagnetische Strahlung zu manipulieren [89]. Lange dachte man, monochromatisches Licht sei ausreichend, dieses Ziel zu erreichen [90]. Allerdings wird eine bindungsselektive Photodissoziation durch monochromatisches Licht nur in Ausnahmefällen beobachtet [91, 92]. Des Weiteren gelingt eine modenselektive Anregung [93, 94] nur, wenn die intramolekulare Schwingungsumverteilung äußerst langsam abläuft [95].

Durch das Ausnutzen der kohärenten Eigenschaften von Laserlicht konnten große Fortschritte erzielt werden, die Produktbildung von konkurrierenden Photoreaktionen zu beeinflussen. Die zwei wichtigsten Ansätze werden die *Brumer-Shapiro*-Methode und die *Tannor-Rice*-Methode genannt [96]. Erstere behandelt die kohärente Kontrolle in der Frequenzdomäne, letztere in der Zeitdomäne. Beide Schemata sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

2.5.1 Pfadinterferenz nach Brumer-Shapiro

Bei der *Brumer-Shapiro*-Methode wird in Anlehnung an *Youngs* Doppelspaltexperiment die Interferenz zweier unterschiedlicher Pfade zu einem gemeinsamen Endzustand genutzt [95, 97]. Hierzu ist weder breitbandige Laserstrahlung noch Kurzpulsstrahlung nötig, vielmehr ist es ausreichend, den Phasenunterschied zwischen Laserlicht der Frequenz ω_1 und der dritten Harmonischen mit der Frequenz ω_3 eines Dauerstrichlasers genau zu kontrollieren. Erste theoretische Arbeiten dazu wurden von *Shapiro* und *Brumer* 1986 veröffentlicht [27, 98]. 1997 zeigten *Gordon* und Mitarbeiter eindrucksvoll, wie sich das Verhältnis von Γ^+ zu DI^+ bei der Ionisation von deuteriertem Iodwasserstoff durch die Phasenbeziehung zwischen ω_1 und ω_3 einstellen lässt [99].

Für die Dipolkopplung eines Ausgangszustands an einen Endzustand mit entweder m Photonen der Frequenz ω_m oder n Photonen der Frequenz ω_n gilt dann ganz allgemein

$$E = m\omega_m\hbar = n\omega_n\hbar. \quad (2.47)$$

m und n sind ganze Zahlen und liegen üblicherweise im Bereich 1–4. Nur für den Fall, dass beide gerade oder ungerade sind, ergibt sich eine Richtungsabhängigkeit des Interferenzeffekts [96, 98, 100]. Die Kontrolle des Phasenunterschieds zwischen ω_m und ω_n kann erreicht werden durch die Erzeugung höherer Harmonischer in einem nicht linearem optischen Medium [96].

Für die Interferenz zwischen einem Einphotonenreaktionspfad und einem Dreiphotonenreaktionspfad existieren viele experimentelle Beispiele [89, 99, 101–106]. *Rice* und *Zhao* geben eine kurzgefasste, theoretische Beschreibung [96]. Diese soll im Folgenden vorgestellt werden.

Ein Molekül wird durch die *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operatoren* \hat{H}_g für den Grundzustand und \hat{H}_e für den angeregten Zustand charakterisiert. Der angeregte Zustand ein Eigenzustand von \hat{H}_e mit der Energie E , der geschrieben werden kann durch $|E, \mathbf{n}, q\rangle$. Darin bezeichnet \mathbf{n} die kollektive Quantenzahl des Systems und q den respektiven Produktkanal. Das Molekül im Ausgangszustand ist nun einem elektromagnetischem Feld ausgesetzt, das durch

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 \cos(\omega_1 t + \mathbf{k}_1 x + \varphi_1) + \varepsilon_2 \cos(\omega_3 t + \mathbf{k}_3 x + \varphi_3) \quad (2.48)$$

mit ε_1 als Feldstärke der Fundamentalen und ε_3 als Feldstärke der 3. Harmonischen gegeben ist. Falls Fundamentale und 3. Harmonische parallel sind, gilt $\mathbf{k}_3 = 3 \mathbf{k}_1$. Hat der Ausgangszustand die Energie E_i , dann kann die Wahrscheinlichkeit, mit der das Produkt durch den Kanal q mit der Energie E gebildet wird, in der Form

$$W(E, q; E_i) = W_1(E, q; E_i) + W_3(E, q; E_i) + W_{13}(E, q; E_i) \quad (2.49)$$

geschrieben werden. Weiterhin wird angenommen, dass die Polarisations Ebenen der beiden elektrischen Felder parallel ist. In Gleichung 2.49 ist W_1 die Produktbildungswahrscheinlichkeit des Einphotonenprozesses und W_3 die des Dreiphotonenprozesses. W_{13} beschreibt die Modifikation der Wahrscheinlichkeiten, die sich aus der Interferenz beider simultanen Reaktionspfade ergibt. Für schwache elektrische Felder kann gezeigt werden [106, 107], dass

$$W_3(E, q; E_i) = \left(\frac{\pi}{\hbar}\right)^2 |\varepsilon_3|^2 \sum_{\mathbf{n}} \left| \langle E, \mathbf{n}, q | \langle e | \hat{\varepsilon}_3 \cdot \boldsymbol{\mu} | g \rangle | E_i \rangle \right|^2 \quad (2.50)$$

und

$$W_1(E, q; E_i) = \left(\frac{\pi}{\hbar}\right)^2 |\boldsymbol{\epsilon}_3|^6 \sum_{\mathbf{n}} |\langle E, \mathbf{n}, q | \hat{T} | E_i \rangle|^2 \quad (2.51)$$

mit

$$\hat{T} = \langle e | \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | g \rangle \frac{1}{E_i - H_g + 2\hbar\omega_i} \langle g | \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | e \rangle \times \frac{1}{E_i - H_e + \hbar\omega_i} \langle e | \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | g \rangle. \quad (2.52)$$

Hier steht $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ für die Polarisation und $|\boldsymbol{\epsilon}|$ für den Betrag des elektrischen Feldes sowie $\boldsymbol{\mu}$ für den Dipoloperator. Die entsprechende Form für den Interferenzterm W_{13} ist

$$W_{13}(E, q; E_i) = -2 \left(\frac{\pi}{\hbar}\right)^2 |\boldsymbol{\epsilon}_3| \cos(\varphi_3 - 3\varphi_1 + \delta_{13}^{(q)}) |F_{13}^{(q)}| \quad (2.53)$$

mit dem Phasenfaktor $\delta_{13}^{(q)}$ und der Amplitude $|F_{13}^{(q)}|$, die definiert sind durch

$$|F_{13}^{(q)}| e^{i\delta_{13}^{(q)}} = \sum_{\mathbf{n}} \langle E_i | \hat{T} | E, \mathbf{n}, q \rangle \langle E, \mathbf{n}, q | \langle e | \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} | g \rangle | E_i \rangle. \quad (2.54)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Bildungspfade q und q'

$$\begin{aligned} R_{qq'} &= \frac{W(E, q; E_i)}{W(E, q'; E_i)} \\ &= \frac{|\boldsymbol{\epsilon}_3|^2 F_3^{(q)} - 2|\boldsymbol{\epsilon}_3| |\boldsymbol{\epsilon}_1|^3 \cos(\varphi_3 - 3\varphi_1 + \delta_{13}^{(q)}) |F_{13}^{(q)}| + |\boldsymbol{\epsilon}_1|^6 F_1^{(q)}}{|\boldsymbol{\epsilon}_3|^2 F_3^{(q')} - 2|\boldsymbol{\epsilon}_3| |\boldsymbol{\epsilon}_1|^3 \cos(\varphi_3 - 3\varphi_1 + \delta_{13}^{(q')}) |F_{13}^{(q')}| + |\boldsymbol{\epsilon}_1|^6 F_1^{(q')}} \end{aligned} \quad (2.55)$$

mit

$$F_\alpha^{(q)} = \left(\frac{\hbar}{\pi |\boldsymbol{\epsilon}_\alpha|}\right)^2 W_\alpha(E, q; E_i), \quad \alpha = 1, 3. \quad (2.56)$$

Gleichung 2.55 gibt das Verhältnis der Bildungskanäle q und q' an und ist deswegen die wichtigste Gleichung für das *Brumer-Shapiro*-Schema zur Kontrolle der Selektivität physikochemischer Photoreaktionen [96]. Zähler und Nenner von $R_{qq'}$ enthalten sowohl eine Summe von Beiträgen der unabhängigen Ein- bzw. Dreiphotonenbildungskanäle als auch den Beitrag des Interferenzterms. Da nur der letztere von der Phasenbeziehung $(\varphi_3 - 3\varphi_1)$ abhängt, kann hierüber das Bildungsverhältnis der Produkte kontrolliert werden [96].

2.5.2 Zeitliche Kontrolle nach Tannor-Rice

Bei der *Tannor-Rice*-Methode geht man davon aus, dass ein durch einen ultrakurzen Lichtpuls erzeugtes Wellenpaket, das sich auf einer Potentialhyperfläche ausbreitet, durch eine zeitliche Abfolge von Subpulsen beeinflusst werden kann [28, 108, 109]. Die Bildung der Photoprodukte, beispielsweise unterschiedlicher Fragmentionen, kann dabei kontrolliert werden.

Für ein Molekül ABC sei die Potentialhyperfläche des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands bekannt und es soll im Grundzustand gemäß folgendem Schema zwei verschiedene Reaktionsprodukte bilden können:



Im Allgemeinen sind die Bindungslängen und -winkel im Grundzustand von denen im angeregten Zustand verschieden. Deswegen wird ein Wellenpaket, das durch einen ultrakurzen Laserpuls auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustands gebildet wird, nicht im Gleichgewichtszustand sein, sondern es wird sich auf der Potentialhyperfläche des angeregten Zustands ausbreiten. Dabei wird es aus Dispersionsgründen auch seine Gestalt ändern [96]. Einige Zeit nach der Anregung wird sich die Amplitude des Wellenpakets mehr in Richtung eines der beiden Produktkanäle verschoben haben, beispielsweise in Richtung desjenigen aus Gleichung 2.57a. Wenn zu diesem Zeitpunkt ein zweiter ultrakurzer Puls das Wellenpaket wieder in den Grundzustand transferiert, dann wird die Fragmentation gemäß Gleichung 2.57a bevorzugt. Für eine andere Zeit wird möglicherweise die Situation andersherum gelagert sein und mehr Produkt nach Gleichung 2.57b gebildet werden. Man sieht also, dass die Produktbildung nach diesem Reaktionsschema sehr stark vom richtigen Zeitpunkt abhängt, zu dem ein zweiter Puls das Wellenpaket wieder in den Grundzustand transferiert. Ein solcher Kontrollmechanismus wird auch als *pump-dump*-Prozess bezeichnet.

Eine störungstheoretische Betrachtung zweiter Ordnung des *Tannor-Rice*-Kontrollmechanismus ergibt für den Grundzustand [96]

$$\Psi_g^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{t_2} e^{-iH_g(t-t_2)/\hbar} \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t_2) \times e^{-iH_e(t_2-t_1)/\hbar} \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}(t_1) \Psi_g(0) e^{-i\omega_g t_1} dt_1 dt_2. \quad (2.58)$$

Eine physikalische Interpretation von Gleichung 2.58 entspricht der oben gegebenen, qua-

litativen Erklärung der *Tannor-Rice*-Methode: Dabei breitet sich $\Psi_g(0)$ auf der Energiehyperfläche des Grundzustands aus. Zum Zeitpunkt t_1 wird es in den angeregten Zustand transferiert, wo es sich auf dessen Energiehyperfläche bis zum Zeitpunkt t_2 entwickelt. Bei t_2 kommt es zu einem zweiten vertikalen Übergang zurück zum Grundzustand, wo es bis zur Zeit t verbleibt [96]. Für einen bestimmten Produktkanal 1 erhält man damit

$$S_1 = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Psi_g(t) | \hat{P}_1 | \Psi_e(t) \rangle. \quad (2.59)$$

Hier ist \hat{P}_1 der Operator, der die Ortskoordinate auf den Produktkanal 1 projiziert. Die Wahrscheinlichkeit für den Produktkanal 2 ist auf gleiche Weise definiert. Sind die Zustände Ψ_g und Ψ_e diskret, dann besitzt der Laserpuls, der das Wellenpaket von Ψ_e nach Ψ_g transferiert, die optimale Form, wenn er der Faltung des anregenden Laserpulses mit dem Wellenpaket auf der Potentialhyperfläche zum Zeitpunkt t_2 entspricht [96].

Eine Variante der dynamischen Kontrolle nach dem *Tannor-Rice*-Schema geht nicht von nur zwei elektronischen Zuständen aus, sondern von einem Anregungsprozess, bei dem resonante Zwischenzustände involviert sind. In diesem Fall spricht man weniger von einem *pump-dump*- als vielmehr von einem *pump-probe*-Prozess. Wird in einem resonanten Zwischenzustand ein Wellenpaket angeregt, dann ist ein möglicher Parameter, der die Zustandsselektivität eines Fragmentationsprozesses kontrolliert, die zeitliche Separierung der Subpulse eines Femtosekundenlaserpulses.

Von *Judson* und *Rabitz* konnte theoretisch nachgewiesen werden, dass es möglich ist, in einem rückgekoppelten Experiment mittels genetischer Algorithmen eine optimale Pulsform zu finden, mit der die Beispielreaktion nach Gleichung 2.57 in Richtung Produktkanal 1 oder 2 verschoben werden kann [42].

Beispielsweise lässt sich Na_2 mit 620-nm-Laserstrahlung in den Zustand $2^1\Pi_g$ anregen [110]. Wie in Abbildung 2.8 gezeigt, sind für diesen Prozess zwei 620-nm-Photonen nötig. Dieser Anregungsprozess wird durch den dazwischenliegenden Zustand $A^1\Sigma_u^+$ resonant verstärkt [110]. Da im Zustand $2^1\Pi_g$ die Schwingungsniveaus 11 bis 16 kohärent angeregt werden, wird ein Schwingungswellenpaket erzeugt, das eine Umlauffrequenz von 380 fs besitzt [96]. Am inneren Umkehrpunkt des Wellenpaket, d. h. bei kleinem Na-Na-Abstand, kann durch Absorption eines weiteren 620-nm-Photons der ionische Zustand $2^2\Sigma_g^+$ angeregt werden. Am äußeren Umkehrpunkt tritt der schwach bindende Zustand eines doppelt angeregten Zustands des Na-Dimers in Resonanz zur 620-nm-Laserstrahlung. Das doppelt angeregte Na_2^{**} autoionisiert, wobei dieser Autoionisationsprozess zur Fragmentation

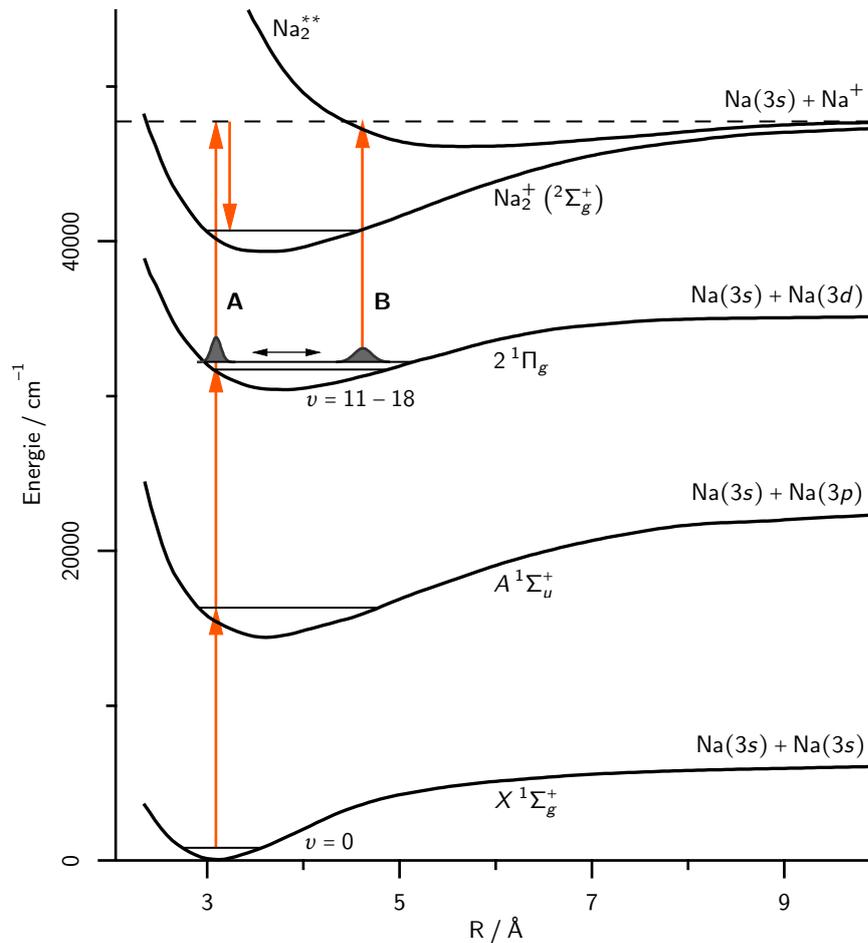


Abbildung 2.8: Erzeugung eines Schwingungswellenpakets im Zustand $2^1\Pi_g$ von Na_2 durch 620-nm-Laserstrahlung. Die Anregung des Wellenpakets aus dem Grundzustand ist durch den dazwischenliegenden Zustand $A^1\Sigma_g^+$ resonant verstärkt. Das Wellenpaket hat eine Umlauffrequenz von 380 fs und lässt sich am inneren Umkehrpunkt in den ionischen Zustand $2^2\Sigma_g^+$ des Dimers weiter anregen (A). Am äußeren Umkehrpunkt tritt das schwach bindende Potential des doppelt angeregten Dimers in Resonanz zur Laserstrahlung (B), welches nachfolgend ionisch fragmentiert [96, 111].

führt, da die Anregung weit abseits des Gleichgewichtsabstands erfolgt ist [96]. Dabei wird Na^+ und Na im Grundzustand gebildet [96]. In einem Anregungs-Nachweis-Experiment mit zwei 620-nm-Laserpulsen, bei dem die Ionen Na^+ und Na_2^+ detektiert werden, wird in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen für jedes der beiden Ionen eine oszillierende Ionenausbeutekurve gemessen [96, 111]. Die beiden Kurven sind zueinander um π phasenverschoben, da das Maximum der Ionenausbeutekurve von Na_2^+ am inneren und das der Ionenausbeutekurve von Na^+ am äußeren Umkehrpunkt des Wellenpakets auftritt.

Dieses Beispiel verdeutlicht anschaulich, wie die zeitliche Struktur der Laserpulse die Produktbildung kontrolliert. Wird statt zweier unabhängiger Femtosekundenpulse wie in obigem Beispiel stattdessen nur ein einziger Laserpuls eingesetzt, so kann auch hier die Produktbildung kontrolliert werden. Ein möglichst kurzer Laserpuls wird vornehmlich das ionische Na-Dimer bilden, da seine Zeitdauer nicht ausreicht, das Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt in den autoionisierenden Zustand anzuregen, der nachfolgend Na^+ bildet. Auf der anderen Seite wird ein geformter Laserpuls, der aus zwei Subpulsen besteht, die eine zeitliche Separierung von 190 fs besitzen, verstärkt Na^+ bilden, da hier der erste der beiden Subpulse das Wellenpaket präpariert. Der zweite Subpuls ist in der Lage, nach der halben Umlaufdauer den autoionisierenden Zustand anzuregen, der nach der Fragmentation Na^+ bildet.

3 Kinetische Energie von Photoionisationsfragmenten

Für das in Abbildung 6.10 gezeigte Massenspektrometer ist die kinetische Energie E_{kin} , mit der ein durch Photoionisation gebildetes Kation am Detektor auftrifft, gegeben durch

$$K_{kin} = E_{kin}^0 + qesE_s + qedE_d. \quad (3.1)$$

Hier sind E_{kin}^0 die Anfangsenergie des Ions, q die Ladung, e die Elementarladung und sE_s bzw. dE_d der Spannungsabfall an den Platten der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers (s. Kapitel 6.3) [112]. Die Flugzeit T eines Kations vom Zeitpunkt der Ionisation bis zum Auftreffen am Detektor setzt sich additiv aus den Flugzeiten für die drei Bereiche s , d und D zusammen (s. Abbildung 6.10). Sie hängt dabei von der Strecke s und der kinetischen Anfangsenergie ab:

$$T(E_{kin}^0, s) = T_s + T_d + T_D \quad (3.2)$$

Die einzelnen Summanden sind [112]

$$T_s = \frac{\sqrt{2m}}{qeE_s} \left(\sqrt{K_{kin}^0 + qesE_s} \pm \sqrt{E_{kin}^0} \right), \quad (3.3a)$$

$$T_d = \frac{\sqrt{2m}}{qeE_d} \left(\sqrt{E_{kin}} - \sqrt{K_{kin}^0 + qesE_s} \right) \quad (3.3b)$$

$$\text{und } T_D = \sqrt{2m} \frac{D}{2\sqrt{E_{kin}}}. \quad (3.3c)$$

Das Vorzeichen in Gleichung 3.3a zeigt an, ob die Flugrichtung eines Kations mit einer kinetischen Anfangsenergie direkt nach der Ionisation in Richtung Detektor oder von ihm weg gerichtet ist. Werden Moleküle aufgrund der starken Laserfelder doppelt ionisiert, dann kommt es aufgrund der abstoßenden *Coulomb*-Kraft der zwei Ladungen zu einer *Coulomb*-Explosion, wenn das gebildete Dikation instabil ist. Für kleine Moleküle ist die Flugrichtung der Fragmentionen stark mit der Polarisationsrichtung des Laserfeldes kor-

reliert. Richtet man die Polarisationsrichtung des Laserfeldes in Richtung des Flugzeitmassenspektrometers aus, dann ist die Flugrichtung der Fragmentationen entweder in Richtung Flugzeitmassenspektrometer gerichtet oder ihr entgegengesetzt. Der Flugzeitunterschied des gleichen Fragments, der sich aus diesen Trajektorien ergibt, kann aus Gleichung 3.3a berechnet werden:

$$\Delta T = \frac{2\sqrt{2mE_{kin}^0}}{qeE_s}. \quad (3.4)$$

Durch Umformung kann dann aus einem gemessenen ΔT die kinetische Anfangsenergie des Fragmentations berechnet werden [113]:

$$E_{kin}^0 = \frac{q^2 e^2 E_s^2}{8m} \Delta T^2 \quad (3.5a)$$

$$E_{kin}^0 = \frac{q^2 e^2 (U_1 - U_2)^2}{8ms^2} \Delta T^2 \quad (3.5b)$$

Gleichung 3.5b berücksichtigt die an Platte 1 und Platte 2 der Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers angelegten Spannungen U_1 und U_2 (s. Abbildung 6.10).

Für eine *Coulomb*-Explosion gilt die Impulserhaltung

$$\sum_i \vec{p}_i = 0 \quad (3.6)$$

oder für Fragmentationen mit nur zwei Fragmenten

$$|p_1| = |p_2|. \quad (3.7)$$

Damit kann gezeigt werden, dass die Zeitaufspaltung bei gleicher kinetischer Energie unabhängig vom Masse-zu-Ladungs-Quotienten ist. Mit

$$p = \sqrt{2mE_{kin}^0} \quad (3.8)$$

erhält man zusammen mit den Gleichungen 3.5 und 3.7

$$\sqrt{2m_1 \frac{q^2 e^2 E_s}{2m_1} \frac{\Delta T_1^2}{4}} = \sqrt{2m_2 \frac{q^2 e^2 E_s}{2m_2} \frac{\Delta T_2^2}{4}} \quad (3.9)$$

$$|\Delta T_1| = |\Delta T_2|$$

für die Flugzeiten der beiden ionischen Fragmente einer *Coulomb*-Explosion. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass diese Betrachtung nur für die *Coulomb*-Explosion von zweiatomigen Molekülen streng gilt, da für molekulare ionische Fragmente grundsätzlich auch ein Impulsübertrag auf innere Freiheitsgrade wie die Rotation oder Vibration möglich ist, für die keine Verbreiterung der Flugzeitsignale beobachtet wird.

Kommt es nach einer *Coulomb*-Explosion zu Folgefragmentationen, bei denen Neutralfragmente gebildet werden, so wird die Impulserhaltung scheinbar verletzt, wenn nicht auch der Impuls dieser Neutralteilchen berücksichtigt wird. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, wenn die Flugzeitmassenspektrometrie als Ionendetektionsmethode eingesetzt wird, da hier naturgemäß nur die kinetische Energie geladener Teilchen bestimmt wird.

4 Abkühlung von Molekülen in Düsenstrahlen

Zur Erzeugung eines Düsenstrahls wird ein Gas unter hohem Druck durch eine Düse mit kleinem Durchmesser ins Vakuum expandiert. Ist der Durchmesser der Düse sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle vor der Düse, so kommt es in diesem Bereich zu sehr vielen Stößen und es erfolgt eine Umwandlung der inneren Energie des Gases in die äußere kinetische Energie des Molekularstrahls [114]. Da der Durchtritt der Gasmoleküle durch die Düse schnell abläuft, kommt es zu keinem Wärmeaustausch und die Expansion läuft adiabatisch ab [114]. Dadurch bleibt die Gesamtenergie des Gases konstant und die Energiebilanz vor (Index ,0') bzw. nach (Index ,1') der Expansion kann mit

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{M}{2} u_0^2 = U_1 + p_1 V_1 + \frac{M}{2} u_1^2 \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Hier ist U die innere Energie, pV die Kompressionsenergie und $\frac{M}{2} u^2$ stellt die kinetische Strömungsenergie des Molekularstrahls dar.

Gleichung 4.1 lässt sich vereinfachen, wenn man annimmt, dass sich die Moleküle vor der Düse im thermischen Gleichgewicht befinden. Das führt zu $u_0 = 0$. Des Weiteren ist der Druck im Vakuumrezipienten des Experiments sehr klein, so dass $p_1 V_1 \cong 0$ gilt. Dadurch wird aus Gleichung 4.1 [114]

$$U_0 + p_0 V_0 = U_1 + \frac{M}{2} u_1^2. \quad (4.2)$$

Aus Gleichung 4.2 wird deutlich, dass aus einer kleinen inneren Energie U_1 eine hohe kinetische Energie der expandierenden Strömung resultiert und damit ein *kalter* Molekularstrahl.

Nach der adiabatischen Expansion ist die Temperatur des Molekularstrahls mit

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{\kappa-1}{\kappa} Ma^2} \quad (4.3)$$

gegeben [115]. Hier ist T_0 die Temperatur des Gases vor der Expansion und κ das Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p und konstantem Volumen c_v und wird Isentropenexponent oder Adiabatenindex genannt [116]. Mit den Definitionen der molaren Wärmekapazitäten

$$c_v = f \cdot \frac{RT}{2} \quad (4.4a)$$

$$c_p = (f + 2) \cdot \frac{RT}{2} \quad (4.4b)$$

lässt sich κ auch

$$\kappa = \frac{f + 2}{f} \quad (4.5)$$

schreiben. In Gleichung 4.4 und 4.5 ist f die Anzahl der quadratischen Freiheitsgrade [81]. Für zweiatomige Moleküle bei ausreichend hohen Temperaturen ist $\kappa = \frac{9}{7}$. Die Machzahl Ma ist als das Verhältnis der Flußgeschwindigkeit zur lokalen Schallgeschwindigkeit definiert. Man spricht von *effusiven Strahlen*, wenn $Ma \leq 1$, und von *Überschallstrahlen*, wenn $Ma > 1$.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen vor und nach der Expansion ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Diese Verteilung bezüglich der Expansionsrichtung z wird durch eine modifizierte *Maxwell*-Verteilung

$$N = N_0 e^{-\frac{m}{2kT}(v_z - u)^2} \quad (4.6)$$

beschrieben [114]. u ist die äußere Geschwindigkeit des Teilchenensembles, für die vor der Expansion $u = 0$ gilt. Für den Molekularstrahl ist T die sogenannte parallele Translation-

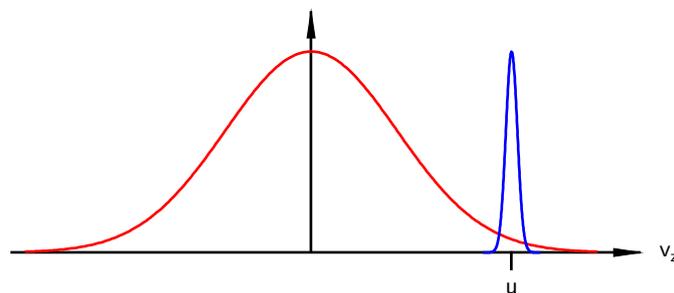


Abbildung 4.1: Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen bezüglich der Expansionsrichtung z vor der Expansion ins Vakuum (rot). Nach der Expansion besitzen die Teilchen eine enge Verteilung um die Flußgeschwindigkeit u des Molekularstrahls (blau).

stemperatur, welche ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die Flußgeschwindigkeit u des Molekularstrahls ist [114].

Teil III

Experimente

5 Das Lasersystem

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Lasersystem ist in der Lage, Femtosekundenlaserpulse mit einer Pulsdauer von etwa 80 fs, einer Pulsenergie von 1 mJ und einer Repetitionsrate von 1 kHz zu generieren. Die Laserstrahlung ist horizontal linear polarisiert. Das Aufbauschema ist in [Abbildung 5.1](#) gezeigt.

Die Femtosekundenpulse werden verstärkt, indem die 80-MHz-Laserstrahlung eines durch eine *Kerr*-Linse modengekoppelten Titan-Saphir-Lasers (Coherent, Vitesse 800) mittels einer Pockelszelle auf die Ausgaberepitionsfrequenz von 1 kHz geteilt wird und anschließend in einem Titan-Saphir-Kristall regenerativ verstärkt wird. Der Kristall wird durch die frequenzverdoppelte 527-nm-Laserstrahlung eines Nd:YLF-Lasers (Coherent, Evolution 15), der eine Pulsenergie von 12 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz besitzt, gepumpt.

Um die optischen Elemente vor der Intensität der fokussierten Kurzpulslaserstrahlung zu schützen, arbeitet der Verstärker (Coherent, Hydra-25-130F) nach dem in [Abbildung 5.2](#) gezeigten *Chirped-pulse-amplification*-Prinzip [44, 117]. Dabei wird der Laserpuls vor dem

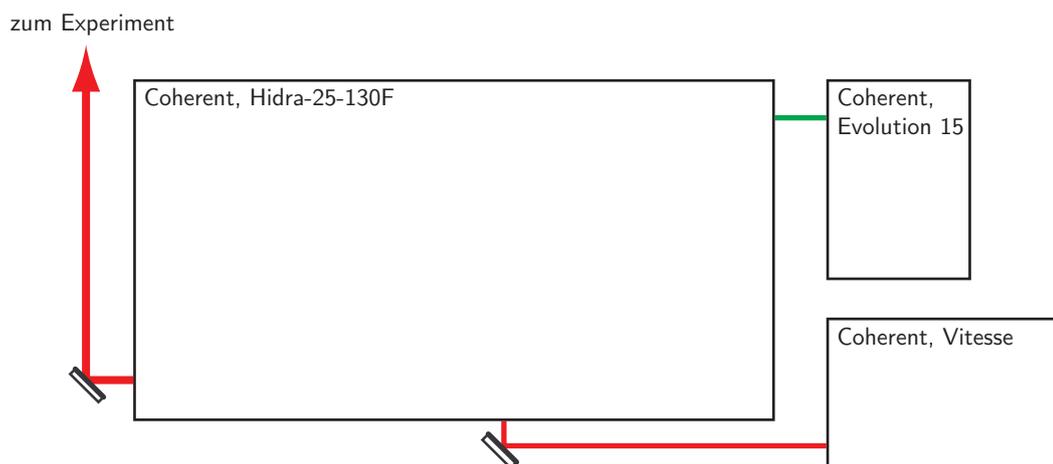


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Lasersystems: Oszillator-Laser (Coherent, Vitesse), regenerativer Verstärker (Coherent, Hydra-25-130F) und Pumplaser (Coherent, Evolution 15). Details sind im Text gegeben.

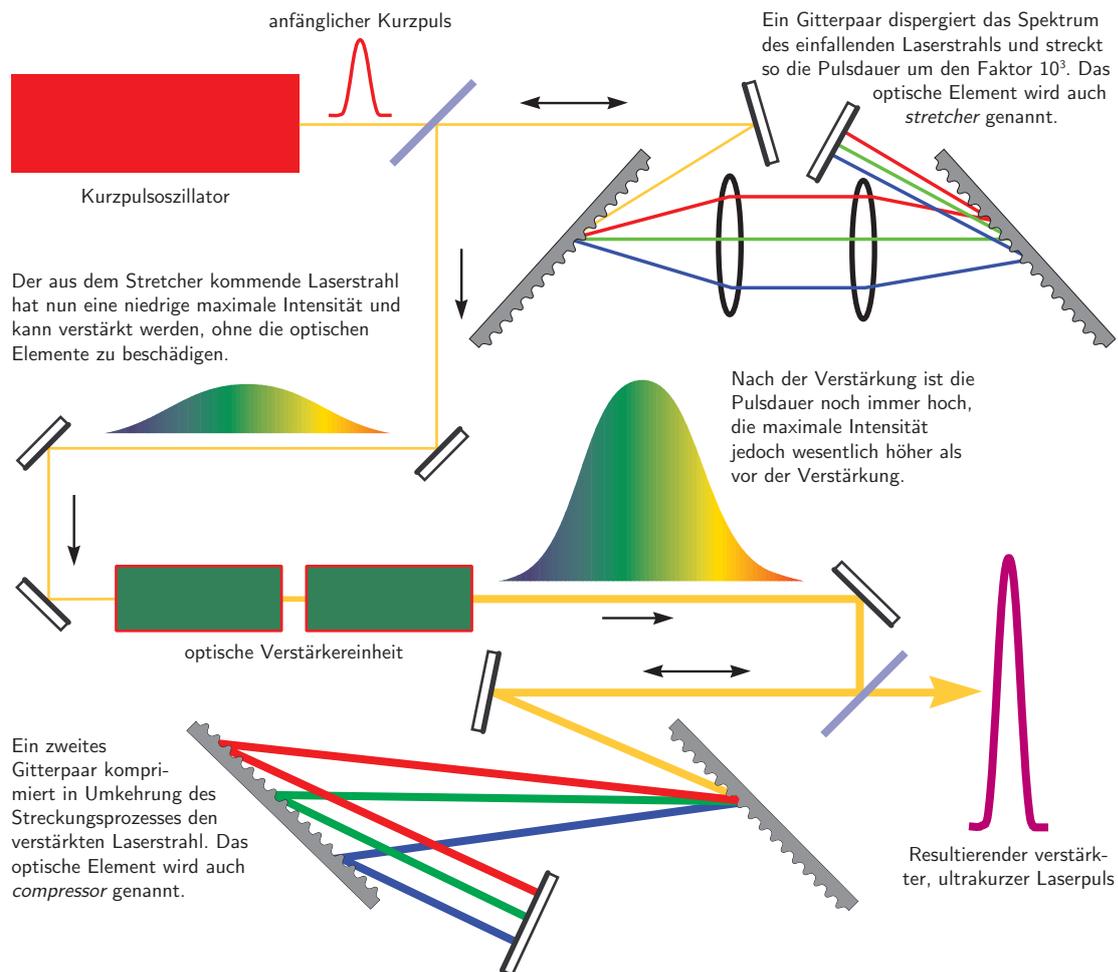


Abbildung 5.2: Ultrakurzpulseverstärkung nach dem *chirped pulse amplification*-Prinzip. Die Erklärung der einzelnen Schritte ist in der Abbildung gegeben [118].

Verstärkungsprozess über zwei Gitter geschickt. Das führt dazu, dass die einzelnen spektralen Anteile des Femtosekundenlaserpulses unterschiedliche Weglängen zurücklegen. Dadurch wird der Laserpuls zeitlich gestreckt. Der Faktor, um den die Dauer des Laserpulses vergrößert wird, kann mehrere Größenordnungen betragen [117]. Nachdem der Laserpuls verstärkt worden ist, wird der Streckungsprozess durch zwei weitere Gitter wieder kompensiert. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 5.2 im Detail gezeigt.

In einem weiteren Modus durchläuft der Laserpuls eine zweite Verstärkungsstufe. Dazu muss die Frequenz auf 10 Hz reduziert werden. Der zweite Titan-Saphir-Verstärkerkristall wird von einem Nd:YAG-Laser gepumpt (Continuum, Surelite II-10). In dieser Konfiguration beträgt die Pulsenergie bis zu 30 mJ.

6 Pulsformungsexperimente

Die Experimente zur Erzeugung optimaler Pulsformen wurden mit Hilfe rückgekoppelter Algorithmen durchgeführt. Abbildung 6.1 zeigt schematisch den Aufbau und den Ablauf eines solchen Experiments. Am Anfang des Experiments steht ein Satz willkürlich geformter Laserpulse. Jeder dieser geformten Laserpulse wurde mit einem Pulsformer geformt und wird anschließend über eine Linse in das Nachweisvolumen eines Massenspektrometers fokussiert. Zu diesen Pulsformen wird jeweils ein Massenspektrum aufgenommen und

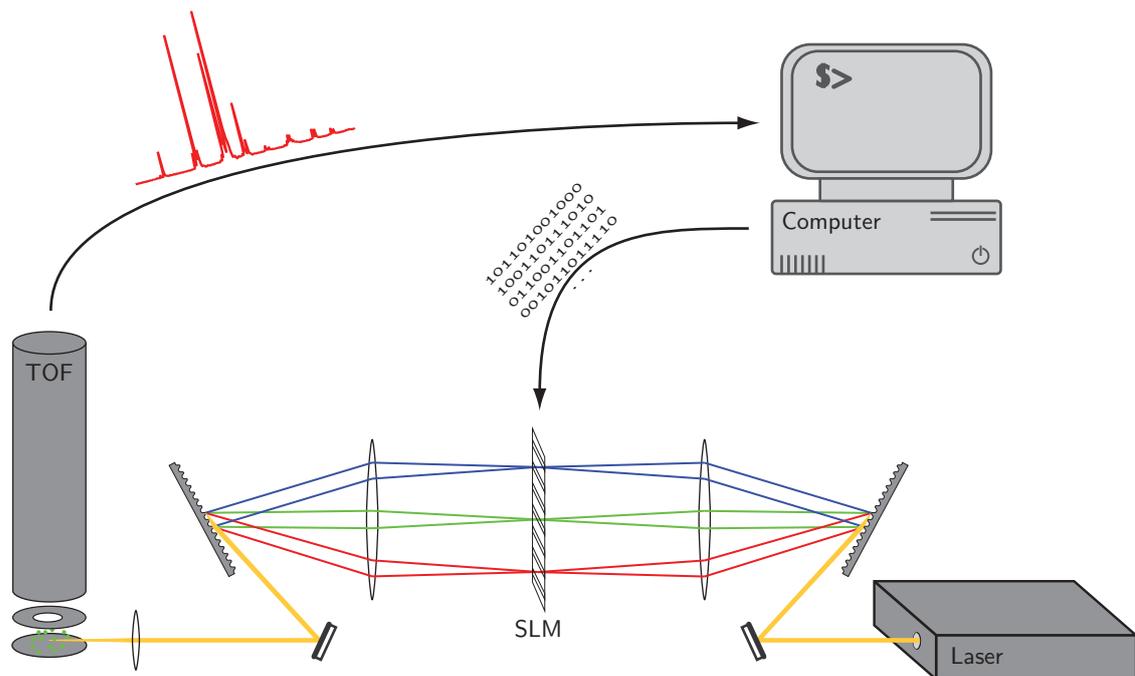


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Aufbaus und Ablaufs des Pulsformungsexperiments: Der Laserpuls wird durch den Pulsformungsaufbau – bestehend aus zwei Gittern, zwei Zylinderlinsen und dem Flüssigkristall-Lichtmodulator (SLM) – geformt und anschließend durch eine Linse in das Nachweisvolumen eines Flugzeit-Massenspektrometers (TOF) fokussiert. Die Massenspektren eines Satzes unterschiedlich geformter Laserpulse werden in den Computer eingelesen, dort ausgewertet und nach Fitnesskriterien sortiert. Anschließend wird ein neuer Satz von Pulsformen generiert, wobei die Pulsformen, die zu einem Massenspektrum mit hohem Fitnesswert führten, verstärkt berücksichtigt werden. Mit dem Senden der neu erzeugten Pulsformen vom Computer zum SLM beginnt ein neuer Messzyklus.

an den Computer übermittelt. Der Algorithmus bewertet die Massenspektren nach einer vorgegebenen Fitnessfunktion und sortiert sie nach dem berechneten Fitnesswert (zur Definition von *Fitness* sei auf Kap. 6.2 auf Seite 66 verwiesen). Anschließend wird ein neuer Satz von Pulsformen generiert, wobei die Pulsformen, die zu einem Massenspektrum mit hohem Fitnesswert geführt haben, verstärkt berücksichtigt werden. Diese neuen Pulsformen werden vom Computer einzeln an den Flüssigkristall-Lichtmodulator (SLM) des Pulsformungsaufbaus geschickt. Damit beginnt ein neuer Messzyklus.

Auf die einzelnen Teile des in Abbildung 6.1 gezeigten Messzyklus wird im Folgenden gesondert eingegangen.

6.1 Der Pulsformungsaufbau

Der in diesen Experimenten verwendete SLM (Jenoptik, SLM-S320d) wurde an der *Friedrich-Schiller-Universität Jena* entwickelt [119]. Er besteht aus zwei hintereinandergeschalteten, getrennt ansteuerbaren Flüssigkristallmodulatoren. Der Aufbau ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Die beiden Flüssigkristalle besitzen auf der einen Seite jeweils eine durchgängige Elektrode. Auf der anderen Seite ist die Elektrode aus 320 streifenförmigen Pixeln aufgebaut. Die einzelnen Streifen haben eine Breite von $97\ \mu\text{m}$ und eine Höhe von $10\ \text{mm}$ und sind $3\ \mu\text{m}$ voneinander entfernt. Für einen Femtosekundenlaserpuls mit einer spektralen Halbwertsbreite von $11\ \text{nm}$, die auf das mittlere Drittel des Displays trifft, beträgt die spektrale Auflösung dann etwa $0.1\ \text{nm}$.

Um die Pulsformung durchzuführen, wird der Laserstrahl wie in Abbildung 6.3 gezeigt mittels eines Gitters und einer Linse in die *Fourier*-Ebene abgebildet [119, 120]. In der *Fourier*-Ebene wird der SLM platziert, der hier durch die unabhängig steuerbaren Flüssigkristalle Amplitude und Phase des Laserpulses modifizieren kann. Nachdem der Laserstrahl den Pulsformer passiert hat, wird die *Fourier*-Abbildung des Laserpulses durch eine zweite Zylinderlinse und ein zweites Gitter invertiert. Für die Amplitudenmodulation wird durch den Pulsformer die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung gedreht. Deswegen ist in diesem Fall noch ein nachgeschalteter Polarisator vonnöten [119, 120]. Auf diese Weise ist die Erzeugung unterschiedlichster Pulsformen in der Zeit- und Frequenzdomäne möglich [119].

Der SLM besitzt pro Pixel eine Speichertiefe von 12 bit und kann in zwei unterschiedlichen Spannungsmodi betrieben werden. Bei einer Maximalspannung von $5\ \text{V}$ ergibt sich

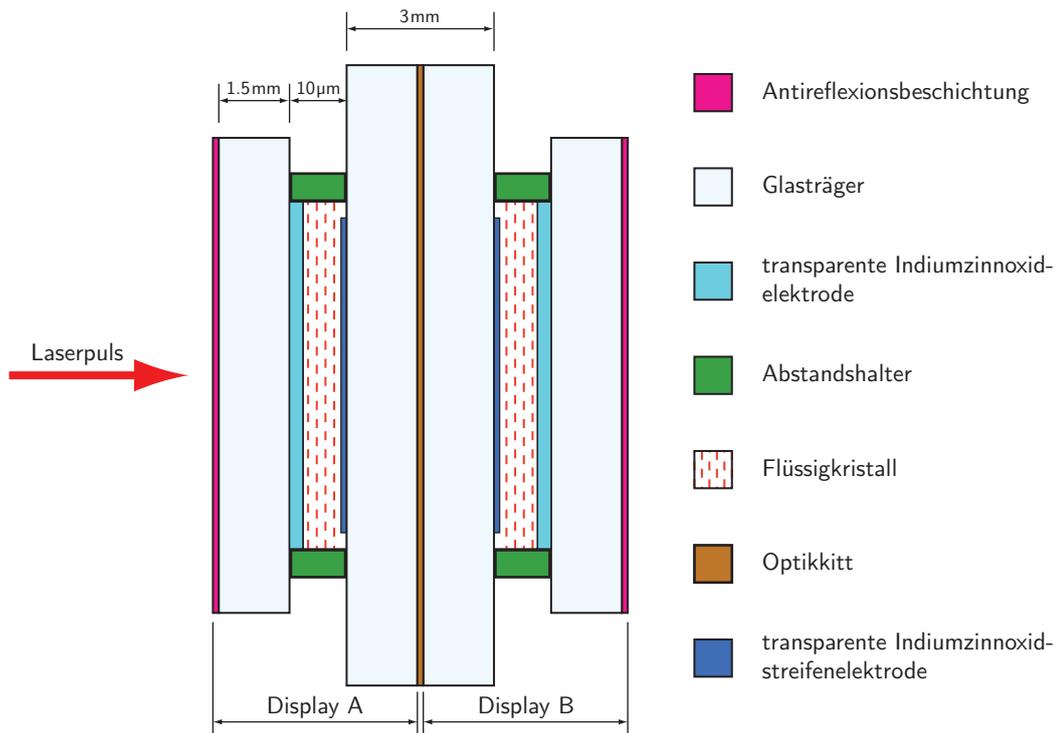


Abbildung 6.2: Der SLM-S320d besteht aus zwei hintereinander angeordneten, getrennt ansteuerbaren Flüssigkristallen. Jedes der beiden Flüssigkristalldisplays wird von zwei Elektroden kontaktiert, von denen die eine streifenförmig ausgelegt ist. An die einzelnen Streifen werden die jeweiligen Steuerspannungen angelegt.

dadurch eine Auflösung von 1.22 mV, bei 8 V beträgt die Auflösung 1.95 mV. Um den Pulsformer zu steuern, müssen pro Display 320 dieser 12-bit-Spannungswerte von Steuercomputer zum Pulsformer geschickt werden. Der SLM ist mit dem Steuercomputer durch eine

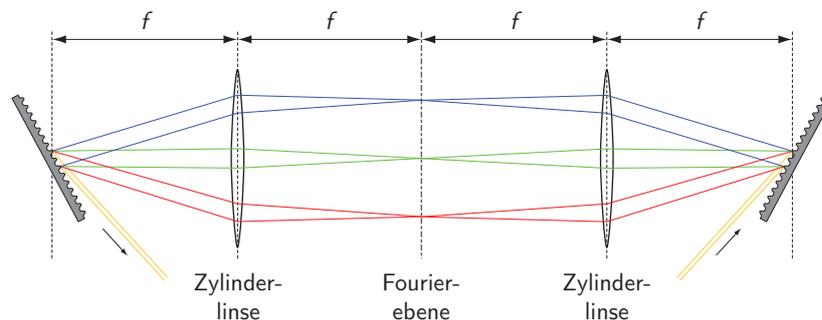


Abbildung 6.3: $4f$ -Geometrie des Pulsformungsaufbaus. Der SLM wird in der *Fourier*-Ebene aufgestellt. Die Linsen sind so auf die Gitter eingestellt, dass die spektralen Komponenten des Laserpulses in der *Fourier*-Ebene abgebildet werden.

Firewire-Schnittstelle verbunden.

Um eine definierte Phasenverzögerung des SLM einzustellen, muss eine bestimmte Steuerspannung an die Flüssigkristalle angelegt werden. Aus diesem Grund ist das Wissen um den Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Phasenverzögerung essentiell und die einzelnen Flüssigkristalldisplays müssen zuerst kalibriert werden. Das geschieht mit dem in Abbildung 6.4 gezeigten Aufbau. Die Flüssigkristalldisplays wurden einzeln für die zwei verschiedenen Spannungsmodi kalibriert. Dazu wurde das eine Display optisch inaktiviert, indem die Spannung auf den höchsten Wert gesetzt wurde. Anschließend wurde der Einfluss der angelegten Spannung am anderen Display auf die Drehung des Polarisationsvektors untersucht. Dazu wurde horizontal polarisiertes Laserlicht des Oszillatorlasers im Dauerstrichmodus ($\lambda = 800.7 \text{ nm}$) durch den Pulsformer geschickt. Danach wurde in Abhängigkeit der angelegten Spannung die Drehung des Polarisationsvektors bestimmt, indem der Laserstrahl durch einen Dünnschichtpolarisator in zwei senkrecht zueinander polarisierte Laserstrahlen aufgeteilt und der vertikale Anteil durch eine Photodiode gemessen wurde. Die resultierende Messkurve für ein Display im 8-V-Modus ist in Abbildung 6.5a gezeigt.

Die spannungsabhängige Phasenverzögerung $\Delta\phi(U)$ lässt sich mit

$$\Delta\phi(U) = 2k\pi \pm 2 \arcsin \sqrt{\frac{I(U)}{I_0}} \quad (6.1)$$

berechnen. Hier ist $I(U)$ die Intensität des Photodiodensignals in Abhängigkeit der an das Flüssigkristalldisplay angelegten Spannung U und I_0 die Intensität des Photodiodensignals auf den Maxima der in Abbildung 6.5a gezeigten Messkurve. Der jeweilige Wert für k sowie

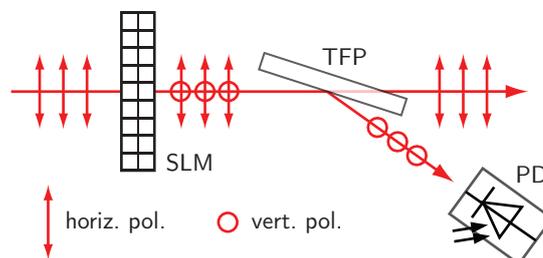


Abbildung 6.4: Der SLM dreht horizontal polarisiertes Licht um einen bestimmten Betrag. Dieser kann bestimmt werden, indem der Laserstrahl durch einen Dünnschichtpolarisator (TFP) in einen horizontal und einen vertikal polarisierten Strahl aufgeteilt wird und der Anteil des vertikal polarisierten Lichts mit einer Photodiode (PD) bestimmt wird.

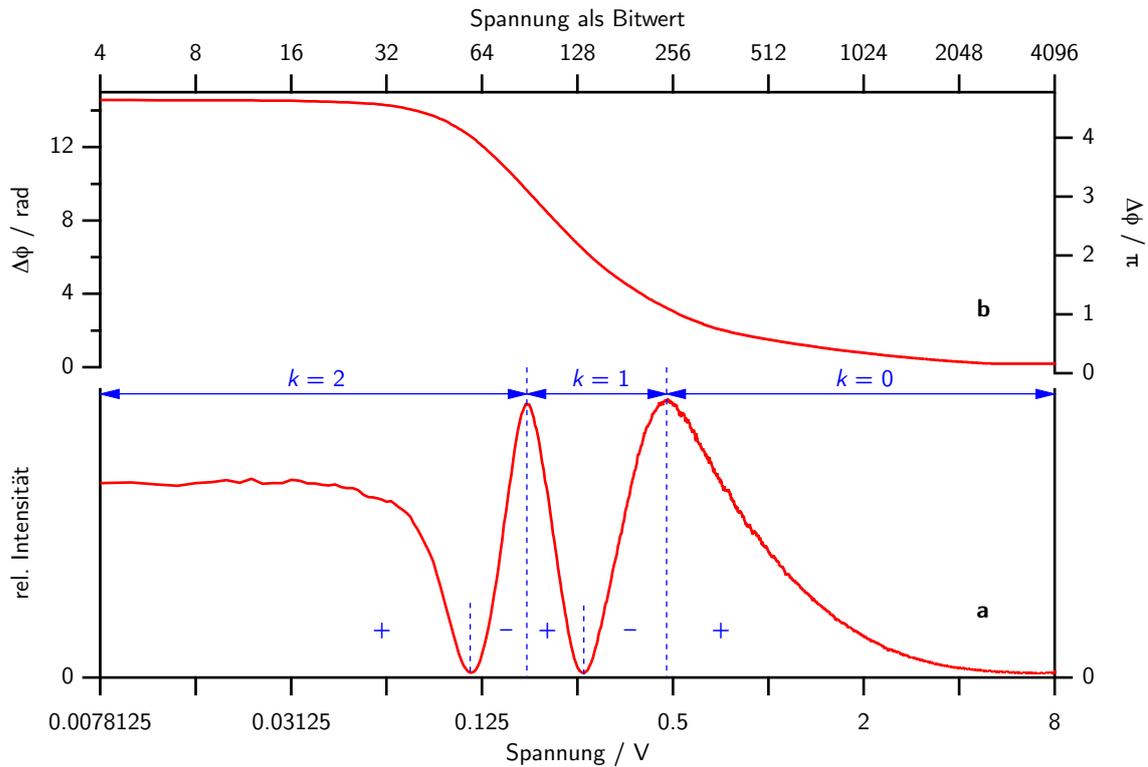


Abbildung 6.5: Kalibrierungskurve eines Displays im 8-V-Spannungsmodus (a), Phasenverzögerung des Displays (b). Die in Gleichung 6.1 zu wählenden Werte für k und das Vorzeichen des arcsin sind in blau eingezeichnet.

das Vorzeichen des arcsin müssen je nach angrenzenden Maxima gewählt werden, wie in Abbildung 6.5a gezeigt ist.

Mit Gleichung 6.1 lässt sich daraus die Phasenverzögerung des Flüssigkristalldisplays bestimmen. Eine solche Kurve für die Phasenverzögerung ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Die Phasenverzögerungskalibrierung muss für jedes der beiden Flüssigkristalldisplays für beide Spannungsmodi durchgeführt werden. Bei Pulsformungsmessungen müssen diese Kurven in das Steuerprogramm des Pulsformer eingelesen werden, damit die Software ein vorgegebenes Phasemuster in das an den Pulsformer zu schickende Bitarray umsetzen kann.

Damit Amplitude und Phase des Laserpulses unabhängig voneinander moduliert werden können, ist eine bestimmte Kopplung der beiden Flüssigkristalldisplays nötig. Abbildung 6.6 zeigt die Orientierung der optischen Achsen der beiden Displays zueinander. Die optischen Achsen stehen senkrecht zueinander und sind um einen Winkel von $\pm 45^\circ$ gegenüber der Horizontalen geneigt. Für einen horizontal polarisierten Laserstrahl kann man

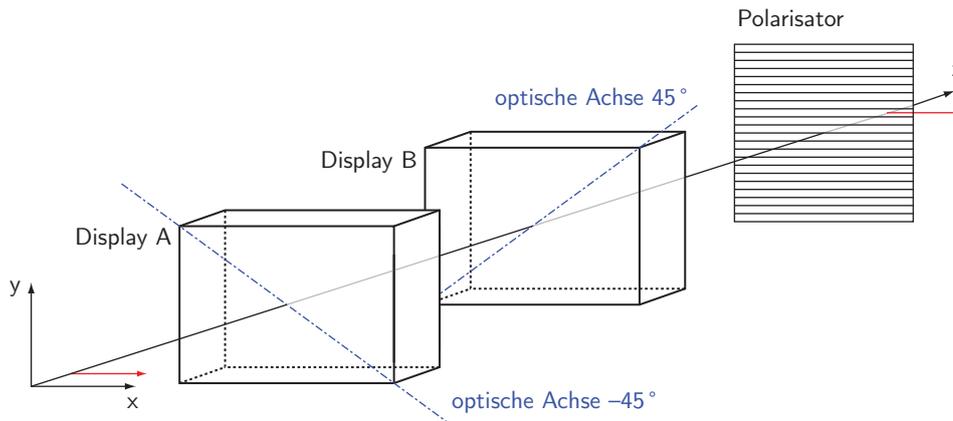


Abbildung 6.6: Kopplung der beiden Flüssigkristalldisplays des Pulsformers zur unabhängigen Modulation von Amplitude und Phase eines horizontal polarisierten Laserstrahls.

den elektrischen Feldvektor $\vec{\epsilon}_{aus}$ mit

$$\begin{aligned}\vec{\epsilon}_{aus} &= \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \cdot \left(\frac{1}{2} e^{i\Delta\phi_1} + \frac{1}{2} e^{i\Delta\phi_2} \right) \cdot E_0 e^{i(\omega t - kz)} \\ &= \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \cdot \cos\left(\frac{\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2}{2}\right) \cdot e^{i\left(\frac{\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2}{2}\right)} \cdot E_0 e^{i(\omega t - kz)}\end{aligned}\quad (6.2)$$

berechnen. Aus Gleichung 6.2 ist ersichtlich, wie die Phasenverschiebungen $\Delta\phi$ des 1. und 2. Flüssigkristalldisplays wirken:

$$A = \cos\left(\frac{\Delta\phi_1 - \Delta\phi_2}{2}\right) \quad (6.3)$$

und

$$\phi = \frac{\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2}{2}. \quad (6.4)$$

Aus den Gleichungen 6.3 und 6.4 wird deutlich, dass Amplitudenmodulation und Phasenmodulation unabhängig möglich sind. Stellt man beispielsweise sicher, dass die Phasenverschiebungen des ersten und zweiten Displays gleich sind, dann findet keine Amplitudenmodulation statt und die Phasenmodulation wird über die Summe der Einzelverschiebungen realisiert. Die Bedingung für eine reine Amplitudenmodulation lautet hingegen $\Delta\phi_1 = -\Delta\phi_2$.

6.2 Evolutionäre Algorithmen

Unter evolutionären Algorithmen versteht man Algorithmen, die auf den Prinzipien genetischer Randomisierung, evolutionärer Vererbung und natürlicher Auslese beruhen [121]. Dabei hängen diese Algorithmen nicht gänzlich vom Zufall ab, sondern transferieren Informationen von Generation zu Generation unter Verbesserung des Verhaltens der Individuen gegenüber vorgegebenen Fitnesskriterien [121].

Die wichtigsten Operatoren sind Reproduktion, Mutation und Crossover. Die Begriffe sind in Anlehnung an die Genetik gewählt. Reproduktion bezeichnet den Vorgang, aus den Individuen der Elterngeneration die Nachkommengeneration zu generieren. Bei der Mutation werden dabei einzelne Gene der Individuen manipuliert, beim Crossover werden ganze Abschnitte von Genen miteinander vertauscht. An dieser Stelle werden die Grenzen der Analogie mit der Genetik sichtbar. Abhängig von der Fragestellung wird oftmals auf die Implementierung von Strukturen wie *Chromosomen* und der damit verbundenen, aus der Biologie bekannten *Ploidie* verzichtet [121]. Das schließt auch den in der Biologie äußerst wichtigen Begriff der Dominanz aus. Damit besteht ein Individuum aus nur einem einzigen, haploiden Chromosom. Beim Crossover werden deswegen Abschnitte von Genen zwischen verschiedenen Individuen vertauscht. Die Parameter, die in diesem Zusammenhang auftreten, sind die Wahrscheinlichkeiten für Mutation und Crossover, sowie die Genomgröße (Anzahl der Gene pro Individuum) und die Größe der Population (Anzahl der Individuen pro Generation). Ein Individuum stellt darin eine mögliche Lösung eines vorgegebenen Problems dar.

Um den Einfluss des Zufalls einzuschränken, wird oftmals noch eine Anzahl Eliten festgelegt. Diese werden zwar herangezogen, um mit Hilfe von Mutation und Crossover die Nachkommengenerationen zu erzeugen, sie werden allerdings auch unverändert der Nachkommengeneration hinzugefügt. So wird eine theoretisch mögliche Verschlechterung von einer Generation zur nächsten ausgeschlossen. Zusätzlich ist auf diese Weise eine Verringerung der Generationengröße bei gleichzeitig schnellerer Konvergenzzeit möglich, da im Experiment die Individuen häufig nur nacheinander auf ihre Fitness getestet werden können. Die Fitness eines Individuums beschreibt die Güte, mit der ein Individuum das vorgegebene Problem löst. Mit dem Fortschritt wird der Verlauf der Fitness von Generation zu Generation bezeichnet. Die Konvergenzzeit ist dann die Zeit oder die Nachkommengeneration, bei der der Fortschritt gegen einen festen Wert konvergiert ist.

Um den Einfluss dieser Parameter zu studieren, wurden genetische Optimierungen zu-

erst mit einem Computerprogramm simuliert. Als Software kam IGOR Pro zum Einsatz, bei der auf einfache Weise Funktionen programmiert werden können [122]. Sammlungen von Funktionen werden bei IGOR Pro Procedures genannt. **Im Anhang auf Seite 199** ist die Procedure-Datei für diese Simulation gezeigt. Es können Populationsgröße, Anzahl der Gene pro Individuum, Anzahl der Eliten, sowie Wahrscheinlichkeiten für Crossover und Mutation festgelegt werden. Ein Gen besteht aus einer 8-stelligen Binärzahl. Die Fitness eines Individuums ist die Summe seiner Gene. Da der Dezimalwert einer 8-bit Binärzahl zwischen 0 und 255 liegt, ist für ein Individuum mit 50 Genen der höchstmögliche Fitnesswert $50 \cdot 255 = 12750$. Um die Interpretation des Ergebnisses zu vereinfachen, werden alle Fitnesswerte auf diesen Maximalwert normiert. Damit konvergiert die Fortschrittskurve gegen 1. In **Abbildung 6.7** ist ein typischer Fortschrittsverlauf gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit für Crossover ist im Regelfall wesentlich höher als diejenige für Mutationen, da die erstere auf die Individuen wirken und letztere auf die Gene eines Individuums.

Da in diesen Experimenten nur die Phase moduliert wurde, repräsentiert ein Individuum ein bestimmtes Phasenmuster, welches von der Pulsformersteuersoftware in ein Spannungsmuster für die zwei Flüssigkristalldisplays umgesetzt wird. Damit besteht ein Individuum aus 320 Genen, wobei jedes Gen durch eine 12-bit-Ganzzahl repräsentiert wird, da die Flüssigkristalldisplays eine Speichertiefe von 12 bit besitzen.

Um zu Beginn einer Messung den Suchraum einzuschränken bzw. um die unnötig hohe Wellenlängenauflösung des Pulsformers zu begrenzen, kamen zwei Verfahren zum Einsatz.

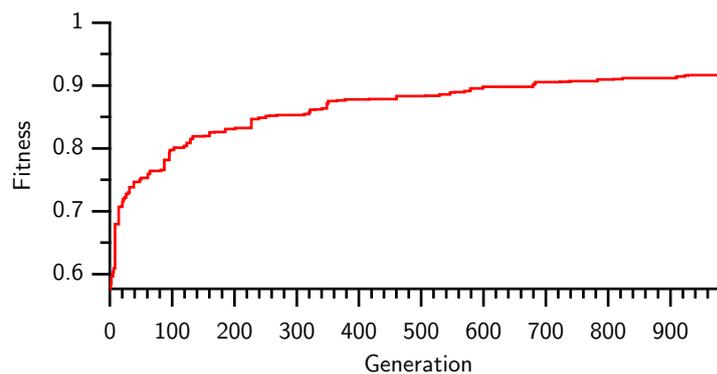


Abbildung 6.7: Fortschrittsverlauf einer Simulation mit dem **im Anhang auf Seite 199** gezeigten IGOR-Programm. Eine Generation bestand aus 100 Individuen mit jeweils 50 Genen. Die Anzahl der Eliten war auf 2 gesetzt. Die Crossoverwahrscheinlichkeit betrug 0.6, die Mutationswahrscheinlichkeit 0.033. Die gewählten Werte für die Parameter sind Standardwerte (siehe dazu auch die Dokumentation des IGOR-Programms auf Seite 199).

Beide Verfahren tragen dazu bei, die Dauer eines Experiments bis zur Konvergenzzeit zu verkürzen. Das ist notwendig, da die Stabilität anderer experimenteller Parameter in der Regel nur für einen begrenzten Zeitraum gewährleistet ist.

Beim ersten Verfahren wird ein *binning* der Gene eingesetzt. Das bedeutet, dass benachbarte Gene anfänglich durch einen gemeinsamen Wert repräsentiert werden. Konvergiert der Fortschritt innerhalb dieses Suchraums, so wird das *binning* verkleinert. Dieses Vorgehen entspricht im Wesentlichen dem Einsatz von variablen Genomgrößen. Ist eine bestimmte Genomgröße nicht mehr in der Lage, die Fitness einer Population signifikant zu verbessern, dann wird das Genom vergrößert, indem die Gene geteilt werden. In diesen Experimenten wurden die 320 Gene in der Regel zu Beginn in zwei Gruppen zu je 160 Genen zusammengefasst. Anschließend wurden diese beiden Gruppen sukzessive immer weiter geteilt. Am Ende eines Experiments waren die Gene in 32 Gruppen mit jeweils 10 Genen zusammengefasst. Abbildung 6.8 zeigt Individuen zu verschiedenen Zeiten des Experiments, d. h. mit verschiedenen Gruppengrößen. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass diese Vorgehensweise bestimmte Bedingungen nicht von vornherein ausschließt. Das bedeutet, dass prinzipiell jedes Phasenmuster möglich ist, wenn das Optimierungsexperiment nur lange genug läuft. Dieser Punkt wirkt sich im Experiment allerdings auch nachteilig aus, da kurze Experimentlaufzeiten wünschenswert sind, um die Parameterstabilität während der Optimierung gewährleisten zu können.

Das zweite Verfahren basiert auf der Tatsache, dass die Fitness eines Individuums nur dann hoch ist, wenn die Werte benachbarter Gene wenig divergieren. Deswegen werden

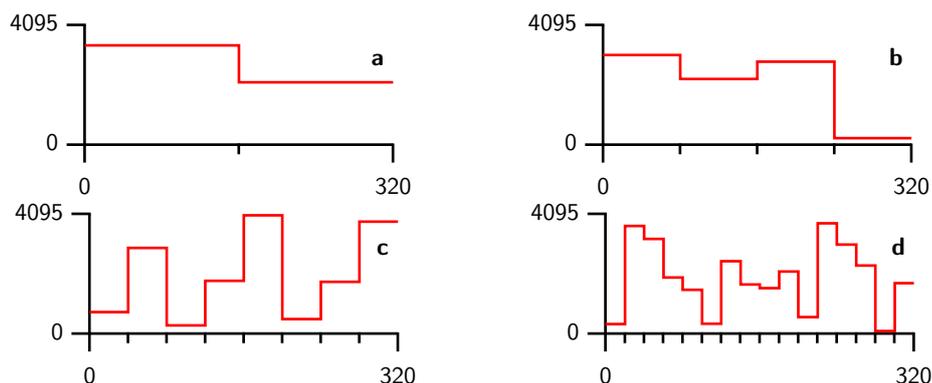


Abbildung 6.8: Individuen, bei denen die 320 Gene (\cong Pixel des SLM) in Gruppen von 160 (a), 80 (b), 40 (c) und 20 (d) Genen zusammengefasst wurden. Der an die jeweiligen Pixel angelegte Spannungswert ist als 12-bit-Ganzzahl codiert, so dass die minimale Spannung dem Wert 0 und die maximale Spannung dem Wert 4095 entspricht.

über die 320 Gene eines Individuums 16 Stützstellen verteilt und die dazwischenliegenden Gene durch eine kubische Spline-Interpolation bestimmt. Das Bitmuster eines solchen Individuums ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Da dieses Verfahren schneller konvergiert,

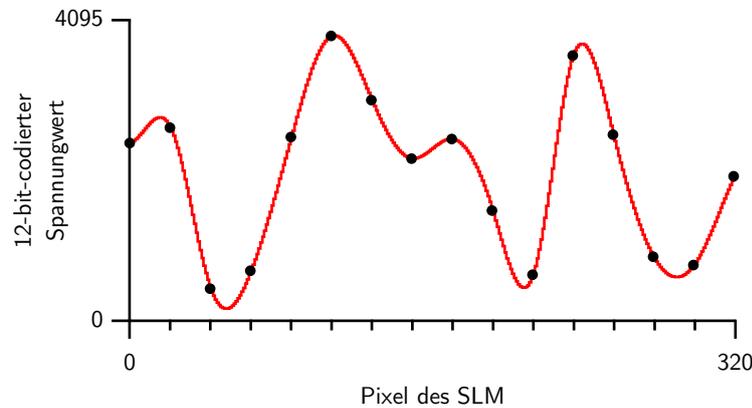


Abbildung 6.9: Individuum, dessen Gene ($\hat{=}$ Pixel des SLM) durch eine kubische Spline-Interpolation zwischen 16 Stützstellen bestimmt wurde.

wurde es vorzugsweise eingesetzt. Der Vorteil des Verfahrens liegt in den schnellen Konvergenzzeiten, allerdings werden bestimmte Phasenmuster von vornherein ausgeschlossen, da sie mit der fixen Zahl an Stützstellen nicht dargestellt werden können.

6.3 Das Flugzeitmassenspektrometer

Sowohl bei den Pulsformungsexperimenten als auch bei den Anregungs-Nachweis-Experimenten werden durch Photoionisation Kationen erzeugt. Diese werden in einem linearen Flugzeitmassenspektrometer nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis separiert. Der Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Das Spektrometer wird nach dem von *Wiley* und *McLaren* vorgestellten Aufbau betrieben, mit dem Ionen, die an geringfügig unterschiedlichen Orten erzeugt werden, zeitlich am Detektor fokussiert werden können [112]. Die Ionen werden zuerst in einem ersten homogenen elektrischen Feld \vec{E}_s entlang einer Strecke $s/2 \approx 4.5$ mm in Richtung Detektor beschleunigt. Dieses elektrische Feld wird erzeugt, indem an Platte 1 in Abbildung 6.10 eine Spannung von +300 V angelegt wird während Platte 2 geerdet ist. Nach Durchtritt durch Platte 2 werden die Ionen in einem zweiten homogenen elektrischen Feld \vec{E}_d entlang einer Strecke $d = 7$ mm nachbeschleunigt. Zur Erzeugung dieses elektrischen Feldes wird an Platte 3

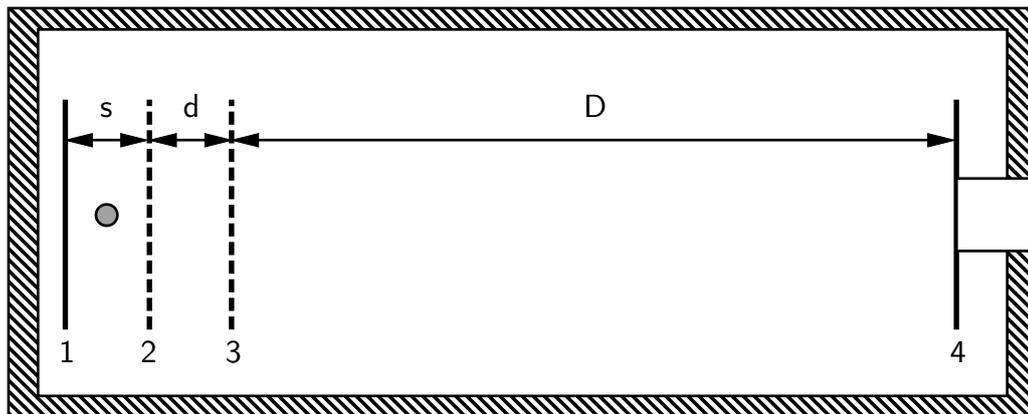


Abbildung 6.10: Schematischer Aufbau des Flugzeitmassenspektrometers nach *Wiley* und *McLaren* [112]. Der Erzeugungsort der Kationen ist als grauer Punkt eingezeichnet. Weitere Erläuterungen dazu sind im Text gegeben.

eine Spannung von -1580 V angelegt. Nach Durchtritt der Ionen durch Platte 3 fliegen die Kationen feldfrei über die Strecke $D = 36\text{ cm}$ bis zum Detektor 4. Die Stärke der elektrischen Felder muss für eine hohe zeitliche Auflösung an die Abstände s , d und D angepasst sein. Die zugehörigen Spannungen lassen sich berechnen und experimentell anpassen. Für das in diesen Experimenten eingesetzte Flugzeitmassenspektrometer gelangt man dann zu den oben erwähnten Werten.

Die Massenauflösung des Spektrometers ist $m/\Delta m > 130$. [Abbildung 6.11](#) zeigt ein Massenspektrum von Xenon. Die Xenonisotope 131 und 132 können nebeneinander aufgelöst werden. Die Massenauflösung ist damit besser als in früheren Arbeiten, die baugleiche Flugzeitmassenspektrometer verwendet haben [124–126]. Das liegt daran, dass der Entstehungsort der Photoionen in diesen Experimenten nur durch die Größe des Laserfokus bestimmt ist, der wesentlich kleiner ist als beispielsweise das durch ein Gitter dispergierte Licht einer Plasmaquelle. Das kleine Ionisationsvolumen hat auch zur Folge, dass die Massenauflösung fast unabhängig ist vom Verhältnis der Spannungen an Platte 1 und Platte 3 (s. [Abbildung 6.10](#)), während dieses Verhältnis bei einem ausgedehnterem Fokalkpunkt die Auflösung stark beeinflusst.

Die Detektion der Kationen wird durch zwei Mikrokanalplatten vorgenommen. Diese arbeiten nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung. Die auf die Oberfläche auftreffenden Kationen bewirken eine Freisetzung von Elektronen aus der Oberfläche der Mikrokanalplatten. Durch Anlegen einer Spannung werden diese Elektronen durch die

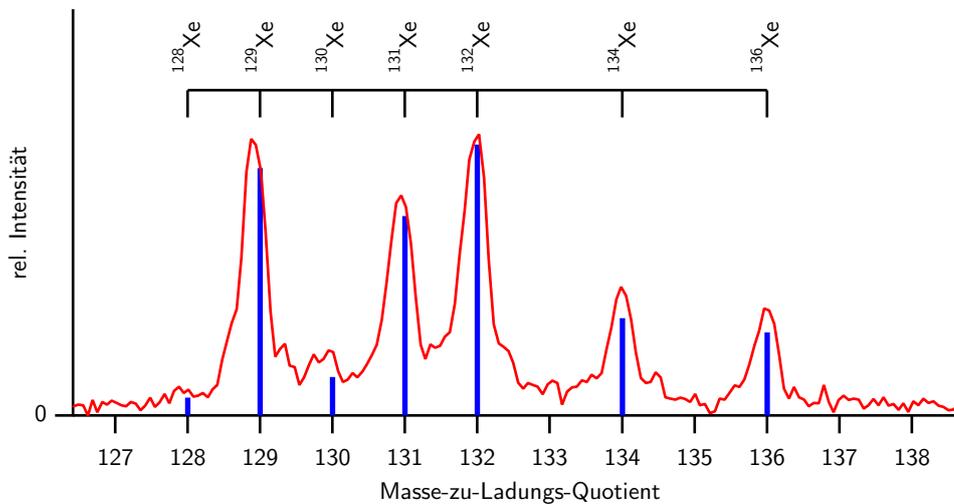


Abbildung 6.11: Massenspektrum von Xenon. Die Isotope 131 und 132 können aufgelöst werden. Zusätzlich sind die relativen Häufigkeiten der Xenonisotope gezeigt (blau) [123].

Mikrokanalplatte hindurchbeschleunigt. Durch Stöße mit der Wand werden zusätzliche Elektronen erzeugt. Für zwei hintereinandergeschaltete Mikrokanalplatten gelangt man so zu einer Ladungsträgervervielfachung von 10^5 bis 10^6 . Pro Mikrokanalplatte wird etwa eine Spannung von -1100 V angelegt. Für Signalintensitäten kleiner 400 mV ist die Signalintensität proportional zur Anzahl der erzeugten Kationen [124, 127].

Die in den Mikrokanalplatten erzeugten Elektronen werden auf einer Kupferanode gesammelt und über einen $50\text{-}\Omega$ -Eingangswiderstand eines digitalen Speicheroszilloskop (LeCroy, Waverunner 6100A) oder eines Digitizers (Agilent, Acquiris DC 271) als Spannungsabfall gemessen. Das digitalisierte Elektronensignal wird dann im Rahmen des Messalgorithmus vom Laborcomputer ausgelesen.

Der Laserstrahl wird mit einer Linse ($f = 100$ mm) durch ein Eintrittsfenster zwischen Platte 1 und Platte 2 fokussiert (s. Abbildung 6.10). Mit

$$r_{fokal} = \frac{\lambda f}{\pi r_0} \quad (6.5)$$

lässt sich der Radius des Laserstrahls im Fokus messen [17, 51]. Hier ist λ die Wellenlänge, f die Brennweite der Linse und r_0 der Radius des unfokussierten Laserstrahls. Man kommt so auf einen Fokalradius von ca. 10 μm . Im optimalen Fall wird bei einer typischen Pulsenergie von 20 μJ und einer Pulsdauer von 80 fs eine maximale Fokalintensität von 8×10^{13} W/cm^2

erreicht. Man muss allerdings beachten, dass es vor allem durch Aberrationen der Linse zu erheblichen Abweichungen kommen kann. Vergrößert sich aus diesem Grund der Radius des Fokus auf $30 \pm 5 \mu\text{m}$, so beträgt die maximale Intensität $(9.6 \pm 3.1) \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Dieser Bereich wird als für diesen experimentellen Aufbau zutreffend betrachtet.

Der Fokus des Laserstrahls kann als Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems angesehen werden, dessen Achsen durch den Laserstrahl, das Gaseinlasssystem und die Flugrichtung der gebildeten Kationen festgelegt werden. Das Gaseinlasssystem besteht aus einer Glaskapillare (Außendurchmesser: 6 cm, Innendurchmesser: 0.4 mm), die in den Vakuumrezipienten hineinragt. Auf diese Weise kann der Hintergrundsdruck im Gasrezipienten niedrig gehalten werden bei gleichzeitig ausreichend hoher Teilchendichte am Fokuspunkt des Lasers. Die Gaszufuhr kann durch ein Nadelventil, das vor der Glaskapillare angebracht ist, fein reguliert werden. Übliche Messungen wurden bei einem Hintergrundsdruck von etwa 1×10^{-6} bis 5×10^{-6} mbar durchgeführt, der am Detektor durch eine Kaltkathodendruckmessstelle (Leybold Vakuum, PR26) gemessen wird. Da der Detektorbereich vom Rest der Vakuumkammer durch eine Druckstufe abgetrennt ist, liegt der Hintergrundsdruck im Vakuumrezipienten etwa eine Größenordnung darüber. Bei geschlossenem Gaseinlass beträgt der Hintergrundsdruck unter 1×10^{-7} mbar.

Am Vakuumrezipient ist dem Eintrittsfenster gegenüber ein Austrittsfenster angebracht. Dadurch ist es möglich, den Laserstrahl außerhalb des Vakuumrezipienten zu blockieren, wodurch Sekundäreffekte durch reflektierte Laserstrahlung vermieden werden.

Der Vakuumrezipient wird mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, TMH 260 P C) bepumpt, eine weitere, baugleiche Turbomolekularpumpe ist auf Höhe des Detektors angebracht.

7 Fluoreszenzexperimente

7.1 Molekularstrahl und Fluoreszenzkollimation

Abbildung 7.1 zeigt den Aufbau, der bei den Fluoreszenzexperimenten mit geformten Laserpulsen verwendet wurde. Über eine auf -65 °C gekühlte Düse mit einem Durchmesser von $50\text{ }\mu\text{m}$ bei einem Staudruck von 2 bar expandiert N_2 ins Vakuum und bildet so einen Molekularstrahl. Der Laserstrahl wird durch eine Linse mit der Brennweite $f = 400\text{ mm}$ in die Vakuumkammer fokussiert und kreuzt im Brennpunkt eines Lichtsammelsystems den Molekularstrahl. Das geschieht so, dass der Laserstrahl, der Molekularstrahl und die optische Achse des Lichtsammelsystems ein dreidimensionales, kartesisches Koordinatensystem bilden.

Das Lichtsammelsystem besteht aus einem sphärischen Hohlspiegel und einer Sammel-

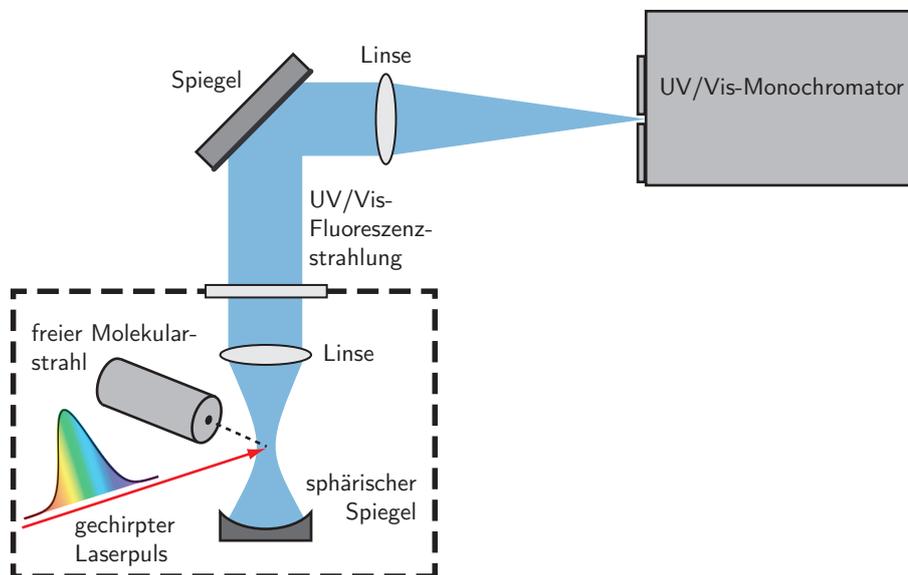


Abbildung 7.1: Das Experiment besteht aus einer Vakuumkammer (gestrichelter Kasten) zur Erzeugung des Molekularstrahls und einer optischen Lichtsammelordnung, die die Fluoreszenzstrahlung auf den Eintrittspalt eines Monochromators abbildet. Weitere Details sind im Text gegeben.

linse, die so angeordnet sind, dass der Brennpunkt der Sammellinse und der Mittelpunkt des Krümmungsradius des Spiegels im Kreuzungspunkt von Laser- und Molekularstrahl zusammenfallen. Die Brennweite der Sammellinse beträgt $f = 50$ mm und die des Hohlspiegels $f = 30$ mm. Mit dieser Anordnung können 15% der isotrop abgestrahlten Fluoreszenzstrahlung eingesammelt werden [128]. Die Fluoreszenzstrahlung wird durch ein Fenster aus der Vakuumapparatur geführt und über einen Umlenkspiegel und eine weitere Fokussierlinse ($f = 250$ mm) auf den Eintrittsspalt eines UV/Vis-Monochromators abgebildet. Alle Transmissionsoptiken bestehen aus Quarzglas, um die Transmission im UV-Bereich bis zu einer Wellenlänge von $\lambda = 200$ nm zu gewährleisten [128].

7.2 UV/Vis-Monochromator

Für den UV/Vis-Monochromator (Jobin Yvon, HR 460, $f/5.3$) stehen 3 unterschiedliche Gitter mit 300, 1800 und 3600 Linien pro Millimeter zur Verfügung. Die höchstmögliche Auflösung $\Delta\lambda$ mit diesen Gittern beträgt 0.2, 0.03 und 0.016 nm.

Das Gitter dispergiert die Fluoreszenzstrahlung mit zwei weiteren Fokussierspiegeln in einer *Czerny-Turner*-Anordnung und bildet das dispergierte Licht auf einen CCD-Detektor ab, der sich am Ort des Austrittsspalts des Monochromators befindet. Der CCD-Detektor besitzt eine optimierte UV-Empfindlichkeit und wird durch flüssigen Stickstoff gekühlt. Die CCD-Zelle besteht aus einer 2000×800 -Matrix. Jeder Pixel ist quadratisch und besitzt eine Kantenlänge von $15 \mu\text{m}$. Aufgrund des extrem niedrigen Rauschens des CCD-Detektors mit etwa 3 Ladungsträgern pro Minute und Kanal sind lange Belichtungszeiten möglich und infolgedessen der Nachweis sehr niedriger Fluoreszenzintensitäten [128].

In Kombination mit dem CCD-Detektor erlaubt das Spektrometer die Detektion von Fluoreszenzstrahlung im Spektralbereich von 200 bis 1000 nm. Die Quanteneffizienz im UV-Bereich liegt etwa bei 25% [129].

7.3 Gechirpte Laserpulse

Die Laserpulse wurden gechirpet, indem der Gitterabstand im Kompressor des regenerativen Verstärkers verändert wurde [130, 131]. Eine Verringerung des Gitterabstands führt zu einem positiv gechirpten Puls, während eine Vergrößerung einen negativen Chirp zur Folge hat. Der Chirp des Pulses wurde aus der Verbreiterung der Pulsdauer bestimmt [130].

8 Anregungs-Nachweis-Experimente mit höheren Harmonischen

Abbildung 8.1 zeigt eine Übersicht über den experimentellen Aufbau, der bei den Experimenten mit höheren Harmonischen verwendet wurde. Der Laserstrahl wird zuerst durch einen Strahlteiler aufgeteilt. Der eine Teil (ca. 0.8 mJ/Puls) wird zur Erzeugung höherer Harmonischer genutzt und über die Linse L1 ($f = 300$ mm) in eine mit Argon gefüllte Gaszelle fokussiert. In der Kammer A, in der die höheren Harmonischen erzeugt werden, herrscht ein Hintergrundsdruck $p > 10^{-3}$ mbar. Um die Absorption der XUV-Strahlung durch das Hintergrundgas zu minimieren, wurde die Kammer A vom Rest des Vakuum-

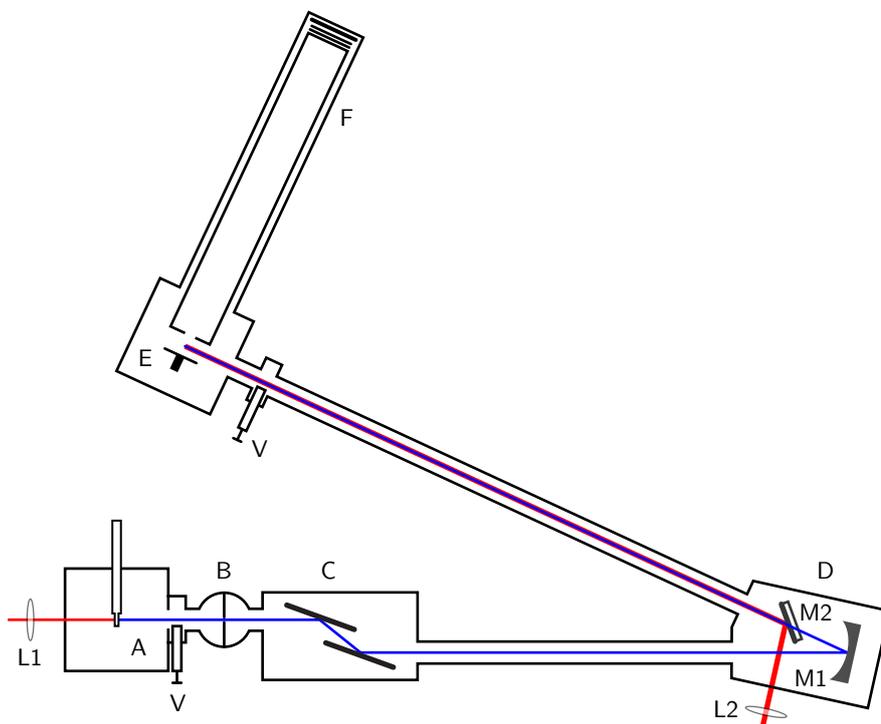


Abbildung 8.1: Experimenteller Aufbau des Höhere-Harmonische-Experiments. Details sind im Text gegeben.

aufbaus durch eine Druckstufe B getrennt. Der Strahl der höheren Harmonischen durchläuft anschließend einen Strahlseparator C, der aus zwei im *Brewster*-Winkel angeordneten Silizium-Wafern besteht und das Licht der fundamentalen Strahlung effektiv abtrennt. Der Strahlkegel der höheren Harmonischen wird anschließend durch den Goldspiegel M1 ($f = 500$ mm) in die Experimentierkammer E fokussiert.

Der zweite Teil des Laserstrahls (ca. 0.2 mJ/Puls) wird durch die Linse L2 ($f = 1000$ mm) in die Spiegelkammer D fokussiert. Der fokussierte Strahl wird durch den Spiegel M2 in Richtung der Experimentierkammer umgelenkt, so dass dessen Fokus und der des XUV-Strahls zusammenfallen. Sowohl der Spiegel M1 als auch der Spiegel M2 lassen sich von außen justieren.

Die Probenzufuhr erfolgt über eine Kapillare, deren Ausgang sich über einen xyz-Translator relativ zum Fokuspunkt der Lichtstrahlen und des Öffnungswinkels des Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometers justieren lässt.

Die gesamte Vakuumapparatur lässt sich durch zwei Ventile V in drei Teile unterteilen, die unabhängig voneinander belüftet werden können. Die Kammer A, in der die höheren Harmonischen erzeugt werden, wird von einer Turbomolekularpumpe (Balzers, TMH 260) bepumpt. Im mittleren Teil, der aus der Druckstufe B, dem Strahlseparator C und der Spiegelkammer D sowie zusätzlichen Rohrverbindungen besteht, befinden sich zwei Turbomolekularpumpen: die erste (Balzers, TPD 020) ist an der Druckstufe angebracht, die zweite (Pfeiffer Vakuum, TPU 180 HH) an der Spiegelkammer. Die Experimentierkammer E wird mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vakuum, TPH 510) bepumpt. Zusätzlich sind am Detektor des Spektrometers noch zwei weitere Turbomolekularpumpen (Balzers, TMH 260) angebracht, um den Druck in unmittelbarer Nähe zum Detektor möglichst niedrig ($p < 10^{-6}$ mbar) zu halten.

Der Druck in der gesamten Apparatur wird durch Druckmessstellen in den Kammern A, D und E sowie am Detektor des Spektrometers kontrolliert. Das Spektrometer kann sowohl zum Nachweis von Ionen (als Flugzeitmassenspektrometer) als auch von Elektronen (als Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer) eingesetzt werden. Die Auflösung des Massenspektrometers wird als $R_{50\%}$ -Wert angegeben [132] und beträgt $R_{50\%} \approx 300$ [133]. Die Auflösung des Spektrometers beim Nachweis von Photoelektronen wurde mit Hilfe von Stickstoffmonoxid und Toluol ermittelt und wird mit 10 meV angegeben [133]. Einzelheiten zum Aufbau sind in Referenz [133] gegeben.

Zum Auffinden des räumlichen Überlapps von Anregungs- und Nachweislichtpuls wurden *Knife-Edge*-Messungen durchgeführt (s. Kapitel 8.3). Die einzelnen Teile des experi-

mentellen Aufbaus werden im Folgenden detailliert vorgestellt.

8.1 Die optische Verzögerungseinheit

Bei Anregungs-Nachweis- oder *pump-probe*-Experimenten ist die unabhängige Variable immer die Zeit, durch die der Anregungslichtpuls von dem Nachweislichtpuls getrennt ist. Während diese Zeit bei Nanosekundenexperimenten noch elektronisch eingestellt werden kann, ist bei Femtosekundenlichtpulsen ein anderes Vorgehen nötig. Hier wird oftmals, wie in Abbildung 8.2 gezeigt, der Laserstrahl durch einen Strahlteiler aufgeteilt und anschließend wieder zusammengeführt. Dazwischen bewegen sich die Lichtpulse entlang unterschiedlicher Wege. Sind diese verschieden lang, dann entspricht die Verzögerung der Lichtpulse der Differenz der Laufzeiten der beiden Wege. Bewegt sich der Linearverschiebetisch um die Weglänge Δx , so lässt sich die Zeitverzögerung Δt durch

$$\Delta t = \frac{2 \Delta x}{c} \quad (8.1)$$

berechnen. c ist die Lichtgeschwindigkeit und der Faktor 2 resultiert aus der Tatsache, dass der Laserpuls die Strecke Δx in Richtung der Verschiebung doppelt zurücklegt.

Die in unseren Experimenten verwendete optische Verzögerungseinheit (*delay stage*,

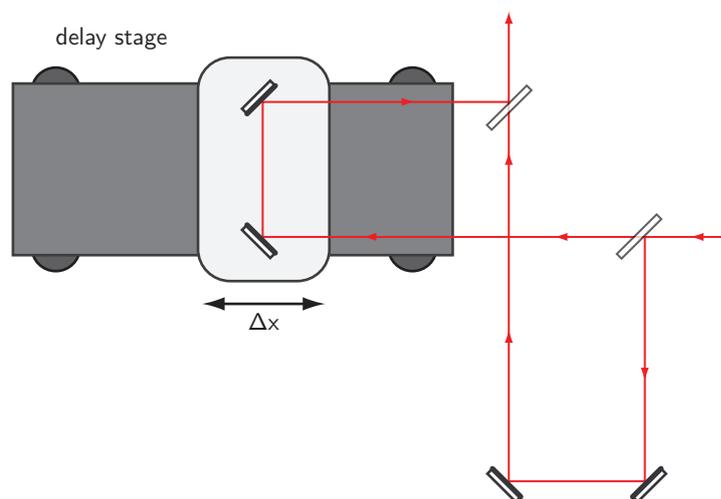


Abbildung 8.2: Aufbau eines *Michelson*-Interferometers zur Messung des in Abbildung 8.3 gezeigten Auto-korrelationssignals. Der eine Lichtstrahl läuft über eine *delay stage*, mit der sich die Weglänge der Strahlung einstellen lässt.

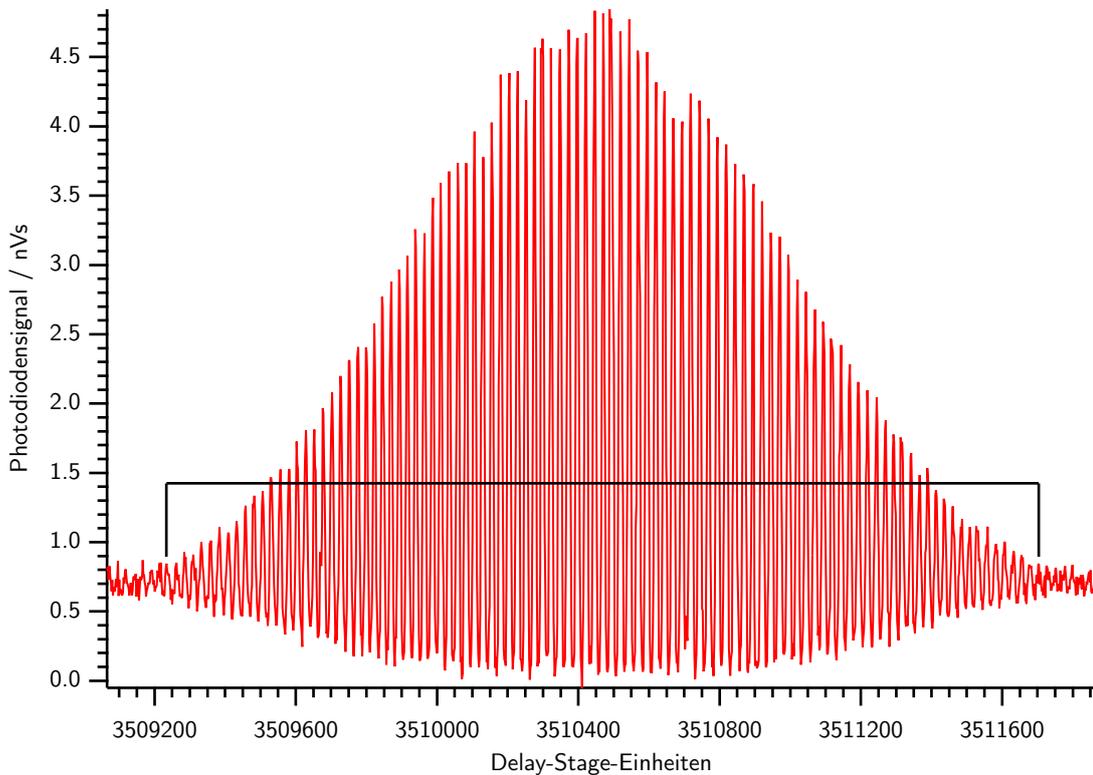


Abbildung 8.3: Interferometrisches Autokorrelationssignal, das mit dem in Abbildung 8.2 gezeigten Aufbau aufgenommen wurde. Der eingezeichnete Bereich umfasst 101 Schwingungen in 2470 ± 3 internen Einheiten der *delay stage*.

Physik Instrumente, M-505.6DG) besitzt eine Ortsauflösung von $0.017 \mu\text{m}$ und einen maximalen Verschiebeweg von 150 mm . Daraus ergibt sich eine größtmögliche Verzögerung von $\Delta t = 1 \text{ ns}$ bei einer minimalen zeitlichen Inkrementierung von 0.11 fs . Die *delay stage* lässt sich über eine RS-232-Schnittstelle rechnergestützt steuern und kann so auch in komplexe Messalgorithmen integriert werden. Ein zu fahrender Verschiebeweg wird vom Computer an die Kontrolleinheit (Physik Instrumente, Mercury C-863 DC Motor Controller) der *delay stage* in internen Mikroschritteinheiten gesendet.

Um den Zusammenhang zwischen diesen internen Einheiten und dem tatsächlichen Verschiebeweg bzw. der Zeitverzögerung zu ermitteln, wurde ein interferometrisches Autokorrelationsexperiment nach dem in Abbildung 8.2 gezeigten Aufbau durchgeführt. Das Autokorrelationssignal ist in Abbildung 8.3 gezeigt. Um die Kalibrierung durchzuführen, muss außerdem die Zentralwellenlänge des Laserpulses bestimmt werden. Diese kann in Abhängigkeit der Justage der Laserkavität des regenerativen Verstärkers in engen Grenzen

(± 2 nm) variieren. Ein Spektrum des Laserpulses ist in Abbildung 8.4 gezeigt. Um die Zentralwellenlänge des Laserspektrums möglichst genau zu bestimmen, wurde ein *Gauß*-Profil angepasst. Das Maximum der *Gauß*-Kurve liegt bei $\lambda_c = 804.38 \pm 0.04$ nm. Die Periodendauer T beträgt bei dieser Wellenlänge

$$T = \frac{\lambda_c}{c} = 2.6831 \pm 0.0001 \text{ fs.} \quad (8.2)$$

Da bei den interferometrischen Autokorrelatormessungen in 2470 ± 3 Mikroschritten der *delay stage* 101 Schwingungen liegen, lässt sich damit der Umrechnungsfaktor f , mit dem sich die internen Mikroschritte in eine effektive Zeitverzögerung umrechnen lassen, bestimmen:

$$f = \frac{101 T}{2470 \pm 3 \text{ Mikroschritte}} = 0.1097 \pm 0.0001 \text{ fs/Mikroschritt.} \quad (8.3)$$

8.2 Der XUV-Strahlseparator

Der Strahlseparator besteht aus zwei Siliziumwafern und dient dazu, den Anteil der 804-nm-Strahlung von der VUV- und XUV-Strahlung abzutrennen. Bei $\lambda = 804$ nm beträgt der Brechungsindex für Silizium $n = 3.6771$ [134]. Daraus lassen sich für die beiden Pola-

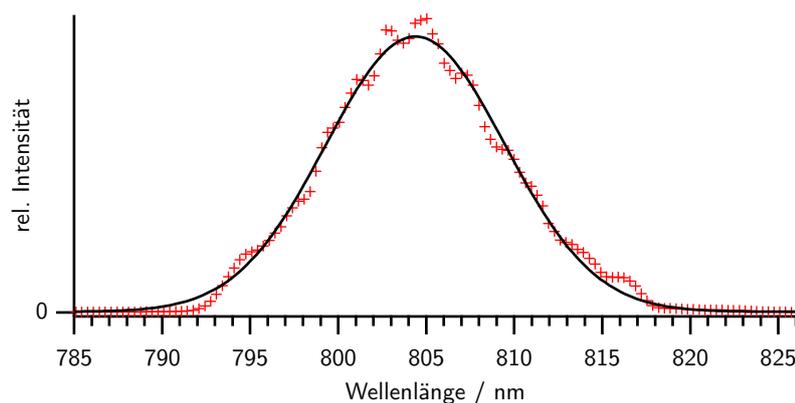


Abbildung 8.4: Spektrum des Laserpulses, das mit einem *Gauß*-Profil angepasst wurde. Das Maximum liegt bei $\lambda_c = 804.38 \pm 0.04$ nm, die Bandbreite des Laserpulses beträgt 11.98 ± 0.11 nm (FWHM). Das Spektrum wurde mit einem Faserspektrometer (Ocean Optics, USB2000) aufgenommen.

risationsrichtungen die Reflexionskoeffizienten mit

$$R_s = \left| \frac{\cos \phi - \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}}{\cos \phi + \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}} \right|^2 \quad (8.4)$$

für vertikal polarisiertes Licht und

$$R_p = \left| \frac{n^2 \cos \phi - \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}}{n^2 \cos \phi + \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi}} \right|^2 \quad (8.5)$$

für horizontal polarisiertes Licht in Abhängigkeit des Einfallswinkels ϕ berechnen [135]. In Abbildung 8.5a sind die Reflexionskoeffizienten gezeigt. Für horizontal polarisiertes Licht sinkt bei einem bestimmten Winkel ϕ_B die Reflektivität R_p auf Null, wie aus Abbildung 8.5a ersichtlich ist. Das tritt bei einem Winkel ein, bei dem der Zähler von Gleichung 8.5 Null wird:

$$\begin{aligned} n^2 \cos \phi_B - \sqrt{n^2 - \sin^2 \phi_B} &= 0 \\ \Leftrightarrow \phi_B &= \arcsin \frac{n}{\sqrt{n^2 + 1}}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Dieser Winkel wird *Brewster-Winkel* genannt und beträgt bei Silizium für die fundamentale Laserstrahlung $\phi_B = 74.8^\circ$. Abbildung 8.5b zeigt für eine Ausrichtung nach dem *Brewster-*

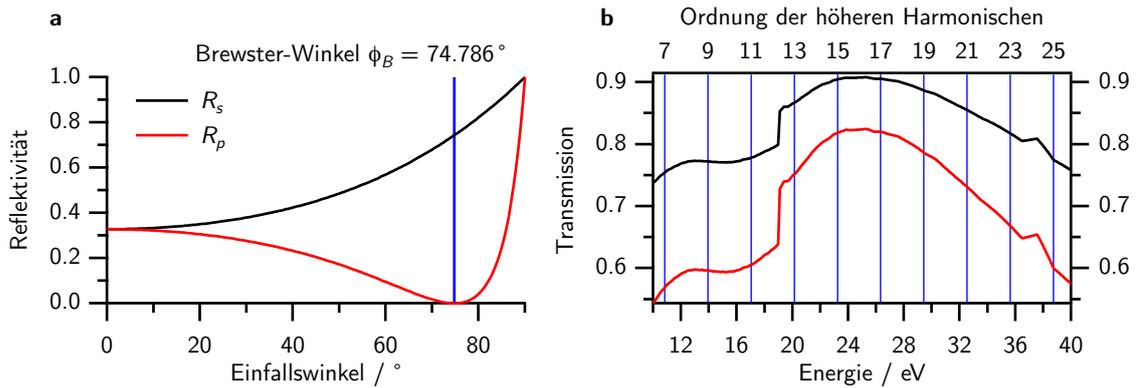


Abbildung 8.5: Mit Gleichung 8.4 und 8.5 berechnete Reflexionskoeffizienten von Silizium für vertikal (Index s) und horizontal (Index p) polarisiertes Licht der Wellenlänge $\lambda = 804 \text{ nm}$ (a). Berechnete Photonenenergieabhängigkeit der Transmission eines horizontal polarisierten XUV-Strahls bei ein- (schwarz) und zweimaliger (rot) Reflexion an einer Siliziumoberfläche bei einem Einfallswinkel von 75° (b) [136]. Die Lage der höheren Harmonischen ist in blau gezeigt.

Winkel den Anteil der transmittierten Strahlung nach ein- und zweimaliger Reflexion an der Siliziumoberfläche für die jeweiligen höheren Harmonischen. Die laterale Position der Siliziumwafer sowie der Winkel zum einfallenden Strahl kann von außen justiert werden.

8.3 Knife-Edge-Messungen

Mit *Knife-Edge-Messungen* lässt sich auf einfache Weise die räumliche Überlappung zwischen XUV-Puls und Laserstrahl kontrollieren sowie das Profil des jeweiligen Fokus charakterisieren [137, 138]. Dazu wird wie in Abbildung 8.6 gezeigt ein dreieckiges *knife* in den Laser- bzw. XUV-Strahl geschoben und in Abhängigkeit von dessen Position mit einem geeigneten Lichtdetektor das Licht gemessen, welches vom *knife* nicht geblockt wird. Die aufgenommene Messkurve kann dann mit der Gleichung

$$f(x) = \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x + 0.5 - a}{\sqrt{2} \cdot b} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x + 0.5 - c}{\sqrt{2} \cdot d} \right) \right) \cdot e + g \quad (8.7)$$

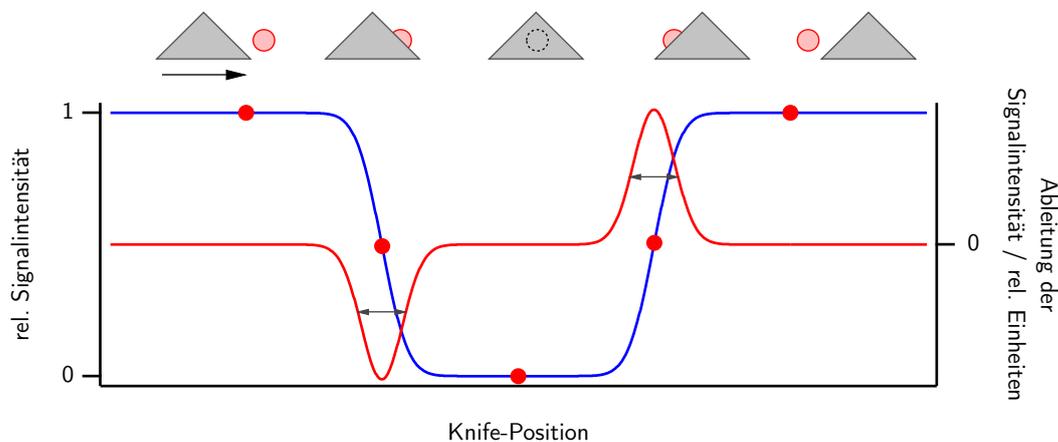


Abbildung 8.6: Signalintensität eines Lichtdetektors als Funktion der Position des *knife*. Sobald das *knife* den Lichtstrahl zu blocken beginnt, wird die Signalintensität des Lichtdetektors kleiner. Wenn das *knife* den Strahl vollständig blockt, wird kein Licht detektiert. Sobald das Licht hinter dem Strahl wieder durchgelassen wird, steigt das Detektorsignal wieder auf seinen anfänglichen Wert. Differenziert man das aufgenommene Detektorsignal numerisch, so erhält man zwei *Gauß*-Profile, aus deren Halbwertsbreite man den Strahldurchmesser direkt ablesen kann. Zum gleichen Ergebnis kommt man auch, wenn an das Detektorsignal eine Fehlerfunktion angepasst wird (s. Gleichung 8.7 im Text).

angepasst werden. Hier ist erf die Fehlerfunktion, $erfc$ die konjugierte Fehlerfunktion und x die Position des *knife*. Die Parameter b und d geben direkt den Strahldurchmesser bezüglich der jeweiligen Diagonalen an. Die Parameter a und c geben die Position des Strahles bezüglich der jeweiligen Diagonalen, so dass sich die horizontale Position des Strahls aus den absoluten Werten von a oder c ablesen lässt und die vertikale Position aus der Differenz $|a - c|$. e und g spiegeln einen experimentellen Faktor bzw. Offset wider. Durch Nachjustieren eines der beiden Strahlen können so beide iterativ zum räumlichen Überlappen gebracht werden.

8.4 Experimentelle Erzeugung von höheren Harmonischen

Um Experimente mit höheren Harmonischen durchzuführen, ist es wichtig zu wissen, wie hoch die Konversionseffizienz bei gegebenen experimentellen Bedingungen ist. Bereits frühere Experimente beschäftigen sich mit dieser Frage [139–141]. So verwenden *L’Huillier et al.* einen 1053 nm-Laser mit einer Pulsdauer von 1 ps, einer Pulsenergie von wenigen mJ und einer Fokalintensität zwischen 10^{14} und 10^{15} W/cm². In diesen Experimenten wird eine Konversionseffizienz von etwa 10^{-6} erreicht [139]. *Rundquist et al.* benutzen einen 800-nm-Laser mit einer Pulsenergie von 100 bis 300 μ J, einer Pulsdauer von 20 fs und einer Fokalintensität von 2×10^{14} W/cm². Durch eine optimierte Phasenanpassung mittels Druckvariation des Konversionsmediums konnte die Konversionseffizienz hier auf 10^{-5} pro Harmonische erhöht werden [140].

Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Effizienz für diese Experimenten mit etwa 10^{-6} bis 10^{-7} pro Harmonische abgeschätzt, da keine erhöhten Anstrengungen unternommen wurden, die Quanteneffizienz des Konversionsprozesses zu optimieren. Zieht man zusätzlich in Betracht, dass der Goldspiegel eine Reflektivität von etwa 12% hat, so stehen dem Experiment etwa 800 pJ bis 8 nJ oder 3×10^7 bis 3×10^8 Photonen pro Harmonische zur Verfügung.

Der Fokaldurchmesser der Harmonischen kann mit Hilfe von *Knife-Edge*-Messungen abgeschätzt werden. Abbildung 8.7 zeigt beispielhaft eine solche Messung. Wie in Kapitel 8.3 erläutert, kann aus der in Gleichung 8.7 gezeigten Anpassungsfunktion für *Knife-Edge*-Kurven direkt die Halbwertsbreite der Strahldurchmesser abgelesen werden. Den Strahldurchmesser bezüglich der beiden Diagonalen kann man dadurch zu etwa $300 \pm 50 \mu\text{m}$ bestimmen.

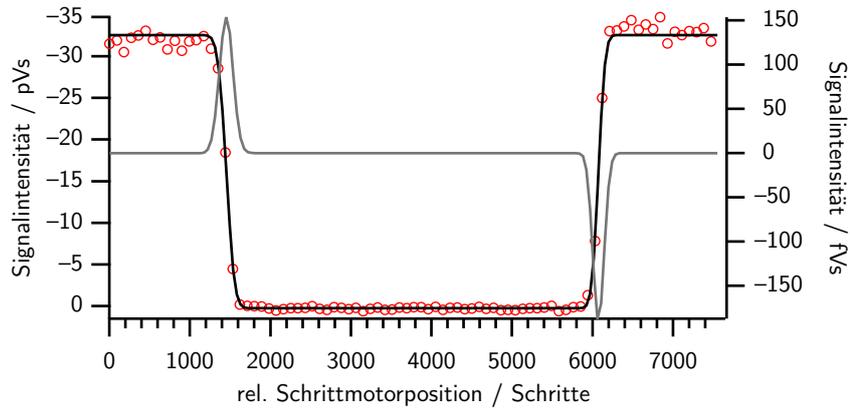


Abbildung 8.7: *Knife-Edge*-Messung der höheren Harmonischen (rot), die durch Gleichung 8.7 angepasst wurde (schwarz). Zusätzlich ist die numerische Ableitung der Anpassungsfunktion angegeben (grau). Auf diese Weise lässt sich die physikalische Bedeutung der Parameter der in Gleichung 8.7 gezeigten Anpassungsfunktion leicht verstehen.

Experimentell werden die höheren Harmonischen erzeugt, indem Laserpulse mit 0.8 mJ in eine Gaszelle fokussiert werden. Die Gaszelle befindet sich in einer Vakuumkammer, die durch eine Turbomolekularpumpe bepumpt wird (vgl. Abbildung 8.1). Die Gaszelle ist in Abbildung 8.8 gezeigt. Sie ist an eine externe Gaszufuhr angeschlossen und besteht aus

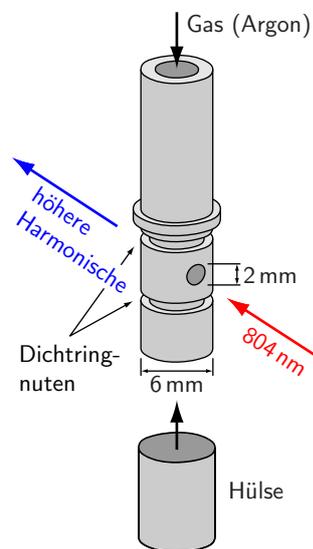


Abbildung 8.8: Gaszelle zur Erzeugung höherer Harmonischer. In die zwei Nuten werden Dichtringe eingelegt, die bei aufgeschobener Hülse die Gaszelle gegen die Vakuumkammer abdichten. Der fokussierte 804-nm-Laserstrahl durchbohrt die Wandungen der Hülse. Dadurch werden die Öffnungen der Hülse nicht größer als minimal nötig.

einem 6-mm-Stahlkörper, der eine 2-mm-Bohrung besitzt. Oberhalb und unterhalb der Bohrung befinden sich zwei Nuten, in die Gummidichtungen eingesetzt werden, die bei aufgeschobener Hülse die Gaszelle gegen das Vakuum der Kammer abdichten. Die Hülse hat einen Innendurchmesser von 6.4 mm und eine Wandstärke von 0.2 mm. Die Wandung der Hülse kann durch den Laserfokus durchbohrt werden. Dadurch ist sichergestellt, dass die Öffnungen der Gaszelle gegenüber der Vakuumkammer den minimal nötigen Durchmesser nicht überschreiten. Damit ergibt sich eine effektive Länge der Gaszelle von etwa 6.5 mm. In typischen Messungen lag der Staudruck in der Gaszelle zwischen 30 und 40 mbar bei einem Hintergrundsdruck in der Kammer von etwa 1.4×10^{-3} mbar. Der Staudruck in der Gaszelle konnte mit einer Druckmessstelle (Balzers, APR 017) kontrolliert werden.

Die Pulsdauer der Harmonischen kann mit Hilfe von Kreuzkorrelationsmessungen bestimmt werden. Dabei werden Photoelektronenspektren eines Gases in Abhängigkeit der Zeitverzögerung der Harmonischen-Pulse und eines 804-nm-Laserstrahls aufgenommen. Sind beide Pulse zeitlich separiert, dann führt nur die direkte Ionisation der höheren Harmonischen zum Auftreten von Photoelektronensignalen, die bei ungeraden Vielfachen der Energie der Fundamentalen liegen. Wenn beide Pulse zur gleichen Zeit die Probe treffen, dann treten zusätzliche Signale im Photoelektronenspektrum auf, die bei ganzzahligen Vielfachen der fundamentalen Photonenenergien liegen und Seitenbänder genannt werden [142]. Zweckmäßigerweise werden hier Edelgase verwendet, die ein einfaches Photoelektronenspektrum zeigen, das leicht interpretiert werden kann. Der Nachteil liegt in der relativ hohen Ionisierungsenergie der Edelgase, da nur höhere Harmonische charakterisiert werden können, deren Photonenenergie oberhalb der Ionisierungsenergie des Edelgases liegt. Die zeitliche Struktur eines Seitenbandes setzt sich dann aus den Pulsdauern der Harmonischen ober- und unterhalb des Photoelektronensignals und der Pulsdauer der Fundamentalen zusammen. Ist die Pulsdauer der Fundamentalen bekannt, dann lässt sich durch *Gauß*-Entfaltung die gemittelte Pulsdauer der Harmonischen bestimmen. Abbildung 8.9 zeigt die zeitliche Struktur eines Seitenbandes, das zwischen der 13. und der 15. Harmonischen auftritt. Durch eine Anpassung der Messdaten an ein *Gauß*-Profil lässt sich die Halbwertsbreite des Seitenbandes zu 115 ± 3 fs bestimmen. Da die Pulsdauer der Fundamentalen 84 ± 4 fs beträgt, lässt sich aus der Halbwertsbreite des Seitenbandes die Pulsdauer der Harmonischen berechnen. Diese beträgt 78 ± 8 fs. Es ist allerdings zu beachten, dass die Pulsdauer der Harmonischen stark von den experimentellen Bedingungen abhängt, wie zum Beispiel dem Chirp des Laserpulses, der Dichte des Konversionsmediums und der ge-

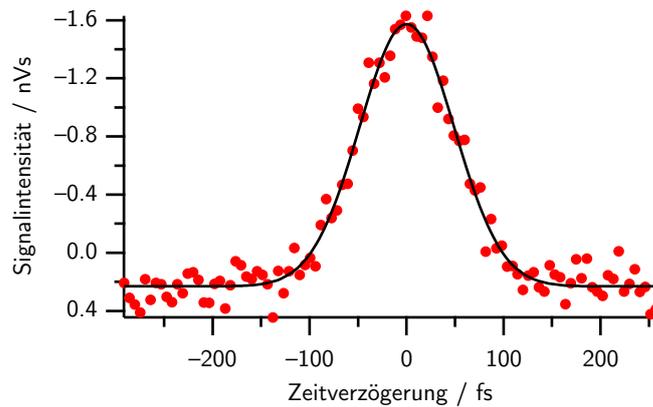


Abbildung 8.9: Zeitliche Struktur des Seitenbandes, das im Photoelektronenspektrum zwischen der 13. und der 15. Harmonischen auftritt. Aus einer *Gauß*-Anpassung lässt sich die Halbwertsbreite des Seitenbandes zu 115 ± 3 fs ermitteln.

nauen Lage des Fokalpunktes in der Gaszelle. Unter anderen Bedingungen konnten auch schon Pulsdauern deutlich unter 70 fs für die Harmonischen-Pulse gemessen werden.

Bei der experimentellen Erzeugung von höheren Harmonischen sind einige Dinge zu beachten. So sind der Staudruck der Gaszelle und die Intensität im Laserfokus nicht unabhängig voneinander. *Abbildung 8.10* zeigt die spektrale Verteilung der 7. bis zur 19. Harmonischen bei zwei verschiedenen Staudrücken. Es ist klar ersichtlich, dass sich bei einem höheren Staudruck das Maximum der spektralen Verteilung in Richtung höherer Photo-

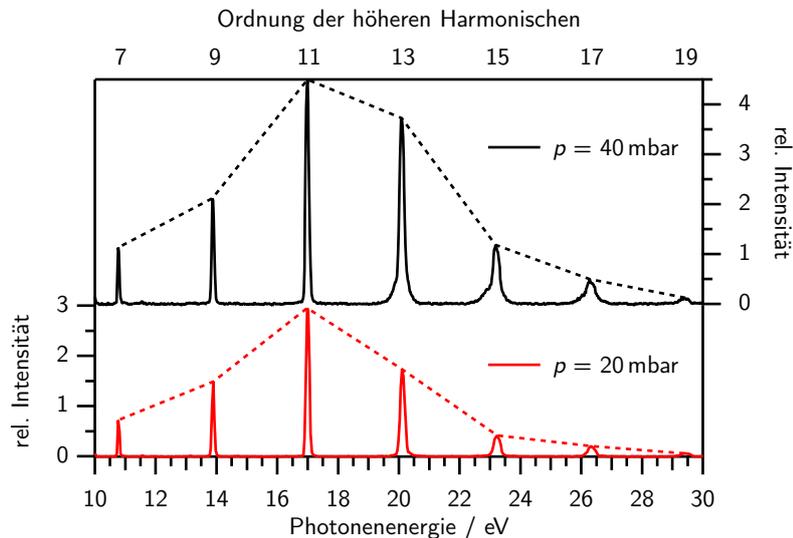


Abbildung 8.10: Spektrale Intensitätsverteilung der 7. bis 19. höheren Harmonischen bei zwei verschiedenen Staudrücken.

nenenergien verschiebt. Zur gleichen Zeit ist auch eine Zunahme der integralen Intensität aller Harmonischen zu beobachten, wenn der Staudruck erhöht wird. Abbildung 8.11 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der 15. Harmonischen vom Staudruck der Gaszelle. Die Intensität steigt bei niedrigen Drücken schnell an, bei hohen Drücken tritt jedoch ein Sättigungseffekt ein. Für die Anregungs-Nachweis-Experimente mit höheren Harmonischen wurden Staudrücke im Bereich 30–40 mbar gewählt, da dabei der Hintergrunddruck in der Experimentierkammer noch so niedrig blieb, dass dadurch die Turbomolekularpumpe im Dauerbetrieb nicht übermäßig belastet wurde. Abbildung 8.12 zeigt die spektrale Halbwertsbreite der einzelnen Harmonischen. Die Halbwertsbreite nimmt für höhere Harmonische zu. Nimmt man einen in der Zeit- sowie Frequenzdomäne *gauß*förmigen Laserpuls an, dann hängt die Breite $\delta\nu_n$ der Harmonischen n -ter Ordnung mit der Breite der fundamentalen Laserstrahlung $\delta\nu_1$ durch

$$\delta\nu_n = \sqrt{n} \cdot \delta\nu_1 \quad (8.8)$$

zusammen.

Die fokussierte Laserstrahlung ionisiert das Argon in der Gaszelle und generiert dadurch ein lokales Plasma. Die dadurch hervorgerufene Änderung des Brechungsindex des Mediums induziert eine Blauverschiebung der fundamentalen Laserstrahlung [143–146]. Der Betrag der Blauverschiebung der Harmonischen hängt zum einen davon ab, wie stark die Fundamentale blau verschoben ist als auch davon, wie stark sich der Brechungsindex für die Wellenlänge der Harmonischen ändert [147]. Die Erzeugung des Plasmas hängt sowohl von der Teilchendichte im Fokolvolumen als auch von der Intensität der Laserstrahlung ab [147]. Abbildung 8.13 zeigt die Lage der 15. Harmonischen für zwei verschiedene Pulsener-

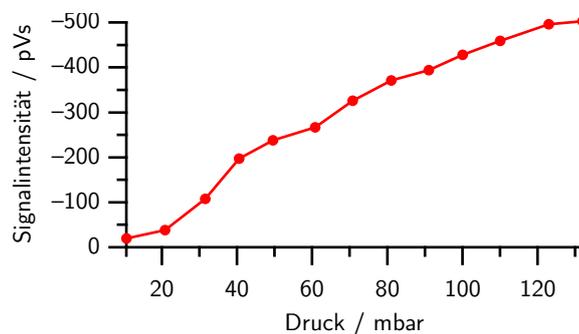


Abbildung 8.11: Intensität der 15. höheren Harmonischen in Abhängigkeit des Argon-Staudrucks in der Gaszelle.

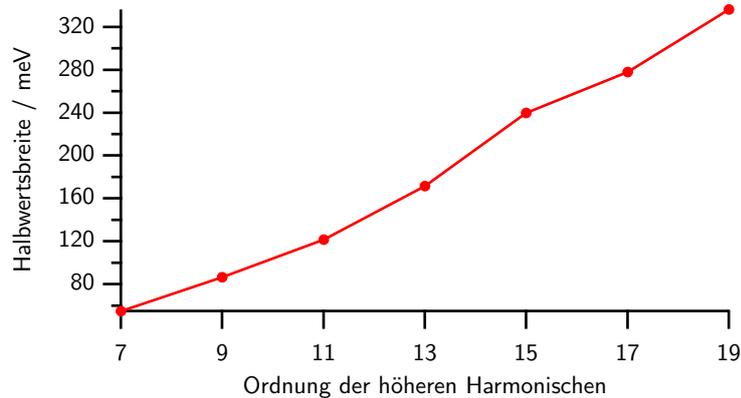


Abbildung 8.12: Die spektrale Halbwertsbreite nimmt mit zunehmender Ordnung der Harmonischen zu. Die Halbwertsbreite wurde mittels eines Monochromators bestimmt.

gien. Da die maximale Intensität im Laserfokus linear mit der Pulsenergie des Laserstrahls

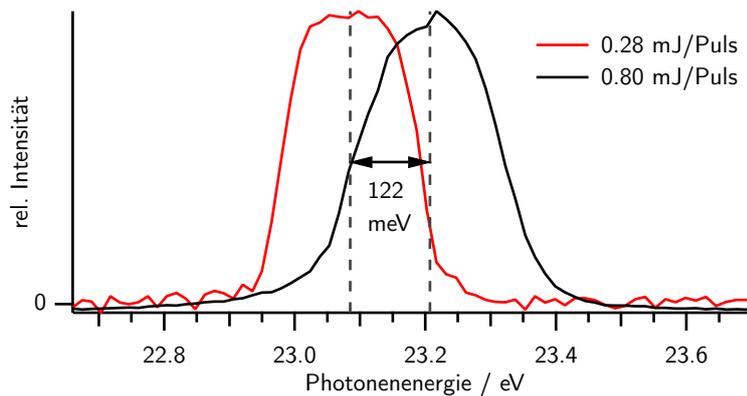


Abbildung 8.13: Spektrale Lage der 15. Harmonischen für zwei verschiedene Laserpulsenergien.

zusammenhängt, lässt sich schließen, dass bei einer Erhöhung der Fokalintensität um den Faktor 3 die Lage der Harmonischen um mehr als 120 meV verschoben werden kann.

8.5 Das Magnetische-Flasche-Photoelektronenspektrometer

Das Photoelektronenspektrometer arbeitet nach dem Prinzip einer Magnetischen Flasche. Die Ionenquelle besteht aus einem Permanentmagneten, der unterhalb einer Platte angebracht ist. Die Platte ist mit einer Spannungsquelle verbunden, durch die die Elektronen ab-

gebremst werden können. Das Flugrohr ist 1 m lang und befindet sich innerhalb einer Spule, durch die das homogene Magnetfeld aufgebaut wird. Der Detektor besteht aus zwei 50-mm-Mikrokanalplatten. Durch Änderung der Spannungsversorgung der Detektorelektronik und Einbau einer zusätzlichen Beschleunigungsplatte in die Ionenquelle kann das Photoelektronenspektrometer zum Flugzeitmassenspektrometer umgebaut werden und dient danach dem Nachweis von Ionen. Das Spektrometer wurde im Zusammenhang mit der Dissertation von *Christoph Eisenhardt* in der Arbeitsgruppe von *Helmut Baumgärtel* gebaut [133]. In dieser Arbeit sind auch genauere Informationen und Details zum Aufbau und Betrieb enthalten [133].

8.6 Charakterisierung eines Mehrschichtspiegels für höhere Harmonische

Die Anregungs-Nachweis-Experimente mit höheren Harmonischen wurden unter Einsatz eines sphärischen Goldspiegels durchgeführt, mit dem die Harmonischen in die Experimentierkammer reflektiert und fokussiert werden (vgl. Abbildung 8.1). Der Spiegel hat einen Durchmesser von 50 mm und einen Krümmungsradius von 1000 mm. Letzteres entspricht einer Brennweite von $f = 500$ mm. Der Spiegel bildet damit den Fokus des 804-nm-Laserstrahls in der Gaszelle in die Experimentierkammer ab. Aus den *Knife-Edge*-Messungen lässt sich ein Fokaldurchmesser der höheren Harmonischen zu 300 μm bestimmen (vgl. Abbildung 8.7). Die Reflektivität des Goldspiegels lässt sich mit Gleichung 8.5 in Abhängigkeit des Einfallwinkels und der Photonenenergie berechnen. Für die 7. bis 17. Harmonische ist diese in Abbildung 8.14 gezeigt. Die Reflektivität liegt dabei für den Energiebereich von 10–26 eV zwischen 10 und 20% und sinkt mit steigender Photonenenergie. Ein Nachteil bei der Verwendung von Goldspiegeln ist die Tatsache, dass sämtliche Harmonische in die Experimentierkammer fokussiert werden. Theoretisch kann dies umgangen werden, indem statt eines Goldspiegels ein Monochromator eingesetzt wird. Damit lässt sich sehr effizient eine bestimmte Harmonische separieren, allerdings führt dies aufgrund der Dispersionseigenschaften des Gitters zu einer Formung der Harmonischen und dadurch zu einer zeitlichen Verbreiterung der einzelnen Harmonischen um etwa eine Größenordnung. Dies ließe sich mit einem zweiten Spiegel und einer Anordnung ähnlich der in Abbildung 6.3 gezeigten vermeiden, da sich hier die Dispersionseffekte der beiden Spiegel kompensieren. Durch die zweimalige Reflexion wird allerdings auch die dem Experiment

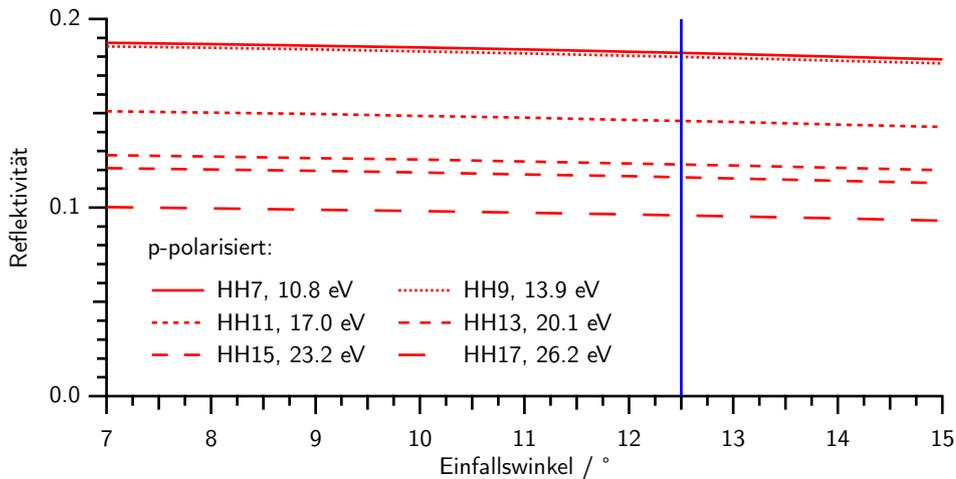


Abbildung 8.14: Berechnete Reflektivität eines Goldspiegels in Abhängigkeit des Einfallswinkels für die Photonenenergien der 7. bis 17. Harmonischen [136]. Der Einfallswinkel in diesen Experimenten ist in blau eingezeichnet.

zur Verfügung stehende Anzahl an Photonen erheblich reduziert.

Eine weiterer Ansatz ist der Einsatz eines Mehrschichtspiegels, der für eine bestimmte Photonenenergie optimiert ist. In Nachfolgeexperimenten wurde hier ein Mehrschichtspiegel (Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Materialforschung, Jena), der für die Photonenenergie der 17. Harmonischen bei 26.2 eV optimiert wurde, charakterisiert. [Abbildung 8.15](#) zeigt die berechnete Reflektivität des Mehrschichtspiegels im Bereich der optimierten Photonenenergie [148]. Die berechnete Kurve deckt nur einen relativ engen Energiebereich um die Photonenenergie von 26 eV ab. Um die experimentelle Photonen-

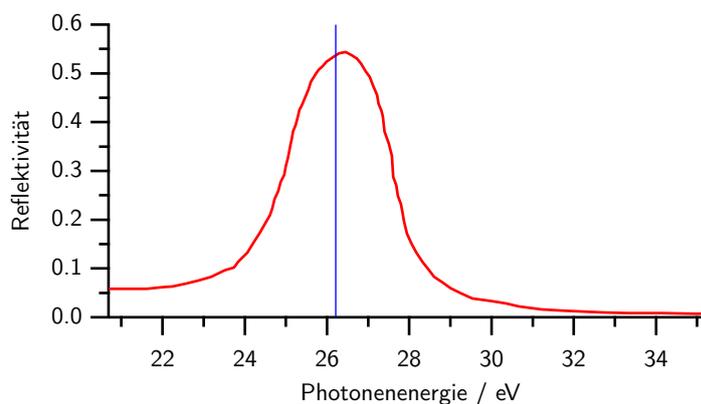


Abbildung 8.15: Berechnete Reflektivitätskurve des Mehrschichtspiegels im Bereich der optimierten Photonenenergie, die im Wesentlichen der Lage der 17. Harmonischen (blau) entspricht [148].

ausbeute abzuschätzen, wurden Photoelektronenspektren von Neon aufgenommen. Abbildung 8.16 zeigt diese Spektren für zwei verschiedene Retardierungsspannungen. Die einzelnen Photoelektronensignale stammen aus der direkten Ionisation durch die einzelnen höheren Harmonischen. Die Signale wurden nicht auf den Photoabsorptionsquerschnitt normiert, da sich dieser im Energiebereich oberhalb der Ionisationsschwelle bis etwa 60 eV nicht signifikant ändert und im Energiebereich der 15. bis 19. Harmonischen zwischen 23 und 30 eV Werte von 6 bis 8 Mb annimmt. [149, 150]. Man sieht deutlich, dass das Photoelektronensignal der 17. Harmonischen unabhängig von der Retardierungsspannung am intensivsten ist. Mit zunehmender Photonenenergie, d. h. oberhalb der 21. Harmonischen wird der Anteil der XUV-Strahlung vernachlässigbar klein.

Da die 15. die niedrigste Harmonische ist, mit der Neon ionisiert werden kann, ist es nicht möglich, eine Aussage über die Reflektivität des Mehrschichtspiegels bei niedrigeren Photonenenergien zu treffen. Insbesondere jüngste Experimente legen aber den Schluss nahe, dass die Reflektivität für sehr geringe Photonenenergien im Bereich weniger Elektronenvolt vor allem im Energiebereich der 3. und 5. Harmonischen wieder ansteigt. Wird der von dem Mehrschichtspiegel reflektierte Höhere-Harmonische-Strahl durch einen CaF_2 -Filter geschickt, der nur transparent ist für Photonenenergien unterhalb von etwa 10 eV, dann kann CS_2 durch das transmittierte Licht resonant angeregt werden. Da die Grenze von 10 eV für die 7. Harmonische (10.8 eV) schon überschritten ist und das Licht der fundamentalen Strahlung durch den Silizium-Separator (s. Abbildung 8.1) schon abgetrennt ist, kommt für diese Anregung nur VUV-Strahlung der 3. oder 5. Harmonischen infrage. Eine Analyse des VUV-Spektrums von CS_2 ergibt, dass die Zustände $^3\Pi_u$ und $^1\Pi_u$ resonant

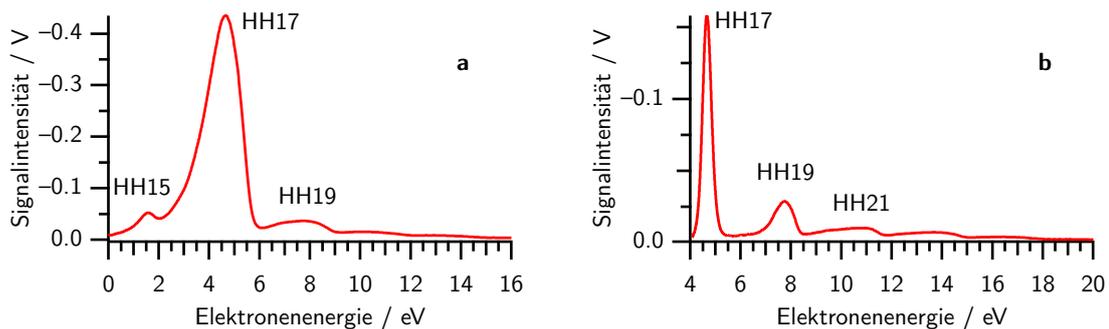


Abbildung 8.16: Photoelektronenspektren von Neon, die mit Hilfe des Mehrschichtspiegels und höheren Harmonischen aufgenommen wurden. Um den breiten Energiebereich besser abzubilden, wurden zwei unterschiedliche Retardierungsspannungen des Photoelektronenspektrometers verwendet: 4.3 V (a), -4.3 V (b).

zur Photonenenergie der 5. Harmonischen sind [151]. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich folgern, dass für niedrigere Photonenenergien, als diejenigen, für die der Mehrschichtspiegel optimiert ist, die Reflektivität wieder zunimmt. Inwieweit davon auch die 7. Harmonische betroffen ist, kann aus diesen Experimenten nicht abgeleitet werden, könnte sich aber durch vergleichbare Experimente unter Verwendung eines LiF-Filters, der für die Photonenenergie der 7. Harmonischen noch transparent ist, ermitteln lassen.

Die Photonenenergieoptimierung eines Mehrschichtspiegels beruht auf der konstruktiven Interferenz von Photonen, die an verschiedenen Schichten des Mehrschichtspiegels reflektiert werden. Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist dabei nur für einen schmalen Energiebereich gegeben [152]. Für den Goldspiegel konnte die Zeitdauer einer höheren Harmonischen im Energiebereich um 20 eV zu etwa 78 ± 8 fs bestimmt werden (s. Kapitel 8.4 auf Seite 84). Inwieweit sich die Gangunterschiede der einzelnen Schichten auf die Dauer der Harmonischen auswirken, konnte mit einem Korrelationsexperiment mit der Fundamentalen ermittelt werden. Abbildung 8.17a zeigt das Elektronensignal aus Argon nach Ionisation durch die 17. Harmonische als zweidimensionales Photoelektronenspektrum als Funktion der Zeitverzögerung eines zweiten 804-nm-Laserpulses. Das Korrelationssignal

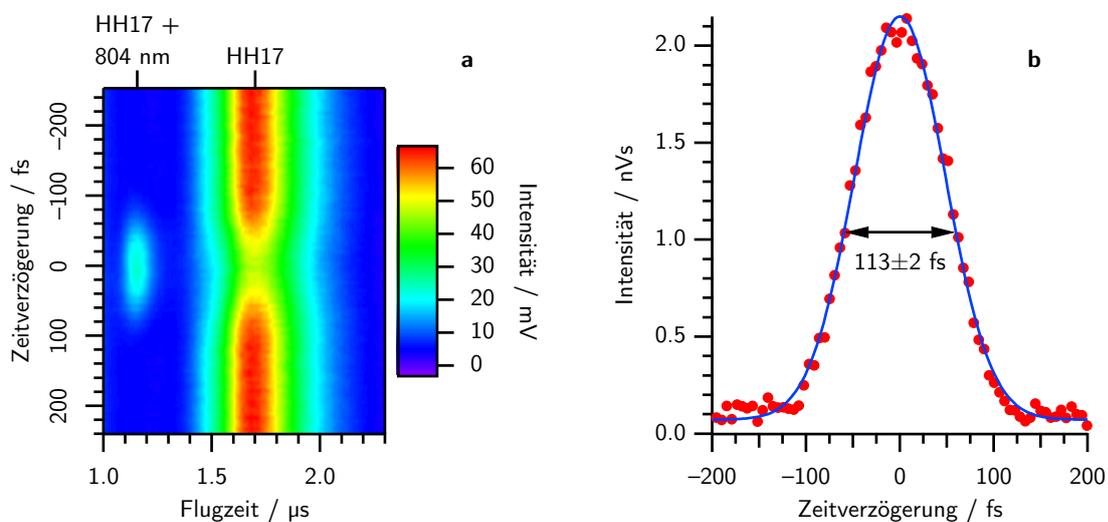


Abbildung 8.17: Zweidimensionales Photoelektronenspektrum von Argon nach Ionisation durch die 17. Harmonische als Funktion der Zeitverzögerung eines zweiten 804-nm-Lichtpulses (a). Aus der Intensität des Seitenbandes der 17. Harmonischen und des 804-nm-Laserpulses lässt sich die Halbwertsbreite des Korrelationssignals bestimmen (b).

tritt in Form des Seitenbandes aus der 17. Harmonischen und des 804-nm-Laserpulses dann auf, wenn beide Lichtpulse gleichzeitig ionisieren. In Abbildung 8.17b ist die integrale In-

tensität des Seitenbandes über der Verzögerungszeit zwischen beiden Lichtpulsen aufgetragen. Hieraus lässt sich durch Anpassung eines *Gauß*-Profils die Halbwertsbreite des Korrelationssignals zu $\tau_{\text{XCross}} = 113 \pm 2$ fs bestimmen. Mit dem Wissen um die Pulsdauer des 804-nm-Laserstrahls ($\tau_{\text{HH1}} = 85 \pm 3$ fs) lässt sich daraus die Pulsdauer der 17. Harmonischen (τ_{HH17}) berechnen:

$$\tau_{\text{HH17}} = \sqrt{\tau_{\text{XCross}}^2 - \tau_{\text{HH1}}^2} = 74 \pm 7 \text{ fs.} \quad (8.9)$$

Im Vergleich mit dem Goldspiegel ergibt sich also keine signifikante Veränderung der Pulsdauer der Harmonischen bei Einsatz des Mehrschichtspiegels.

Teil IV

Ergebnisse und Diskussion

9 Kontrolle der kohärenten Anregung von Neon im XUV-Bereich

9.1 Einführung

Die kohärente Anregung von mehreren atomaren oder molekularen Zuständen durch breitbandige Kurzpulslichtquellen führt zu elektronischen Wellenpaketen. Diese können im Rahmen von Anregungs-Nachweis-Experimenten präpariert und nachgewiesen werden, wobei der Anregungspuls das Wellenpaket erzeugt und der Nachweispuls dieses in einen Endzustand überführt, der von den zum Wellenpaket beitragenden Zwischenzuständen erreicht werden kann. Bei diesem Nachweisschritt handelt es sich oftmals um einen Ionisationsprozess, der es möglich macht, entweder Photoelektronen [85] oder Ionen [153, 154] zu detektieren. Die beobachteten Wellenpaketschwingungen werden als *quantum beats* bezeichnet. *Zamith et al.* haben anhand der $4s \rightarrow 4p$ -Feinstruktur-Anregung von Kaliumatomen gezeigt, dass zwei Modelle verwendet werden können, um die Dynamik dieser Wellenpakete zu beschreiben [85]:

- Die Beschreibung mit Hilfe von stationären Zuständen verwendet eine *LS*-gekoppelte Basis, um die zum Wellenpaket beitragenden elektronischen Zustände darzustellen.
- Bei der Beschreibung mit dem *dark-state/bright-state*-Formalismus wird das Wellenpaket durch eine Überlagerung von ungekoppelten Zuständen beschrieben, die durch Linearkombinationen aus den gekoppelten Zuständen gebildet werden. Für ein System von mehreren Valenzelektronen muss dieser einfache Formalismus erweitert werden. Man gelangt in diesem Fall zu so genannten *Bell*-Zuständen, mit denen das Wellenpaket charakterisiert werden kann.

Der Unterschied beider Modelle ist in Kapitel 2.4 näher erläutert.

Nakajima veröffentlichte bereits 2004 ein generelles experimentelles Anregungs-Nachweis-Schema, mit dem spinverschränkte Teilchen präpariert werden können [155].

Gilb et al. zeigen anhand der *Rydberg*-Anregung von atomarem Krypton, dass durch intensive Laserfelder zahlreiche atomare Übergänge durch *Stark*-Verschiebung in Resonanz geschoben werden können [153]. Aus den daraus resultierenden *quantum beats* wurden nach *Fourier*-Transformation die einzelnen *Rydberg*-Niveaus identifiziert. Zusätzlich ließen sich einzelne *quantum beats* vorher noch nicht beobachteten *g*-Zuständen von Krypton zuordnen [153]. Außerdem lassen sich durch Messung der Winkelverteilung der Photoelektronen die zu einem Wellenpaket beitragenden verschränkten Basiswellenfunktionen direkt messen [154]. Bei den Experimenten von *Gilb et al.* [153, 154] kam als Anregungspuls ein Laserstrahl der Wellenlänge 270 nm zum Einsatz. Da die Zwischenzustände mit einem nicht resonanten Dreiphotonenprozess angeregt wurden, musste eine ausreichende Pulsenergie verwendet werden. Dadurch wurden, abhängig von der Pulsenergie des Laserstrahls, die atomaren Zustände bis zu 3000 cm^{-1} *Stark*-verschoben. Das führt dazu, dass innerhalb der Bandbreite des Anregungslasers eine Vielzahl von atomaren *Rydberg*-Niveaus zu liegen kommen. Aus diesem Grund besteht das Messsignal der Photoelektronenausbeute aus einer Überlagerung von zahlreichen *quantum beats*. In den hier vorgestellten Experimenten war keine hohe Laserintensität nötig, weil die Zwischenzustände mit einem Einphotonenprozess angeregt wurden. Die Pulsenergie der 13. Harmonischen beträgt nur etwa 1 nJ (s. Kapitel 8.4). Dadurch können *Stark*-Verschiebungen der Zwischenzustände vermieden werden. Das führt wiederum dazu, dass nur die innerhalb der Bandbreite des Anregungspulses liegenden Zustände angeregt werden. *Chatel et al.* haben durch die $5s \rightarrow 5p$ -Feinstrukturangregung von Rubidium-Atomen mit geformten Laserpulsen gezeigt, dass es möglich ist, die initiale Phase des Wellenpakets zu kontrollieren [88]. Wellenpakete von Alkalimetallen in der Gasphase wurden bisher unter Einsatz von Farbstofflasern im Piko-sekundenbereich [156–158] präpariert, aber auch durch Einphotonenionisation mit Femtosekundenlasern [85, 88]. Die benötigten Photonenenergien lagen hierbei im sichtbaren Spektralbereich. Wellenpakete in Krypton [153, 154] konnten mit Hilfe von Multiphotonenanregung erzeugt werden. Die Wellenlänge der Fundamentalen lag dabei bei 270 nm, die zugehörige Photonenenergie für einen Dreiphotonenprozess bei 13.8 eV.

Regt man Elektronen aus der $2p$ -Schale von Neon in höher liegende unbesetzte Orbitale an, so kommt nach der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ grundsätzlich nur die Anregung in ein s -Orbital oder d -Orbital infrage. Beachtet man zusätzlich noch die Kopplungen von Valenzelektronen und *Rydberg*-Elektron, so führt dies zu den in Abbildung 9.1 gezeigten *Rydberg*-Serien. In Übereinstimmung mit der Auswahlregel für Dipolanregung konvergieren drei Serien zum ionischen $^2P_{3/2}$ -Kontinuum und zwei zum $^2P_{1/2}$ -Kontinuum [159]. In

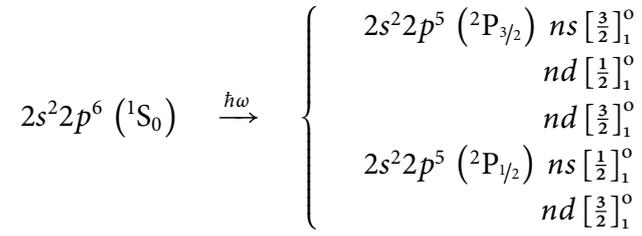


Abbildung 9.1: Rydberg-Serien von Neon, die unter Beachtung der Auswahlregeln für Dipolanregung aus dem Grundzustand 1S_0 erreichbar sind.

den in [Abbildung 9.1](#) gezeigten Rydberg-Serien wird das $J_c K$ -Kopplungsschema verwendet [[76](#), [160](#), [161](#)]. Dabei wird der Tatsache Rechnung getragen, dass das äußere Rydberg-Elektron nur noch schwach an den ionischen Rumpf koppelt und deswegen die Spinbahnwechselwirkung der Rumpfelektronen überwiegt. Die Russell-Saunders- oder LS-Kopplung wird dahingehend erweitert, dass zuerst Bahn- und Spindrehimpuls des Rumpfes zu einem Gesamtrumpfdrehimpuls J_c gekoppelt werden. Dieser wird schließlich mit dem Bahndrehimpuls des Rydberg-Elektrons zur Quantenzahl K gekoppelt und anschließend noch mit dem Spindrehimpuls des Rydberg-Elektrons zum Gesamtdrehimpuls J [[162](#)]. Dieser Kopplungsmechanismus ist in [Kapitel 2.3.1](#) auf Seite [32](#) näher beschrieben.

Die Ionisationspotentiale liegen bei $173929.6 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ oder 21.56 eV für das ${}^2P_{3/2}$ -Kontinuum und $174709.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ oder 21.66 eV für das ${}^2P_{1/2}$ -Kontinuum [[159](#)]. Die Anregung der $2p \rightarrow 3d$ -Feinstruktur-niveaus in Neon durch einen Einphotonenprozess macht es zum einen nötig, die Erzeugung des XUV-Kurzpulses ins Vakuum zu verlegen, andererseits wird die Absolutenergie zur Erzeugung eines Wellenpakets verglichen mit früheren Experimenten [[85](#), [88](#), [153](#), [154](#), [157](#), [158](#)] mit 20.04 eV weiter in den XUV-Bereich verschoben.

Wie [Abbildung 9.1](#) zeigt, besitzt Neon mit der Rumpfkongfiguration $2s^2 2p^5$ fünf verschiedene Rydberg-Serien [[159](#)]. In [Abbildung 9.2](#) ist die Bandbreite der 13. Harmonischen von 804 nm gezeigt. Man sieht außerdem, dass zwei Zustände aus diesen fünf Rydberg-Serien innerhalb der Bandbreite der 13. Harmonischen liegen. Sie stellen Feinstruktur-niveaus des Übergangs $2s^2 p^6 \rightarrow 2s^2 p^5 3d$ dar, gehören allerdings nach dem in [Gleichung 2.18](#) vorgestellten $J_c K$ -Kopplungsschema zu unterschiedlichen Rydberg-Serien, obwohl beide den gleichen ${}^2P_{3/2}$ -Rumpfterm besitzen. Die Übergänge liegen bei $\tilde{\nu} = 161524.19 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 161636.64 \text{ cm}^{-1}$ und da beide innerhalb der Bandbreite der 13. Harmonischen lie-

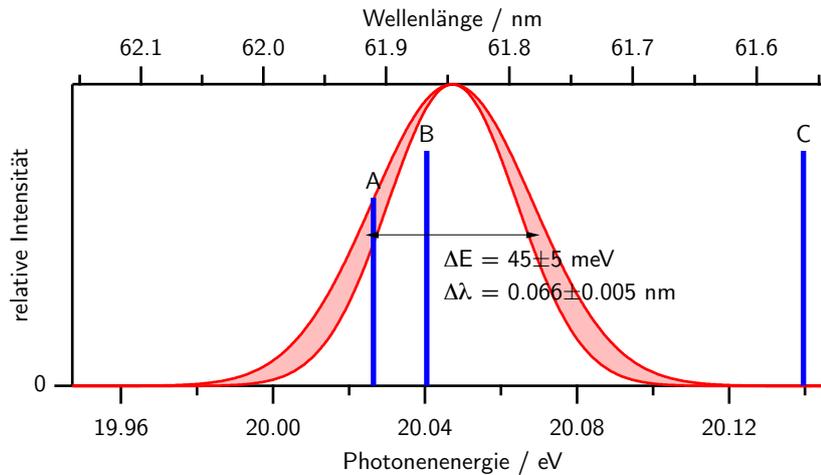


Abbildung 9.2: Bandbreite der 13. Harmonischen, berechnet nach Gleichung 2.12. Die Unsicherheit der Bandbreite ist durch den schattierten Bereich angegeben. Sie ergibt sich vor allem aus der Unsicherheit der Pulsdauer der 13. Harmonischen und wird aus Kreuzkorrelationsmessungen auf 60 ± 5 fs bestimmt. Innerhalb der 13. Harmonischen liegen zwei *Rydberg*-Resonanzen. Sie gehören zu den Übergängen $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) 3d[\frac{1}{2}]$ (A) und $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{3/2}) 3d[\frac{3}{2}]$ (B). Der Übergang $2s^2 2p^6 \rightarrow 2s^2 2p^5 ({}^2P_{1/2}) 3d[\frac{3}{2}]$, der nicht mehr innerhalb der Bandbreite der 13. Harmonischen liegt, ist auch gezeigt (C).

gen, können sie durch den XUV-Puls kohärent angeregt werden. Außerdem gehören die Übergänge zu *Rydberg*-Serien, die zum selben ionischen Kontinuum konvergieren, wie aus Abbildung 9.1 ersichtlich ist. Abbildung 9.3 zeigt das Anregungsschema. Es wird vor allen Dingen deutlich, dass die Aufspaltung der im XUV-Puls liegenden *Rydberg*-Zustände sehr klein ist im Vergleich zum energetischen Unterschied von ionischem ${}^2P_{3/2}$ - und ${}^2P_{1/2}$ -Kontinuum. Da für Dipolübergänge die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ nur für Einphotonenanregung gilt [76, 163], sind für ein Elektron aus einem *p*-Orbital von Neon grundsätzlich nur Anregungen in höhere *s*- oder *d*-Orbitale möglich. Diese Auswahlregel gilt im Fall von Multiphotonenanregung nicht mehr. Hier sind auch Anregungen in höhere *f*- oder *g*-Orbitale vorstellbar. Dies schränkt die Präparation eines Wellenpakets im Vergleich mit der Multiphotonenanregung zusätzlich ein [153, 154].

Rydberg-Anregung von Edelgasen mit Hilfe von Höheren Harmonischen im XUV-Bereich ist von *Strasser et al.* experimentell untersucht worden [164]. Dort handelte es sich um eine $1s \rightarrow 3p$ -Anregung in Helium mit der 15. Harmonischen eines 805-nm-Laserpulses. Allerdings zeigt Neon in diesem Bereich keine dicht beieinander liegenden Feinstrukturniveaus, so dass hier kein Wellenpaket erzeugt werden kann. Im Folgenden wird gezeigt, dass im Fall von Neon die in Abbildung 9.2 gezeigten *Rydberg*-Linien kohä-

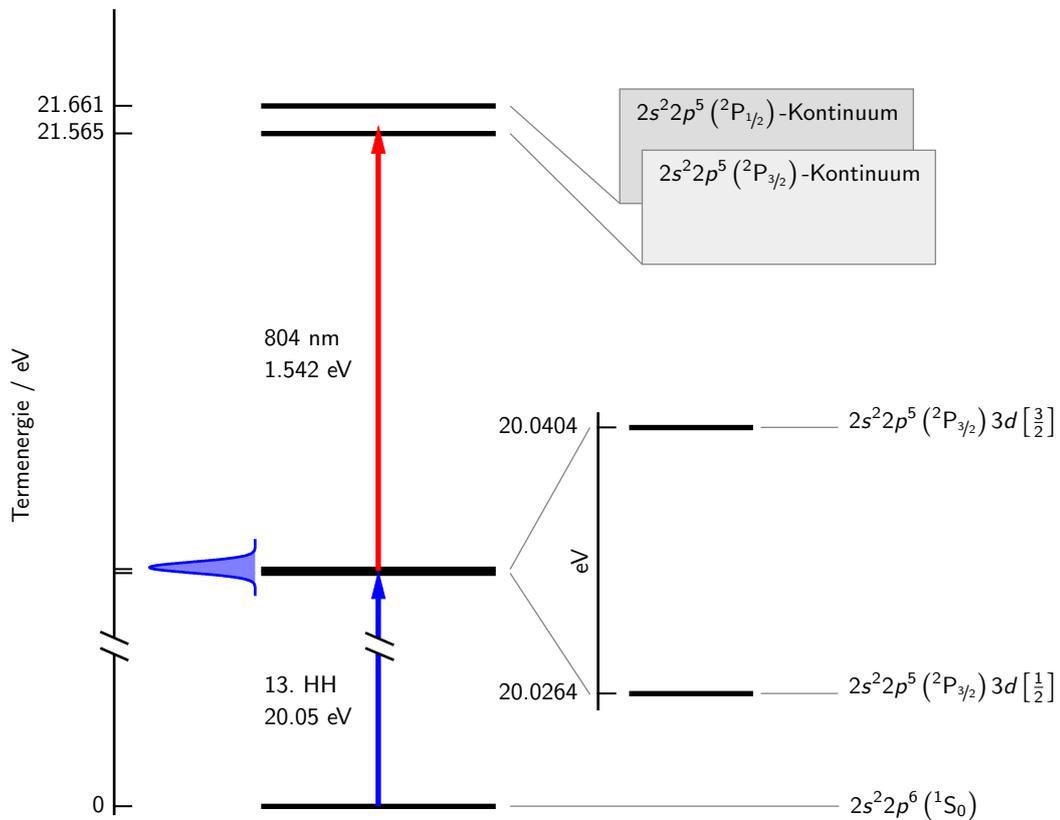


Abbildung 9.3: Anregungsschema von Neon. Der XUV-Puls der 13. Harmonischen regt zwei Rydberg-Zustände unterschiedlicher Rydberg-Serien kohärent an. Beide Zustände liegen innerhalb der Bandbreite des XUV-Pulses, die durch das blaue Gauß-Profil gezeigt wird. Diese Zustände können durch einen nachfolgenden 804-nm-Laserpuls ionisiert werden. Durch die Photonenenergie des 804-nm-Pulses von 1.54 ± 0.01 eV kann nur das ionische $^2P_{3/2}$ -Kontinuum erreicht werden.

rent angeregt werden können.

9.2 Experimentelle Ergebnisse

9.2.1 Die Erzeugung eines Rydberg-Wellenpakets in Neon durch die 13. Harmonische von 804 nm

Abbildung 9.4 zeigt zwei Photoelektronenspektren von Neon für $t < t_0$ und $t > t_0$. Das zusätzliche Photoelektronensignal in der schwarzen Kurve kommt durch Anregung des Wellenpakets mit der 13. Harmonischen und anschließender Ionisation durch 804-nm-Laserlicht zustande (s. Abbildung 9.3). In Abbildung 9.5 ist das integrierte Anregungs-Nach-

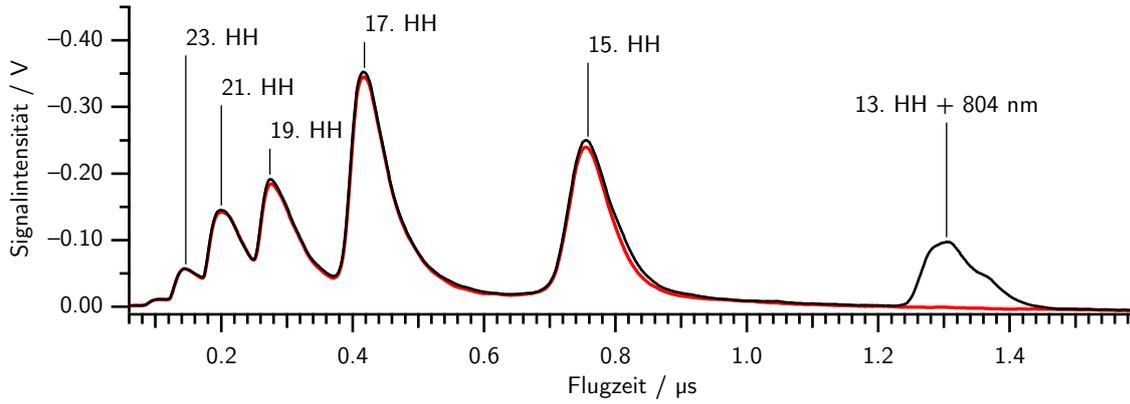


Abbildung 9.4: Photoelektronenspektrum von Neon für $t < t_0$ (rot) und $t > t_0$ (schwarz). Die Photoelektronen des Anregungs-Nachweis-Signals sind um 1.54 eV bezüglich der direkten Photoionisation durch die 15. Harmonische erniedrigt und erscheinen dadurch als zusätzliches Signal bei längeren Flugzeiten.

weis-Photoelektronensignal als Funktion der Verzögerungszeit beider Lichtpulse zu sehen. Die Messungen wurden bei einem sehr niedrigen Neondruck ($p_{Ne} < 5 \times 10^{-6}$ mbar) durchgeführt. Der Grund dafür ist, dass innerhalb der Bandbreite der 13. Harmonischen die zu untersuchende *Rydberg*-Resonanz von Neon liegt. Wählt man den Druck zu hoch, dann kommt es infolge der resonanten Wechselwirkung mit den in Abbildung 9.2 gezeigten Neonresonanzen zu einer Pulsformung der Harmonischen. Als Folge davon oszilliert das zeitabhängige Anregungs-Nachweis-Photoelektronensignal und fällt schneller ab als aus der Lebensdauer des *Rydberg*-Zustandes erwartet. Darauf wird später in Kapitel 9.2.2 noch näher eingegangen.

Die natürlichen Lebensdauern der zwei zum *Rydberg*-Wellenpaket beitragenden Zustände lassen sich aus den Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen und betragen für den $[\frac{1}{2}]$ -Term 30.3 ns und für den $[\frac{3}{2}]$ -Term 10.8 ns [165]. Sie liegen damit um zwei Größenordnungen höher als der Messbereich von etwa 110 ps. Ein Abfall aufgrund von Fluoreszenz des angeregten Neons spielt deswegen keine Rolle. Es wird vielmehr eine Stufenfunktion beobachtet, welche durch die Pulsdauer der beiden Lichtpulse *gauß*verbreitert ist und der für Zeiten $t > t_0$ außerdem die Schwingung des *Rydberg*-Wellenpakets überlagert ist.

Die Schwingung des *Rydberg*-Wellenpakets ist leicht gedämpft und läßt sich durch die Funktion

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\Gamma(t-t_0)} + A \cdot \left(1 - \frac{t-t_0}{t_c}\right) \cdot \cos(\omega(t-t_0) + \varphi_0) \quad (9.1)$$

beschreiben. Der Dämpfungsterm aus Gleichung 9.1 beschreibt den Abfall der Anregung aufgrund der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustands. Da diese Zeitkonstante im

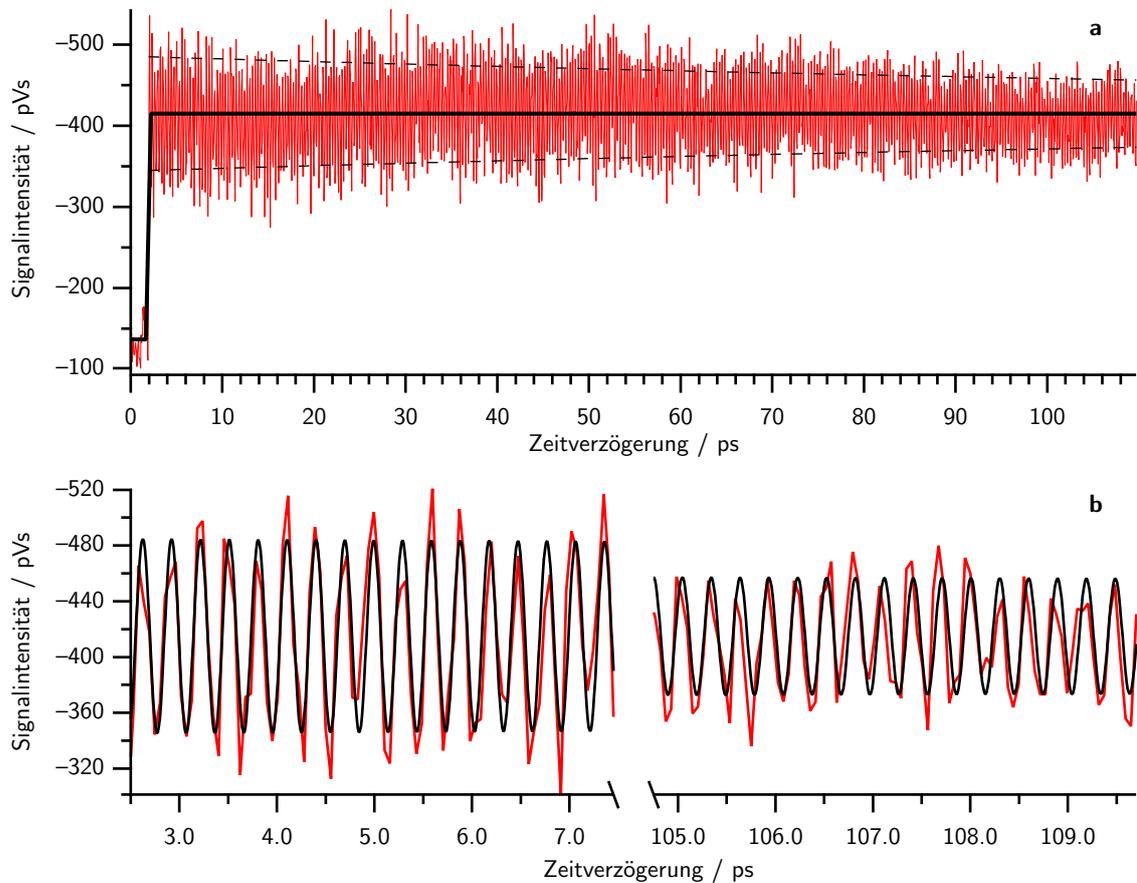


Abbildung 9.5: 100 ps-Zeitscan von Neon. **a:** Anregung des *Rydberg*-Wellenpakets mit anschließender Ionisation. Das *Rydberg*-Wellenpaket bleibt über die gesamten 100 ps erhalten und erfährt nur eine leichte Dämpfung. Die gestrichelten Linien zeigen die gedämpfte Amplitude der Schwingung an. Die durchgezogene Linie markiert den Schwerpunkt der Schwingung. Der Neondruck in der Kammer ist so niedrig, dass resonante Filtereffekte vermieden werden. **b:** Zwei Zeitbereiche des oben gezeigten Zeitscans. Zusätzlich ist der gedämpfte Sinusfit des Wellenpakets als schwarze Linie gezeigt.

Bereich 10 ns liegt, spielt sie für den Messbereich in diesen Experimenten von etwa 100 ps keine Rolle. t_c bezeichnet die Kohärenzzeit, eine Anpassung der Funktion aus Gleichung 9.1 ergibt etwa 250 ps. Der Abfall der Kohärenz ist in Abbildung 9.5 oben als gestrichelte Linie gezeigt.

In t_c fließen allerdings auch alle Faktoren ein, die zur Eliminierung des Wellenpakets beitragen, wie zum Beispiel Stoßdeaktivierung oder das Herausfliegen der angeregten Neontome aus dem Interaktionsvolumens des Lasers, aber auch experimentelle Beschränkungen. Auch die natürliche Lebensdauer findet sich wieder im Wert für t_c , sollte aber aus oben genannten Gründen keine Rolle spielen.

Der Schwingungsterm aus Gleichung 9.1 stimmt über den gesamten Messbereich von 100 ps mit den Messwerten überein. Exemplarisch sind in Abbildung 9.5 unten zwei Ausschnitte aus dem Wellenpaket kurz nach ihrer Anregung sowie gegen Ende der Messung gezeigt. Man sieht, dass die gedämpfte Sinusfunktion die Messwerte ohne Phasenversatz über den kompletten Messbereich beschreibt.

Für die Kreisfrequenz ω erhält man einen Wert von 2.12256 s^{-1} . Daraus lässt sich mit Hilfe von

$$E = \hbar\omega \quad (9.2)$$

eine Energiedifferenz der beiden Zustände von $112.68 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ berechnen, wobei der Fehler aus der Unsicherheit der Kalibrierung der optischen Verzögerungseinheit (s. Kapitel 8.1) bestimmt wird. Dieser Wert liegt erstaunlich nahe an dem Wert von 112.44 cm^{-1} , der aus den spektroskopisch bestimmten Literaturwerten ermittelt wurde und weicht nur um etwa $30 \text{ } \mu\text{eV}$ davon ab [159].

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die in Abbildung 9.5 gezeigte Oszillation *fouriertransformiert*. Das Ergebnis der *Fourier-Transformation* ist in Abbildung 9.6 gezeigt und ergibt eine Frequenz von $3.379 \pm 0.0045 \text{ THz}$, was einer energetischen Separierung von $112.70 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$ der am Wellenpaket beteiligten Zustände entspricht. Die Unsicherheit hängt dabei im Wesentlichen von der Auflösung der *Fourier-Transformation* ab [122]. Dieser Wert ist konsistent zum Ergebnis, welches durch Anpassen von Gleichung 9.1 an die experimentellen Werte erhalten wird. Die Abweichung von $30 \text{ } \mu\text{eV}$ liegt somit innerhalb der Auflösung der *Fourier-Transformation*.

Der Kontrast C der Oszillationen des Wellenpakets wird durch die Gleichung

$$C = 2 \cdot \frac{P_{\max} - P_{\min}}{P_{\max} + P_{\min}} \quad (9.3)$$

beschrieben, mit $P_{\max} = I_0^* + A$ und $P_{\min} = I_0^* - A$, $I_0^* = I_0 - I_{t < t_0}$, hier ist $I_{t < t_0}$ das Untergrundsignal. Es ergibt sich ein Kontrast von $C = 0.50 \pm 0.01$, der maximal erreichbare Wert ist $C = 2$ und wird für $P_{\min} = 0$ erreicht.

Gekoppelte Zustände

Durch den XUV-Puls wird ein $2p$ -Elektron des Neon in ein $3d$ -Orbital angeregt. Dadurch ergibt sich eine Elektronenkonfiguration von $2p^5 3d$. Abbildung 9.7 zeigt das Termschema, das sich aus einer solchen Elektronenkonfiguration ableitet. Befolgt man die Auswahl-

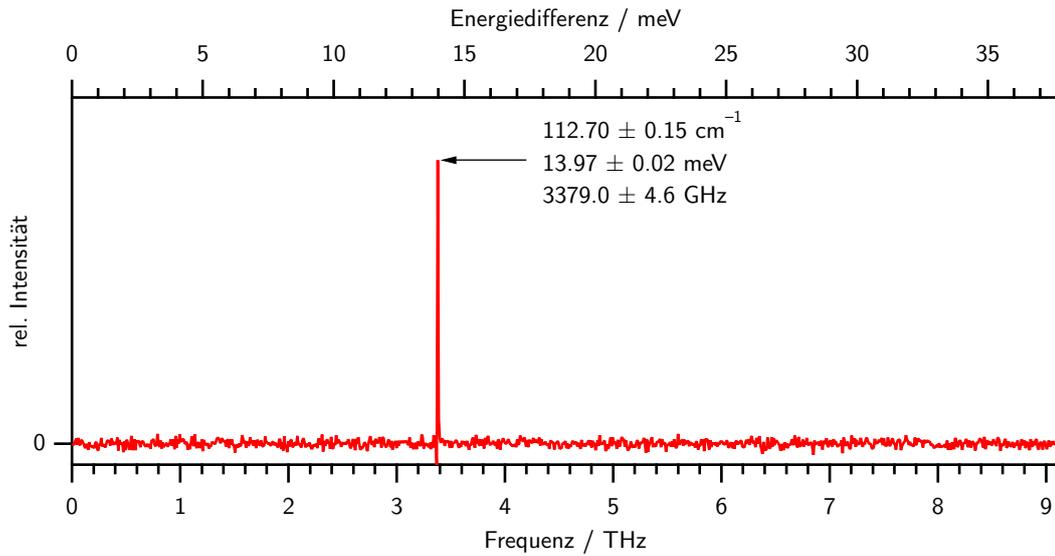


Abbildung 9.6: Fourier-Transformation des in in Abbildung 9.5 gezeigten Wellenpakets. Die Auflösung der Fourier-Transformation beträgt 0.3 cm^{-1} .

regeln für Dipolübergänge strikt, dann kann durch einen Einphotonenübergang nur der ^1P -Zustand vom $^1\text{S}_0$ -Grundzustand des Neon angeregt werden. Die zum Wellenpaket bei-

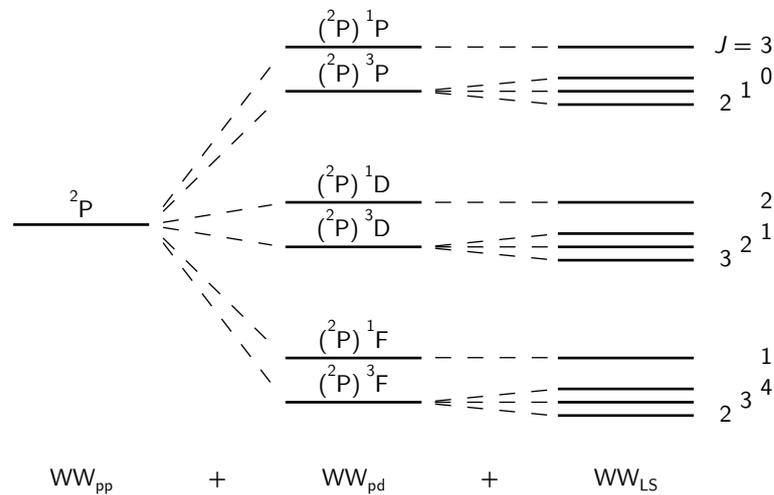


Abbildung 9.7: Termschema von angeregtem Neon mit der Elektronenkonfiguration $2p^5 3d^1$ unter reinen LS -Kopplungsbedingungen. Die Termenergien geben nur eine schematische Abfolge wieder. WW_{pp} beschreibt die Bahndrehimpulskopplung der Elektronen des ionischen Rumpfes, WW_{pd} die Kopplung des Bahndrehimpulses des angeregten Elektrons mit dem Rumpfterm und WW_{LS} die Feinstrukturaufspaltung infolge der Kopplung des Gesamtspindrehimpulses.

tragenden Zustände lassen sich deswegen gut als Linearkombinationen der einzelnen in Abbildung 9.7 gezeigten Zustände beschreiben. Da für *Rydberg*-Zustände die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den inneren Elektronen schwächer wird, überwiegt die Spinbahnwechselwirkung der inneren Elektronen [166]. Zur gleichen Zeit wird auch die Spinbahnwechselwirkung des angeregten Elektrons reduziert, die etwa mit $(nl)^{-3}$ abnimmt [167]. Aus diesem Grund ist die elektrostatische Wechselwirkung der Bahndrehimpulse $l_1 l_2$ der zweitstärkste Beitrag. Unter diesen Annahmen gelangt man zum Kopplungsschema

$$\{[(l_1, s_1) J_c, l_2] K, s_2\} J, \quad (9.4)$$

das auch $J_c K$ -Kopplungsschema genannt wird (siehe auch Erläuterungen zum Kopplungsschema auf Seite 32) [166]. Auch *Baig* und *Connerade* verwenden dieses Kopplungsschema, um hochaufgelöste Absorptionsspektren von Neon zu erklären [159]. Wendet man diese Kopplung auf die Elektronenkonfiguration $2p^5 3d$ von Neon an, dann gelangt man zu den Zuständen $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ und $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$.

Diese Zustände lassen sich durch unitärer Matrizen von der $J_c K$ -Basis in eine LS -Basis transformieren. Der umgekehrte Fall, d. h. eine Transformation des Grundzustandes 1S_0 in eine $J_c K$ -Darstellung, ist aus physikalischer Sicht sinnlos. Diese Matrix lässt sich mit Hilfe von 6- j -Symbolen berechnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{LS, J_c K} &\equiv \langle [(l_1, l_2) L, (s_1, s_2) S] J | [(l_1 s_1) J_c, l_2] K, s_2, J \rangle \\ &= (-1)^{s_2 + J - l_2 - J_c} [L, S, J_c, K]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} L & s_1 & K \\ s_2 & J & S \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & l_1 & L \\ s_1 & K & J_c \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (9.5)$$

Mit diesem Verfahren lassen sich die Zustände $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$ und $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ in einer LS -Basis entwickeln und man gelangt auf diese Weise zu folgender Matrix:

$$\begin{array}{ccc} & \frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1 & \frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1 & \frac{1}{2}[\frac{3}{2}]_1 \\ \begin{array}{l} {}^3P_1 \\ {}^1P_1 \\ {}^3D_1 \end{array} & \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{6}}{3} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{6}}{6} \\ \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{pmatrix} & \end{array} \quad (9.6)$$

Der Zustand $\frac{1}{2}[\frac{3}{2}]_1$ wurde hierbei auch mit aufgenommen, um die Orthonormalität in beide

Entwicklungsrichtungen zu gewährleisten. Damit ergibt sich

$$\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1 = -\frac{\sqrt{6}}{6} {}^3P_1 + \frac{\sqrt{3}}{3} {}^1P_1 \quad \text{und} \quad \frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1 = \frac{\sqrt{6}}{6} {}^3P_1 + \frac{\sqrt{3}}{3} {}^1P_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} {}^3D_1. \quad (9.7)$$

Da für die optische Anregung eines $2p$ -Elektrons in ein $3d$ -Orbital die Dipolauswahlregeln zu berücksichtigen sind, müssen die Zwischenzustände mit der in Gleichung 9.6 gezeigten Matrix transformiert werden. Vom Neon-Grundzustand 1S_0 kann deswegen nur der 1P_1 -Zustand erreicht werden, der unter der Annahme, dass keine Mischung mit benachbarten Zuständen auftritt, Teil jeder der drei Linearkombinationen ist. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Quantendefekte für eine (${}^2P_{3/2}$) $3d$ -Anregung vernachlässigbar klein sind [159]. Der $\frac{1}{2}[\frac{3}{2}]_1$ -Zustand liegt allerdings bei einer Energie von 20.1394 eV [159] und kann deswegen nicht angeregt werden.

Da nur die Anregung in den 1P_1 -Zustand erlaubt ist, sind die Übergangsdipolmomente vom Grundzustand in die Zustände $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$ und $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ gleich und lassen sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \mu_{kg} &= \langle \Psi_k | \hat{\mu} | \Psi_g \rangle \\ &= \left\langle \left({}^2P_{\frac{3}{2}} (L_1 = 1, S_1 = 1, J_c = \frac{3}{2}) \right) {}^1P_1 (L = 1, S = 0, l = 2, J = 0) \right| P^{(1)} \left| \right. \\ &\quad \left. {}^1S_0 (L' = 0, S' = 0, l' = 1, J' = 0) \right\rangle \quad (9.8) \\ &= \delta_{SS'} (-1)^{S+J'-L_1-l'} \sqrt{[J][J'][L][L']} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & L & L_1 \\ L' & l' & 1 \end{Bmatrix} P. \end{aligned}$$

Hier ist Ψ_g die Wellenfunktion des Grundzustands, Ψ_k die des Zwischenzustands, $\hat{\mu}$ der Dipoloperator und $P^{(1)}$ der dazugehörige nicht reduzierbare Tensor [161, 166]. Weiterhin gilt $[X] = 2X + 1$ und P ist das in Gleichung 9.9 definierte reduzierte Matrixelement [168]

$$\begin{aligned} P &= \langle nl | \hat{\mu} | n'l' \rangle \\ &= (-1)^l \sqrt{[l][l']} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^\infty (-er) R_l(r) R_{l'}(r) r^2 dr \quad (9.9) \\ &= \delta_{l'l \pm 1} (-1)^{l+l'} \sqrt{l_{>}} \int_0^\infty (-er) R_l(r) R_{l'}(r) r^2 dr. \end{aligned}$$

Hier sind $R_l(r)$ und $R_{l'}(r)$ die radialen Einelektronenwellenfunktionen des angeregten Elektrons vor bzw. nach der optischen Anregung, welche in Abbildung 9.8 gezeigt sind,

und $l_>$ ist das größere von l und l' .

Die Auswahlregeln für Dipolübergänge sind hier schon berücksichtigt. So drückt $\delta_{l'l\pm 1}$ die bekannte Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ aus und leitet sich aus dem 3- j -Symbol ab, $\Delta S = 0$ wird im Kronecker-Delta aus Gleichung 9.8 zum Ausdruck gebracht. Eine weitere Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = J' = 0$ nicht erlaubt) steckt im 6- j -Symbol der Gleichung 9.8. Für die Neonanregung $2p^6 \rightarrow 2p^5 3d$ erhält man auf diese Weise

$$\mu = -0.812 \cdot P = -1.25 \text{ a.u.} \quad (9.10)$$

Das angeregte $3d$ -Elektron geht durch Einphotonenionisation entweder in einen p - oder f -Kontinuumszustand über. Berücksichtigt man die Auswahlregeln $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$, dann gelangt man zu den in Abbildung 9.9 gezeigten erlaubten Übergängen.

Die Dipolmatrixelemente dieser Übergänge können, ähnlich wie für den Anregung durch den XUV-Puls, mit

$$\begin{aligned} \mu_{J_c K} &= \langle LSJ_c, lK, sJ \mid P^{(1)} \mid LSJ'_c, l'K', sJ' \rangle \\ &= \delta_{J_c J'_c} (-1)^{s+J'-J_c-l'} \sqrt{[J][J'][K][K']} \begin{Bmatrix} K & J & s \\ J' & K' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & K & J_c \\ K' & l' & 1 \end{Bmatrix} P \end{aligned} \quad (9.11)$$

berechnet werden. Die Wellenfunktionen sind hier durch die relevanten Quantenzahlen

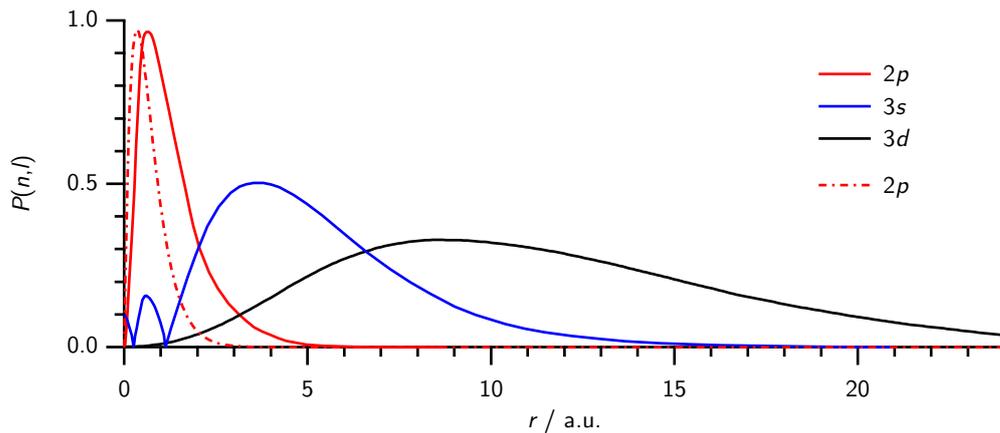


Abbildung 9.8: Radiale Hartree-Fock-Wellenfunktionen von angeregtem Neon (aus [159]). Die gestrichelte Kurve gibt die Grundzustandswellenfunktion als Slater-Orbital an und wird mit $\Psi_{2p}(\xi_{2p}, r) = (\xi_{2p}^5/\pi)^{1/2} r e^{-\xi_{2p} r}$ berechnet [169] mit $\xi_{2p} = 2.8792$ [170].

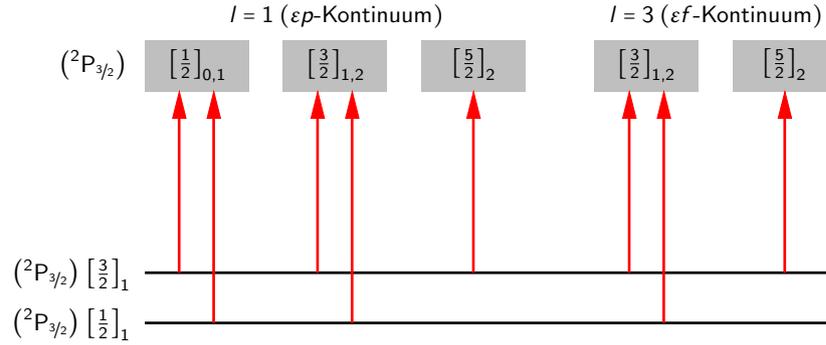


Abbildung 9.9: Ionisation der Zustände $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ und $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$ in die erlaubten Kontinuumszustände. Da für Dipolübergänge allgemein $\Delta l = \pm 1$ gilt, sind nur p - und f -Kontinuumszustände erreichbar.

definiert. P ist das reduzierte Matrixelement aus Gleichung 9.9, allerdings sind hier die Kontinuumswellenfunktionen zu verwenden. Diese haben die Form

$$R_l(r) = \cos(qr + \delta_l(r)) r. \quad (9.12)$$

q ist der Wellenvektor des freien Elektrons und $\delta_l(r)$ die Phasenverschiebung des Elektrons im *Coulomb*-Feld $V(r) = -\frac{Z-N+1}{r}$ des Ions (Z : Ladung des Kerns, N : Anzahl der Elektronen inklusive des freien Elektrons). Mit Hilfe der *WKB*-Näherung lässt sich δ_l einfach berechnen [171]:

$$\delta_l = \lim_{r \rightarrow \infty} \int_{r_1}^r \sqrt{q^2 - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r'^2} - 2V(r')} dr' - qr + \left(l + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2}. \quad (9.13)$$

Da die Kontinuumswellenfunktionen von der kinetischen Energie des Elektrons abhängen, weichen die Funktionen $R_{\epsilon p}(r)$ und $R_{\epsilon f}(r)$ für die Zwischenzustände $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$ und $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ für sehr große Radien leicht voneinander ab. In Abbildung 9.10 sind $R_{\epsilon p}(r)$ und $R_{\epsilon f}(r)$ für die Ionisation aus $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ gezeigt. q^2 beträgt 1.278×10^{-3} a.u. für $\frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ und 1.278×10^{-3} a.u. für $\frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$. Da unabhängig vom der Kontinuumswellenfunktion das Integral aus Gleichung 9.9 den gleichen Wert hat, ist das Verhältnis der reduzierten Dipolmatrixelemente für $l = 1$ und $l = 3$ gleich $-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$. Auf diese Weise lassen sich für alle in Abbildung 9.9 gezeigten Übergänge die dazugehörigen Dipolmatrixelemente berechnen. Unter der Annahme, dass die Polarisierungen von Anregungs- und Ionisationspuls gleich sind, kommt man zu den in Tabelle 9.1 gezeigten Werten. Aus diesen Übergangsdipolmatrixelementen kann mit Gleichung 2.40 das Wellenpaket simuliert werden. Ist $|g\rangle = {}^1S_0$, $|a\rangle = \frac{3}{2}[\frac{1}{2}]_1$, $|b\rangle = \frac{3}{2}[\frac{3}{2}]_1$ und $|f_i\rangle$ gleich den in Abbildung 9.9 gezeigten Kontinuumszuständen, dann erhält man mit $\mu_{ag} = \mu_{bg}$ (vgl.

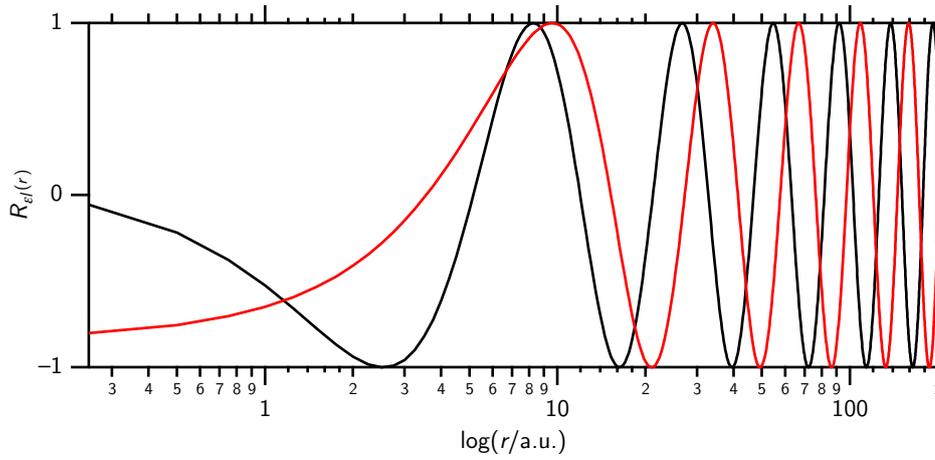


Abbildung 9.10: $R_{\epsilon p}(r)$ (schwarz) und $R_{\epsilon f}(r)$ (rot) für die Ionisation von $\text{Ne}^2 P_{3/2} 3d [3/2]_1$ durch ein 804 nm-Photon. Die Wellenfunktionen für die Ionisation von $\text{Ne}^2 P_{3/2} 3d [1/2]_1$ weichen erst für $r > 100$ a.u. signifikant von den gezeigten ab.

Gleichung 9.10)

$$P(\tau) \propto \sum_i \mu_{f_i a}^2 + \sum_i \mu_{f_i b}^2 + 2 \sum_i \mu_{f_i a} \mu_{f_i b} \cos(\Delta\omega\tau). \quad (9.14)$$

Daraus lässt sich der Kontrast nach Gleichung 9.3 berechnen:

$$C = 4 \cdot \frac{\sum_i \mu_{f_i a} \mu_{f_i b}}{\sum_i \mu_{f_i a}^2 + \mu_{f_i b}^2} \quad (9.15)$$

Wie man aus Gleichung 9.15 sieht, hängt der Kontrast des Wellenpakets im Wesentlichen von dem Verhältnis der Produkte zwischen nicht diagonalen und diagonalen Elementen der Übergangsdipolmatrix ab [85].

Bildet man die Summe der Produkte der Nichtdiagonalelemente für das ϵp - und das ϵf -Kontinuum – das entspricht dem Zähler aus Gleichung 9.15 – so erhält man

$$\begin{aligned} 11.83 \cdot 11.83 + 8.37 \cdot (-16.74) + (-14.97) \cdot (-3.74) + (-6.70) \cdot 8.40 + 5.02 \cdot 0 &\approx 0 \\ (-11.22) \cdot 11.22 + (-5.02) \cdot (-25.1) + (-24.6) \cdot 0 &\approx 0 \end{aligned} \quad (9.16)$$

Es sollte deswegen eigentlich kein Wellenpaket beobachtet werden, da die Beiträge der einzelnen Kanäle ($\Delta J = 0, \pm 1$) destruktiv interferieren. Allerdings stellt man fest, dass durch Absorptionsprozesse Übergänge mit $\Delta J = +1$ bevorzugt werden [85], wie auch Übergänge

Tabelle 9.1: Übergangsdipolmatrixelemente in a.u. für die in Abbildung 9.9 gezeigten Übergänge. Eine 0 bedeutet, dass der Übergang aufgrund einer der beiden Auswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$ oder $\Delta K = 0, \pm 1$ verboten ist.

		$\Delta l = -1$			$\Delta l = +1$	
		$[\frac{1}{2}]_{0,1}$	$[\frac{3}{2}]_{1,2}$	$[\frac{5}{2}]_2$	$[\frac{3}{2}]_{1,2}$	$[\frac{5}{2}]_2$
$\Delta J = -1$	$[\frac{3}{2}]_1$	11.83	0	0	0	0
	$[\frac{1}{2}]_1$	11.83	0	0	0	0
$\Delta J = 0$	$[\frac{3}{2}]_1$	8.37	-14.97	0	-11.22	0
	$[\frac{1}{2}]_1$	-16.74	-3.74	0	11.22	0
$\Delta J = +1$	$[\frac{3}{2}]_1$	0	-6.70	5.02	-5.02	-24.6
	$[\frac{1}{2}]_1$	0	8.40	0	-25.1	0

mit $\Delta l = +1$ [172, 173]. Auch *Zamith* weist darauf hin, dass durch die Bevorzugung von $J \rightarrow J + 1$ -Prozessen der Kontrast des Wellenpakets beeinflusst werden kann [85]. Aus Tabelle 9.1 wird deutlich, dass nur für den Fall $\Delta J = 0, +1$ eine Anregung in das εf -Kontinuum erfolgen kann. Ein Ionisationsprozess nach dem Schema $J \rightarrow J + 1$ verstärkt also den Effekt, der aufgrund einer Bevorzugung eines $l \rightarrow l + 1$ -Prozesses zu erwarten ist. Geht man von einer strikten Einhaltung der Vorzugsregel $J \rightarrow J + 1$ aus, dann wird für das εf -Kontinuum ein Kontrast von 0.40 gefunden und für das εp -Kontinuum ein Wert von 1.6. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da es, wie in Gleichung 9.16 gezeigt, ohne diese Regel zu einer Auslöschung des Wellenpakets kommt. Der experimentell beobachtete Kontrast von $C = 0.50$ (s. Seite 101) kann deswegen nur durch eine Abschwächung der Vorzugsregel $l \rightarrow l + 1$ erklärt werden. Um einen Kontrast von 0.5 einzustellen, muss der Quotient der Ionisationsquerschnitte in die zwei Kontinua 0.917 betragen. Natürlich wird der gemessene Kontrast des Wellenpakets auch durch experimentelle Beschränkungen vermindert. Da aber durch die Ionisation eine Zunahme des Kontrasts eintritt, kann der Beitrag des εp -Kontinuums ($1 - 0.917 = 0.083 = 8.3\%$) nur als untere Grenze angesehen werden.

Nach *Grütter et al.* zeigen $3s$ -Zustände Quantendefekte und mischen mit benachbarten Zuständen [174]. Für eine (${}^2P_{3/2}$) $3d$ -Anregung können jedoch Effekte, die den Kontrast des Wellenpakets beeinflussen, vernachlässigt werden, da die Quantendefekte äußerst gering sind und deswegen eine Zustandsmischung weitgehend ausgeschlossen werden kann [159].

Durch die selektive Erzeugung eines Wellenpakets durch kohärente Anregung von zwei Quantenzuständen ist es daher möglich, nach Bestimmung des Kontrasts dieses Wellenpakets die relative Quanteneffizienz der nachfolgenden Ionisation in unterschiedliche elektronische Kontinua zu ermitteln. Dadurch kann auf einfache Weise die Gültigkeit von Vorrangsregeln, die den Ionisationsschritt beeinflussen, überprüft werden.

Ungekoppelte Zustände

Da der Ausgangszustand vor Anregung des Wellenpakets ein 1S_0 -Zustand ist, sind der Rumpf J_c und das angeregte *Rydberg*-Elektron verschränkt [154]. Die *jj*-Kopplung stellt eine geeignete Basis dar, um eine solche Situation zu beschreiben, da hier eine Kopplung zwischen Elektron und Rumpf vermieden wird und deswegen die relative Orientierung des Elektrons in Bezug auf den Rumpf hervorgehoben wird. Dadurch wird es möglich, das System durch eine kohärente Überlagerung von verschränkten Basisfunktionen zu beschreiben [153, 154]. Das geht über die Situation bei den Alkalimetallen hinaus, bei denen zwar auch eine kohärente Anregung mehrerer Zustände stattfinden kann, aber keine Korrelation zwischen Elektronenspin und Rumpf auftritt [83–85]. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie eine Beschreibung des Wellenpakets in *Bell*-Zuständen die Phase des Wellenpakets richtig voraussagen kann. Aus den *Bell*-Zuständen kann auch ein Ausblick gegeben werden, wie sich die Beiträge der einzelnen Zustände in der Winkelverteilung der Photoelektronen widerspiegelt.

Für eine Einphotonenanregung eines 1S_0 -Zustands gilt $\Delta J = +1$ ($J' = 0$) und $M = 0$. Damit kann die Wellenfunktion des angeregten Zustandes

$$|\Psi_{3/2}(t)\rangle = \sin \alpha |^2P_{3/2} d_{3/2}; J = 1, M = 0\rangle + \cos \alpha |^2P_{3/2} d_{5/2}; J = 1, M = 0\rangle e^{-i(\Delta\omega t + \varphi)} \quad (9.17)$$

geschrieben werden. α ist der Mischungswinkel der beiden Zustände. Mit Hilfe der *Glebsch-Gordon*-Koeffizienten [167]

$$\langle j_c j_e m_c m_e | j_c j_e J M \rangle = (-1)^{j_c - j_e + M} \sqrt{[J]} \begin{pmatrix} j_c & j_e & J \\ m_c & m_e & M \end{pmatrix} \quad (9.18)$$

und unter Beachtung der Symmetriebedingung für Wigner-3j-Symbole [76]

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (9.19)$$

lässt sich diese Darstellung transformieren. Man erhält

$$\begin{aligned} |^2P_{3/2} d_{3/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \frac{3}{2\sqrt{5}} \left(\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle + \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \right) \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{5}} \left(\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ |^2P_{3/2} d_{5/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{5}} \left(\left| \frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2} -\frac{3}{2} \right\rangle - \left| \frac{3}{2} \frac{5}{2} -\frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle \right) \\ &\quad + \sqrt{\frac{3}{10}} \left(-\left| \frac{3}{2} \frac{5}{2} \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{3}{2} \frac{5}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (9.20)$$

und nach Entkopplung von $|j_e m_e\rangle$ zu $|l m_l s m_s\rangle$

$$\begin{aligned} |^2P_{3/2} d_{3/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \frac{3}{2\sqrt{5}} \left(\left| \frac{3}{2} \uparrow d_{-2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2} \downarrow d_2 \right\rangle \right) \\ &\quad - \frac{1}{2\sqrt{5}} \left(\left| \frac{1}{2} \downarrow d_0 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} \uparrow d_0 \right\rangle \right) \\ |^2P_{3/2} d_{5/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{5}} \left(\left| \frac{3}{2} \uparrow d_{-2} \right\rangle - \left| -\frac{3}{2} \downarrow d_2 \right\rangle \right) \\ &\quad + \sqrt{\frac{3}{10}} \left(-\left| \frac{1}{2} \downarrow d_0 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} \uparrow d_0 \right\rangle \right). \end{aligned} \quad (9.21)$$

Die in Gleichung 9.21 gezeigten Zustände in den Klammern werden auch *Bell*-Zustände genannt. Drückt man sie in einer orthonormierten Basis aus, die die parallele und antiparallele Orientierung zwischen Elektronenspin und Drehimpuls des Rumpfs widerspiegelt, kommt man jeweils zu folgenden Basiszuständen:

$$\begin{aligned} |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{3}{2} \uparrow d_{-2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2} \downarrow d_2 \right\rangle \right) \\ |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\left| \frac{3}{2} \uparrow d_{-2} \right\rangle + \left| -\frac{3}{2} \downarrow d_2 \right\rangle \right) \\ |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2} \downarrow d_0 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} \uparrow d_0 \right\rangle \right) \\ |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\left| \frac{1}{2} \downarrow d_0 \right\rangle + \left| -\frac{1}{2} \uparrow d_0 \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (9.22)$$

Für Gleichung 9.21 lässt sich dann auch schreiben

$$\begin{aligned} |^2P_{3/2} d_{3/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{10}} \left(3 |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle - |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle \right) \\ |^2P_{3/2} d_{5/2}; J = 1, M = 0\rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}} \left(-|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle \right). \end{aligned} \quad (9.23)$$

Die $J_c K$ -Zwischenzustände können ähnlich der auf Seite 103 gezeigten Transformation mit der folgenden Matrix in eine jj -Basis transformiert werden:

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \frac{3}{2}, \frac{5}{2} & \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \end{bmatrix} \\ & \begin{bmatrix} \frac{3}{2} [\frac{1}{2}] \\ \frac{3}{2} [\frac{3}{2}] \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \frac{2}{\sqrt{5}} & -\frac{1}{\sqrt{5}} \\ \frac{1}{\sqrt{5}} & \frac{2}{\sqrt{5}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9.24)$$

Kombiniert man diese Koeffizienten mit den jj -Zuständen aus Gleichung 9.23, dann gelangt man zu

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} [\frac{1}{2}]_1 &= \frac{\sqrt{2}}{5} \left[2 \left(-|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle \right) - \frac{1}{2} \left(3 |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle - |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle \right) \right] \\ \frac{3}{2} [\frac{3}{2}]_1 &= \frac{\sqrt{2}}{5} \left[\left(-|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle \right) + \left(3 |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle - |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.25)$$

Diese Zustände müssen weiterhin so transformiert werden, dass eine kohärente Anregung beschrieben werden kann [84–86, 88, 154]. Dadurch gelangt man zu

$$\begin{aligned} |k\rangle &= \cos \alpha \left| \frac{3}{2} [\frac{1}{2}]_1 \right\rangle + \sin \alpha \left| \frac{3}{2} [\frac{3}{2}]_1 \right\rangle \\ |k'\rangle &= -\sin \alpha \left| \frac{3}{2} [\frac{3}{2}]_1 \right\rangle + \sin \alpha \left| \frac{3}{2} [\frac{1}{2}]_1 \right\rangle. \end{aligned} \quad (9.26)$$

Hier ist α der Mischungswinkel der Zustände $\frac{3}{2} [\frac{3}{2}]_1$ und $\frac{3}{2} [\frac{1}{2}]_1$, der zweckmäßigerweise so definiert ist, dass

$$\tan \alpha = \frac{\mu_{bg}}{\mu_{ag}}, \quad (9.27)$$

wobei μ_{bg} und μ_{ag} die Übergangsdipolmomente in die beiden Zustände sind [84, 85, 154]. Nach *Zamith et al.* ergibt sich die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes dann durch [84, 85]

$$|\Psi_{3/2}(t)\rangle = e^{-i\frac{H}{\hbar}t} |k\rangle. \quad (9.28)$$

Da die Übergangsdipolmomente in die beiden Zustände gleich sind (s. Gleichung 9.10),

wird $\tan \alpha = 1$, $\alpha = \frac{\pi}{4}$ und $\sin \alpha = \cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Zusammen mit Gleichung 9.25 lässt sich dann schreiben

$$5 |\Psi_{3/2}(t)\rangle = - (2 + e^{-i(\Delta\omega t)}) |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} (2 + e^{-i(\Delta\omega t)}) |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle + 3 \left(-\frac{1}{2} + e^{-i(\Delta\omega t)}\right) |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle - \left(-\frac{1}{2} + e^{-i(\Delta\omega t)}\right) |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle. \quad (9.29)$$

Der XUV-Puls regt ein d -Elektron ($l = 2$) kohärent an, dessen Winkelausrichtung sich mit Durchlaufen des Wellenpakets periodisch ändert. Die elektronische Winkelverteilung ändert sich abhängig von der Phase des Wellenpakets wie in Abbildung 9.11 gezeigt. Da bei der Erzeugung der *Bell*-Zustände, d. h. bei der Verschränkung der Zustände aus einem 1S_0 -Zustand nur die relative Ausrichtung des Spins des Elektrons gegenüber dem ionischen Rumpf bedeutend ist, kann zwischen den Zuständen $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle$ bzw. $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle$ nicht unterschieden werden. Das wird noch deutlicher, wenn man die Amplituden der einzelnen *Bell*-Zustände genauer betrachtet. Dazu wird Gleichung 9.29 umgeschrieben:

$$5 |\Psi_{3/2}(t)\rangle = a_{\uparrow\uparrow}^1(t) |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle + a_{\downarrow\uparrow}^1(t) |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle + a_{\uparrow\uparrow}^0(t) |\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle + a_{\downarrow\uparrow}^0(t) |\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle. \quad (9.30)$$

Für die Koeffizienten aus Gleichung 9.30 ergibt sich zusammen mit Gleichung 9.29:

$$\begin{aligned} 25 |a_{\uparrow\uparrow}^1(t)|^2 &= 5 + 4 \cos(\Delta\omega t) \\ 25 |a_{\downarrow\uparrow}^1(t)|^2 &= 4 + 6 \cos(\Delta\omega t) \\ 25 |a_{\uparrow\uparrow}^0(t)|^2 &= \frac{13}{4} - \frac{9}{2} \cos(\Delta\omega t) \\ 25 |a_{\downarrow\uparrow}^0(t)|^2 &= \frac{5}{4} - \cos(\Delta\omega t) \end{aligned} \quad (9.31)$$

Die Amplituden der in Gleichung 9.31 gezeigten Koeffizienten sind in Abbildung 9.12 graphisch veranschaulicht. Man erkennt deutlich, dass die Maxima der Beiträge paralleler und antiparalleler Ausrichtung um π phasenverschoben sind. Eine genauere Analyse der Koeffizienten aus Gleichung 9.31 ergibt, dass sich das Elektron zu keinem Zeitpunkt vollständig in paralleler oder antiparalleler Spinausrichtung zum ionischen Rumpf befindet, da die einzelnen Beiträge nie vollständig destruktiv interferieren.

Experimentell wird das Wellenpaket nachgewiesen, indem das Elektron durch einen zweiten Laserpuls zu einem späteren Zeitpunkt τ durch Einphotonenionisation in das p - oder f -Kontinuum angeregt wird. Da die Vorzugsregeln eine Zunahme des Bahndrehimpulses andeuten, wird im Folgenden nur die Anregung in das f -Kontinuum be-

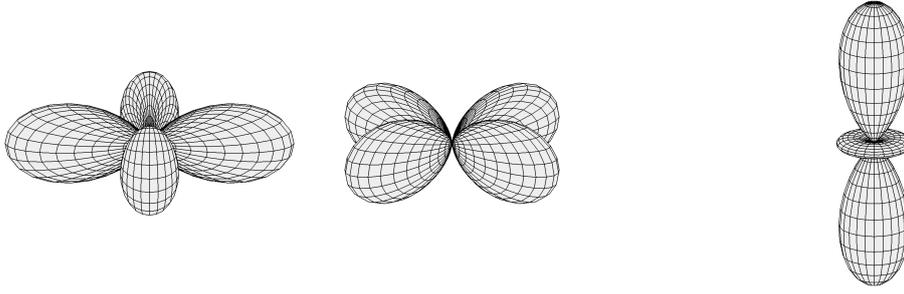


Abbildung 9.11: Veranschaulichung der Winkelverteilung des Elektrons in den am Wellenpaket beteiligten *Bell*-Zuständen. Die beiden linken Darstellungen geben die Winkelverteilung der antiparallelen Zustände $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle$ wieder, die Darstellung rechts die Winkelverteilung der parallelen Zustände $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle$, die für beide Zustände gleich ist, da diese nur auf einer Projektion basieren (d_0 , s. Gleichung 9.22). Die Zustände sind paarweise ununterscheidbar, da nur zwischen paralleler und antiparalleler Spinausrichtung von angeregtem Elektron und ionischem Rumpf differenziert werden kann.

trachtet [172]. Die Auswahlregeln geben eine ausschließliche Anregung der antiparallelen *Bell*-Zustände $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\downarrow\uparrow}^1\rangle$ in einen f_0 -Kontinuumszustand vor, während die *Bell*-Zustände $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^0\rangle$ und $|\Gamma_{\uparrow\uparrow}^1\rangle$ sowohl in einen f_{-2} - als auch in einen f_{+2} -Zustand angeregt werden können. Die relativen Ionisationsquerschnitte der antiparallelen und parallelen *Bell*-Zustände wurden aus dem geometrischen Überlapp mit den zugehörigen Endzuständen ermittelt. Der Quotient beträgt 1.18. Da die Elektronen in den Endzuständen f_0 und $f_{\pm 2}$ aus unterschiedlichen Rumpf/Elektronenspin-Konfigurationen entstanden sind, können sie nicht miteinander interferieren [154]. Ihre Beiträge zum gesamten Photoelektronenmesssignal müssen deswegen inkohärent aufaddiert werden [154]. Unter diesen Annahmen kann das zeitabhängige Photoelektronensignal $I(t)$, das durch Ionisation des Wellenpakets aus Gleichung 9.29 entsteht, als Überlagerung von Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta)$

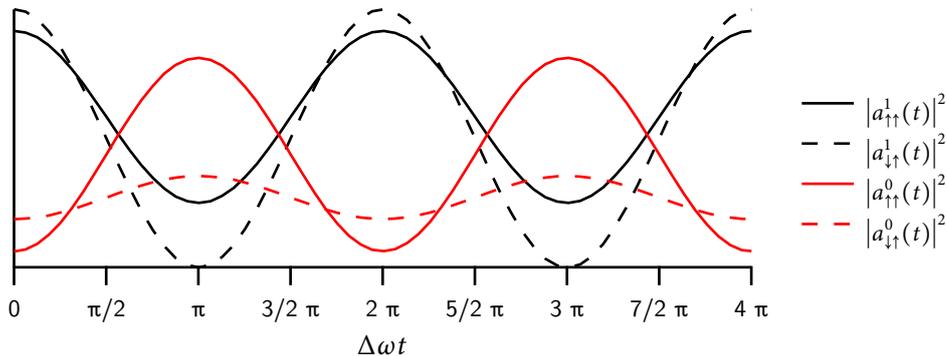


Abbildung 9.12: Amplituden der *Bell*-Zustände, welche in Gleichung 9.31 gezeigt sind. Man sieht den Phasensprung von π zwischen den Zuständen paralleler und antiparalleler Ausrichtung.

geschrieben werden [154]:

$$\begin{aligned}
 I(\tau) &\propto \int_0^\pi |a_{\uparrow\uparrow}^1(\tau)|^2 |Y_3^2(\theta)|^2 + 1.18 |a_{\downarrow\uparrow}^1(\tau)|^2 |Y_3^0(\theta)|^2 \\
 &\quad + |a_{\uparrow\uparrow}^0(\tau)|^2 |Y_3^2(\theta)|^2 + 1.18 |a_{\downarrow\uparrow}^0(\tau)|^2 |Y_3^0(\theta)|^2 d\theta \\
 &= \left(\frac{33}{4} - \frac{1}{2} \cos(\Delta\omega\tau)\right) \int_0^\pi |Y_3^2(\theta)|^2 d\theta \\
 &\quad + 1.18 \left(\frac{19}{4} + 5 \cos(\Delta\omega\tau)\right) \int_0^\pi |Y_3^0(\theta)|^2 d\theta \\
 &= 4.43 + 2.64 \cos(\Delta\omega\tau).
 \end{aligned} \tag{9.32}$$

Wegen der azimuthalen Symmetrie hängt Gleichung 9.32 nur vom Polarwinkel θ ab. Gleichung 9.32 verdeutlicht auch, dass das Wellenpaket zu Beginn ein Maximum aufweisen muss. Das stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, wie aus Abbildung 9.13 ersichtlich ist. Letztendlich ist diese Beobachtung eine Folge der einzelnen Amplituden zum Zeitpunkt $\tau = 0$, die in Abbildung 9.12 gezeigt sind und der relativen Ionisationsquerschnitte in die entsprechenden Kontinuumszustände. Da durch den $J_c = \frac{3}{2}$ -Rumpf die Situation komplizierter ist als in vergleichbaren Experimenten von *Gilb et al.* [154], kann dieses System nicht alleine durch zwei *Bell*-Zustände beschrieben werden. Als Folge davon müssen die unterschiedlichen Projektionen von J_c berücksichtigt werden und es werden – anders als in den Experimenten von *Gilb et al.* [154] – zu keinem Zeitpunkt die reinen *Bell*-Zustände ionisiert.

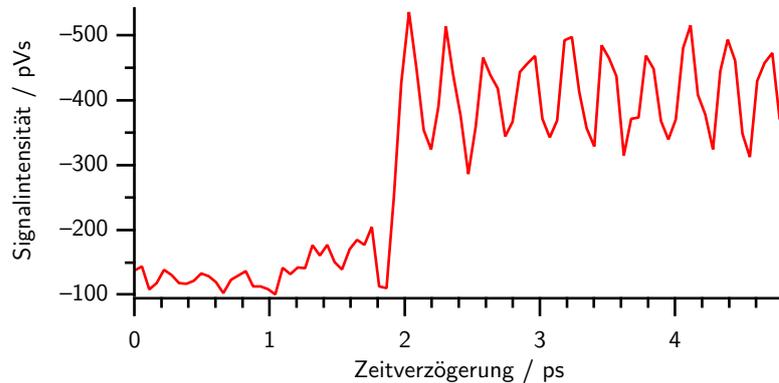


Abbildung 9.13: Vergrößerung des Wellenpakets zum Zeitpunkt $\tau = 0$, bei dem die Phase des Wellenpakets ein Maximum aufweist.

Ausblick

Gilb et al. messen in ihren Experimenten die winkelaufgelöste Verteilung der Photoelektronen [154]. Würde man ein solches Experiment für das Wellenpaket in Neon durchführen, könnte man nicht nur die integrale Photoionenausbeute aus Gleichung 9.32 messen, sondern hätte auch die Möglichkeit, die Projektionen des $J_c = \frac{3}{2}$ -Rumpfes genauer zu analysieren. Abbildung 9.14 zeigt die Simulation der Photoionenausbeute in Abhängigkeit des Winkels, indem aus Gleichung 9.32 nicht die integrale Intensität bestimmt wurde, sondern die Intensität als Funktion des Winkels. Da die Intensität zu beiden Seiten des Vektors des elektrischen Laserfeldes gleich ist, ist nur der eine Halbraum gezeigt. Phasensprünge von π sowie Winkel, in denen kein Wellenpaket gemessen werden sollte, können durch ein solches Experiment auch aufgelöst werden. So sollte beispielsweise bei $\theta = 90^\circ$, d. h. in Ausbreitungsrichtung des Lasers kein Wellenpaket beobachtet werden.

Die Verschränkung ließe sich durch ein *Stern-Gerlach*-Experiment, bei dem zusätzlich zum Spin des Elektrons auch der Drehimpuls des ionischen Rumpfes gemessen werden könnte, direkt messen. Ein solches Experiment müsste als Photoionen/Photoelektronen-Koinzidenzmessung durchgeführt werden. Dadurch könnte auch zwischen allen vier *Bell*-Zuständen differenziert werden.

Ein weiterer interessanter experimenteller Ansatz bestünde in der Messung der Polarisationsabhängigkeit des Wellenpakets. So wird $M = 0$ (s. Seite 109) für parallele Pola-

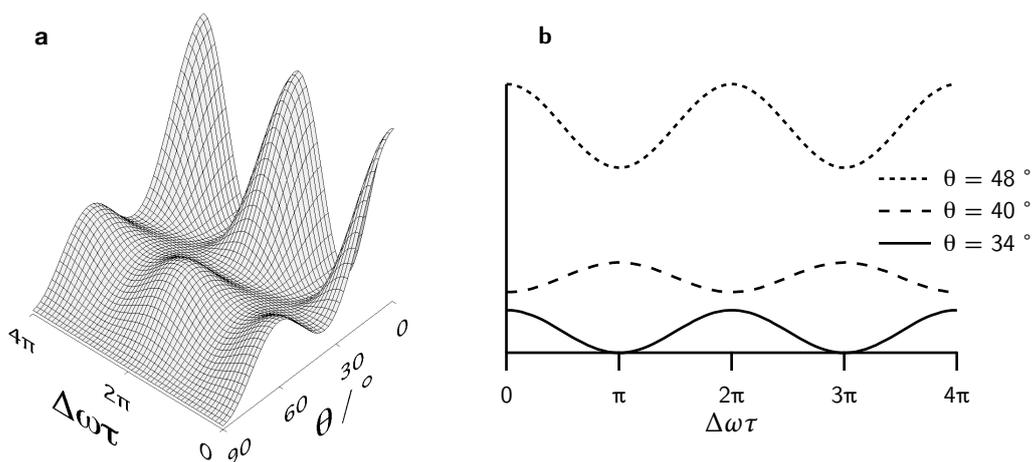


Abbildung 9.14: Simulation einer winkelaufgelösten Photoelektronenmessung des *Rydberg*-Wellenpakets in Neon. **a:** Eine zweidimensionale Darstellung, die das Wellenpaket in Abhängigkeit des Winkels wiedergibt. **b:** Schnitte durch diese Fläche bei verschiedenen Winkeln θ . Man sieht, dass zwischen $\theta = 34^\circ$ und $\theta = 40^\circ$ bzw. zwischen $\theta = 40^\circ$ und $\theta = 48^\circ$ ein Phasensprung von π auftritt.

risationen zu $M = 1$ [174] bei gekreuzten Polarisationen. Dadurch können beispielsweise Zustandsmischungen identifiziert werden [174].

Durch weitere Experimente kann auf diese Weise dieses kohärent angeregte, verschränkte System, für dessen Beschreibung ein vollständiger Satz an *Bell*-Zuständen nötig ist, grundlegend untersucht werden.

9.2.2 Kontrolle der transienten Anregung in Ne ($2P_{3/2} 3d$) durch einen geformten ultrakurzen XUV-Puls

Durchläuft breitbandige, kohärente Kurzpulsstrahlung ein resonantes Medium, so werden die einzelnen spektralen Anteile sowohl in ihrer Amplitude als auch in ihrer Phase beeinflusst, da sich der Brechungsindex des Mediums gemäß Gleichung 1.19 ändert. Interagiert das resonante Medium mit den auf diese Weise modifizierten, ultrakurzen Pulsen, dann werden so genannte kohärente Transienten angeregt, da die spektralen Anteile, die höher oder niedriger als die Resonanzfrequenz liegen, interferieren. Innerhalb des Pulses führt das zu einer Oszillation der Population des angeregten Zustandes. Beispiele für solche kohärenten Transienten finden sich im Infrarotbereich [175–177], aber auch im XUV-Bereich [164]. Im Infraroten werden häufig die Übergänge $5s \rightarrow 5p$ des Rubidiums ausgenutzt, die bei 780 nm ($2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$) und 795 nm ($2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$) liegen [178]. Die Wechselwirkung zwischen einem atomaren System und einem schwachen Femtosekundenlaserpuls mit dem elektrischen Feld $\epsilon_1(t)$ lässt sich mit der Störungstheorie erster Ordnung beschreiben und sagt für die zeitabhängige Amplitude des ersten angeregten Zustands $|1\rangle$

$$a_1^{(1)}(t) = \frac{\mu_{1g}}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \epsilon_1(t_1) e^{i\omega_{1g}t_1} dt_1 = \frac{-\mu_{1g}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E_1(\omega)}{\omega_{1g} - \omega} e^{i(\omega_{1g}-\omega)t} d\omega \quad (9.33)$$

voraus [176]. Hier ist μ_{1g} das Dipolmatrixelement des Übergangs, $E_1(\omega)$ die *Fourier*-Transformierte von $\epsilon_1(t)$ und ω_{1g} die Frequenz des Übergangs. Weiterhin wird angenommen, dass die Pulsdauer beträchtlich kürzer als die Lebensdauern aller beteiligten Zustände ist [176]. Die Interferenz lässt sich am Besten erkennen, wenn man die Amplitude des angeregten Zustands für den Zeitpunkt $t = 0$ betrachtet:

$$a_1^{(1)}(0) = \frac{-\mu_{1g}}{\hbar} \left(i\pi E_1(\omega_{1g}) + \wp \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E_1(\omega)}{\omega_{1g} - \omega} d\omega \right). \quad (9.34)$$

\wp heißt *Cauchyscher Hauptwert*. Der erste Term in Gleichung 9.34 hängt nur von den spektralen Komponenten des Pulses bei der Übergangsfrequenz ω_{1g} ab, während der zweite Term über alle anderen Frequenzen integriert [176]. Für einen *fourierlimitierten* Puls, der symmetrisch zu ω_{1g} ist, interferieren die spektralen Beiträge ober- und unterhalb von ω_{1g} destruktiv, da dieser Term gerade bei der Resonanzfrequenz ω_{1g} sein Vorzeichen ändert. Weil sich die nicht resonanten Beiträge jedoch sehr sensitiv gegenüber einer spektralen Phasenfunktion verhalten, kann ein geformter Puls die zeitabhängige Population des angeregten Zustands effektiv modulieren [176].

Um den Einfluss eines resonanten Gasfilters zu bestimmen, wurden zuerst Experimente mit Helium durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von *Strasser et al.* verglichen [164]. Dazu wurde ein Höhere-Harmonische-Strahl durch Helium geschickt, dessen Dichte über den Druck in der Spiegelkammer des Experiments (s. Abbildung 8.1) variiert werden konnte. Da ein $1s$ -Elektron von Helium durch die 15. Harmonische von 804 nm bei 23.09 eV resonant in ein $3p$ -Orbital angeregt werden kann [179], eignet sich dieses System gut, um die spektrale Phase des XUV-Puls zu modulieren. Anschließend wurde durch einen zweiten zeitverzögerten 804-nm-Laserpuls das angeregte $3p$ -*Rydberg*-Elektron ionisiert und dessen Photoelektronensignal detektiert. In Abbildung 9.15 ist die Intensität des Photoelektronensignals als Funktion der Zeitverzögerung der beiden Pulse für zwei verschiedene Helium-Filterdrücke gezeigt. *Strasser et al.* beschreiben die kohärenten Transienten mit einer gedämpften *Bessel*-Funktion erster Gattung [164]:

$$\left| a_1^{(1)}(t) \right|^2 \propto e^{-\Gamma t} \left| J_0 \left(\sqrt{4\alpha\Gamma t} \right) \right|^2 \quad (9.35)$$

Das Argument der *Bessel*-Funktion hängt dabei von der *dopplerverbreiterten* Linienbreite des $1s \rightarrow 3p$ -Übergangs ab sowie von der optischen Dichte α des resonanten Gasfilters, die über

$$\alpha = \sigma l N \quad (9.36)$$

vom Absorptionsquerschnitt des Mediums σ , von der Weglänge l und von der Anzahl der Teilchen N abhängt. Durch die Interferenz von spektralen Komponenten, die resonant bzw. nicht resonant zur Anregungsfrequenz sind, kommt es zu einer Oszillation der Population des angeregten Zustandes, die bei optimal geformten Laserpulsen auch zu einer Verstärkung der transienten Anregung führen kann, wie *Dudovich et al.* gezeigt haben [176].

Um die Filterdrücke genauer regeln zu können und gleichzeitig den Filterdruck vom

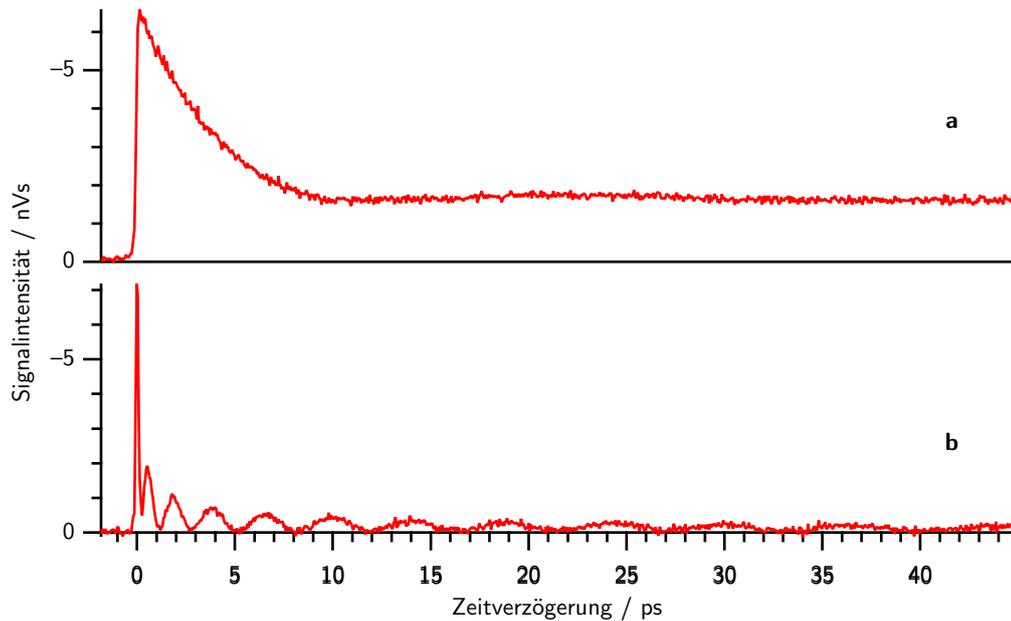


Abbildung 9.15: Zeitabhängige Anregungs-Nachweis-Photoelektronenausbeuten von Helium. Die 15. Harmonische regt ein $1s$ -Elektron in ein $3p$ -Orbital an. Das Elektron wird durch einen nachfolgenden 804-nm-Laserpuls ionisiert. Der Heliumdruck in der Experimentierkammer betrug in beiden Fällen $p = 5.5 \times 10^{-6}$ mbar, in **b** wurde zusätzlich in der Spiegelkammer des Experiments ein resonanter Helium-Filter von $p = 2.5 \times 10^{-4}$ mbar appliziert.

Druck in der Experimentierkammer zu entkoppeln, wurde ein zusätzlicher Gaseinlass in der Spiegelkammer (vgl. Abbildung 8.1) angebracht. Da die Weglänge der Höhere-Harmonischen-Strahlung in der Spiegelkammer sehr groß ist, haben auch kleine Druckänderungen eine große Auswirkung auf die Phasenfunktion der Harmonischen. Auf diese Weise wird ein sehr großer Bereich zugänglich, in dem die Harmonische durch diesen resonanten Filter geformt werden kann, ohne dass dazu der Gasdruck in der Experimentierkammer geändert werden muss.

Vergleichbare Experimente sind auch mit Neon möglich, da hier resonante Anregungen im Bereich der 13. Harmonischen von 804 nm liegen (vgl. Abbildung 9.2). Abbildung 9.16 zeigt die zeitaufgelöste Intensität der Photoelektronenausbeute für drei verschiedene Filterdrücke. Auch hier sind die Oszillationen der kohärenten Anregung gut zu erkennen, die in Abhängigkeit der Dichte des resonanten Gasfilters im gleichen Zeitbereich unterschiedlich oft oszillieren.

Für eine Simulation der Messwerte mit einer *Bessel*-Funktion entsprechend Gleichung 9.35 ist es zum einen erforderlich, dass die Linienbreite der Resonanz viel kleiner ist als die

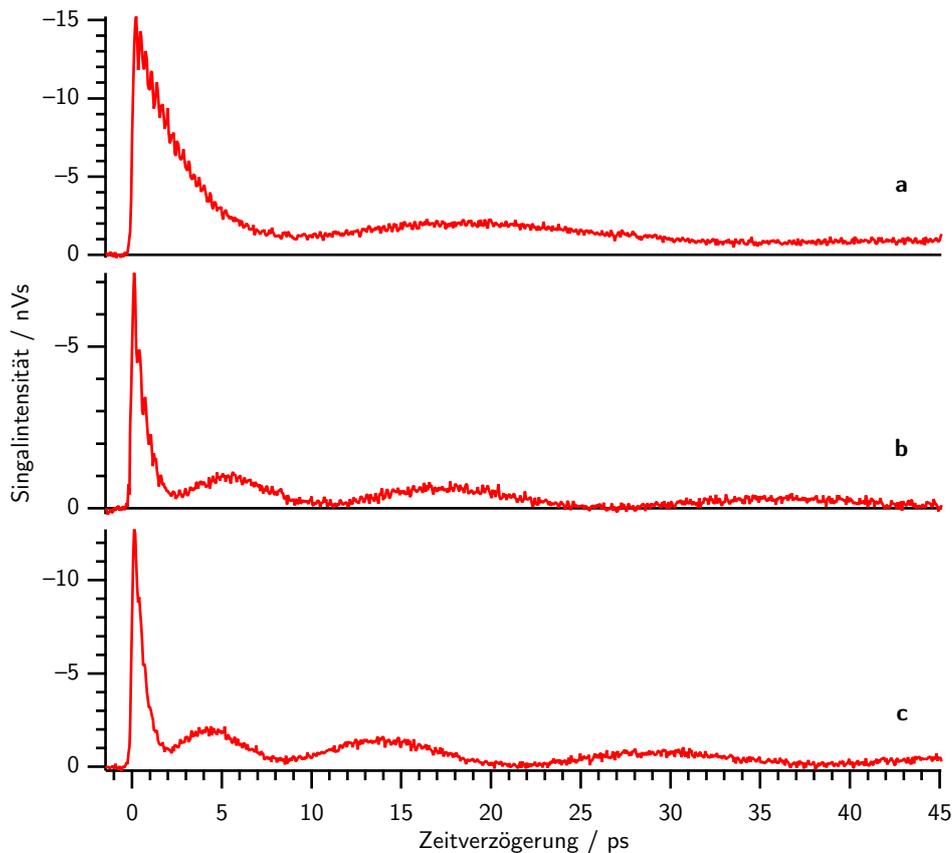


Abbildung 9.16: Zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Photoelektronenausbeuten von Neon. Die 13. Harmonische regt ein $3d$ -Rydberg-Wellenpaket an, das durch einen zeitverzögerten 804-nm-Laserpuls ionisiert wird. Der Neondruck in der Experimentierkammer betrug bei allen drei Messungen $p = 7 \times 10^{-5}$ mbar, der Druck des resonanten Neon-Filters in der Spiegelkammer betrug $p = 3 \times 10^{-5}$ mbar (a), $p = 1 \times 10^{-4}$ mbar (b) und $p = 3 \times 10^{-4}$ mbar (c).

Bandbreite des Anregungspulses, zum anderen muss dessen Spektrum symmetrisch zur Resonanzfrequenz ausgerichtet sein [164, 180]. Da innerhalb der Bandbreite der 13. Harmonischen jedoch zwei Rydberg-Übergänge des Neons liegen, ist das theoretische Modell aus Gleichung 9.33 besser geeignet, die transiente Population des angeregten Zustands zu beschreiben. Eine Anpassung der Messdaten an Gleichung 9.33 gestaltet sich aus verschiedenen Gründen jedoch schwierig. Da der nicht resonante Anteil äußerst stark von der spektralen Lage des Anregungspulses relativ zur Resonanzfrequenz abhängt, muss das Spektrum des XUV-Pulses genau bekannt sein. Wie in Kapitel 8.4 ausführlich dargelegt wurde, hängt die spektrale Zusammensetzung der Höhere-Harmonische-Strahlung sensibel von experimentellen Parametern wie Staudruck des Konversionsmediums und Fokalintensität

des Laserpulses ab. Da der hier verwendete experimentelle Aufbau keine genaue Bestimmung der spektralen Lage der 13. Harmonischen erlaubt, kann diese nur mit Gleichung 2.12 abgeschätzt werden, wie in Abbildung 9.2 gezeigt ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die ausgesprochen kritische Abhängigkeit der transienten Population des angeregten Zustands von der spektralen Phase des XUV-Pulses, wie zahlreiche Pulsformungsexperimente im Infrarotregime zeigen [176, 177, 181–183].

Diese Experimente zeigen jedoch, dass Pulsformungstechniken nicht nur im sichtbaren Spektralbereich angewendet werden können, sondern auch im XUV-Bereich bei Photonenenergien jenseits von 20 eV. Ein XUV-Puls, dessen Phasenfunktion durch die Wechselwirkung mit einem resonanten Gasfilter moduliert wird, kann Zustände kohärent anregen und so deren transiente Population kontrollieren. Nach den Arbeiten von *Strasser et al.* [164] geben diese Experimente ein weiteres Beispiel dafür, wie atomare Prozesse im XUV-Bereich kontrolliert werden können.

9.2.3 Kontrolle des Rydberg-Wellenpakets in Neon durch einen geformten XUV-Puls

Um den Einfluss des geformten XUV-Pulses auf das *Rydberg*-Wellenpaket in Neon zu bestimmen, wurden Messungen bei definierten experimentellen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurde der Druck des resonanten Neon-Filters in der Spiegelkammer auf $p = 1 \times 10^{-4}$ mbar eingestellt. In Abbildung 9.17 ist gezeigt, dass die Oszillationen der kohärenten Transienten von der höher frequenten Schwingung des Wellenpakets überlagert ist. Da man keine exakte Lösung hat, um die transiente Anregung anzupassen, wurde eine synthetische Funktion benutzt. Diese Funktion bestand aus der Summe eines *gauß*-überfalteten Abfalls erster Ordnung und drei weiteren *Gauß*-Profilen. Die *Gauß*-Überfaltung spiegelt in erster Linie den Einfluss der Zeitauflösung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen wider. Die schwarze Kurve in Abbildung 9.17a zeigt die an die Messdaten angepasste Funktion. Der Einfluss des geformten XUV-Pulses auf die Oszillation des Wellenpaket lässt sich aus der Differenz der Messdaten und der an die kohärenten Oszillationen angepassten Funktion gut veranschaulichen, wie in Abbildung 9.17b gezeigt ist. Es ist deutlich zu sehen, dass die Oszillation des Wellenpakets von einer Schwebung überlagert ist und an den Stellen ein Minimum aufweist, an denen auch die transiente Anregung minimal ist. Um die Amplitude der Wellenpaketoszillation auf die Intensität der transienten Population des angeregten Zustandes zu normieren, lässt sich die Berechnung des Kontrasts der

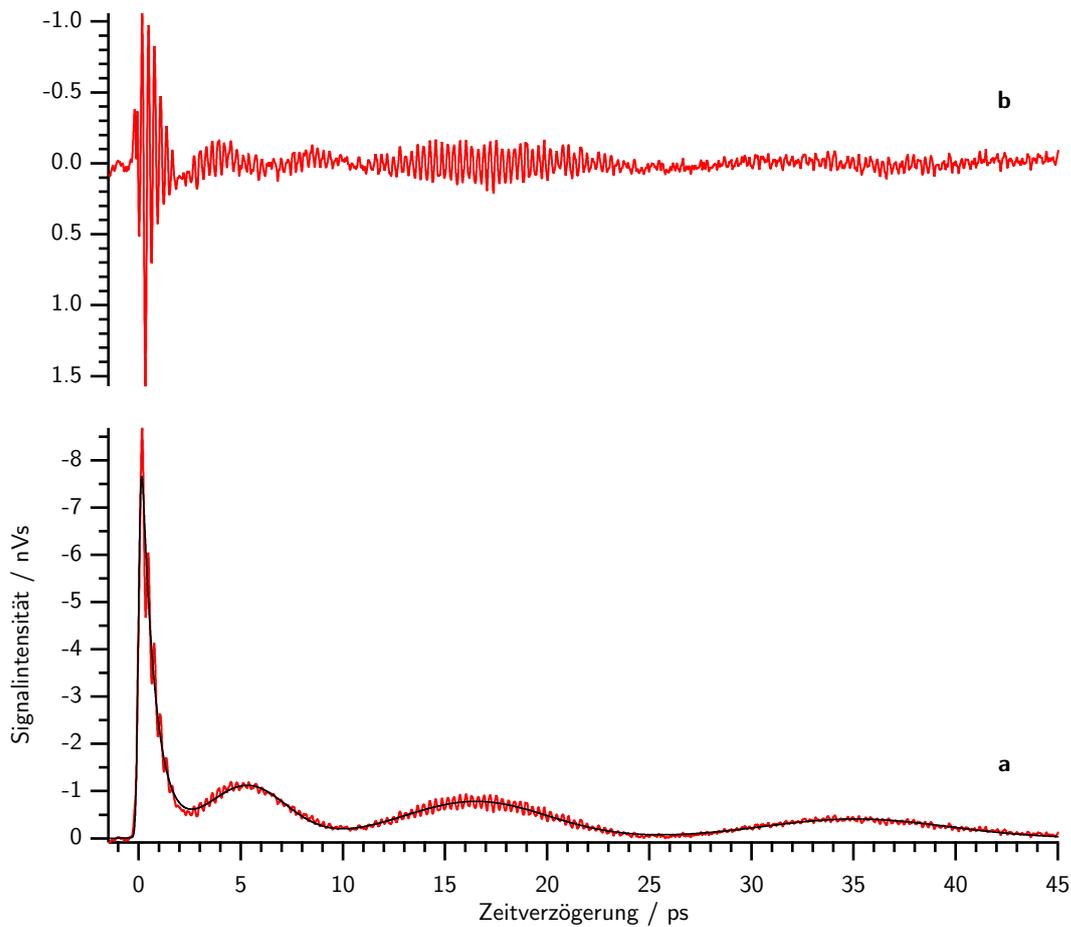


Abbildung 9.17: Einfluss des geformten XUV-Pulses auf das Wellenpaket. **a:** Der Oszillation der transienten Anregung ist die höher-frequente Schwingung des Wellenpakets überlagert. Die transiente Anregung wurde mit einer synthetischen Funktion angepasst (schwarze Kurve). **b:** Aus der Differenz der Messdaten und der synthetischen Kurve kann das Verhalten des Wellenpakets besser verfolgt werden.

Wellenpaketschwingung für einzelnen Bereiche heranziehen (vgl. Gleichung 9.3). Man erhält daraus Werte zwischen $C = 0.3$ und $C = 0.4$. Da sich der Kontrast jeweils nur für ein enges Zeitverzögerungsintervall bestimmen lässt, sind die Werte mit einer hohen Standardabweichung behaftet und unterscheiden sich deswegen nicht signifikant in den einzelnen Zeitbereichen. Sie liegen jedoch deutlich unter dem Wert für den Kontrast von $C = 0.50$, der für einen ungeformten XUV-Puls erhalten wird. Die Oszillation des Wellenpakets skaliert also im Wesentlichen mit der Intensität der transienten Anregung. Über das Ausmaß der Wechselwirkung mit dem resonanten Neon-Filter kann jedoch die Amplitude des Wellenpakets kontrolliert werden.

Um die Phase des Wellenpakets zu untersuchen wurde eine Sinusfunktion über den gan-

zen in Abbildung 9.17 gezeigten Zeitbereich an die Schwingung angepasst, wobei nur die Werte im Zeitintervall von 12 ps bis 21 ps beachtet wurden. Die angepasste Schwingung ist in Abbildung 9.18 für einige Zeitbereiche der gemessenen Oszillation gegenübergestellt. Es werden Phasensprünge von π beobachtet bei Verzögerungszeiten von 0 ps, 2 ps, 6.5 ps und 10.5 ps. Durch die Wechselwirkung der XUV-Pulse mit einem resonanten Medium werden diese so geformt, dass sich die Phase des kohärent angeregten Wellenpakets kontrollieren lässt.

Diese Beobachtung knüpft an frühere Ergebnisse an: *Chatel et al.* haben für den Infrarotbereich gezeigt, dass sich die Phase eines Wellenpakets in Rubidium durch geformte Laserpulse kohärent kontrollieren lässt [88]. Sowohl *Felinto et al.* als auch *Ban et al.* verwenden resonante Übergänge in Rubidium, um Laserpulse im Infraroten so zu formen, dass sie die Dynamik der angeregten Zustände beeinflussen [175, 184]. Durch die Dichteveriation des Rubidium-Filters wird auf diese Weise die kohärente Kontrolle dynamischer Prozesse in Rubidium zugänglich.

In diesen Experimenten werden Übergänge im XUV-Bereich verwendet, um ultrakurze, kohärente Pulse zu formen. Mit der Kontrolle über die Phasenfunktion des XUV-Pulses lässt sich nicht nur die Anregung der kohärenten Transienten kontrollieren, sondern auch

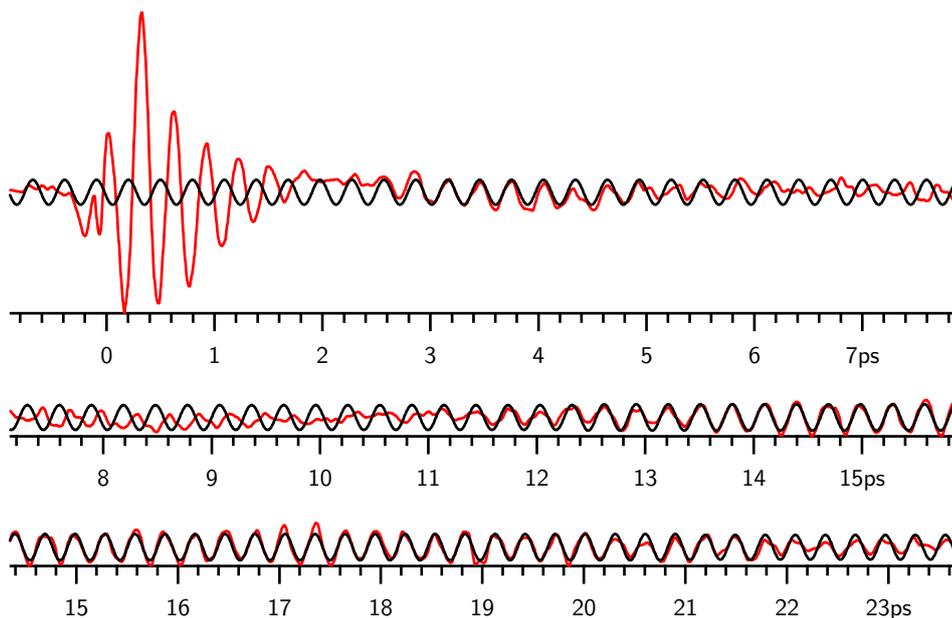


Abbildung 9.18: Relative Phase des gemessenen Wellenpakets (rote Kurve) zu einer Sinusschwingung, die an die gemessenen Werte im Zeitbereich zwischen 12 und 21 ps angepasst wurde (schwarze Kurve). Es werden Phasensprünge von π bei 0 ps, 2 ps, 6.5 ps und 10.5 ps beobachtet.

die Phase des angeregten Wellenpakets in Neon.

10 Kontrolle der Anregung innerer Freiheitsgrade von N_2^+

10.1 Einführung

Kohärente Kontrolle von photoinduzierten chemischen oder physikochemischen Prozessen durch geformte Laserpulse ist in den letzten Jahren immer stärker in den Fokus von wissenschaftlichen Experimenten gerückt. Davon zeugen viele in der Literatur veröffentlichte Arbeiten [25, 95, 185]. Das Augenmerk liegt dabei darauf, selektiv Bindungen zu brechen [30] oder auch Umlagerungen zu induzieren [186]. Häufig kommen dabei rückgekoppelte Experimente zum Einsatz, bei denen mit Hilfe von evolutionären Algorithmen und programmierbaren Pulsformern optimierte Pulsformen gesucht werden [25, 30–32, 95, 185, 187, 188]. Die durch solche Experimente gefundenen optimierten Pulsformen sind oft sehr komplex und deswegen in den meisten Fällen nur schwer zu interpretieren in dem Sinne, dass ihrer spektralen Phase weder eine analytische Funktion noch ein bestimmter photoninduzierter Prozess zugeordnet werden kann. Deswegen kann in vielen Fällen die Interpretation vereinfacht werden, wenn man die spektrale Phase nur als Polynom der Laserfrequenz ω variiert:

$$\varphi(\omega) = \sum_{i=0}^i b_i(\omega - \omega_0)^i = b_0 + b_1(\omega - \omega_0) + b_2(\omega - \omega_0)^2 + b_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (10.1)$$

Wird nur der quadratische Term der spektralen Phase moduliert, so werden Laserpulse generiert, bei denen sich über den zeitlichen Verlauf des Femtosekundenpulses die Frequenz linear ändert. Solche sog. gechirpten Laserpulse wurden schon verwendet, um Alkalidimere zu ionisieren [35, 189], hoch schwingungsangeregte zweiatomige Moleküle zu präparieren (*vibrational ladder climbing*) [190, 191], Schwingungswellenpakete anzuregen [192, 193] sowie um Population von Atomen in einem Dreiniveausystem zu transferieren [194, 195]. Vor kurzem haben *Englert et al.* den kubischen Term der Phasenfunktion aus Gleichung 10.1

variiert, um die Wechselwirkung von Femtosekundenlaserpulsen mit dielektrische Materialien zu optimieren [196].

Durch die große Bandbreite von Femtosekundenlasern und die Möglichkeit, die spektrale Phase und Amplitude zu kontrollieren, können Atome und Moleküle in bestimmten Quantenzuständen erzeugt werden. Außerdem ermöglicht die hohe Fokalintensität die Manipulation der Population in diesen Quantenzuständen durch nicht lineare Anregung. Es kamen schon unterschiedliche Anregungstechniken zur Anwendung, um beispielsweise die Verteilung von zweiatomigen Molekülen zwischen einzelnen Rotationsniveaus zu kontrollieren. So haben *Hasegawa* und *Oshima* die Intensität von Femtosekundenpulsen variiert, um die Rotationsanregung von NO gezielt einzustellen [197]. Auf eine ähnliche Art und Weise haben *Meijer et al.* durch doppelpuls-stimulierte Ramananregung die Rotationsanregung in NO beeinflussen können [198]. Oftmals werden zweiatomige Moleküle durch nicht resonante Anregung mittels Femtosekundenlaserpulsen auch am Vektor des elektrischen Feldes ausgerichtet. In diesem Fall lassen sich Rotationswellenpakete beobachten [199]. Das wurde am Beispiel von molekularem Stickstoff auch schon gezeigt, wobei linear gechirpte Laserpulse zum Einsatz kamen [200]. In den letzten Jahren wurde auch die kontrollierte Ausrichtung von N_2 durch geformte Laserpulse mittels Pulsformer in experimentellen [201] und theoretischen [202] Arbeiten untersucht. Rückgekoppelte Experimente wurden auch schon verwendet, um die Ionisationsausbeute von NO in verschiedenen vibrationsangeregten Zuständen des elektronischen Grundzustands von NO^+ zu optimieren [203].

Es werden unterschiedliche Methoden angewendet, um die Wechselwirkung zwischen Teilchen und Femtosekundenstrahlung zu charakterisieren. Mit der Flugzeitmassenspektrometrie beispielsweise können die Ausbeute und die Geschwindigkeitsverteilung von Fragmentationen als Funktion der Laserintensität bestimmt werden [204]. Darüber hinaus kann mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie Einblicke in die Verteilung der inneren Energie auf die einzelnen Photoionen gewonnen werden, die während der Wechselwirkung mit intensiven Laserpulsen gebildet werden [205]. Der Vorteil der in diesen Experimenten angewandten Fluoreszenzspektroskopie liegt darin, dass sie den Fluoreszenzprozess von der Bandbreite der anregenden Strahlung entkoppelt. So wird gegenüber der Photoelektronenspektroskopie eine sehr viel höhere spektrale Auflösung erreicht. Das kann dazu verwendet werden, die Energiedissipation nach Anregung oder Ionisation durch einen intensiven Femtosekundenlaserstrahl innerhalb der verschiedenen Freiheitsgrade einer angeregten Ions oder Moleküls genau zu charakterisieren [206].

Molekularer Stickstoff ist ein geeignetes Modellsystem, weil die strahlende Relaxation von angeregtem N_2^+ schon aussgiebig untersucht wurde, zum einen nach Anregung durch XUV-Strahlung [207, 208] oder weiche Röntgenstrahlung [128, 209–211] als auch nach Anregung durch Elektronenstoßionisation [212].

Fluoreszenz nach Ionisation von N_2 kommt hauptsächlich aus zwei unterschiedlichen elektronischen Übergängen, zum einen im UV/Vis-Bereich aus dem Übergang $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, zum anderen im VUV-Bereich aus dem Übergang $N_2^+(C^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$.

Bei den meisten Arbeiten, die sich bisher mit der Kontrolle der Schwingungs- oder Rotationsverteilung in zweiatomigen Molekülen beschäftigt haben, standen Prozesse in neutralen Teilchen im Vordergrund und die Ionisation wurde vermieden. In den hier vorgestellten Experimenten wird die Ionisation von N_2 durch 804-nm-Laserstrahlung untersucht. Abbildung 10.1 zeigt das Anregungsschema. Die Fluoreszenz von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ gibt Aufschluss über die Dynamik der Multiphotonenionisation, die zur Schwingungs- und Rotationsanregung des N_2^+ -Kations führt. Es zeigt sich außerdem, dass die Rotationsverteilung durch

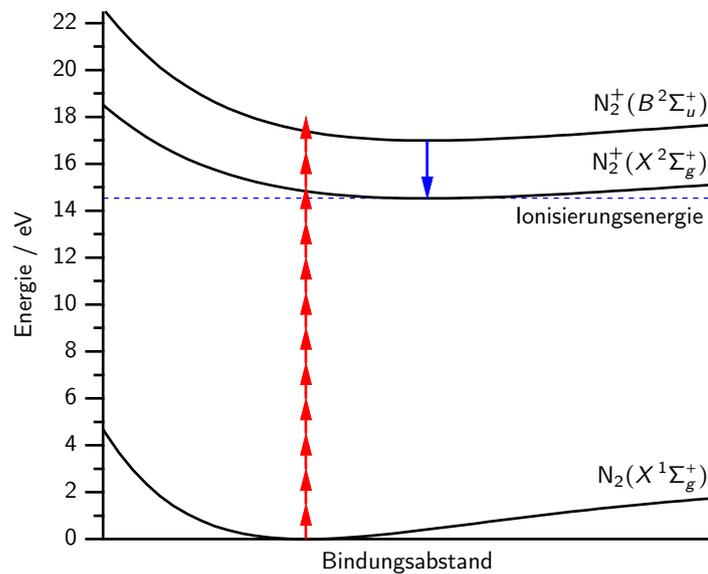


Abbildung 10.1: Schematisches Anregungsschema: N_2 wird aus dem Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ durch Multiphotonenionisation durch einen 804-nm-Laserstrahl in den ionischen $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand angeregt. Die Fluoreszenz (durch einen blauen Pfeil dargestellt) findet aus diesem angeregten Zustand in den ionischen Grundzustand $X^2\Sigma_g^+$ statt. Fluoreszenz aus dem nicht gezeigten ionischen Zustand $A^2\Pi_u$ findet auch statt, kann aber mit dem hier verwendeten Aufbau nur schwer nachgewiesen werden, da die Emission sehr nahe bei der Wellenlänge des anregenden Lasers liegt.

linear gechirpte Laserpulse kontrolliert werden kann.

10.2 Experimentelle Ergebnisse

10.2.1 Schwingungsanregung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$

Abbildung 10.2 zeigt ein Übersichtsfluoreszenzspektrum von N_2^+ nach Ionisation durch einen *fourierlimitierten* Femtosekundenpuls (804 nm, 85 fs, 1 mJ/Puls) im Bereich von 340 bis 510 nm. Das Spektrum wird bestimmt von den intensiven Emissionslinien des ersten Bandensystems des elektronischen Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ [213]. Molekularer Stickstoff hat im elektronischen Grundzustand die Elektronenkonfiguration $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$ [80]. Multiphotonenionisation von molekularem Stickstoff durch intensive Laserstrahlung führt zur Bildung von angeregten N_2^+ -Kationen im $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand durch die starke Kopplung des Laserfeldes an eines der $\sigma_u 2s$ -Innervalenzelektronen [206, 214]. Werden Elektronen aus den Molekülorbitalen $\sigma_g 2p$ oder $\pi_u 2p$ ionisiert, dann wird N_2^+ im Zustand $X^2\Sigma_g^+$ (Grundzustand) bzw. $A^2\Pi_u$ (erster angeregter Zustand) gebildet. Die Ionisierungsenergien der ionischen Zustände sind in Tabelle 10.1 aufgeführt. Jeder dieser drei elektronischen Zustände konnte durch photoelektronenspektroskopische Methoden nach Anregung mit intensiven Laserfeldern schon nachgewie-

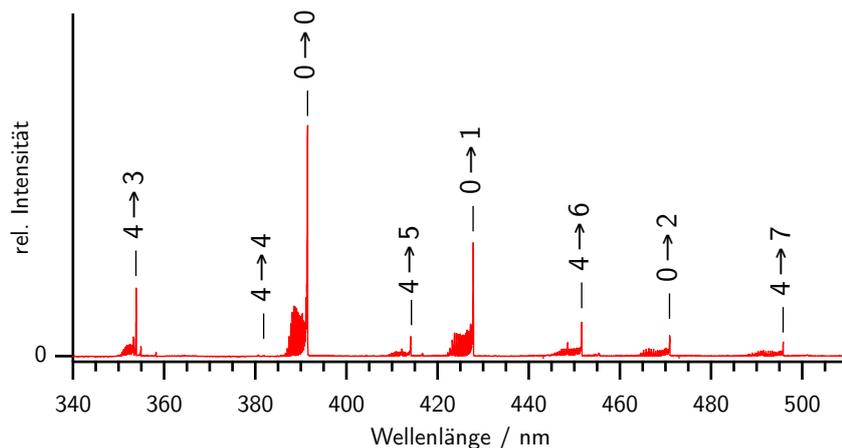


Abbildung 10.2: Fluoreszenzspektrum von N_2^+ nach Ionisation mit einem Femtosekundenlaserpuls (804 nm, 85 fs, 1 mJ/Puls). Die ausgezeichneten Übergänge sind dem ersten negativen Bandenspektrum des elektronischen Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ zugeordnet. Die dominanten Schwingungsübergänge $v' \rightarrow v''$ sind ausgezeichnet, wobei v' den Schwingungszustand des Ausgangs- und v'' den Schwingungszustand des Endzustands bezeichnet.

Tabelle 10.1: Ionisierungsenergien IE von molekularem Stickstoff für die unteren drei elektronischen Zustände des N_2^+ [213].

elektronische Zustände von N_2^+	$X^2\Sigma_g^+$	$A^2\Pi_u$	$B^2\Sigma_u^+$
Ionisierungsenergien IE/eV	15.58	16.70	18.75

sen werden [205]. Die Bildung von N_2^+ im Zustand $B^2\Sigma_u^+$ ist auf die direkte Kopplung des Laserfeldes an ein Innervalenzelektron zurückzuführen und nicht etwa auf die Wechselwirkung von Photoelektronen, die durch das elektrische Feld in Richtung des Ions zurückbeschleunigt werden, da durch Ionisation mit zirkular polarisiertem Licht keine signifikante Abnahme der Fluoreszenz beobachtet wird [214, 215].

Das in Abbildung 10.2 gezeigte Spektrum unterscheidet sich von früheren in der Literatur veröffentlichten Spektren [214]. Dabei wurde der Femtosekundenlaser in Luft fokussiert und die Fluoreszenz des im Fokus entstandenen Plasmas gemessen. Dies hat zur Folge, dass auch Fluoreszenz aus elektronisch angeregtem neutralem N_2 nachgewiesen wurde. Die intensiven Übergänge konnten dem elektronischen Übergang $N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ zugewiesen werden [214]. Der entscheidende Unterschied zu den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimenten besteht darin, dass hier die Fluoreszenz nach Fokussieren des Lasers in einen Gasjet gemessen wurde. Auf diese Weise konnten die Experimente bei wesentlich niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Es konnten so Stöße zwischen den Molekülen ausgeschlossen werden, die zur Fluoreszenz aus neutralem, elektronisch angeregtem N_2 führen [214]. Abbildung 10.3 zeigt die Fluoreszenzintensität des $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ -Übergangs als Funktion des Staudrucks. Die Fluoreszenzintensität hängt linear vom Staudruck ab. Deswegen können Stoßdeaktivierungsprozesse ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wird ausschließlich Emission von Fluoreszenzstrahlung aus $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ beobachtet.

Das in Abbildung 10.2 gezeigte Fluoreszenzspektrum wird vom Übergang $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ dominiert. Diese Bande ist genauso wie die anderen, schwächeren Banden blau abschattiert. Etwas schwächer sind die Übergänge $B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 1, 2$. Weitere Fluoreszenzemissionen finden aus schwingungsangeregtem N_2^+ statt ($B^2\Sigma_u^+, v' = 4 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 3, 4, 5, 6, 7$). Fluoreszenzemission aus $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 1, 3, 5)$ wird auch beobachtet. Allerdings sind die Intensitäten wesentlich geringer. Der Übergang $v' = 4 \rightarrow v'' = 4$ ist sehr schwach und außerdem blau verschoben relativ zum Übergang $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$. Das ist auf niedrige *Franck-Condon*-Faktoren zurückzuführen.

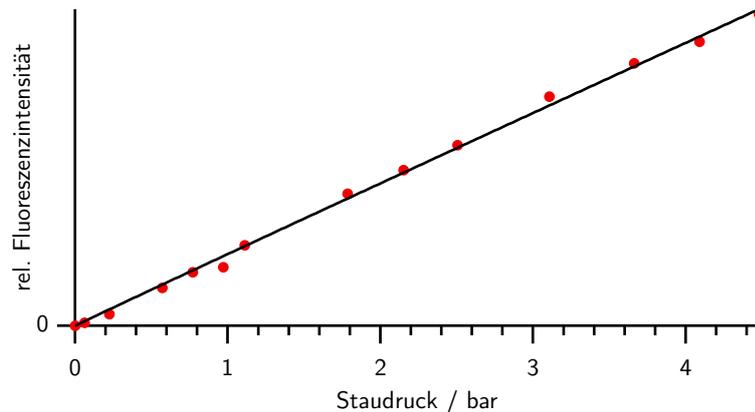


Abbildung 10.3: Intensität des Fluoreszenzsignals für den Übergang $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ in Abhängigkeit des Staudrucks von N_2 vor der Düse (rote Punkte). Eine Anpassung der experimentellen Daten an die Funktion $I = p^m$ ergibt $m = 0.99 \pm 0.02$ (schwarze Linie).

ren. Die Schwingungsverteilung des Kations N_2^+ im $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand kann aus den Intensitäten unter Zuhilfenahme der *Franck-Condon*-Faktoren der einzelnen Schwingungsübergänge bestimmt werden. Dies ist in [Abbildung 10.4](#) gezeigt. Es wird N_2^+ in den Zuständen $B^2\Sigma_u^+, v = 0, 1, 3, 4, 5$ gebildet, wobei die Schwingungszustände $v = 0$ und $v = 4$ dominieren.

Tabelle [10.2](#) gibt eine Übersicht über die relevanten *Franck-Condon*-Faktoren. Die beobachtete Bildung von N_2^+ in angeregten Schwingungsniveaus steht in starkem Kontrast zur direkten Photoionisation von N_2 , bei der fast ausschließlich N_2^+ im Schwingungsgrundzustand und im ersten angeregten Zustand gebildet wird. Dabei wird – wie in [Abbildung 10.4](#) gezeigt – die Zustände $B^2\Sigma_u^+, v = 0$ und $B^2\Sigma_u^+, v = 1$ im Verhältnis 8:1 gebildet, was auf

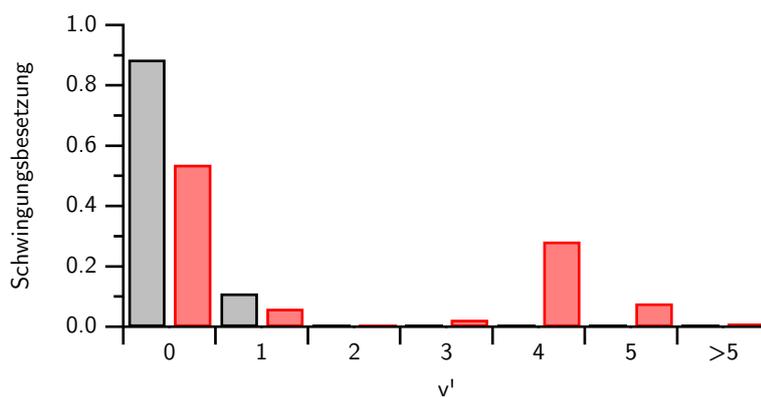


Abbildung 10.4: Relative Besetzung der Schwingungsniveaus in $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ nach Ionisation mit intensiver Femtosekundenlaserstrahlung (rot). Zum Vergleich ist auch die Verteilung für die direkte Ionisation angegeben (grau).

Tabelle 10.2: Franck-Condon-Faktoren für das erste negative Bandensystem von N_2^+ (der Übergang $B^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''$) [213].

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5
0	6.481×10^{-1}	3.010×10^{-1}	4.897×10^{-2}	2.733×10^{-3}	7.396×10^{-6}	
1	2.619×10^{-1}	2.149×10^{-1}	4.041×10^{-1}	1.118×10^{-1}	7.402×10^{-3}	
2	7.045×10^{-2}	2.889×10^{-1}	4.542×10^{-2}	4.123×10^{-1}	1.711×10^{-1}	1.169×10^{-2}
3	1.565×10^{-2}	1.364×10^{-1}	2.250×10^{-1}	1.628×10^{-3}	3.876×10^{-1}	2.201×10^{-1}
4	3.161×10^{-3}	4.369×10^{-2}	1.699×10^{-1}	1.467×10^{-1}	4.751×10^{-3}	3.639×10^{-1}
5	6.104×10^{-4}	1.150×10^{-2}	7.354×10^{-2}	1.720×10^{-1}	8.446×10^{-2}	1.630×10^{-2}
6	1.151×10^{-1}	2.709×10^{-3}	2.427×10^{-2}	9.661×10^{-2}	1.550×10^{-1}	4.373×10^{-2}
7	2.084×10^{-5}	5.980×10^{-4}	6.830×10^{-3}	3.870×10^{-2}	1.093×10^{-1}	1.305×10^{-1}

die Franck-Condon-Faktoren für den Ionisationsschritt zurückzuführen ist [213]. Da der Franck-Condon-Faktor für den Übergang $N_2(X^1\Sigma_g^+, v'' = 0) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 4) + e^-$ sehr schwach ist (7.398×10^{-6}), sollte kein $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 4)$ gebildet werden [213]. Das entspricht auch der Beobachtung für die direkte Ionisation. Diese offensichtliche Diskrepanz zwischen den verschiedenen experimentellen Ergebnissen kann erklärt werden, wenn man resonante Zwischenzustände mit in Betracht zieht. Auch frühere Experimente, bei denen N_2 durch Multiphotonenionisation mit einem Nanosekundenlaser ionisiert wurde, zeigen eine Veränderung der Schwingungsverteilung [216]. Aus diesem Grund erscheint es plausibel, dass auch im Fall von Femtosekundenlasern Zwischenzustände eine Rolle spielen. Ein möglicher Zustand ist der $a^1\Pi_g$ -Zustand von N_2 , der mit sechs 804-nm-Photonen erreicht werden kann [213]. Sechs 804-nm-Photonen entsprechen einer Anregungsenergie von 9.26 eV, mit der der $a^1\Pi_g, v = 3$ -Zustand erreicht werden kann. Der Franck-Condon-Faktor für diesen Übergang ist 0.1832 [213]. Dies ist um mehrere Größenordnungen höher als die direkte Ionisation in den B-Zustand des N_2^+ -Kations. Allerdings muss auch in Betracht gezogen werden, dass die hohen Feldstärken von Femtosekundenlasern starke Stark-Verschiebungen in Molekülen induzieren können, was dazu führt, dass Zwischenzustände in Resonanz geschoben werden können, wenn sich das Laserfeld über die Pulsdauer weg verändert [51]. Das wurde auch schon in früheren Experimenten beobachtet, in denen sich Valenz- und Rydberg-Zustände unterschiedlich verhielten und dadurch erst die beobachteten Photoelektronenspektren erklärt werden konnten [205]. Die Intensität des fourierlimitierten Pulses, der in den Experimenten zum Einsatz kam, wird auf etwa $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ geschätzt. Das ist vergleichbar mit früheren Experimenten [205]. Aus diesem Grund können auch andere Schwingungsniveaus des $a^1\Pi_g$ -Zwischenzustands während der Dauer des 804-nm-Laserpulses in Resonanz verschoben werden.

Aus früheren Arbeiten zur Tunnelionisation von H_2 ist bekannt, dass die Ionisation von zweiatomigen Molekülen in starken Laserfeldern nicht immer der vorhergesagten *Franck-Condon*-Verteilung entspricht [217]. Dieses Verhalten wurde der starken Abhängigkeit der Ionisationsrate vom internuklearen Abstand zugeschrieben. Jüngere theoretische Arbeiten an H_2 und N_2 modellieren diese Nicht-*Franck-Condon*-Beiträge der Schwingungsverteilung von zweiatomigen Molekülen nach Ionisation durch intensive Laserfelder unter Zuhilfenahme der *Born-Oppenheimer*-Näherung [218]. Allerdings werden für die Multiphotonenionisation von N_2 in den X -Zustand von N_2^+ mit intensiven Lasern eine Besetzung der Schwingungsniveaus von 94% in $v = 0$ und 6% in $v = 1$ gemessen, gegenüber 90% in $v = 0$ für schwache Laserfelder [218]. Dieses Verhältnis kann durch optimierte Fokalintensitäten weiter erhöht werden [218]. Zu ähnliche Resultaten kommen *Becker* und *Bandrauk*, die die Schwingungsverteilung von N_2^+ nach Ionisation durch einen 800-nm-200-fs-Laserpuls berechnet haben [219]. Auch hier ist für den Übergang $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ die Schwingungsbesetzung zugunsten niedriger Schwingungsniveaus verschoben, was im Gegensatz zur Voraussage der Besetzung aus den *Franck-Condon*-Faktoren steht. Als Grund für diese Verschiebung wird eine Abnahme der Ionisationsrate für hohe Laserfeldstärken bei Ionisation mit niedrigfrequenten Laserfeldern genannt [219]. Bei diesen theoretischen Betrachtungen [218, 219] wurde der Einfluss von Zwischenzuständen nicht berücksichtigt, ist aber für die genaue Beschreibung der Schwingungsbesetzung nach Multiphotonenionisation von zweiatomigen Molekülen unerlässlich, wie Experimente an H_2 zeigen [220]. Darin wird hervorgehoben, dass Zwischenzustände und *Stark*-Verschiebung eine große Rolle spielen, anders als für reine Tunnel- oder Feldionisation mit Starkfeldnäherung vorausgesagt [220].

10.2.2 Rotationsanregung von $\text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+, v'' = 0)$

Die Temperatur des N_2 -Gasjets liegt in der Größenordnung um 17 K, so dass nur die untersten Rotationsniveaus in $\text{N}_2(X^2\Sigma_g^+)$ populiert sind. Die Anzahl der Moleküle N_J von der Gesamtanzahl N , die im Zustand J rotationsangeregt sind, lässt sich mit

$$N_J = N \frac{hcB}{k_B T} (2J + 1) e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{k_B T}} \quad (10.2)$$

berechnen. Hier ist B die Rotationskonstante und T die Temperatur. Abbildung 10.5 zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilung, ein Stickstoffmolekül im Zustand J anzutreffen. Der

Einsatz der Fluoreszenzspektroskopie erlaubt sehr hohe Energieauflösung und ist aus diesem Grund geeignet, auch Rotationslinien aufzulösen. Das ist von speziellem Interesse bei Einsatz eines gekühlten Gasjets. Rotationswellenpakete wurden mit Hilfe intensiver Kurzpulsstrahlung in molekularem Stickstoff induziert und die Photoionisationseigenschaften so ausgerichteter Moleküle untersucht [221]. Zusätzlich wurde die Rotationsverteilung im elektronischen Grundzustand von N_2 nach Rotationsanregung sowie der Einfluß der Intensität des Ausrichtungslasers berechnet [221].

Abbildung 10.6 zeigt ein Fluoreszenzspektrum von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ nach Ionisation durch Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 100 eV unter ansonsten identischen Messbedingungen. Die blaue Kurve in Abbildung 10.6 zeigt das Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur, während die rote Kurve das Spektrum des N_2 -Jets zeigt, der durch eine auf -65°C gekühlte Düse in die Apparatur eingelassen wurde.

Wie man sieht, enthält das rote Spektrum einen geringen Anteil aus warmen Molekülen, die vor allem für die hohen J -Anregungen im R -Zweig verantwortlich sind und im P -Zweig den Bandenkopf bilden. Subtrahiert man die blaue Kurve von der roten, so erhält man ein Spektrum, bei dem im R -Zweig Rotationsniveaus bis $J = 5$ angeregt sind. Dies entspricht aber gerade der in Abbildung 10.5 simulierten Verteilung für eine Temperatur von 17 K. Da in den vorliegend beschriebenen Experimenten dieselben Expansionsbedingungen mit der gleichen Messapparatur verwendet wurden wie in diesen Experimenten mit Synchrotronstrahlung, konnte die Temperatur des Gasjets auf $T = 17 \pm 1\text{ K}$ bestimmt werden. Der kleine Beitrag der warmen Moleküle stammt von Teilchen, die in einem Konus den unge-

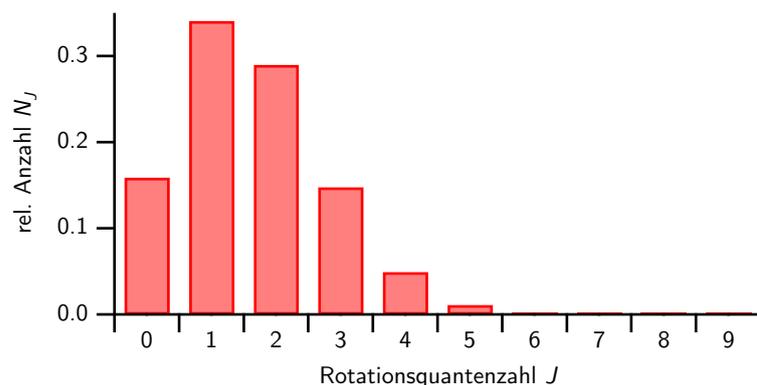


Abbildung 10.5: Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationszustände von N_2 im Zustand $X^2\Sigma_g^+$ bei einer Temperatur von etwa 17 K.

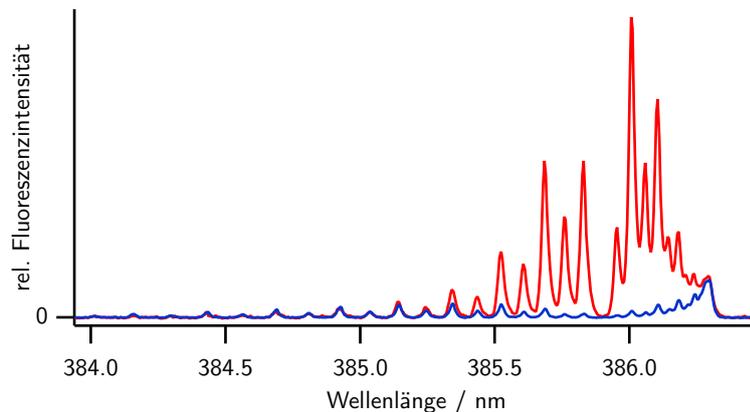


Abbildung 10.6: Fluoreszenzspektrum des $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ nach Einphotonenionisation mit einer Photonenenergie von 100 eV. Blaue Kurve: N_2 bei Raumtemperatur, rote Kurve: N_2 im Gasjet nach Expansion ins Vakuum durch eine auf -65°C gekühlte Düse.

skimten Gasjet umgeben. Die Besetzung der Rotationsniveaus bei Raumtemperatur ist in **Abbildung 10.7** gezeigt. Es ist davon auszugehen, dass auch für die Experimente mit den gechirpten Laserpulsen dieser Untergrund vorhanden ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die Rotationsverteilung von N_2^+ im Zustand $B^2\Sigma_u^+, v = 0$ nach Anregung von molekularem Stickstoff im Grundzustand untersucht. Das Augenmerk liegt dabei auf der Variation von nur einem einzelnen Parameter, dem linearen Chirp der Laserstrahlung.

Abbildung 10.8 zeigt die bei unterschiedlichen linearen Chirps aufgenommenen Fluoreszenzspektren des Übergangs in N_2^+ vom Zustand $B^2\Sigma_u^+, v = 0$ in den Grundzustand

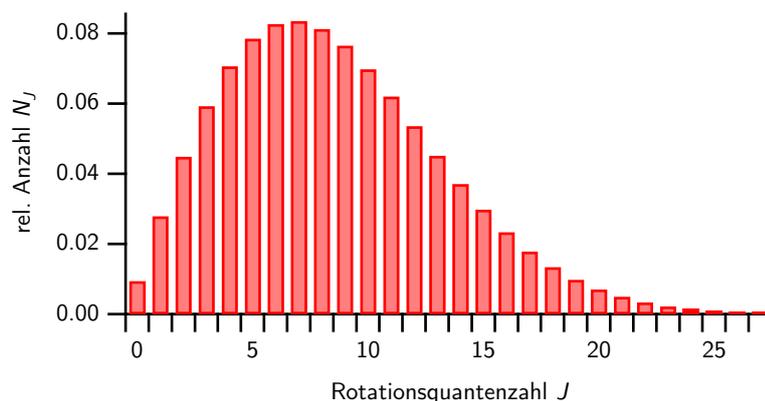


Abbildung 10.7: Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationszustände von $N_2(X^2\Sigma_g^+, v = 0)$ bei Raumtemperatur ($T = 300\text{ K}$).

$X^2\Sigma_g^+$, $v = 0$ des Ions. Die Feinstruktur des Spektrums hängt von den Rotationsübergängen des P - und R -Zweigs ab, was von ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ -Übergängen hinlänglich bekannt ist [80]. Die Banden sind blau abschattiert, vor allem der R -Zweig. Der P -Zweig zeigt zudem einen Bandenkopf. Die Intensitätsalternierung benachbarter Rotationslinien liegt in der relativen Häufigkeit von *ortho*- und *para*- N_2 begründet [80, 208]. Eine ähnliche Rotationsstruktur erhält man für die anderen in Abbildung 10.2 gezeigten Übergänge $B^2\Sigma_u^+$, $v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, $v'' = 1, 2$ und $B^2\Sigma_u^+$, $v' = 4 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$, $v'' = 3, 4, 5, 6, 7$.

Für die in Abbildung 10.8 gezeigten rotationsaufgelösten Spektren wurde die quadratische Phase des Laserpulses in fünf Schritten von -8820 fs^2 bis $+8820 \text{ fs}^2$ variiert. Das in Abbildung 10.8(c) gezeigte Spektrum entspricht dabei einem *fourierlimitierten* Puls, der eine Pulsdauer von ungefähr 85 fs hat. Hat die quadratische Phase ein *positives Vorzeichen*, werden die Pulse als *positiv gechirpt* bezeichnet und der Rotanteil des Pulses erreicht die Probe zuerst, besitzt die quadratische Phase ein *negatives Vorzeichen*, dann sind die Pulse *negativ gechirpt* und der Blauanteil des Pulses trifft zuerst auf die Probe.

Für negativ gechipte Laserpulse – zu sehen in Abbildung 10.8(a) und (b) – wird keine signifikante Änderung der Rotationsverteilung beobachtet verglichen mit dem in Abbildung 10.8(c) gezeigten Rotationsspektrum des *fourierlimitierten* Pulses. Dagegen ändert sich die Rotationsverteilung signifikant, wenn der Laserpuls positiv gechirpt ist, wie in Abbildung 10.8(d) und (e) zu sehen. Diese Änderungen sind hauptsächlich im R -Zweig des Spektrums zu sehen. Dies zeigt, dass es über die Variation der linearen Phase möglich ist, die Rotationsverteilung des $B^2\Sigma_u^+$, $v = 0$ -Zustands von N_2^+ genau einzustellen.

Auch der auf Seite 133 beschriebene Beitrag warmer Moleküle kann die breite Verteilung aus Abbildung 10.8(a)–(c) nicht erklären. Es muss vielmehr angenommen werden, dass es durch den intensiven 804-nm-Laserpuls zu einer Rotationsanregung von N_2^+ kommt. Der Mechanismus, der das Molekül aufheizt, so dass es zu dieser immensen Erhöhung der Rotationstemperatur kommt, soll im Folgenden erörtert werden.

Es ist bekannt, dass die ansteigende Flanke eines Laserpulses bei Intensitäten, die noch unterhalb der Ionisationsschwelle liegen, eine Ausrichtung des Moleküls bewirken kann, noch bevor es zu einer Ionisation kommt [51]. Das wurde beispielsweise in Experimenten an N_2 gezeigt, bei der zwei Laserpulse mit gekreuzter Polarisation verwendet wurden [222]. Die durch den ersten Puls induzierte dynamische Ausrichtung des N_2 -Moleküls führt zur Bildung eines Rotationswellenpakets des N_2 -Grundzustands durch die nicht resonante Wechselwirkung mit dem Femtosekundenlaserpuls [221]. Diese molekulare Ausrichtung kommt durch einen mehrstufigen *Raman*-Prozess zustande, durch den eine Vielzahl von

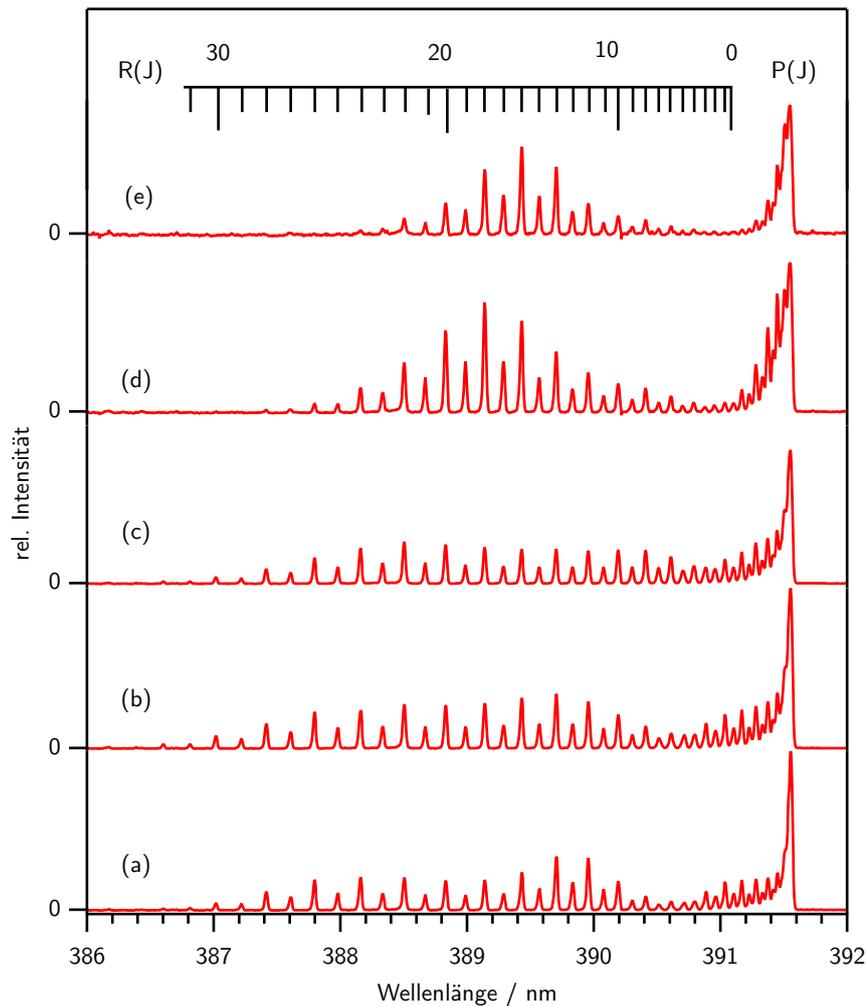


Abbildung 10.8: Fluoreszenzspektren des Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_u^+, v'' = 0)$ als Funktion des linearen Chirps des 804-nm-Laserpulses: (a) -8820 fs^2 , (b) -5550 fs^2 , (c) *fourier*limitierter Puls (Pulsdauer 85 fs), (d) $+5550 \text{ fs}^2$, (e) $+8820 \text{ fs}^2$. Die J -Niveaus des R -Zweigs sind markiert. Die alternierende Intensität der Übergänge hängt mit der relativen Häufigkeit von *ortho*- und *para*- N_2 zusammen.

Rotationsniveaus angeregt werden [221]. Die maximale Intensität des *fourier*limitierten, fokussierten Laserpulses ist wesentlich höher als die Ionisationsschwelle des N_2 [221, 223]. Es kommt zu Beginn des Laserpulses und vor Einsatz der Ionisation zu oben beschriebenen *Raman*-Prozessen, die zur Anregung von zahlreichen Rotationsniveaus im elektronischen Grundzustand $X^2\Sigma_g^+, v = 0$ von N_2 führt. Sobald die Intensität groß genug ist, setzt die Ionisation ein und diese Rotationsanregung wird auf den entstandenen ionischen Zustand $B^2\Sigma_u^+$ von N_2^+ übertragen. Wenn die Intensität am Ende des Laserpulses wieder abnimmt, kommt es zu weiteren nicht resonanten *Raman*-Prozessen, die die Rotationsanregung des

Ions zusätzlich aufheizen. Auch Ausrichtung von Ionen, die durch vorausgegangene Ionisation innerhalb des gleichen Laserpulses entstanden sind, wurde schon beobachtet [224].

Werden Laserpulse linear gec chirpt, so werden die Pulsdauern länger und dadurch die Intensitäten verringert. Allerdings hängt diese Intensitätsabnahme nicht vom Vorzeichen des Chirps ab. Deswegen lassen sich die Fokalintensitäten für die in diesen Experimenten verwendeten gec chirpten Laserpulse direkt vergleichen. So wird beispielsweise für einen mit einer quadratischen Phase von $\pm 5550 \text{ fs}^2$ gec chirpten Laserpuls die Fokalintensität gegenüber einem *fourierlimitierten* 804-nm-Laserpuls um den Faktor 2.9 verringert und für eine quadratische Phase von $\pm 8820 \text{ fs}^2$ um den Faktor 3.5. Die genannten quadratischen Phasen entsprechen denen in Abbildungen 10.8 gezeigten Spektren (b) und (d) bzw. (a) und (e). Da, wie oben ausgeführt, Ramanprozesse für die Rotationsanregung von N_2 im Grundzustand $X^2\Sigma_g^+, v = 0$ verantwortlich sind, allerdings Ramanprozesse grundsätzlich nicht resonant ablaufen, hängt der Prozess nicht vom Vorzeichen des Chirps ab. Die Rotationsverteilung im Grundzustand, die von der Wechselwirkung mit intensiven Laserpulsen herührt, wurde vor kurzem berechnet [221]. Nach diesen Rechnungen sind Fokalintensitäten $> 2.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ vonnöten, um eine Verbreiterung der Rotationsverteilung, insbesondere die Verlagerung in Richtung höherer Rotationsniveaus zu induzieren [221]. Aus diesen Gründen kann das unterschiedliche Aussehen der Rotationsverteilung zwischen negativen und positiven Chirps nicht allein durch nicht resonante *Raman*-Prozesse erklärt werden.

Von Légaré *et al.* wurde kürzlich gezeigt, dass stimulierte *Raman*-Übergänge eine Rolle spielen können, um hoch rotationsangeregte zweiatomige Moleküle mit gec chirpten Laserpulsen zu präparieren [225]. Dieser Prozess wird *chirped adiabatic Raman passage* (CARP) genannt [225, 226]. CARP benötigt einen Pump- und einen *Stokes*-Laser, die typischerweise Pulsdauern von einigen Pikosekunden besitzen. Aus diesem Grund wird für die hier vorgestellten Experimente an N_2 der CARP-Prozess als nicht relevant betrachtet, um diese hohe Rotationsanregung zu verursachen.

Resonante Zwischenzustände können nicht nur eine Rolle spielen, um die Schwingungsverteilung des Ions in einem Multiphotonenionisationsprozess zu beeinflussen, sondern auch die Rotationsverteilung [227]. Für die Experimente an N_2 kommt hier natürlich der oben schon diskutierte $a^1\Pi_g$ -Zustand von N_2 in Betracht. Die Bandbreite eines Laserpulses mit der Zentralwellenlänge 804 nm und einer Pulsdauer von 85 fs entspricht etwa 170 cm^{-1} während sich die Bandbreite für einen Sechs-Photonen-Prozess, der zum Erreichen des $a^1\Pi_g$ -Zustands nötig ist, auf 420 cm^{-1} erhöht. Die Rotationskonstante für den $a^1\Pi_g$ -Zustand beträgt $B_e = 1.6169 \text{ cm}^{-1}$ und die des Grundzustands $B_e = 1.99895 \text{ cm}^{-1}$ [228, 229].

Deswegen können viele Rotationsniveaus angeregt werden innerhalb der zur Verfügung stehenden Bandbreite des Lasers. Wie bereits oben angesprochen, können durch die hohen elektrischen Felder eines Femtosekundenlaserpulses hohe *Stark*-Verschiebungen von elektronischen Zuständen induziert werden. Für hochangeregte, atomare Zustände nahe am Ionisationskontinuum entsprechen diese Verschiebungen der ponderomotiven Energie, für niedrigere atomare Zustände und vor allem molekulare Zustände lässt sich die Verschiebung nicht mehr so einfach beschreiben. Größe und Vorzeichen hängen vielmehr stark von der Kopplung an benachbarte Zustände ab. Deswegen ist die *Stark*-Verschiebung für den hier in Betracht kommenden $a^1\Pi_g$ -Zustand schwer abzuschätzen. Allerdings wird für vergleichbare Fokalintensitäten des Laserpulses auch die gleiche Verschiebung erwartet, die unabhängig vom Vorzeichen des Chirps ist.

Für einen positiv gechirpten Laserpuls kommen die niedrigen Frequenzen zuerst bei der Probe an, im Gegensatz zum negativ gechirpten Puls, bei dem die niedrigen Frequenzen als letztes ankommen. Daraus folgt, dass ein positiv gechirpter Laserpuls nur niedrigere Rotationsniveaus im Zwischenzustand anregen kann, während ein negativ gechirpter Puls hohe Rotationsniveaus anregt unter der Annahme, dass die Anregung in den Zwischenzustand eher zu Beginn des Laserpulses stattfindet. Am Maximum der Intensität findet dann die darauffolgende Ionisation des Zwischenzustand statt. Man erwartet eine Anregung von niedrigeren Rotationsniveaus für positiv gechirpte Laserpulse. Darüber hinaus können nur wenige Rotationszustände im Zwischenzustand $a^1\Pi_g$ angeregt werden, wenn der Zwischenzustand in Richtung höherer Energien und damit aus der Resonanz verschoben wird. Dagegen können bei einem negativ gechirpten Laserpuls vergleichbarer Intensität die hochfrequenten Anteile zu Beginn viele hoch liegende Rotationsniveaus des Zwischenzustands anregen. Dadurch wird die breite Rotationsanregung, die durch nicht resonante *Raman*-Anregung im Grundzustand entstanden ist, viel effizienter auf den Zwischenzustand und letztlich auf den ionischen Endzustand übertragen. In Übereinstimmung mit diesem einfachen qualitativen Modell beobachtet man mit zunehmenden positiven Chirp eine Anregung von immer niedrigeren Rotationsniveaus – zu sehen in Abbildung 10.8(d) und (e), wodurch die Rotationsverteilung auf den Bereich $8 \leq J \leq 22$ mit einem Maximum bei $J = 16$ eingeeengt wird. Dagegen wird keine signifikante Änderung der Rotationsverteilung gegenüber dem *fourier*limitierten Puls für negativ gechirpte Pulse beobachtet – zu sehen in Abbildung 10.8(a) und (b). Um die Auswirkungen resonanter Zwischenzustände auf den Ionisationsprozess genauer zu erfassen, ist es nötig, die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Molekül genauer zu quantifizieren, insbesondere die Abhängigkeit der

Stark-Verschiebung von der Intensität des Laserpulses.

Diese Experimente wurden unter Variation des linearen Chirps des Laserpulses durchgeführt. Möglicherweise kann ein höherer Grad der Kontrolle über die Rotationsverteilung erreicht werden, wenn auch höhere Ordnungen des Laserchirps variiert werden. Das führt zu wesentlichen komplexeren Phasenfunktionen, die mit Hilfe von evolutionären Algorithmen in rückgekoppelten Experimenten optimiert werden können [25, 30, 31, 34, 95, 185, 187, 188].

Aus Abbildung 10.9 kann man sehen, dass mit zunehmendem Chirp auch die Fluoreszenzintensität abnimmt. Die experimentell gemessenen Fluoreszenzintensität des Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ ist durch die blauen Punkte in Abbildung 10.9 dargestellt und zeigt ein breites Maximum bei leicht negativen Werten des linearen Chirps. Zusätzlich ist die Bildung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ als Funktion der Pulsdauer eines ungechirpten 804-nm-Femtosekundenlaserpuls gezeigt. Da für das Erreichen des $B^2\Sigma_u^+$ -Zustands von N_2^+ 13 Photonen nötig sind ($E = 18.75$ eV), gilt für die Bildung des Ions folgender Zusammenhang:

$$I_{N_2^+(B^2\Sigma_u^+)} \propto \left(\frac{1}{\Delta\tau} \right)^{13}. \quad (10.3)$$

Deswegen sollte das Maximum für die Bildung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ durch einen gänzlich nicht resonanten Multiphotonenionisationsprozess bei der kürzesten Pulsdauer auftreten, d. h. für den *fourierlimitierten* Puls. Man erwartet deswegen einen schnellen Abfall des Fluoreszenzsignals, symmetrisch zum ungechirpten Puls. Das steht nicht im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, die weder den schnellen Abfall des Signals zeigt noch eine Symmetrie um den ungechirpten Puls. Vielmehr liegt das Symmetriezentrum der Fluoreszenzintensität etwa bei -2750 fs². Während für Chirps mit einer quadratischen Phase zwischen -5000 fs² und 0 fs² eine vergleichbare Fluoreszenzintensität gemessen wird, fällt für positive Chirps die Intensität stark ab. Das ist ein weiterer Indikator dafür, dass ein resonanter Zwischenzustand im Ionisationsprozess eine entscheidende Rolle spielt.

Der Einfluss des Chirps auf Multiphotonenionisationsprozesse, die über resonante Zwischenzustände ablaufen, wurde schon von *Yakovlev et al.* an I_2 untersucht [230]. Hierin werden mehrere Mechanismen, die zu der beobachteten Chirpabhängigkeit des Fluoreszenzsignals führen können, diskutiert. Vor allem die Phasenstruktur eines Femtosekundenpulses spielt eine entscheidende Rolle für die Bildung des Ions via Multiphotonenionisation, wenn Zwischenzustände involviert sind [230]. Es werden folgende Mechanismen vorgeschlagen, die zu einer Verstärkung der Ionenausbeute führen können:

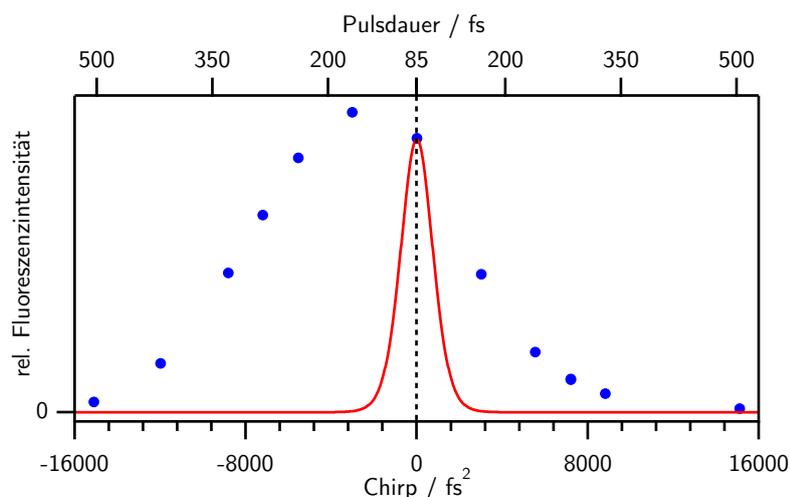


Abbildung 10.9: Fluoreszenzintensität der Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v'' = 0)$ als Funktion des linearen Chirps des 804-nm-Femtosekundenlaserpulses (blaue Punkte). Die rote Kurve zeigt die berechnete Bildung von $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ als Funktion der Pulsdauer unter der Annahme einer nicht resonanten Multiphotonenionisation für einen *fourierlimitierten* Femtosekundenpuls nach Gleichung 10.3.

- Beim *time-delay resonance*-Mechanismus muss der Chirp des Laserpulses so eingestellt sein, dass die Zeitverzögerung zwischen den einzelnen Frequenzkomponenten das im Zwischenzustand angeregte Wellenpaket weiter in den Endzustand anregen kann.
- Beim *wave packet following*-Mechanismus wird angenommen, dass die energetische Separation des Zwischenzustandes und des Endzustandes zeitabhängig ist. Dadurch bewegt sich das Wellenpaket im Zwischenzustand auf einer nicht ebenen Potentialfläche. Wenn der Chirp so eingestellt ist, dass er dieser zeitabhängigen energetischen Separation folgen kann, dann wird das Wellenpaket effektiver in den Endzustand transferiert.
- Der *sequential resonance*-Mechanismus beruht auf der Annahme, dass durch den Chirp die Frequenzen innerhalb des Laserpulses so geordnet sind, dass sie zu Beginn des Pulses resonant zum Übergang zwischen Anfangszustand und Zwischenzustand sind und anschließend resonant zum Übergang vom Zwischenzustand zum Endzustand.

Bei den ersten beiden Mechanismen ist die Bildung eines Schwingungswellenpakets involviert. Da für den Zwischenzustand $N_2(a^1\Pi_g)$ die Rotationskonstante $B_e = 1.6169 \text{ cm}^{-1}$

beträgt [228], die Bandbreite für sechs Photonen allerdings nur etwa 420 cm^{-1} ist, kann im Zwischenzustand kein Schwingungszustand angeregt werden. Deswegen scheiden die beiden erstgenannten Mechanismen aus. Da bei dem *sequential resonance*-Mechanismus nur die energetische Abfolge der involvierten Zustände eine Rolle spielt und ohne ein Schwingungswellenpaket im Zwischenzustand auskommt, kann damit plausibel erklärt werden, wie die Chirpabhängigkeit in Abbildung 10.9 zustande kommt. Beim letztgenannten Mechanismus kann eine leichte Verschiebung des Zwischenzustandes, die vergleichbar mit der zur Verfügung stehenden Bandbreite ist, beobachtet werden. Diese Verschiebung kann die Effizienz eines Multiphotonenionisationsprozess so beeinflussen, dass ein Maximum für einen positiven Chirp beobachtet wird, wenn die Verschiebung positiv ist und für einen negativen Chirp ein Maximum beobachtet wird, wenn die Verschiebung negativ ist [231]. Deswegen lassen die experimentellen Ergebnisse auf eine negative Verschiebung des $a^1\Pi_g$ -Zwischenzustandes schließen. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme einer Blauverschiebung des $a^1\Pi_g$ -Zwischenzustandes aufgrund der Stark-Verschiebung durch den intensiven Femtosekundenlaserpuls.

11 Kontrolle der ultraschnellen dissoziativen Ionisation von Brom-Chlor-Alkanen

11.1 Einführung

Experimente mit ultrakurzen Laserpulsen an Molekülen haben nicht nur das Ziel, die Wechselwirkung zwischen Laser und Molekül besser zu verstehen, sondern richten sich verstärkt an das Interesse, laserinduzierte Prozesse direkt kontrollieren zu können [95, 185]. Erfolge konnten bisher durch den Einsatz von steuerbaren Pulsformern in rückgekoppelten Experimenten erzielt werden, bei denen durch evolutionäre Algorithmen optimale Pulsformen gefunden wurden, mit denen Prozesse wie molekulare Fragmentation [232, 233] oder die Erzeugung höherer Harmonischer [234] kontrolliert werden konnten. Neben der Möglichkeit, die Dynamik molekularer Prozesse direkt zu kontrollieren ist es wünschenswert, die zugrundeliegenden physikalischen Mechanismen zu verstehen. Es ist beispielsweise bereits gelungen, die gefundenen Pulsformen mit der Dynamik elektronischer Prozesse in Alkalidimeren zu korrelieren [235]. Es wurde auch gezeigt, wie es mit Hilfe von Pulsformungsexperimenten möglich ist, die Quantenausbeute bei der Erzeugung höherer Harmonischer um eine Größenordnung zu erhöhen [236], das Spektrum der emittierten Harmonischen zu beeinflussen [237] sowie durch geformte weiche Röntgen-Strahlung chemisch-physikalische Prozesse kohärent zu kontrollieren [234].

Die Photodissoziationsdynamik von halogenierten Kohlenwasserstoffen besaßen in den letzten Jahrzehnten wegen ihres Potentials, Ozon in der Atmosphäre abzubauen ein erhebliches wissenschaftliches Interesse [238, 239]. Vor allem polyhalogenierte Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer zahlreichen Fragmente und komplexen Dissoziationskanäle interessant für theoretische oder experimentelle Untersuchungen. Als einfaches Molekül mit mehreren Halogensubstituenten wurde bisher CH_2BrCl untersucht. Gerber und Mitarbeiter haben gezeigt, wie durch Pulsformungsexperimente die Spaltung der stärkeren gegen-

über der schwächeren Halogenbindung um 100% erhöht werden konnte [232]. Allerdings gelang es hier nicht, aus der Analyse der optimierten Pulsformen auf einen spezifischen Fragmentationsmechanismus zu schließen. Die Arbeitsgruppen von *Wöste* und *Manz* haben am Beispiel $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ eindrucksvoll gezeigt, wie durch Kombination von experimentellen Ergebnissen und theoretischen *ab initio*-Rechnungen ein solcher Fragmentationsmechanismus decodiert werden kann [36].

Irimia et al. haben gezeigt, wie sich nach Ionisation von CH_2BrCl durch linear gechirpte Femtosekundenpulse das Verhältnis $\text{CH}_2\text{Cl}^+ : \text{CH}_2\text{BrCl}^+$ um den Faktor 5 verändern lässt [240]. Durch eine systematische Studie einer homologen Serie solcher Alkylhalogenide können die zugrundeliegenden Kontrollmechanismen aufgeklärt werden. Die Untersuchung von 1-Brom-2-Chlorethan ($\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$) und 1-Brom-3-Chlorpropan ($\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}$) kann deswegen ein größeres Verständnis der dissoziativen Ionisationsdynamik polyhalogener Kohlenwasserstoffe ermöglichen. Die experimentellen Befunde können dabei insbesondere herausstellen, welchen Einfluss die Länge der Alkylkette, bzw. die Trennung der beiden Halogensubstituenten auf diese Dynamik haben.

In der Zeitdomäne können Fragmentationsprozesse nach Ionisation durch intensive Laserfelder in Anregungs-Nachweis-Experimenten untersucht werden [40, 241]. Dabei kann die Wellenpaketbewegung auf der Potentialhyperfläche des Ions die Fragmentationsdynamik nach Ionisation durch einen intensiven Femtosekundenlaserpuls stark beeinflussen, wenn niedrig liegende, ionische Zustände resonant zum Nachweislaserpuls sind [242]. Auch die Arbeitsgruppe um *Weinacht* zeigte, dass ionische Resonanzen eine wichtige Rolle bei der Ionisation von kleinen Molekülen durch intensive Laserpulse spielen [243, 244]. Durch dieselbe Arbeitsgruppe wurde auch die Fragmentationsdynamik von halogeniertem Aceton durch Anregungs-Nachweis-Experimente mit intensiven ultrakurzen Laserpulsen untersucht [245–247]. Vor kurzem wurde die dissoziative Ionisation von Dibrommethan mit intensiver 800-nm-Laserstrahlung mit Hilfe von Absorptionsspektroskopie durch ultrakurze, weiche Röntgenstrahlung untersucht [248].

Durch die Kombination von Pulsformungsexperimenten mit Anregungs-Nachweis-Experimenten wird es möglich, die komplexe Phasenstruktur solcher optimalen Pulsformen aus der Frequenzdomäne mit den Trajektorien auf der ionischen Potentialhyperfläche in der Zeitdomäne zu korrelieren. Dadurch gelangt man zu einem tieferen Verständnis der zugrundeliegenden Fragmentationsdynamik, bei der resonante Zwischenzustände des Ions involviert sind.

11.2 Experimentelle Ergebnisse

11.2.1 Kinetische Energie von Fragmentationen

Abbildung 11.1 zeigt ein Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ nach Multiphotonenionisation durch einen 800-nm-Laserpuls. Zu sehen sind das Ion des Moleküls $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$ als auch einige Fragmente, die durch ionische Fragmentation entstanden sind, wie $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$, CH_2Br^+ , Br^+ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$, CH_2Cl^+ , Cl^+ , C_2H_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ und H^+ .

Eine genauere Analyse der gebildeten Kationen zeigt, dass einige der gebildeten Fragmentationen eine kinetische Energie besitzen, die im Vergleich zur thermischen Energie signifikant erhöht ist. Die Fragmente Br^+ und Cl^+ zeigen die höchste kinetische Energie, da die zugehörigen Massensignale auf der Flugzeitskala aufgespalten sind. Die genaue Bestimmung der kinetischen Energie wird dadurch erschwert, dass die Signale von beiden

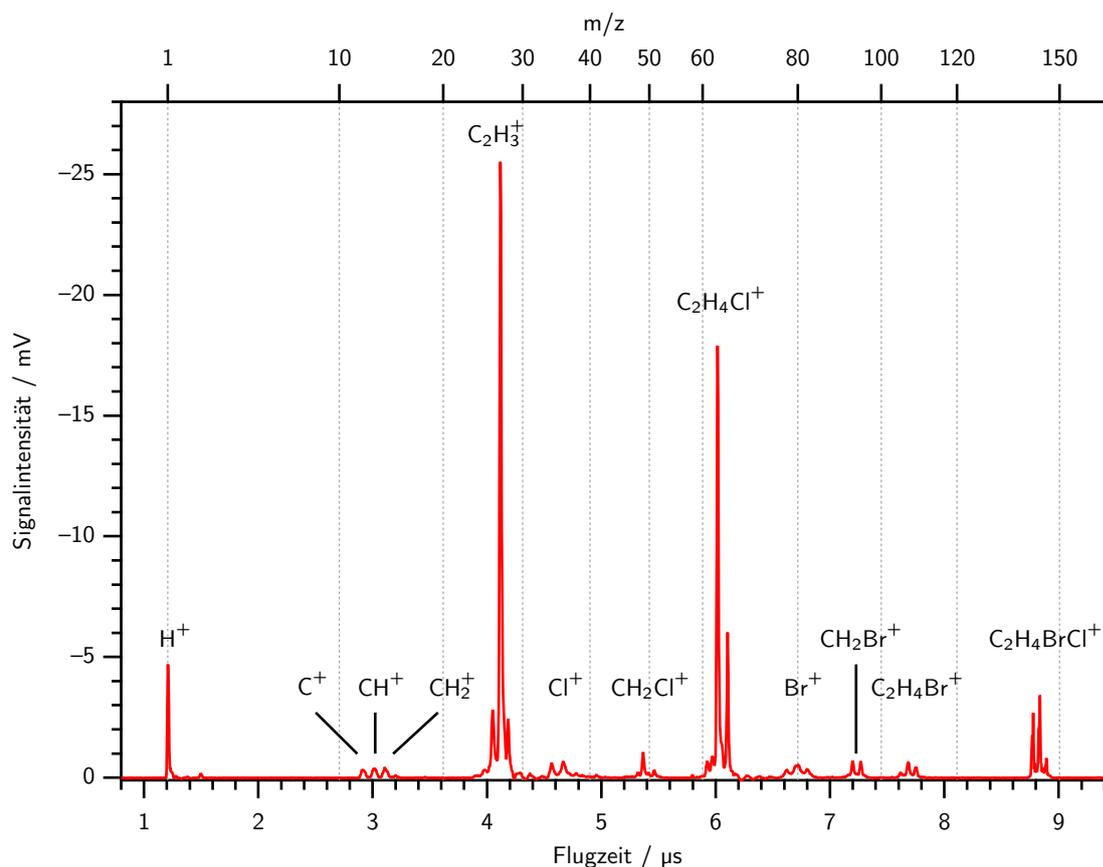


Abbildung 11.1: Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ nach Multiphotonenionisation durch einen 804-nm-Laserpuls. Die Pulsenergie betrug $27 \mu\text{J}$, die Pulslänge 85 fs.

Halogenkationen aus zwei Isotopen zusammengesetzt sind. Die kinetische Energie wird ermittelt, indem diese Überlagerung der Massensignale durch eine Anpassung an vier *Gauß*-Funktionen entfaltet wird. Aus dem Abstand der erwarteten Werte zweier zusammengehöriger Isotopensignale wird mit Hilfe von Gleichung 3.5b die kinetische Energie des Massensignals bestimmt. Abbildung 11.2 zeigt für die Fragmente Br^+ und Cl^+ die Auswertung. Durch dieses Verfahren lassen sich für einzelne ionische Fragmente die in Tabelle 11.1 gezeigten Werte für die kinetische Energie ermitteln. Als Quelle kommen doppelt geladene Ionen infrage, die durch *Coulomb*-Explosion Fragmente mit einer kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt bilden [113, 249]. Dabei wird eine Richtungsabhängigkeit parallel zum Vektor des elektrischen Laserfeldes erwartet. Eine Aufspaltung der Massensignale beobachtet man nur dann, wenn das elektrische Laserfeld außerdem parallel zur Flugrichtung der Ionen orientiert ist. Dieses Auswerteverfahren kann dadurch überprüft werden, indem aus den entfaltenen Beiträgen die natürliche Isotopenverteilung bestimmt wird. Man gelangt dabei für Chlor zu $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 76 : 24$ und für Brom zu $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 49 : 51$. Da der oben erwähnten Richtungsabhängigkeit ein isotroper Untergrund überlagert ist, muss für diese Isotopenbestimmung von einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$ ausgegangen werden. Das aus den Maxima der *Gauß*-Anpassungen bestimmte Isotopenverhältnis stimmt in diesem Rahmen mit dem natürlichen Isotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75.77 : 24.23$ und $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 50.69 : 49.31$ überein [250].

Ähnlich den Halogenkationen zeigen auch die Kationen C^+ , CH^+ und CH_2^+ eine signifikante, kinetische Energie. Allerdings ist diese nicht so hoch wie bei den Halogenkatio-

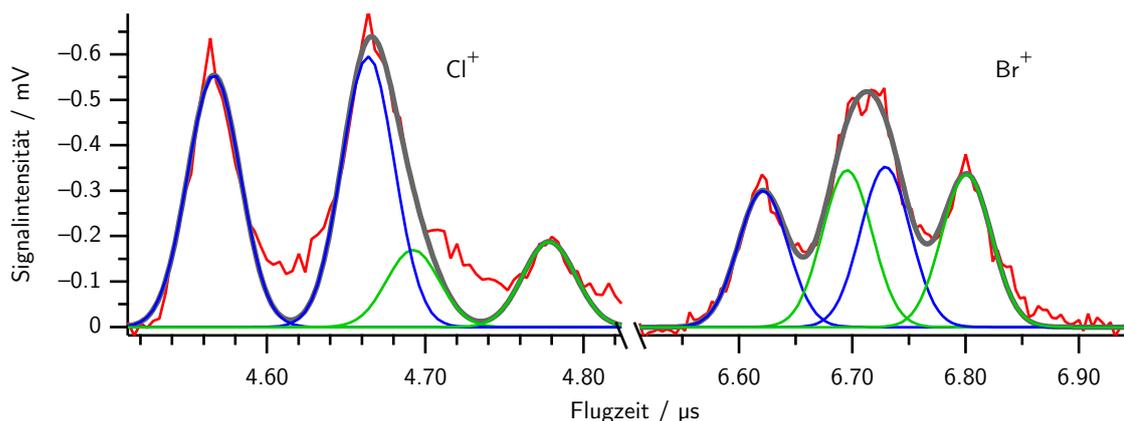


Abbildung 11.2: Entfaltung der Massensignale Br^+ und Cl^+ durch Anpassung an *Gauß*-Funktionen. Sowohl das Signal von Br^+ als auch dasjenige von Cl^+ besteht aus einer Überlagerung von vier einzelnen Massensignalen, die aus der Aufspaltung aufgrund der kinetischen Energie jeweils zweier Isotope resultieren.

Tabelle 11.1: Kinetische Energie (KER für *kinetic energy release*) einiger ionischer Fragmente von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ nach Multiphotonenionisation durch einen 800-nm-Laserpuls.

Kation	KER/eV
C^+ , CH^+ , CH_2^+	$0.6 \pm 0.1 \text{ eV}$
Cl^+	$3.6 \pm 0.2 \text{ eV}$
Br^+	$1.9 \pm 0.1 \text{ eV}$

nen. Deswegen führt sie nicht zu einer Aufspaltung der Massensignale, sondern nur zu einer Signalverbreiterung. Die Breite des Signals setzt sich dann aus der experimentellen Verbreiterung, der Verbreiterung, die aus der thermischen Energie des Ions resultiert und der Breite aus der kinetischen Energie aufgrund von *Coulomb*-Abstoßungsprozessen zusammen. Die experimentelle und die Verbreiterung aus der thermischen Energie des Ions können aus der Breite des molekularen Kations bestimmt werden, da hier keine *Coulomb*-Explosionen stattfinden. Allerdings lassen sich beide Anteile nicht separat ermitteln. Da jedoch der theoretische Wert für die kinetische Energie der translatorischen Freiheitsgrade $\varepsilon_{trans} = \frac{3}{2} kT = 38 \text{ meV}$ beträgt, lässt sich daraus mit Gleichung 3.4 die erwartete Singalbreite im Flugzeitmassenspektrum berechnen. Für das Ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$ erwartet man einen Wert von etwa 22 ns. Der aus den experimentellen Daten mittels *Gauß*-Anpassung bestimmte Wert liegt bei $20 \pm 2 \text{ ns}$ und stimmt damit genau mit dem Wert der thermischen Energieverteilung überein. Man kann daraus schließen, dass die Signalbreite des Flugzeitmassenspektrums hauptsächlich durch die thermische Energie der Ionen bestimmt ist. Die bestimmten kinetischen Energien dieser Kationen sind auch in Tabelle 11.1 gezeigt. Die Fragmente C^+ , CH^+ und CH_2^+ sind zusammen mit den *Gauß*-Anpassungen in Abbildung 11.3 gezeigt.

Betrachtet man die kinetische Energie der Halogenkationen, dann sieht man, dass das Chlorkation eine höhere kinetische Energie trägt als das Bromkation. Das steht im Einklang mit Gleichung 3.8, die bei gleichem Impuls zweier Kationen für das leichtere eine höhere kinetische Energie voraussagt. Dieses Gesetz wird allerdings für die noch leichteren CH_x -Kationen gebrochen, für die nur noch eine kinetische Energie von 0.6 eV gefunden wird. Als Grund kommt hierfür beispielsweise die Möglichkeit in Betracht, dass neben geladenen Fragmenten auch ungeladene entstehen, auf die ein Teil der kinetischen Anregungsenergie abfällt. Wenn die *Coulomb*-Explosion inelastisch erfolgt und dabei auch rotatorische oder vibratorische Freiheitsgrade angeregt werden, so macht sich diese Anregung im Flugzeitmassenspektrum durch eine verringerte kinetische Energieverteilung bemerkbar.

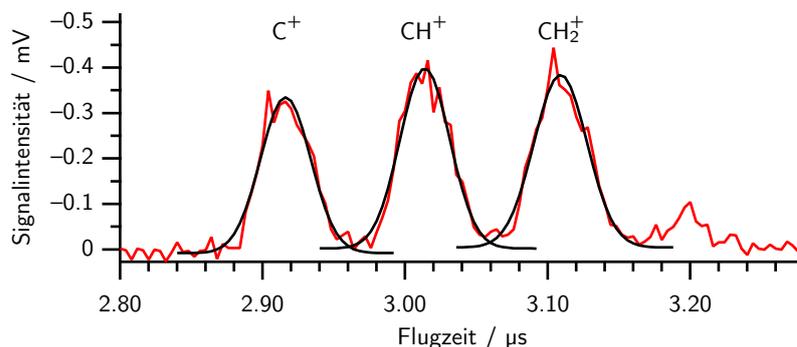


Abbildung 11.3: Massensignale der ionischen Fragmente C^+ , CH^+ und CH_2^+ . Die kinetische Energie der Fragmente wurde bestimmt, indem eine *Gauß*-Funktion an das Massensignal angepasst wurde und die experimentelle Signalbreite aus der so erhaltenen Halbwertsbreite entfaltet wurde.

Für die *Coulomb*-Explosion von Propan nach Multiphotonenionisation durch einen intensiven 800-nm-Femtosekundenlaserpuls wird ein zweistufiger Prozess vorgeschlagen [249], allerdings sind dort die Laserintensitäten mit 10^{15} W/cm^2 um bis zu zwei Größenordnungen höher als in den hier vorgestellten Experimenten. Da selbst eine isotrope Verteilung des Impulsvektors der ionischen Fragmente eine Aufspaltung der Massensignale verursacht, kann alleine aus dieser Beobachtung nicht zwischen einem konzertierten und einem mehrstufigen Fragmentationsprozess unterschieden werden.

Das Molekül C_2H_4BrCl besitzt eine gewinkelte Geometrie, die Halogensubstituenten liegen bei Raumtemperatur in einer Mischung aus *trans*- und *gauche*-Konformer vor [251]. Der Anteil des in Abbildung 11.4 gezeigten, energetisch günstigeren *trans*-Konformers liegt dabei bei Raumtemperatur unter 20% [251]. Falls bei einer *Coulomb*-Explosion, bei der

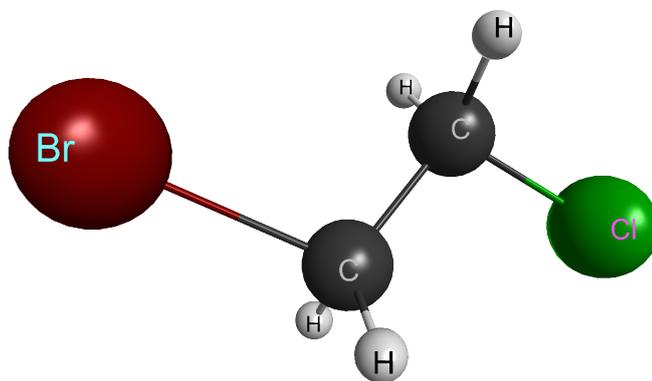


Abbildung 11.4: Molekülgeometrie von C_2H_4BrCl . In der energetisch niedrigsten Konformation besitzen die Halogensubstituenten Br und Cl eine *trans*-Anordnung [251].

ein Halogenkation vom Rest des Moleküls getrennt wird, der Ladungs- und der Massenschwerpunkt nicht zusammenfallen, dann zeigt der Impulsvektor nicht in Richtung des Schwerpunktes des zurückbleibenden Kations. Die Rückstoßkraft induziert dadurch keine rein translatorische Anregung, sondern auch eine Anregung der Rotation des molekularen Fragments. Dadurch ist die Aufspaltung der Signale im Massenspektrum reduziert.

Durch die Wechselwirkung mit intensiven Laserfeldern werden σ -Elektronen in σ^* - oder Kontinuumsorbitale angeregt [249]. Die dadurch entstehenden Kationen sind äußerst instabil. Kommt es zu einer *Coulomb*-Explosion, bei der eine Halogenbindung gebrochen wird und ist die C–C-Bindung durch eine solche σ -Anregung geschwächt, so kann es durch die Rückstoßkraft zu einem Bruch der C–C-Bindung kommen [249]. Das CH_x -Fragment erhält dadurch einen Anteil des Impulses, der nicht auf die rotatorische Anregung übertragen wird. Auf diese Weise lässt sich die geringe translatorische Anregung der CH_x -Fragmente verstehen, die mit 0.6 eV kleiner ausfällt als sie bei unsubstituiertem Ethan beobachtet wird [252]. Hier werden nach Ionisation von C_2H_6 bei Intensitäten im Bereich 10^{15} W/cm^2 für das C^+ -Fragment eine translatorische Anregung von 3.3 eV gemessen [252].

Bei den in diesen Experimenten verwendeten Intensitäten spielt die Doppelionisation eine untergeordnete Rolle. Das zeigt auch der Vergleich mit Massenspektren von unsubstituiertem Ethan bei einer Intensität von $1.2 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ [252]. Hier wird eine gänzlich andere Intensitätsverteilung beobachtet. Geht man davon aus, dass die gebildeten Halogenionen vollständig aus der Doppelionisation stammen, dann lässt sich eine Obergrenze von 8% für diesen Prozess abschätzen.

Von den verschiedenen Massensignalen von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ zeigen nur die zwei Halogenkationen sowie die CH_x -Fragmente ($x = 0, 1, 2$) eine signifikante translatorische Anregung. Da bei den hier verwendeten Intensitäten das Molekül nur in einem sehr geringen Ausmaß doppelt ionisiert wird, lässt sich daraus ableiten, dass eine *Coulomb*-Explosion immer ein geladenes Halogenfragment generiert. Das zweite geladene Fragment fragmentiert in der Folge weiter, wobei die Ladung auf dem CH_x -Fragment verbleibt, das aufgrund der weiteren Fragmentation eine geringere translatorische Anregung zeigt. Da die Bindungslänge der C–Br-Bindung (193 pm) im Vergleich mit der C–Cl-Bindung (178 pm) größer ist [253], fällt im ersten Fall bei einer *Coulomb*-Explosion aufgrund der größeren Ladungsseparierung die kinetische Anregung geringer aus.

11.2.2 Fragmentationskontrolle durch geformte Laserpulse

Um die dissoziative Ionisation der Brom-Chlor-Alkane C_2H_4BrCl und C_3H_6BrCl zu untersuchen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen versucht wurde, mit Hilfe von geformten Femtosekundenlaserpulsen das Fragmentationsmuster des Massenspektrums der beiden Verbindungen zu steuern. Massenspektren der beiden durch ungeformte Laserpulse ionisierte Verbindungen sind in Abbildung 11.5 gezeigt. Dazu wurden Experimente mit rückgekoppelten genetischen Algorithmen durchgeführt. Es wurde versucht, das Verhältnis zweier ausgewählter ionischen Fragmente zu optimieren. Als Optimierungsfunktion wurde

$$F = \left(I_{Frag_1^+} - I_{Frag_1^+}^0 \right) \left(I_{Frag_2^+}^0 - I_{Frag_2^+} \right) \quad (11.1)$$

gewählt. Der Wert der Funktion wird größer Null, wenn die Signalintensität I im Massenspektrum eines der beiden ionischen Fragmente $Frag_1^+$ oder $Frag_2^+$ nach Ionisation durch den geformten Laserpuls abnimmt, während die des anderen zunimmt. Dabei wird diese Änderung jeweils relativ zur Signalintensität des ungeformten Laserpulses I^0 gemessen. Die Optimierungsfunktion gibt hierbei nicht vor, welches der beiden betrachteten Signale zunehmen bzw. abnehmen soll. Ist $Frag_1^+$ das Muttermolekül, bedeutet das, dass sowohl eine verstärkte als auch eine verminderte Fragmentierung ein positives Rückkopplungssignal liefert. Es können also drei verschiedene Fälle unterschieden werden:

- $F < 0$: Der geformte Puls bedingt auf beiden betrachteten Massekanälen eine Zunahme oder Abnahme relativ zum ungeformten Puls.

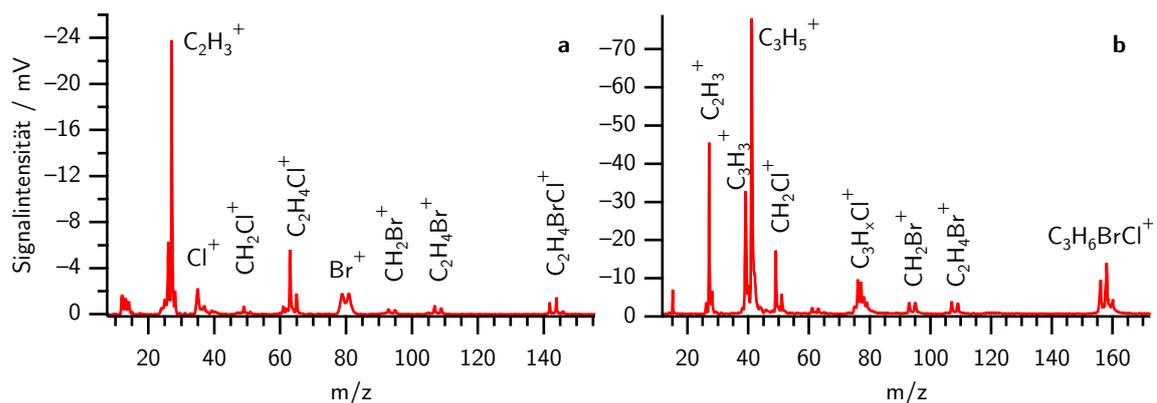


Abbildung 11.5: Massenspektrum von C_2H_4BrCl (a) und C_3H_6BrCl (b) nach Ionisation mit einem *fourier*-limitierten Laserpuls. Die Pulsenergie lag bei etwa $27 \mu J$, die Intensität im Laserfokus in der Größenordnung $6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

- $F = 0$: Eine Optimierung findet nicht statt. Mindestens einer der beiden Faktoren aus Gleichung 11.1 ist Null. Als Ergebnis eines Optimierungsexperiments bedeutet das, dass keine Pulsform gefunden wurde, die das Verhältnis der betrachteten Massenfragmente im oben genannten Sinne beeinflusst. Anders ausgedrückt: Die optimierte Pulsform entspricht genau dem ungeformten, transformlimitierten Puls, welcher bereits das bestmögliche Ergebnis liefert.
- $F > 0$: Der optimierte Puls verursacht relativ zum ungeformten Puls eine Zunahme auf einem Massenzustand und eine Abnahme auf dem zweiten.

In Tabelle 11.2 sind die Fragmente gezeigt, deren Signalintensitäten in den Optimierungsexperimenten gegeneinander optimiert wurden. Abbildung 11.5 zeigt Massenspektren von C_2H_4BrCl und C_3H_6BrCl nach Ionisation durch einen Laserpuls, der zwar den Aufbau des Pulsformers durchlief, von diesem jedoch nicht geformt wurde. Die vorherrschenden Massensignale sind $C_2H_3^+$ ($m/z = 27$) und $C_2H_4Cl^+$ ($m/z = 63,65$) für C_2H_4BrCl und $C_2H_3^+$ ($m/z = 27$), $C_3H_3^+$ ($m/z = 39$), $C_3H_5^+$ ($m/z = 41$) und CH_2Cl^+ ($m/z = 49, 51$) für C_3H_6BrCl . Zusätzlich zeigen die Massenspektren beider Moleküle noch mehrere schwächere Signale.

In Abbildung 11.6 sind für die Optimierung von $C_3H_3^+$ gegenüber $C_3H_6BrCl^+$ die mit Gleichung 11.1 berechneten Fitnesswerte gezeigt (a), sowie Massenspektren beider Ionsignale nach Ionisation mit einem ungeformten Laserpuls und dem optimierten Laserpuls (b). Es ist zu sehen, dass es zu einer verstärkten Bildung des Ions $C_3H_3^+$ kommt bei gleichzeitiger Abnahme des Ions des Muttermoleküls. Dabei steht die in Abbildung 11.6 gezeigte Fortschrittskurve stellvertretend für alle durchgeführten Optimierungsexperimente, die in der Tabelle 11.2 aufgeführt sind. Dadurch, dass durch einen geformten Laserpuls immer die maximale Intensität gegenüber einem *fourier*limitierten Puls heruntersetzt wird, liegt die totale Ionenausbeute, die nach Ionisation durch einen geformten Laserpuls aufgenommen

Tabelle 11.2: Übersicht über die in den Optimierungsexperimenten von C_3H_6BrCl und C_2H_4BrCl gewählten ionischen Fragmente.

C_3H_6BrCl		C_2H_4BrCl	
CH_2Br^+	$C_3H_6BrCl^+$	CH_2Br^+	$C_2H_4BrCl^+$
CH_2Cl^+	$C_3H_6BrCl^+$	CH_2Br^+	$C_2H_4Cl^+$
$C_3H_5^+$	$C_3H_6BrCl^+$	CH_2Br^+	$C_2H_2^+$
$C_3H_3^+$	$C_3H_6BrCl^+$	$C_2H_3^+$	$C_2H_4Cl^+$
$C_2H_3^+$	$C_3H_6BrCl^+$		

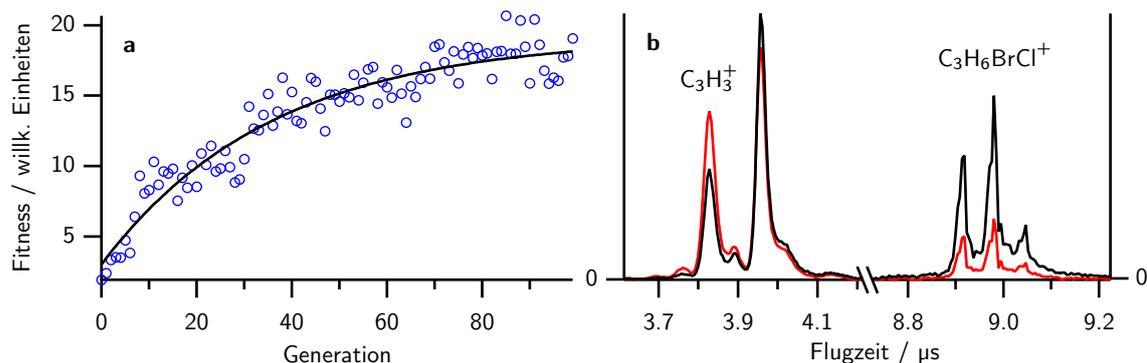


Abbildung 11.6: Optimierung der in Gleichung 11.1 gezeigten Funktion für die Fragmente C_3H_3^+ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}^+$: (a) Fortschritt der Fitness, die dem Rückgabewert der Funktion entspricht; (b) Massenspektren beider Ionensignale nach Ionisation durch einen *fourier*limitierten Laserpuls (schwarz) bzw. den optimierten Laserpuls (rot). Innerhalb eines Spektrums wurde dabei auf die Summe aller Massensignale normiert.

wurde, immer niedriger als bei einem *fourier*limitierten Laserpuls. Um dies auszugleichen, wurde die Summe aller Massensignale eines Massenspektrums normiert. Abbildung 11.6b zeigt aus diesem Grund die relative Photoionenverteilung.

Das Verhältnis der Massensignale für C_3H_3^+ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}^+$ ändert sich von 1.6 ± 0.2 für einen ungeformten Puls auf 8.2 ± 0.2 für den optimierten Puls. Die einzelnen in Abbildung 11.5 gezeigten Massensignale können in zwei Klassen eingeteilt werden, die sich unabhängig von den in den Optimierungsexperimenten gewählten Fragmenten Frag_1^+ und Frag_2^+ in die gleiche Richtung verändern, d. h. entweder durch den optimierten Puls verstärkt gebildet oder abgebaut werden. Im Gegenschluss lassen sich zwei Fragmente aus der gleichen Klasse nicht gegeneinander optimieren. In diesem Fall sind die Massensignale des optimierten Pulses und des ungeformten Pulses gleich. Daraus ergibt sich aus Gleichung 11.1 ein maximaler Fitnesswert von Null.

Die optimierten Laserpulse wurden durch ein Kreuzkorrelationsexperiment mit einem ungeformten Laserpuls charakterisiert. Abbildung 11.7 zeigt die zeitliche Intensitätsverteilung eines optimierten Laserpulses, die mit Hilfe eines solchen Kreuzkorrelationsexperiment bestimmt wurde. Die Zeitstruktur der Intensität des optimierten Laserpulses zeigt einen intensiven Hauptpuls sowie einige weniger intensive Subpulse, deren prominentester dem Hauptpuls im Abstand von etwa 0.5 ps nachfolgt.

Die relative Intensitätsänderung, die ein solcher optimierter Laserpuls im Vergleich zu einem *fourier*limitierten Laserpuls hervorruft, wurde ermittelt. Dabei zeigt sich, das unabhängig von den gewählten ionischen Fragmenten, deren Intensitätsänderung optimiert

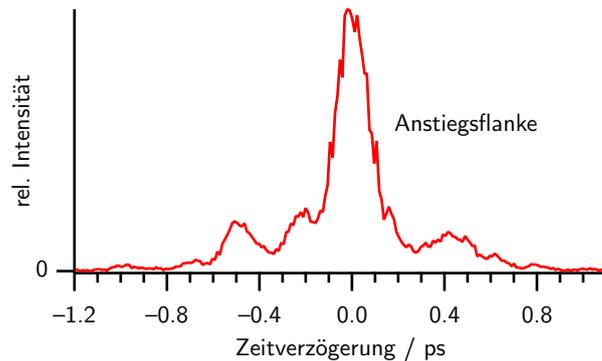


Abbildung 11.7: Mit Hilfe einer Kreuzkorrelation mit einem *fourier*limitierten Laserpuls rekonstruierte Intensitätsverteilung des optimierten Laserpulses. Es wurden die Ionen $C_3H_3^+$ und $C_3H_6BrCl^+$ mit der in Gleichung 11.1 gezeigten Funktion optimiert. Die Massensignale sowie die zugehörige Fitnesskurve sind in Abbildung 11.6 gezeigt.

wurde, das Ergebnis vergleichbar ausfiel, solange die ionischen Fragmente aus den oben erwähnten, unterschiedlichen Klassen gewählt wurden. Abbildung 11.8 zeigt diese Resultate, wobei nur die Massensignale mit der größten Änderung berücksichtigt wurden. Als zweites Massensignal wurde immer das des Muttermoleküls gewählt. Die Fragmente $C_3H_6BrCl^+$, $C_3H_6Cl^+$ und $C_3H_5Cl^+$ zeigen immer eine Abnahme, während die Fragmente CH_2Br^+ , CH_2Cl^+ , $C_3H_3^+$ und $C_2H_3^+$ eine Zunahme zeigen – jeweils gemessen relativ zum Massensignal des *fourier*limitierten Puls. Die beiden Faktoren der Optimierungsfunktion aus Glei-

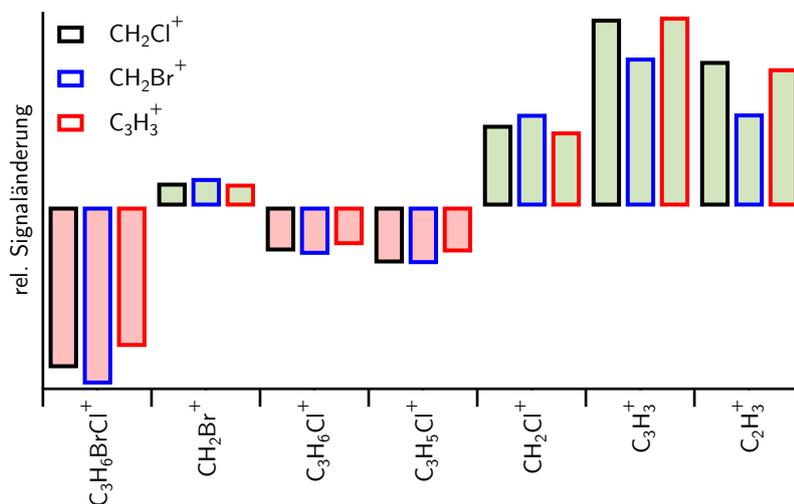


Abbildung 11.8: Relative Signaländerung der Massensignale aus den verschiedenen Optimierungsexperimenten. Die angegebenen Fragmente wurden mit der Optimierungsfunktion aus Gleichung 11.1 jeweils gegen das Mutterion optimiert.

chung 11.1 repräsentieren dabei die Zunahme bzw. Abnahme des Ionensignals als Folge des geformten Laserpulses. Der optimierte Laserpuls verursacht demnach eine verstärkte Fragmentation des Ions. Das kann nicht auf eine höhere Spitzenintensität zurückgeführt werden, da die maximale Intensität nur für einen ungeformten, d. h. *fourier*limitierten Laserpuls erreicht wird. Anders ausgedrückt wird die Spitzenintensität eines Laserpulses mit arbiträrer, nicht konstanter Phase zwangsläufig herabgesetzt.

Ähnliche Experimente wurden auch mit 1-Brom-2-Chlorethan C_2H_4BrCl durchgeführt, wobei gleichfalls die in Gleichung 11.1 gezeigte Optimierungsfunktion verwendet wurde. Die Fragmente, deren relative Intensitätsänderung optimiert wurde, sind in Tabelle 11.2 aufgeführt.

Die relativen Änderungen sind in Abbildung 11.9 gezeigt. Hier zeigt sich, dass ebenso wie bei C_3H_6BrCl die Intensität der analogen Fragmente $C_2H_4BrCl^+$ und $C_2H_4Cl^+$ herabgesetzt wird bei gleichzeitiger verstärkter Bildung der Fragmente CH_2Br^+ , CH_2Cl^+ und $C_2H_3^+$. Allerdings verursacht der optimierte Laserpuls auch weitere Fragmentation von $C_2H_2^+$ zugunsten der kleineren Fragmente CH^+ und C^+ . Die Intensität der Fragmente $C_2H_4Br^+$ und $C_2H_4^+$ bleibt durch den optimierten Laserpuls weitgehend unbeeinflusst. Allerdings ist der Optimierungseffekt nicht so ausgeprägt wie im Fall des C_3H_6BrCl . So nimmt für die Optimierung der Fragmente CH_2Br^+ und $C_2H_4BrCl^+$ das Verhältnis der Massensignale nur von 0.64 ± 0.02 auf 0.89 ± 0.02 zu. Das entspricht einer Veränderung um etwa 40% im Vergleich zum ungeformten Puls. Damit ist der Optimierungseffekt beim C_3H_6BrCl etwa 10 mal stärker, da dort eine Veränderung um etwa 410% beobachtet wird.

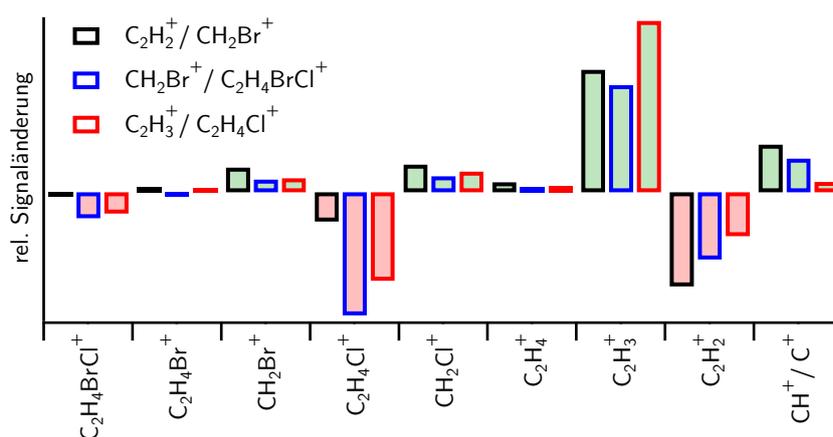


Abbildung 11.9: Relative Änderung einiger Fragmente von C_2H_4BrCl . Angegeben sind die jeweiligen Fragmente, die mit der in Gleichung 11.1 angegebenen Funktion optimiert wurden.

Der Verlauf der Fitness für die jeweiligen Optimierungen ist in Abbildung 11.10 gezeigt. Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf für alle Optimierungen. Die Konvergenzzeit liegt bei ungefähr 40–110 Generationen.

Abbildung 11.11 zeigt die den zeitlichen Intensitätsverlauf der optimierten Pulse, die mit Hilfe eines Kreuzkorrelationsexperiments 2. Ordnung charakterisiert wurden. Da der Optimierungseffekt etwa eine Größenordnung schwächer ist als in den Experimenten mit C_3H_6BrCl , ist auch die genaue Form der Kurven schwer zu interpretieren. Es zeigt sich jedoch, dass für alle Optimierungen ein intensiver Hauptpuls zu beobachten ist. Zu späteren Zeiten folgt diesem noch Laserintensität nach. So ist für die Optimierung $CH_2Br^+/C_2H_4BrCl^+$ eine Struktur aus nachfolgenden Subpulsen zu sehen, während für die anderen beiden Fälle eine breitere Intensitätsverteilung beobachtet wird. Wie später noch gezeigt wird, ist für C_2H_4BrCl der genaue Zeitpunkt für die Fragmentation nicht so kritisch wie für C_3H_6BrCl (s. Kapitel 11.2.4 auf Seite 166).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich mit Hilfe der rückgekoppelten Optimierungsexperimente das Fragmentationsmuster der Moleküle C_2H_4BrCl und C_3H_6BrCl

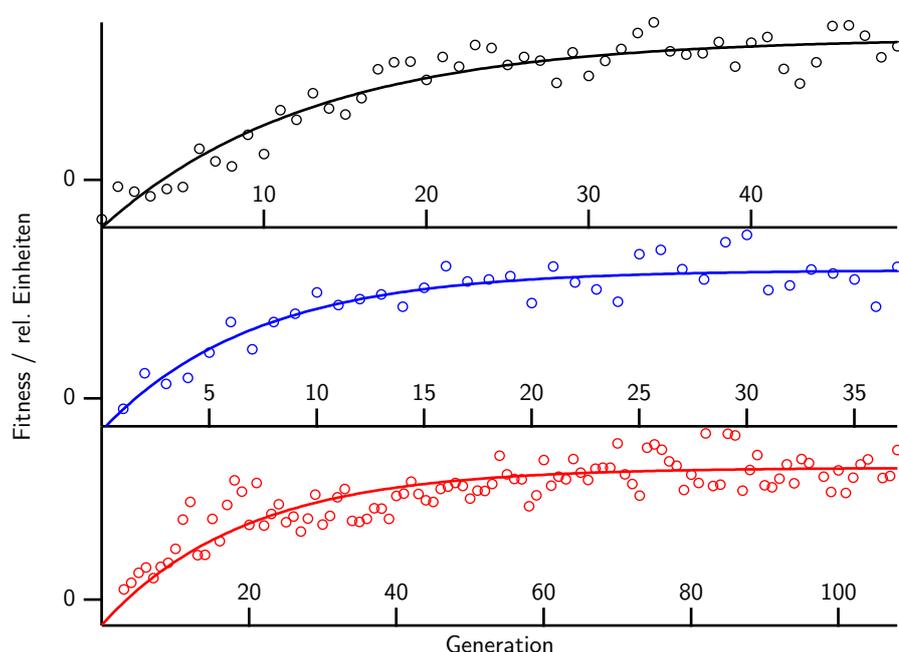


Abbildung 11.10: Fortschrittsverlauf unterschiedlicher Optimierungsexperimente von C_2H_4BrCl (schwarz: $C_2H_2^+/CH_2Br^+$, blau: $CH_2Br^+/C_2H_4BrCl^+$, rot: $C_2H_3^+/C_2H_4Cl^+$). Für die einzelnen Optimierungen resultiert unabhängig von den gewählten ionischen Fragmenten ein vergleichbarer Fortschrittsverlauf.

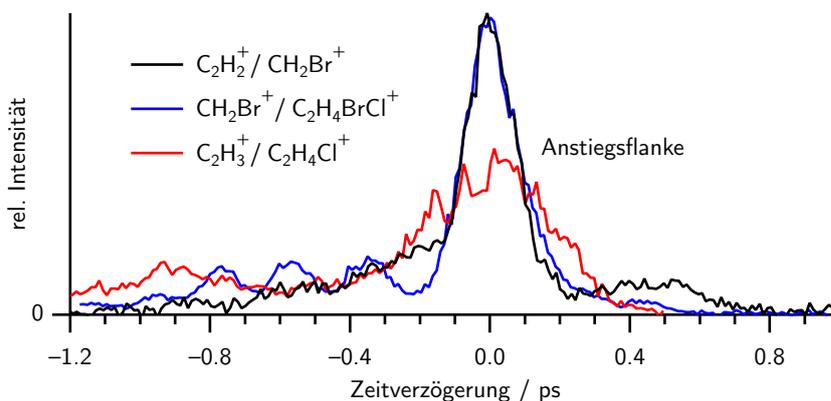


Abbildung 11.11: Charakterisierung der optimierten Pulsformen mit Kreuzkorrelationsexperimenten. In allen Fällen ist die Laserintensität zeitlich so verteilt, dass einem intensiven Hauptpuls ein geringerer Anteil nachfolgt.

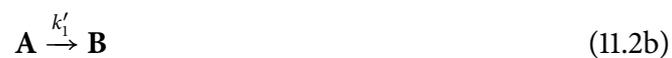
stark beeinflussen lässt. Die ionischen Fragmente lassen sich in zwei Klassen einordnen, diejenigen, die durch den optimierten Laserpuls abnehmen und diejenigen, die zunehmen. Solange Fragmente aus den unterschiedlichen Klassen gewählt werden, ließ sich der Optimierungseffekt bei allen Fragmenten aus den beiden Klassen feststellen. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Separierung der Subpulse vom Hauptpuls hat, wurden zeitaufgelöste Anregungs-Nachweis-Messungen durchgeführt.

11.2.3 Anregungs-Nachweis-Experimente mit 800-nm-Laserpulsen

In den Anregungs-Nachweis-Experimenten folgt auf einen intensiven ersten Laserpuls, der das Molekül ionisiert, ein zweiter weniger intensiver, der das Ion weiter anregt. Das soll die Ergebnisse simulieren, die aus der Charakterisierung der Laserpulse der Optimierungsexperimente gefunden wurden. Die Pulsenergie des zweiten Laserpuls ist mit 11 μJ so niedrig gewählt, dass zum einen durch diesen Puls alleine keine Ionen erzeugt werden, zum anderen bei negativen Zeitverzögerungen im Vergleich zum Ionisationslaserpuls keine zusätzlichen Ionen erzeugt werden. Die Spitzenintensitäten am Fokuspunkt werden auf $6 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ für den intensiveren Ionisationslaserpuls und auf $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ für den etwas schwächeren Fragmentationslaserpuls geschätzt.

Abbildung 11.12 zeigt das Ionensignal der Fragmente $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$, C_2H_3^+ und C_2H_2^+ als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Ionisations- und Fragmentationslaser-

puls. Die Intensität der Ionenausbeuten zeigt für kurze Zeitverzögerungen einen dynamischen Bereich, in dem die einzelnen Fragmente bevorzugt gebildet oder abgebaut werden können. Für längere Zeitverzögerungen konvergieren die Kurven gegen einen festen Wert. Bei T_0 zeigen die Ionenausbeutekurven außerdem ein Korrelationssignal. Diese Dynamik lässt sich in zwei Beiträge aufteilen, die in Abbildung 11.12 blau gestrichelt eingezeichnet sind. Die beiden Beiträge lassen sich durch zwei verschiedene kinetische Prozesse mathematisch beschreiben:



Dabei stellt **B** das entsprechende Ionensignal dar, dessen zeitliche Entwicklung in Abbildung 11.12 gezeigt ist und das durch zwei unabhängige Prozesse mit zwei Zeitkonstanten k_1 und k'_1 gebildet oder abgebaut werden kann. Der eine Prozess beschreibt dabei den dynamischen Bereich bei kurzen Zeitverzögerungen, insbesondere die resonante Bildung oder den resonanten Abbau bei etwa 0.5 ps. Der zweite Prozess beschreibt das Verhalten des Ionensignals für lange Verzögerungszeiten, d. h. vor allem die Konvergenzintensität des Ionensignals am Punkt B in Abbildung 11.12.

Auch *Rosenberg et al.* beschreibt die zeitabhängige Entwicklung verschiedener Fragmentkationen im Massenspektrum von Amylnitrit nach nach Multiphotonionisation mit Hilfe monoexponentieller Dynamik [254]. Man muss sich allerdings im Klaren sein, dass die Erklärung der Fragmentationsdynamik mit Hilfe dieses einfachen kinetischen Modells schnell an Grenzen stößt. Es lässt sich damit jedoch anschaulich demonstrieren, dass durch die zusätzliche Energie, die der Nachweispuls in das ionische System einbringt, die innere Anregungsenergie erhöht wird, was für lange Verzögerungszeiten letztendlich zu einer anderen, durch Gleichung 11.2b wiedergegebenen Signalintensität der jeweiligen Ionen führt. Auf der anderen Seite setzt sich das Ionensignal im Bereich der dynamischen Überhöhung sicherlich aus vielen resonanten Prozessen zusammen, da für mehratomige Moleküle die Zustände sehr dicht liegen [255]. Der resonante Beitrag wird deswegen nur dann gut durch Gleichung 11.2a beschreiben, wenn seine Teilbeiträge einen ähnlichen zeitlichen Verlauf zeigen.

Für lange Zeitverzögerungen zwischen dem intensiven Ionisationslaserpuls und dem Fragmentationslaserpuls ist die durch den Fragmentationslaserpuls induzierte Zu- oder

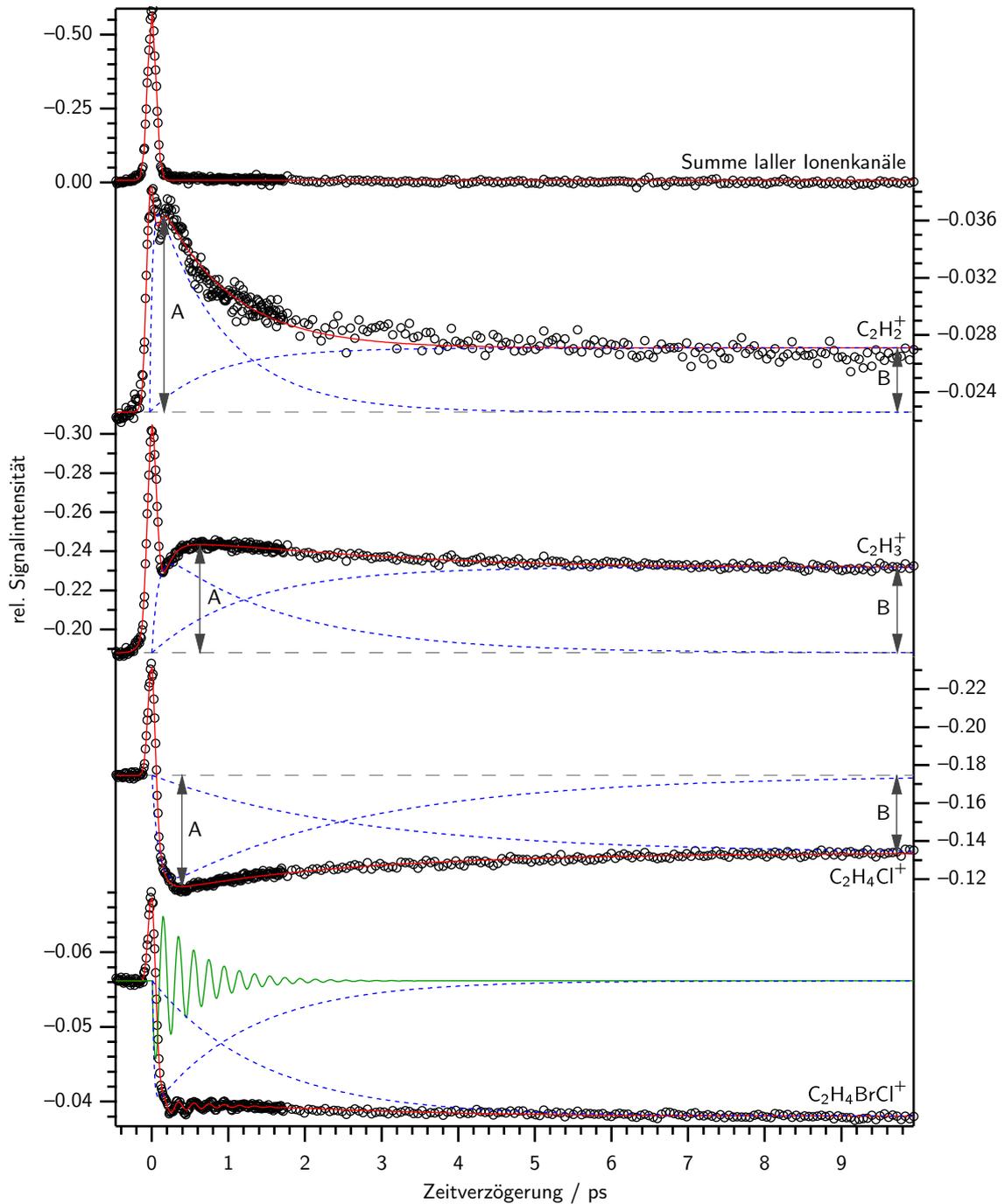


Abbildung 11.12: Ionenausbeutekurven einzelner, ausgewählter Fragmente von C_2H_4BrCl als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Ionisations- und Fragmentationslaserpuls (schwarze Kreise). Die Signalintensität nach T_0 kann in zwei Beiträgen separiert werden (blau gestrichelt), deren Summe (rot) ein Maximum (A) aufweist und die für lange Verzögerungszeiten gegen einen zeitunabhängigen Wert (B) konvergiert. Das Ionenausbeute von $C_2H_4BrCl^+$ zeigt für kleine Verzögerungszeiten ein gedämpftes Wellenpaket (grün).

Abnahme der einzelnen Massenkanäle zeitlich unabhängig. Abbildung 11.13 stellt für einige ausgewählte Massenkanäle mit den signifikantesten Änderungen diese zeitunabhängige Differenz der Differenz am Maximum gegenüber. Die beiden Werte wurde jeweils bei den mit A und B bezeichneten Stellen in Abbildung 11.12 bestimmt. Durch den zweiten, weniger intensiven Laserpuls wird zusätzliche Energie in das ionische System gebracht. Das führt zu einem anderen Fragmentationsmuster, bei dem ionische Fragmente, die eine höhere Auftrittsenergie besitzen, verstärkt gebildet werden können. Diese Bildung ist am Besten bei großen Zeitverzögerungen zu sehen, da dort die Differenz zeitlich unabhängig ist. So ist zu verstehen, dass Fragmente, die eine höhere Auftrittsenergie besitzen, verstärkt gebildet werden, während Fragmente mit einer niedrigeren Auftrittsenergie geringere Ionensignale generieren.

Die zeitabhängigen Ionenausbeuten von C_3H_6BrCl sind in Abbildung 11.14 gezeigt. Ähnlich wie bei C_2H_4BrCl ist neben einem Korrelationssignal bei einer Verzögerungszeit $\Delta t = 0$ ein dynamischer Bereich für kurze Verzögerungszeiten zu sehen. Für lange Verzögerungszeiten konvergieren diese Kurven gegen einen festen Wert. Abbildung 11.15 zeigt die Veränderungen der einzelnen Ionenkanäle, die durch den zweiten Puls verursacht werden.

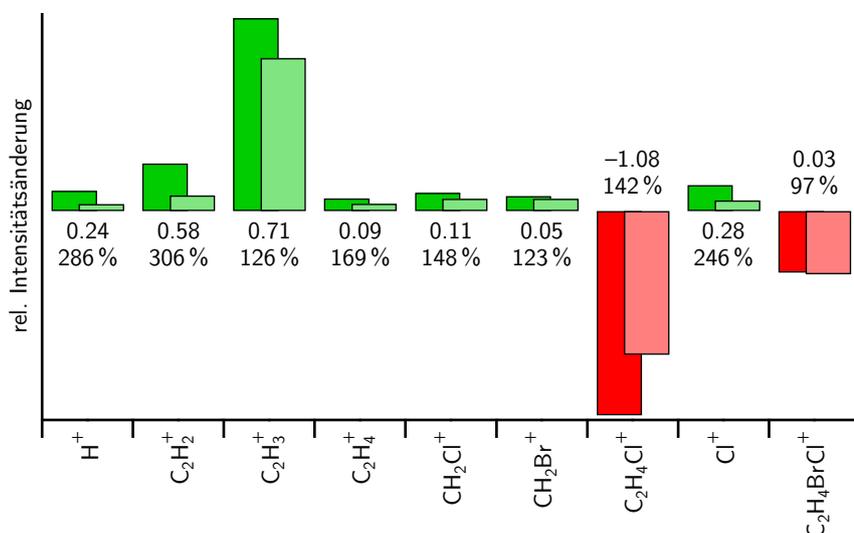


Abbildung 11.13: Relative Intensitätsänderung einiger ionischer Fragmente von C_2H_4BrCl nach Ionisation durch einen 800-nm-Laserpuls und darauf folgendem zweiten Laserpuls. Die Änderungen wurden zu zwei verschiedenen Zeitverzögerungen bestimmt, die in Abbildung 11.12 durch die Buchstaben A (dunkelgrün/dunkelrot) und B (hellgrün/hellrot) markiert sind. Die Ionen $C_2H_4BrCl^+$ und $C_2H_4Cl^+$ zeigen eine Intensitätszunahme, während die anderen ionischen Fragmente durch den zweiten Fragmentationslaserpuls gebildet werden. Die Zahlen geben die absolute und relative Intensitätsänderung am Punkt A im Vergleich zum Punkt B an. Weitere Details sind im Text gegeben.

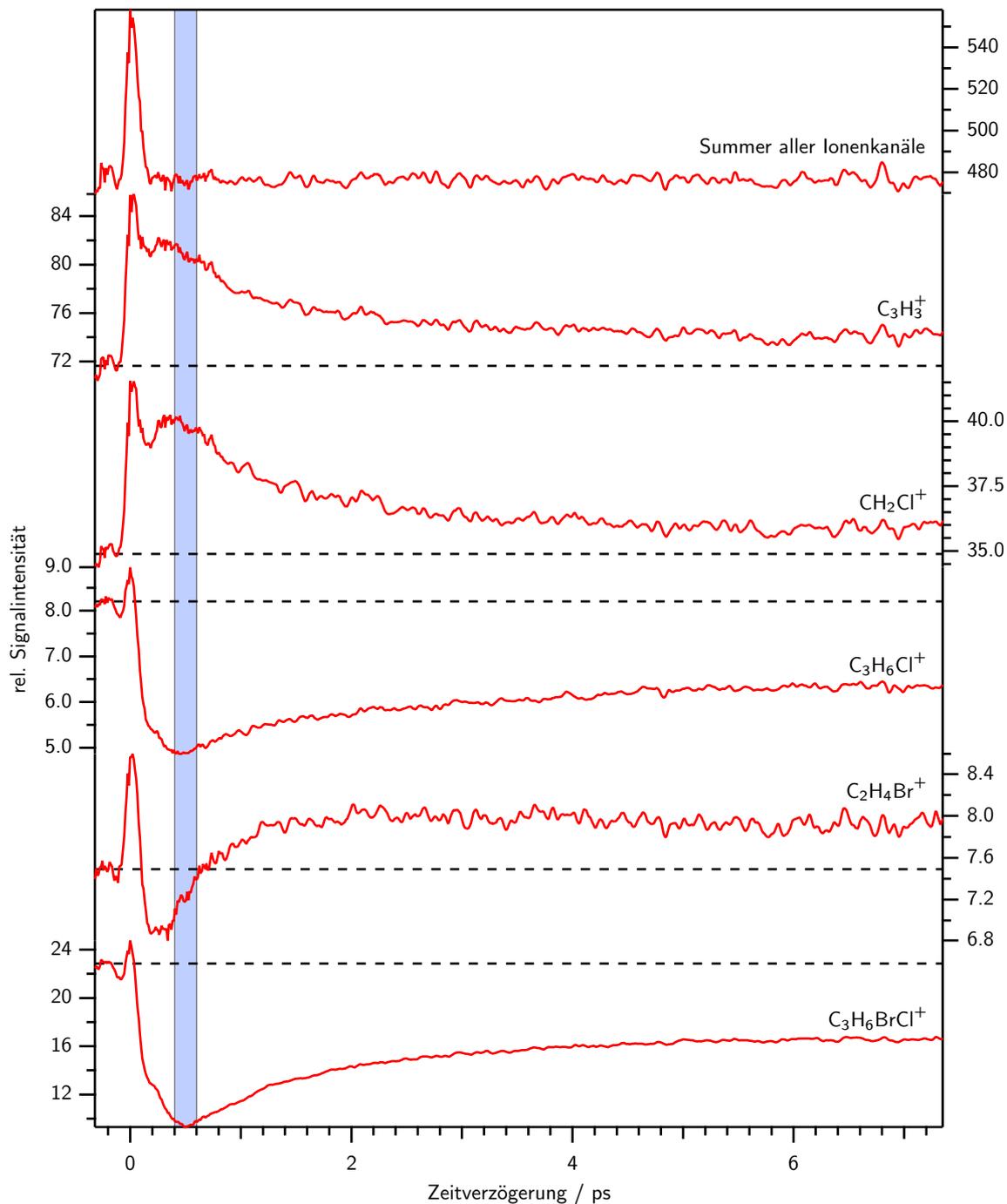


Abbildung 11.14: Zeitabhängige Ionenausbeutekurven einzelner Fragmente von C_3H_6BrCl nach Ionisation durch einen intensiven Laserpuls und weiterer Anregung durch einen zweiten, schwächeren Laserpuls. Das Ionensignal für negative Zeitverzögerungen, das ausschließlich durch den intensiven Ionisationslaserpuls bestimmt wird, ist durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Der hellblau schattierte Bereich bezeichnet das Zeitfenster, in dem in den Optimierungsexperimenten der Subpuls beobachtet wird.

Die Ausbeutekurven für das Ion des Muttermoleküls und für $C_3H_6Cl^+$ zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem Minimum bei $\Delta t = 0.5$ ps. Für größere Zeitverzögerungen konvergieren die Ausbeutekurven gegen ein Limit, welches noch unterhalb der Signalintensität liegt, die bei negativen Zeitverzögerungen gefunden wird. Im Gegensatz dazu zeigen kleinere Fragmente wie CH_2Cl^+ und $C_3H_3^+$ ein Maximum bei kurzen Verzögerungszeiten um 0.5 ps. Diese Fragmente konvergieren bei längeren Verzögerungszeiten gegen ein Limit, das oberhalb des Signals bei negativer Verzögerungszeit liegt. Ähnlich wie bei C_2H_4BrCl induziert die zusätzliche Energie, die durch den zweiten Laserpuls in das ionische System eingebracht wird, einen Fragmentationsprozess, der dazu führt, dass die großen ionischen Fragmente $C_3H_6BrCl^+$, $C_3H_6Cl^+$ und $C_3H_5Cl^+$ weniger stark gebildet werden zugunsten der kleineren Fragmente CH_2Cl^+ , $C_3H_3^+$ und $C_2H_3^+$. Die resonante Überhöhung dieses Effekts bei kurzen Verzögerungszeiten ist genau wie bei C_2H_4BrCl auf die Anregung ionischer Zustände zurückzuführen, die sich für $\Delta t = 0.5$ ps resonant in energetisch höher liegende dissoziative Zustände anregen lassen. Das führt in der Folge zum Auftreten der kleinen Fragmente. Die Ergebnisse aus den zeitaufgelösten Messungen stehen damit in Einklang mit den Optimierungsexperimenten. Durch eine Doppelpulsstruktur aus einem intensiven Hauptpuls und einem schwächeren Nebenpuls, der relativ zum Hauptpuls etwa 0.5 ps

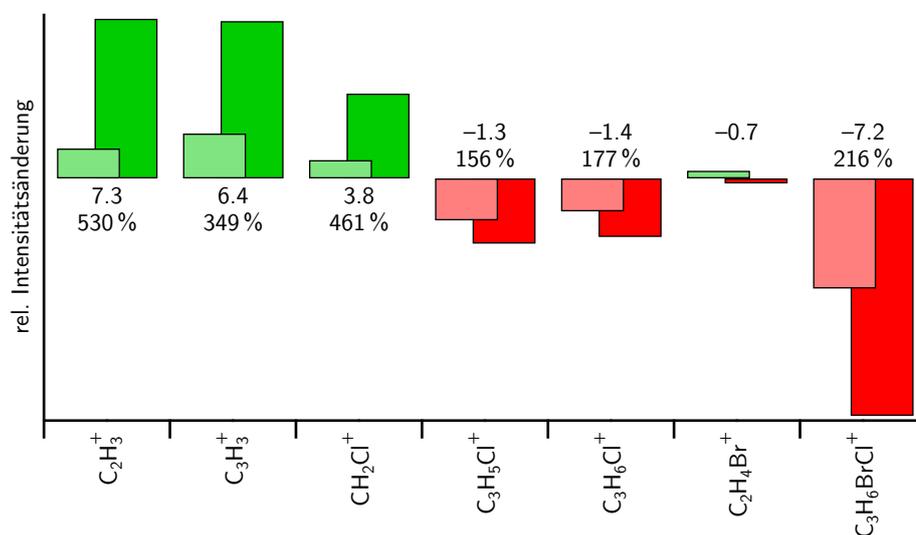


Abbildung 11.15: Intensitätsänderung einiger ionischer Fragmente von C_3H_6BrCl nach Ionisation durch einen 800-nm-Laserpuls und anschließender Fragmentation durch einen zweiten, schwächeren Laserpuls. Die Änderungen sind bei einer Verzögerungszeit von 0.5 ps (dunkelgrün/dunkelrot) gemessen sowie von 7 ps (hellgrün/hellrot). Angegeben ist außerdem die absolute und prozentuale Intensitätsänderung des dynamischen Bereichs bei 0.5 ps im Vergleich zum nicht resonanten Bereich bei 7 ps.

verzögert ist, lässt sich das Fragmentationsmuster aus den Optimierungsexperimenten reproduzieren.

Auch dass die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$ in den Optimierungsexperimenten so schwach ausfällt, lässt sich mit den Ergebnissen aus den zeitaufgelösten Messungen erklären. Die Ausbeutekurve zeigt bei etwa $\Delta t = 0.5$ ps einen Nulldurchgang, d. h. für sehr kurze Verzögerungszeiten wird das Fragment abgebaut und für Verzögerungszeiten > 0.5 ps gebildet.

Die Auftrittenergien der einzelnen Fragmente wurden durch Aufnahme der Ionenausbeuten nach Ionisation durch durchstimmbare, laserproduzierte Plasmastrahlung bestimmt [125–127, 256]. In Abbildung 11.16 ist ein Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ nach Einphotonenionisation durch 15-eV-Plasmastrahlung (a) sowie Ionenausbeutekurven der Fragmente $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ und C_2H_3^+ als Funktion der Photonenenergie gezeigt (b).

Die Auftrittenergien der ionischen Fragmente aus Abbildung 11.16 sind in Tabelle 11.3 gezeigt. Die Ionen $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ und C_2H_3^+ zeigen in den zeitaufgelösten Messungen die größten Signalintensitäten. Das steht im Einklang mit Elektronenstoßexperimenten, bei denen die Stabilität dieser Ionen untersucht wurde [257]. Auch in den Photoionisationsmessungen mit laserproduzierter Plasmastrahlung besitzen diese Ionenkanäle die höchste Intensität. Dass das Ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$ im Vergleich zu $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ in so geringem Ausmaß gebildet wird, liegt daran, dass beide Ionen durch den gleichen Mechanismus gebildet werden, dass aber der Weg, der zum Ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ führt, thermodynamisch begünstigt ist. Das wird auch durch die höhere Auftrittenergie deutlich (vgl. Tabelle 11.3). Für die Multiphotonenionisation mit 800-nm-Laserpulsen wird die Intensität von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$ zusätzlich herabgesetzt, da für seine Bildung acht Photonen nötig sind, während für $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ sieben Photonen ausrei-

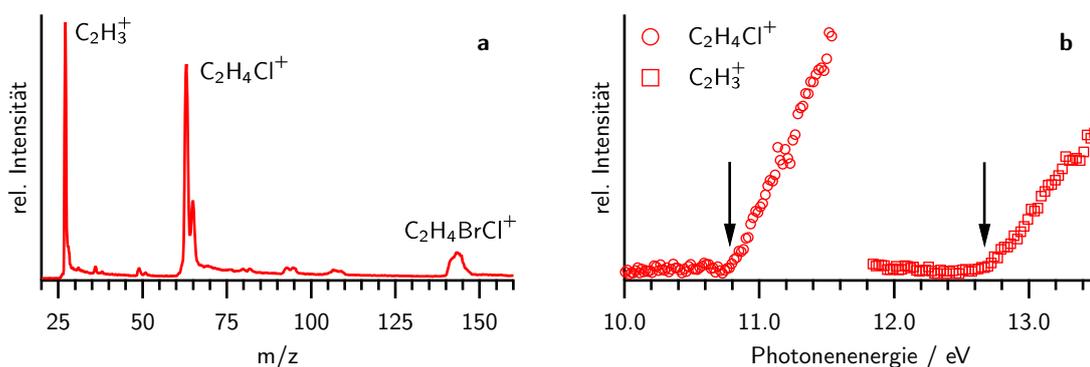


Abbildung 11.16: Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$ nach Ionisation durch laserproduzierte Plasmastrahlung einer Photonenenergie von 15 eV (a). Ionenausbeutekurven von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$ und C_2H_3^+ zur Bestimmung der Auftrittenergien (b).

Tabelle 11.3: Auftrittsenergien (AE) einiger ionischer Fragmente von C_3H_6BrCl (links) und C_2H_4BrCl (rechts), die – soweit nicht anders angegeben – durch Ionisation mit dispergierter, laserproduzierter Plasmastrahlung bestimmt wurden. Zusätzlich ist noch die Anzahl der 800-nm-Photonen (N) angegeben, die nötig sind, die Auftrittsenergie zu erreichen.

Ion	AE/eV	N	Ion	AE/eV	N
$C_3H_6BrCl^+$	10.30 ± 0.05	7	$C_2H_4BrCl^+$	10.57 ± 0.05 [257]	7
$C_3H_6Cl^+$	11.04 ± 0.05	8	$C_2H_4Cl^+$	10.72 [257]	7
$C_2H_4Br^+$	11.5 ± 0.1	8	$C_2H_4Br^+$	10.89 [257]	8
$C_3H_5^+$	12.0 ± 0.1	8	CH_2Cl^+	13.4 ± 0.1	9
$C_3H_3^+$	13.4 ± 0.1	9	CH_2Br^+	13.2 ± 0.1	9
$C_2H_3^+$	13.9 ± 0.1	9	$C_2H_3^+$	13.0 ± 0.1	9

chen.

Während die Ionen $C_2H_4BrCl^+$ und $C_2H_4Cl^+$ schon mit sieben Photonen gebildet werden können, werden zur Bildung der Ionen CH_2Cl^+ , CH_2Br^+ und $C_2H_3^+$ neun Photonen benötigt. Da durch den Fragmentationslaserpuls zusätzliche Energie in das Ion eingebracht wird, ist für die Ausbeutekurven der letztgenannten Kationen für lange Verzögerungszeiten eine Zunahme zu sehen, während die Kurven für die erstgenannten Kationen abnehmen. Man sieht auch hier, dass für große Verzögerungszeiten, bei denen die Dynamik resonanter Anregungen keine Rolle mehr spielt, diejenigen Fragmente, die eine hohe Auftrittsenergie besitzen, verstärkt gebildet werden.

In Tabelle 11.3 sind auch die Auftrittsenergien einiger ionischer Fragmente von C_3H_6BrCl gezeigt. Diese wurde genau wie für C_2H_4BrCl durch Ionenausbeutemessungen nach Ionisation durch laserproduzierte Plasmastrahlung bestimmt.

Ähnlich wie bei C_2H_4BrCl wird auch bei C_3H_6BrCl durch den Fragmentationslaserpuls die Bildung der Ionen mit einer niedrigen Auftrittsenergie unterdrückt, während Kationen, für deren Bildung eine höhere Anzahl an Photonen benötigt werden, verstärkt gebildet werden. So sind für die Bildung von $C_3H_3^+$ und $C_2H_3^+$ neun 800-nm-Photonen nötig und die gleichen Fragmente zeigen die stärkste nicht resonante Zunahme (s. Abbildung 11.15). Das Ion des Muttermoleküls, für dessen Bildung nur sieben 800-nm-Photonen gebraucht werden, zeigt die ausgeprägteste Abnahme. Das steht im Gegensatz zu C_2H_4BrCl , da hier zum einen durch den zusätzlichen 800-nm-Fragmentationslaserpuls nur eine geringe Abnahme des Ionensignals induziert wird. Zum anderen zeigt das Fragment $C_2H_4Cl^+$ den stärksten Anregungs-Nachweis-Effekt. Auch in diesem Fall sind nur sieben Photonen nötig, offensichtlich kann es aber effizienter fragmentiert werden.

11.2.4 Ergebnisvergleich der Optimierungsexperimente mit den zeitaufgelösten Messungen

Multiphotonionisation von C_2H_4BrCl oder C_3H_6BrCl durch einen intensiven 800-nm-Femtosekundenlaserpuls induziert ein Wellenpaket in einem gebundenen Zustand des Ions, wenn mehrere Schwingungsniveaus innerhalb der effektiven Multiphotonenbandbreite liegen und kohärent angeregt werden. Der angeregte Zustand kann dabei entweder der elektronische Grundzustand oder auch ein angeregter Zustand sein. Mit dem Wissen um die Ionisationspotentiale der beiden Moleküle kann die Art des angeregten Zustands mit Hilfe photoelektronenspektroskopischer Experimente bestimmt werden. Die ersten beiden Banden im Photoelektronenspektrum von C_2H_4BrCl wurden Elektronen aus den nicht bindenden Elektronenpaaren des Bromatoms zugeordnet [251]. Zusätzliche Banden werden im Photoelektronenspektrum bei 11.41 eV und 11.53 eV beobachtet, die den freien Elektronenpaaren des Chloratoms zugeordnet werden [251]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Studien an CH_2BrCl [258]. Darin konnten auch Übergänge den C–Br-, C–Cl- sowie C–H-Bindung orbitalen zugeordnet werden [258].

Photoelektronenspektroskopische Experimente an C_3H_6BrCl wurden noch nicht veröffentlicht. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch in diesem Fall die niedrigsten elektronischen Zustände des Ions des Muttermoleküls nach Ionisation eines Elektrons der nicht bindenden Orbitale eines der Halogensubstituenten hervorgehen, wie das auch für CH_2BrCl und C_2H_4BrCl der Fall ist [251, 258]. So wird aus der Bandenform des Elektronenspektrums des CH_2BrCl geschlossen, dass das eines der freien Elektronenpaare des Bromsubstituenten mit a' -Charakter einen stark nicht bindenden Charakter hat [258]. Ionisation eines Elektrons aus diesem Orbital führt daher zu einem stabilen Ion des Muttermoleküls.

Der zeitverögerte, schwächere Fragmentationspuls regt das Wellenpaket in einen höheren dissoziativen Zustand an. Das führt zur Abnahme der gebildeten Ionen $C_2H_4BrCl^+$ und $C_3H_6BrCl^+$ bei gleichzeitiger Zunahme von verschiedener Fragmentationen. Dieses wird im Massenspektrum beobachtet und ist in Abbildung 11.13 und 11.15 gezeigt.

Für halogeniertes Methan wurden in Anregungs-Nachweis-Experimenten mit 800-nm-Femtosekundenlaserpulsen vergleichbare Ergebnisse gefunden [242, 244]. Dieses Molekül zeigt gleichfalls stabile unfragmentierte Ionen. Der Verlauf der Kurven wurde mit Wellenpaketsdynamik in gebundenen und dissoziativen Zuständen erklärt. Es wird angenommen, dass auch für die Ionen $C_2H_4BrCl^+$ und $C_3H_6BrCl^+$ vergleichbare Prozesse eine Rolle spielen.

Aus Abbildung 11.14 wird deutlich, dass sich der Abbau des $C_3H_6BrCl^+$ noch steigern lässt, wenn der schwächere Fragmentationpuls etwa 0.5 ps später als der Ionisationspuls kommt. Desweiteren zeigt Abbildung 11.15 eine starke Antikorrelation zwischen dem Ion des Muttermoleküls und den kleineren Fragmenten $C_2H_3^+$, $C_3H_3^+$ und CH_2Cl^+ bei dieser Verzögerungszeit. Bei $\Delta t = 0.5$ ps kann die Intensität auf diesen Fragmentationskanälen um den Faktor 3 bis 5 zunehmen. Da in den Optimierungsexperimenten eine vergleichbare Separierung von Haupt- und Nebenpuls gefunden wird, ist anzunehmen, dass der optimierte Puls bei dieser Verzögerungszeit in der Lage ist, das Wellenpaket des gebundenen Zustands von $C_3H_6BrCl^+$ effizienter an den höher liegenden, dissoziativen Zustand zu koppeln, wobei die Zeitstruktur des Laserpulses eine große Rolle spielt. Ein solcher Mechanismus wurde auch von *Pearson et al.* vorgeschlagen [244]. Abbildung 11.17 zeigt das zugrundeliegende Anregungsmodell. Dabei wird per Multiphotonenanregung zuerst das Ion $C_3H_6BrCl^+$ gebildet. Dieses kann anschließend nach einer gewissen Progressionszeit des Wellenpakets resonant in den dissoziativen Zustand angeregt werden. Dieser formal

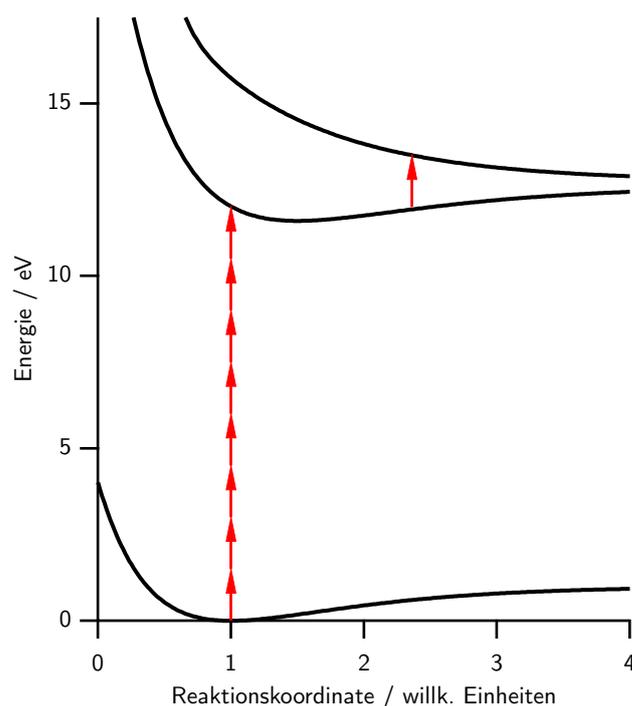


Abbildung 11.17: Modell einer Potentialhyperfläche entlang der Fragmentationskoordinate. Durch Multiphotonenionisation wird in einem bindenden Zustand ein Wellenpaket initiiert. Zu einem späteren Zeitpunkt kann das Wellenpaket durch den Fragmentationslaserpuls resonant in einen höher liegenden, dissoziativen Zustand angeregt werden.

zweistufige Ionisations- und Fragmentationsmechanismus wird durch den optimierten Laserpuls in einem einzigen Schritt kohärent kontrolliert.

Wie die Werte für C_3H_6BrCl in Tabelle 11.3 zeigen, sollte die Bildung von $C_2H_3^+$ oder $C_3H_3^+$ über den oben geschilderten Mechanismus über eine 7+2-Photonenanregung ablaufen, da die Summe der Photonenenergien von sieben 800-nm-Photonen ausreichen, das Molekül zu ionisieren und für die Auftrettsenergie der Fragmenten mindestens neun Photonen nötig sind. Abbildung 11.18a zeigt die Signalintensität einiger Fragmente in Abhängigkeit der Pulsenergie des Fragmentationslaserpulses bei einer festen Zeitverzögerung von 0.5 ps. Man sieht hier bis zu einer gewissen Sättigungsschwelle für die kleinen Fragmente einen linearen Verlauf. Das deutet auf einen Einphotonenprozess des Fragmentationslaserpuls hin. Der Ionisationslaserpuls muss also einen angeregten Zustand des Ions $C_3H_6BrCl^+$ anregen, der energetisch so hoch liegt, dass von diesem aus mit einem Photon der dissoziative Zustand erreicht werden kann, der letztendlich zu den Produkten $C_2H_3^+$ und $C_3H_3^+$ führt. Auf diese Weise gelangt man zu einem 8+1-Photonenprozess, der in Abbildung 11.17 dargestellt ist.

Vergleicht man die beiden Abbildungen 11.18, dann fällt auf, dass die Steigung bei einer

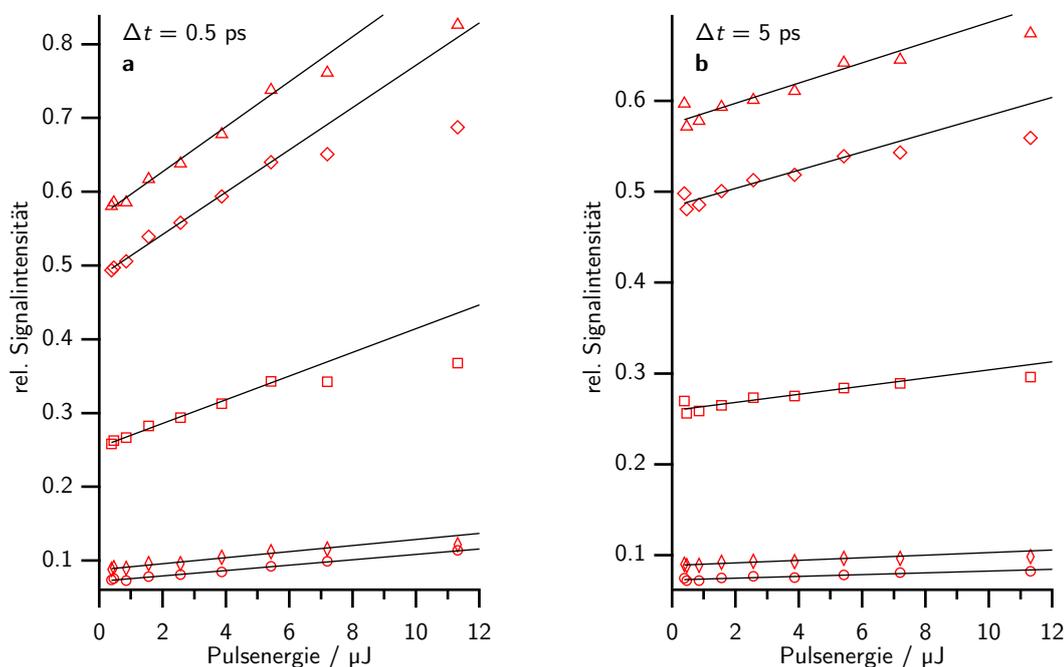


Abbildung 11.18: Signalintensität einiger Fragmente von C_3H_6BrCl in Abhängigkeit des Fragmentationslaserpulses bei einer festen Zeitverzögerung zwischen Ionisations- und Fragmentationslaserpuls von 0.5 ps (a) und 5 ps (b): CH_3^+ (\circ), CH_2Br^+ (\diamond), CH_2Cl^+ (\square), $C_3H_3^+$ (\diamond) und $C_2H_3^+$ (\triangle).

Verzögerungszeit von 0.5 ps viel größer ist als bei 5 ps. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Kopplung des Wellenpakets im angeregten Zustand von $C_3H_6BrCl^+$ an die höher liegenden, dissoziativen Zustände bei 0.5 ps, also genau bei der dynamischen Resonanz, wesentlich effizienter ist als für lange Verzögerungszeiten.

Ein ähnlicher Prozess sollte auch für C_2H_4BrCl eine Rolle spielen. Zusätzlich zur Abnahme auf dem Ionenkanal des Muttermoleküls wird hier jedoch eine noch stärkere Abnahme des Ionensignals $C_2H_4Cl^+$ beobachtet (s. Abbildung 11.13). Während die Abnahme von $C_2H_4BrCl^+$ zeitlich unabhängig ist, zeigt die von $C_2H_4Cl^+$ eine starke Antikorrelation mit der Signaländerung der Masskanäle von $C_2H_2^+$ und $C_2H_3^+$ bei $\Delta t = 0.5$ ps. Das kann durch einen etwas anderen Mechanismus erklärt werden. Abbildung 11.19 zeigt einen geeigneten Anregungs-Fragmentations-Prozess. Dabei regt der intensive Ionisationslaserpuls einen dissoziativen Zustand an, der unter Bruch der C-Br-Bindung zur Bildung von $C_2H_4Cl^+$ führt. Das steht in Analogie zum dibromierten Methanderivat CH_2Br_2 , dessen

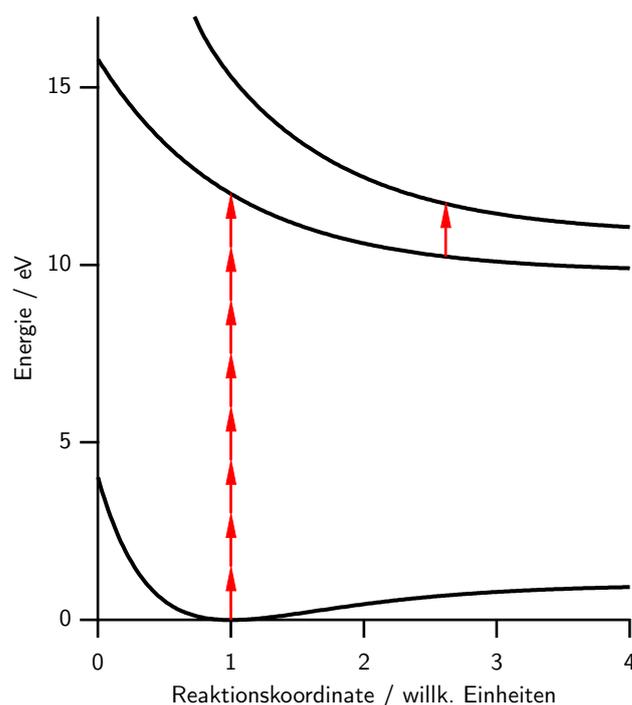


Abbildung 11.19: Modell einer Potentialhyperfläche entlang der Reaktionskoordinate. Die Multiphotonenanregung erfolgt in einen repulsiven Zustand des Ions, der selber schon zur Fragmentation führt. Zu einem späteren Zeitpunkt kommt dieser in Resonanz zu einem höher liegenden dissoziativen Zustand, welcher durch ein weiteres 800-nm-Photon angeregt werden kann. Der bindende Zustand des Mutterions ist in der Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

ionischer Zustand ebenfalls unter Bruch der C–Br-Bindung dissoziiert, wobei mit Zeitkonstanten von 130 fs bzw. 74 fs atomares Br in den Zuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ gebildet wird [248]. Aufgrund der wesentlich flacher verlaufenden Ionenausbeutekurven des C_2H_4BrCl im Vergleich zu C_3H_6BrCl (vgl. Abbildung 11.12), hängt die Resonanzbedingung weniger stark von der genauen Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Nachweispuls ab.

Während das Ion $C_2H_4BrCl^+$ dissoziiert, kommt nach 0.5 ps ein weiterer, energetisch höher liegender Zustand in Resonanz zu einem weiteren 800-nm-Photon. Zu diesem Zeitpunkt kann der Fragmentationslaserpuls den höher liegenden, dissoziativen Zustand anregen. Dieser führt zu Bildung eines der Fragmente $C_2H_2^+$ oder $C_2H_3^+$.

Ein ähnlicher Prozess wurde vorgeschlagen, um die Ergebnisse aus zeitaufgelösten 800-nm-Anregungs-Nachweis-Experimenten an CH_2BrCl zu erklären [242]. Auch hier wird bei einer Zeitverzögerung von etwa 0.5 ps eine Bildung der kleineren Fragmente CH_2^+ , Cl^+ und Br^+ während gleichzeitig die Bildung von CH_2Cl^+ unterdrückt wird. In diesem Fall werden zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert. Die Zunahme der Fragmente CH_2^+ und Cl^+ wird einer dynamischen Resonanz zugerechnet, die zu verstärkter Fragmentation führt. Dagegen wird die Bildung von neutralem Br auf einen photoinduzierten Ladungstransferprozess während der Dissoziation des CH_2BrCl^+ zurückgeführt [248].

Vergleicht man die zeitaufgelösten Ausbeutekurven für die Ionen der unfragmentierten Muttermoleküle aus den Abbildungen 11.12 und 11.14 miteinander, dann fällt auf, dass $C_2H_4BrCl^+$ im Gegensatz zu $C_3H_6BrCl^+$ keine dynamische Resonanz um 0.5 ps aufweist. Der Fragmentationspuls induziert vielmehr eine konstante Abnahme, wie auch Abbildung 11.13 zeigt. Das ist vergleichbar mit dem Verhalten von CH_2I_2 [244]. Auch hier zeigt das Ion des Muttermoleküls eine konstante Abnahme, der zusätzlich noch die Schwingung eines Wellenpakets eines stabilen ionischen Zustands überlagert ist [244].

Eine genauere Analyse der Ionenausbeute von $C_3H_6BrCl^+$ ergibt, dass mindestens zwei Prozesse zur Abnahme dieses Massenkanals beitragen. Zum einen spielt der gleiche Prozess wie im Fall von C_2H_4BrCl eine Rolle, in dem über einen bindenden, ionischen Zustand durch den Fragmentationslaserpuls ein höher liegender, dissoziativer Zustand angeregt wird, der bezüglich der Signalintensität bei $\Delta t < 0$ für lange Zeitverzögerungen eine Abnahme der Ionenausbeute verursacht. Auch dies ist ähnlich wie bei CH_2I_2 [244]. Zum anderen ist diesem zeitlich konstanten Prozess eine breite, dynamische Resonanz überlagert. Das gibt einen Hinweis darauf, dass durch die Multiphotonenionisation ein Zustand angeregt wird, der aufgrund der schnellen Bildung durch den ultrakurzen Laserpuls nicht im rotatorischen oder vibratorischen Gleichgewichtszustand gebildet wird, sondern auf ei-

ner Flanke der Potentialhyperfläche. Die Trajektorie des Relaxationsprozesses auf dieser Potentialfläche durchläuft dann nach etwa 0.5 ps eine transiente Struktur von $C_3H_6BrCl^+$, die effizient durch den Fragmentationslaserpuls in einen höher liegenden dissoziativen Zustand angeregt werden kann. Da sich die Kerngeometrie ionischer Zustände oftmals von der Kerngeometrie neutraler Zustände unterscheidet, gibt die Analyse der zeitaufgelösten Ionenausbeutekurven einen Einblick in die Relaxationsdynamik der beteiligten angeregten Zustände von $C_3H_6BrCl^+$. Um die Prozesse allerdings genau verstehen zu können, sind detaillierte Modellrechnungen nötig, die die Potentialhyperfläche für die infrage kommenden Zustände von $C_3H_6BrCl^+$ simulieren.

Einen zusätzlichen Ansatz bieten die Optimierungsexperimente, da es mit Hilfe der optimierten Pulsformen möglich ist, die Relaxationsprozesse auf der Potentialhyperfläche von $C_3H_6BrCl^+$ zur gezielten Bildung der Fragmentationen $C_2H_3^+$ und $C_3H_3^+$ auszunutzen. Auf diese Weise lässt sich die Bildung der Fragmente in einem einzigen Schritt kontrollieren, ohne dass dafür zwei Laserpulse nötig sind. Zusätzlich zeigt die Analyse der Zeitstruktur der optimierten Pulsformen die gleiche Dynamik auf, deren Kenntnis durch die Anregungs-Nachweis-Experimente gewonnen wurde.

11.2.5 Wellenpaketdynamik des 1-Brom-2-Chlorethyl-Kations

Die Ionenausbeutekurve von $C_2H_4BrCl^+$ zeigt für kleine Verzögerungszeiten deutlich ein gedämpftes Wellenpaket, das nach etwa 2 ps abgeklungen ist (s. Abbildung 11.12). Dabei zeigt die grüne Kurve in Abbildung 11.12 das Ergebnis der Wellenpaketanpassung, die nicht durch den 80-fs-Laserpuls verbreitert ist. In Abbildung 11.20 ist die *Fourier*-Transformation dieser Schwingung zu sehen. Es zeigt sich, dass der Schwingung eine Wellenzahl von $166 \pm 17.5 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden kann. Für einen 7-Photonenprozess ist die spektrale Bandbreite des 800-nm-Laserpulses etwa 450 cm^{-1} (FWHM) bei 87065 cm^{-1} . Dadurch kommt es zu einer kohärenten Anregung mehrerer Schwingungswellenfunktionen des $C_2H_4BrCl^+$ und damit zur Ausbildung des beobachteten Wellenpakets.

Durch *ab initio*-Rechnungen mit einer *Hartree-Fock*-Basis (HF/6-31G) wurden die Normalschwingungen des $C_2H_4BrCl^+$ berechnet [259]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11.4 gelistet. Man findet hier eine Normalschwingung bei 172 cm^{-1} , die energetisch zum Maximum des *Fourier*-Spektrums passt. Bei dieser Schwingung handelt es sich um eine Schwingung mit der Symmetrie A' . Beim Ion $C_2H_4BrCl^+$ liegen die beiden Halogensubstituenten sowie die C-Atome in einer Ebene. Somit besitzt das Molekül die Symmetrie C_s . Bei einer

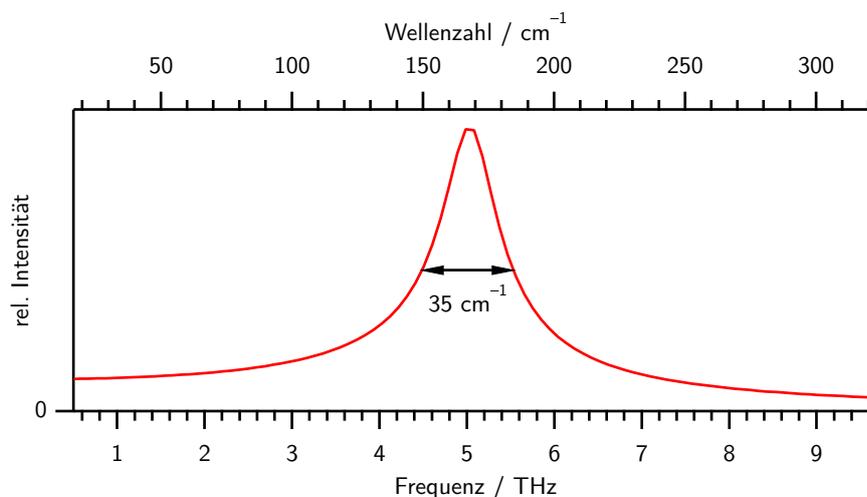


Abbildung 11.20: *Fourier-Transformation* der gedämpften Wellenpaketschwingung, die in *Abbildung 11.12* gezeigt ist. Das Frequenzspektrum zeigt ein Maximum bei $166 \pm 17.5 \text{ cm}^{-1}$. Die Breite des *Fourier-Signals* ist hauptsächlich auf die schnelle Dämpfung zurückzuführen.

Schwingung der Symmetrie A' wird während der Schwingung die Symmetrie beibehalten. Das heißt, die Schwingung der Halogenatome findet in dieser Ebene statt.

Für die Methanderivate CH_2I_2 und CH_2BrI konnten ebenfalls Wellenpakete im Ion des Muttermoleküls nachgewiesen werden, nachdem das Molekül mit einem intensiven 800-nm-Femtosekundenlaserpuls ionisiert wurde [244]. Allerdings sind für diese kleineren Moleküle die Oszillationen ausgeprägter und vor allem weniger gedämpft. Für ein nicht lineares, N -atomiges Molekül beträgt die Anzahl der Normalschwingungen $3N - 6$. Da

Tabelle 11.4: Ergebnisse der *ab initio*-Rechnungen zur Bestimmung der Normalschwingungen von $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}^+$.

Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität / willk. Einheiten	Wellenzahl / cm^{-1}	Intensität / willk. Einheiten
107	0.21360	1313	2.08586
172	0.67637	1379	0.04782
202	0.37065	1423	0.11336
400	4.53199	1566	0.24904
750	0.04302	1624	0.05548
832	0.38274	3250	0.30884
995	0.05801	3282	0.07574
1112	0.01514	3316	0.39021
1180	0.00014	3360	0.14013

deswegen $\text{Hal}^1(\text{CH}_2)_n\text{Hal}^2$ 9, 18 bzw. 27 Normalschwingung aufweist (für $n = 1$ bis 3), steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Wellenpaket durch Kopplung der Normalschwingungen gedämpft wird, mit zunehmender Kettenlänge. Während für die oben genannten halogensubstituierten Methanderivate eine ausgeprägte und über einen Zeitraum von 1.5 ps kaum gedämpfte Wellenpaketschwingung beobachtet wird [244], zeigt $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}^+$ keine solche Oszillation mehr. Das kann daran liegen, dass durch die hohe Zustandsdichte der Schwingungsniveaus des angeregten ionischen Zustands infolge der Kopplung von Normalschwingungen zu einer schnellen Dispersion des Wellenpakets kommt. Dadurch wird das Wellenpaket stark gedämpft und lässt sich in der Ionenausbeutekurve nicht mehr zweifelsfrei identifizieren. Ein Hinweis auf ein solches schnell dispergierendes Wellenpaket liefert allerdings die Schulter, die in der Ionenausbeutekurve von $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}^+$ in Abbildung 11.14 bei etwa $\Delta t = 0.1$ ps sichtbar ist.

Teil V

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dynamik photoinduzierter Prozesse von Atomen und Molekülen sowie deren Kontrolle mit Hilfe von kohärenter Ultrakurzpulsstrahlung sowohl im nahen Infrarot- als auch im XUV-Bereich untersucht.

Dazu wurde ein experimenteller Aufbau entworfen, der Ultrakurzpuls-XUV-Strahlung einer Höhere-Harmonische-Quelle nutzt. Die XUV-Strahlungsquelle wurde mit einem Spektrometer gekoppelt, das die Detektion von Photoionen und Photoelektronen erlaubte. Mit diesem Aufbau sind zeitaufgelöste Einphotonen-Anregungs-Nachweis-Experimente möglich, wobei entweder die integrale Intensität der XUV-Strahlung oder bei Verwendung eines Mehrschichtspiegels nur die Intensität der 17. Harmonischen genutzt werden kann.

Es wurde weiterhin ein $4f$ -Pulsformer aufgebaut. Dieser ermöglicht die Durchführung von Kontrollexperimenten, bei denen mit Hilfe von rückkopplungsgesteuerten, genetischen Algorithmen Pulsformen gesucht werden können, die hinsichtlich einer vorgegebenen Fitnessfunktion so optimiert sind, dass sie atomare oder molekulare dynamische Prozesse auf einer Femtosekundenzeitskala kontrollieren können.

Bei der kohärenten Anregung von Neon durch XUV-Kurzpulsstrahlung konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

- Es wurde erstmalig ein *Rydberg*-Wellenpaket im XUV-Bereich durch einen kohärenten Einphotonenprozess in Neon angeregt. Der Nachweis dieses Wellenpakets gelang durch die nachfolgende Ionisation durch einen 804-nm-Laserpuls.
- Da die Ionisationswahrscheinlichkeit des angeregten *Rydberg*-Elektrons mit der Frequenz des Wellenpakets oszilliert, konnte aus den zeitabhängigen Photoelektronenausbeutekurven durch *Fourier*-Transformation die energetische Separierung der beteiligten Feinstrukturniveaus bestimmt werden. Es ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten. Dadurch wird eine zu spektroskopischen Arbeiten komplementäre Methode etabliert, mit der sich die Dynamik eng beieinander liegender Zustände im XUV-Bereich untersuchen lässt. Neon eignet sich durch die dicht beieinander liegenden *Rydberg*-Zustände in hervorragender Weise, um die aus dem Infraroten bekannte Anregung einer Superposition von Zuständen durch kohärente XUV-Strahlung zu realisieren.
- Aus dem Kontrast des Wellenpakets konnte abgeleitet werden, dass die Vorzugsregel $l \rightarrow l + 1$, die die Ionisation in das elektronische ϵf -Kontinuum gegenüber dem ϵp -

Kontinuum begünstigt, abgeschwächt ist.

- Da Neon im 1S_0 -Zustand vorliegt, ist das angeregte *Rydberg*-Elektron mit dem ionischen Rumpf verschränkt. Dadurch kann das Wellenpaket durch *Bell*-Zustände beschrieben werden. Hieraus konnte die Phase des Wellenpakets abgeleitet werden.
- Durch die Wechselwirkung mit einem resonanten Gasfilter konnte die Phasenfunktion der 13. Harmonischen so moduliert werden, dass damit kohärente Transienten in Neon angeregt werden konnten. Der geformte XUV-Puls erlaubte außerdem die Kontrolle über Amplitude und Phase des *Rydberg*-Wellenpakets von Neon.

Stickstoff wurde mit gechirpten Femtosekundenlaserpulsen ionisiert und die schwingungs- und rotationsaufgelöste Fluoreszenz des Übergangs $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ untersucht. Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Aus der Analyse der Schwingungsverteilung des angeregten $B^2\Sigma_u^+$ -Zustands konnte abgeleitet werden, dass angeregte Zwischenzustände eine Rolle im Anregungsprozess spielen. Als möglicher Zustand wurde der neutrale $a^1\Pi_g$ -Zustand identifiziert, dessen Schwingungsniveaus aufgrund der hohen Intensität des Laserpulses durch *Stark*-Verschiebung in Resonanz geschoben werden können.
- Durch Variation der quadratischen Phase des Femtosekundenpulses konnte die Rotationsverteilung im ionischen $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand kontrolliert werden. Die Art der Rotationsverteilung in Abhängigkeit des linearen Chirps ließ sich als ein weiteres Indiz dafür interpretieren, dass ein resonanter Zwischenzustand im Ionisationsprozess involviert ist. Zum einen kann dadurch die im Grundzustand durch nicht resonante *Raman*-Prozesse verursachte Rotationsanregung effizient in den ionischen Endzustand übertragen werden, zum anderen wird die maximale Fluoreszenzintensität nicht für einen ungechirpten Laserpuls erreicht, sondern bei einer quadratischen Phase von etwa -2750 fs^2 .
- Die Chirpabhängigkeit der Rotationsverteilung des $B^2\Sigma_u^+$ -Zustands konnte mit dem *sequential resonance*-Mechanismus erklärt werden, da dieser im Zwischenzustand kein Schwingungswellenpaket erfordert, für dessen Anregung die Mehrphotonenbandbreite nicht ausreicht. Der *sequential resonance*-Mechanismus korreliert mit einer Blauverschiebung des resonanten $a^1\Pi_g$ -Zwischenzustands.

Brom-Chlor-Alkane wurden durch geformte Femtosekundenlaserpulse ionisiert. Das Fragmentationsmuster wurde mit Hilfe von rückgekoppelten genetischen Algorithmen hinsichtlich einer vorgegebenen Fitnessfunktion optimiert. Die Ergebnisse dieser Optimierungsexperimente wurden durch Ein-Farben-Anregungs-Nachweis-Experimente ergänzt. Im Einzelnen konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden:

- Es konnte gezeigt werden, dass sich die ionischen Fragmente der Moleküle C_2H_4BrCl und C_3H_6BrCl zwei unterschiedlichen Klassen zuordnen lassen. Mit optimal geformten Laserpulsen lässt sich das Intensitätsverhältnis von Fragmenten aus unterschiedlichen Klassen kontrollieren, während für Fragmente aus derselben Klasse keine solchen optimierten Pulsformen gefunden werden. Kreuzkorrelationsmessungen mit optimierten Laserpulsen ergeben eine zeitliche Intensitätsverteilung, bei der einem intensiven Hauptpuls ein weniger intensiver Subpuls in einem zeitlichen Abstand von etwa 0.5 ps nachfolgt. Diese Dynamik konnte mit der Anregung eines vibratorischen Wellenpakets auf der ionischen Potentialhyperfläche erklärt werden, das durch einen zweiten, zeitverzögerten Laserpuls effizient in einen dissoziativen Zustand angeregt werden kann.
- Diese Erklärung wird auch durch Anregungs-Nachweis-Experimente gestützt, da die Ionenausbeutekurven der Fragmente aus den verschiedenen Klassen bei einer Zeitverzögerung von 0.5 ps jeweils ein Maximum bzw. Minimum aufweisen.
- Bei der Multiphotonenionisation von C_2H_4BrCl ließ sich aus der Analyse der kinetischen Anregung der halogenhaltigen ionischen Fragmente eine Obergrenze von 8% für den Doppelionisationsprozess abschätzen.
- Beim ionischen Muttermolekül $C_2H_4BrCl^+$ wird für kurze Verzögerungszeiten zwischen Ionisations- und Fragmentationslaserpuls ein Wellenpaket beobachtet. Durch Analyse des Schwingungsspektrums des Wellenpaket, ergänzt durch quantenmechanische *ab initio*-Rechnungen, konnte dieses Wellenpaket einer Normalschwingung zugeordnet werden, bei der im Wesentlichen die Halogensubstituenten gegenüber dem C-C-Gerüst schwingen.

Summary

This work examines the dynamics of photon-induced processes in atoms and molecules as well as the control of these processes using coherent, ultrashort pulses in the near infrared and up to the extreme ultraviolet (XUV) regime.

Therefore, a higher harmonics source was developed and combined with a spectrometer for the detection of either photoelectrons or photoions. This setup permits the implementation of time-resolved one-color pump-probe experiments by use of either the integral intensity of all harmonics or only the 17th harmonics, if an energy-optimized multi-layer mirror is used.

Furthermore, a 4f pulse shaper based on a liquid crystal spatial light modulator was built. This allows us to perform control experiments, where pulse shapes could be found by closed feedback loop genetic algorithms. These pulse shapes were optimized with respect to a predefined fitness function in order to control the dynamics of ultrafast atomic and molecular processes.

For the coherent excitation of neon by ultrashort XUV pulses, the following results were achieved:

- A *Rydberg* wave packet in neon could be prepared for the first time by coherent single photon excitation using radiation in the XUV spectral regime. This wave packet was probed by a subsequent 804 nm laser pulse.
- Since the ionization probability of the excited *Rydberg* electron oscillates with the wave packet frequency, the *Fourier* transformation of the time-dependent photoelectron yields revealed the energetic separation of the states contributing to the wave packet. This is in excellent agreement with spectroscopic data and offers another method beyond spectroscopic techniques to investigate the dynamics of close-lying states in the XUV regime. Neon serves as an ideal system in this process to study the excitation of a superposition of states by coherent XUV radiation as it is known from the infrared regime.

- An investigation of the contrast of the wave packet suggests the conclusion that the propensity rule $l \rightarrow l + 1$, that leads to ionization into the ϵf continuum, is weakened.
- The excited *Rydberg* electron and the ionic core are entangled, because the initial state before excitation is a 1S_0 state. Therefore, the wave packet can be described with *Bell* states. From this formalism the phase of the wave packet could be revealed.
- The phase function of the 13th harmonic is modulated by the interaction with a resonant filter gas. This modulation leads to the excitation of coherent transients in neon. Additionally, the shaped XUV pulse controls both amplitude and phase of the excited *Rydberg* wave packet in neon.

N_2 was ionized by chirped femtosecond laser pulses and the vibrationally and rotationally resolved fluorescence of the $N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ transition was analyzed. The following results were achieved:

- From the analysis of the vibrational distribution of the ionic $B^2\Sigma_u^+$ state one can infer that resonant intermediate states play most likely an important role in the excitation process. The neutral $a^1\Pi_g$ state was identified as one possible state, since due to the high intensity in the laser focus its vibrational levels can be *Stark*-shifted into resonance.
- The rotational distribution could be controlled by variation of the quadratic phase of the femtosecond pulses. The correlation of the rotational distribution and the linear chirp also suggests the conclusion that a resonant intermediate state is involved in the ionization process. On the one hand the rotational excitation, that is caused by non-resonant *Raman* processes, can be efficiently transferred into the ionic final state, on the other hand the maximum fluorescence intensity is not achieved for a *Fourier* limited laser pulse, but for a quadratic phase of -2750 fs^2 .
- The chirp dependence can be explained by a *sequential resonance mechanism*. This mechanism does not require the excitation of a vibrational wave packet into the intermediate state for which the multiphoton spectral bandwidth would not be sufficient. The *sequential resonance mechanism* is in accordance with a blueshift of the resonant $a^1\Pi_g$ intermediate state.

Bromo-chloro-alkanes were ionized by shaped femtosecond laser pulses. The fragmentation pattern of these molecules were optimized by means of closed-loop genetic algorithms.

The results of these experiments were supplemented by one-color pump-probe experiments. In detail, the following results were achieved:

- The ionic fragments of both bromochloroalkanes under study can be grouped in two different classes. The signal intensity ratio of ionic fragments from different classes can be controlled by shaped laser pulses, whereas optimized pulse shapes that control the ratio of fragments from the same class cannot be found. Cross correlation measurements of these pulses revealed a temporal intensity distribution where an intense pulse is followed by a less intense subpulse. The pulses are separated by approximately 0.5 ps. This dynamic behavior was explained by the excitation of a vibrational wave packet on the ionic energy surface that can be efficiently excited by a time-delayed laser pulse into a dissociative state.
- This explanation was assisted by the results from pump-probe measurements: At a time delay of 0.5 ps the fragment ion yields of either class exhibit a maximum or minimum, respectively.
- C_2H_4BrCl was ionized by multiphoton ionization. An upper limit of 8% for any double ionization process could be estimated from kinetic excitation analysis of the halogen-containing ionic fragments.
- The pump-probe experiments of C_2H_4BrCl indicate the excitation of a vibrational wave packet on the energy surface of the parent cation. By analysis of the spectral components of the wave packet in addition to theoretical *ab initio* calculations a specific normal mode could be assigned to the wave packet oscillation. This normal mode corresponds to a vibration where essentially the halogen substituents oscillate against the carbon backbone.

Danksagung

Viele Menschen haben diese Arbeit mitgetragen. Erst mit ihrer Hilfe wurde diese Arbeit in der hier vorliegenden Form möglich. Ihnen allen gebührt mein herzlicher Dank.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante Themenstellung, die dieser Doktorarbeit zugrundeliegt, und für seine uneingeschränkte Unterstützung bei allen theoretischen und praktischen Fragen im Zusammenhang mit dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Helmut Baumgärtel bedanke ich mich herzlich für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Jürgen Plenge möchte ich für die intensive Betreuung und fruchtbare Zusammenarbeit danken, für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor wie auch im Büro sowie für die Hilfestellung bei sämtlichen Laborarbeiten und die Unterstützung bei der Auswertung und Interpretation der experimentellen Daten.

Ich danke besonders Mathias Barthel, Egill Antonsson, Patrick Stumpf, Valerie Mondes, Ertugrul Serdaroglu und Ines Wagner-Drebenstedt für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die vielseitige Unterstützung und nicht zuletzt für die unvergleichliche Arbeitsatmosphäre.

Herrn Erwin Biller gilt mein ergebenster Dank für die technische Hilfestellung im Labor und die Beseitigung auch noch der letzten experimentellen Schwierigkeit.

Herrn Dr. Wassermann danke ich für die Zeit und Anstrengung, die er in die theoretischen Berechnungen im Zusammenhang mit den Neon-Experimenten gesteckt hat.

Frau Beate Kieling danke ich für die Durchführung der Ionenausbeutemessungen.

Allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstätten der Freien Universität Berlin wie auch der Universität Würzburg, der Elektronik-Werkstatt der Universität Würzburg, hier

Danksagung

besonders Rainer Eck, sowie Steffen Thierbach danke ich für die kreative und effiziente Hilfe, die zum Gelingen der Experimente beigetragen hat.

Andrée Meyer, Lore Brodricks und vor allem Sabine Köppe danke ich für all die Hilfestellungen beim Überwinden der bürokratischen Hürden des Uni-Alltags.

Christopher Nils Raschpichler, Ina Halfpap und Holger Bahro bin ich dankbar für die gute Zusammenarbeit während ihrer Bachelor- und Masterarbeiten.

Desweiteren danke ich allen hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe herzlich für die nette Zusammenarbeit und das durchweg angenehme Arbeitsklima.

Ich danke dem Sonderforschungsbereich 450 für die finanzielle Unterstützung.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie, bei meinen Freunden und Verwandten, die mich während der Zeit meiner Doktorarbeit begleitet haben, und ganz besonders bei meiner Freundin bedanken für die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung in diesem Lebensabschnitt.

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960). 10
- [2] H. Weber, *Laser – Eine revolutionäre Erfindung und ihre Anwendungen* (C. H. Beck, München, 1998). 10
- [3] D. Bäuerle, *Laser – Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008). 10
- [4] H. Welling, *Phys. J.* **9**, 23 (2010). 10
- [5] H. Weber, *Phys. J.* **9**, 29 (2010). 10
- [6] A. Giesen, J. Limpert, J. Speiser, A. Tünnermann, *Phys. J.* **9**, 33 (2010). 10
- [7] W. Demtröder, *Laserspektroskopie – Grundlagen und Techniken* (Springer, Berlin, 2007), 5. Aufl. 10, 11
- [8] R. M. Hochstrasser, C. K. Johnson, *Laser Focus* **21**, 100 (1985). 10
- [9] A. Anders, *Laser Focus* **13**, 38 (1977). 10
- [10] H. J. Kölsch, P. Rairoux, D. Weidauer, J. P. Wolf, L. Wöste, *J. Phys. IV* **4**, 643 (1994). 10
- [11] G. Méjean, J. Kasparian, J. Yu, S. Frey, E. Salmon, J.-P. Wolf, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **78**, 535 (2004). 10
- [12] R. M. Measures, *Laser Remote Sensing – Fundamentals and Applications* (Wiley-Interscience, New York, 1984). 10
- [13] C. Salomon, J. Dalibard, W. Phillips, A. Clairon, S. Guellati, *Europhys. Lett.* **12**, 683 (1990). 10

- [14] D. Deacon, L. Elias, J. Madey, G. Ramian, H. Schwettman, T. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 892 (1977). 10
- [15] P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, P. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky, J. Galayda, *Nat. Photonics* **4**, 641 (2010). 10
- [16] M. Schultze, R. Kienberger, *Phys. J.* **9**, 39 (2010). 10, 11
- [17] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Sausalito, 1986). 10, 71
- [18] A. McPherson, G. N. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, C. K. Rhodes, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **4**, 595 (1987). 11, 23
- [19] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray, C. Manus, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **21**, L31 (1988). 11, 23
- [20] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, U. Kleineberg, *Science* **320**, 1614 (2008). 11
- [21] M. Uiberacker, T. Uphues, M. Schultze, A. J. Verhoef, V. S. Yakovlev, M. F. Kling, J. Rauschenberger, N. M. Kabachnik, H. Schroeder, M. Lezius, K.-L. Kompa, H. G. Muller, M. J. J. Vrakking, S. Hendel, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **446**, 627 (2007). 11
- [22] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. S. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **427**, 817 (2004). 11
- [23] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Bluemel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz, U. Heinzmann, *Nature* **449**, 1029 (2007). 11

- [24] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppel, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdoerfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, V. S. Yakovlev, *Science* **328**, 1658 (2010). [11](#)
- [25] D. Goswami, *Phys. Rep.* **374**, 385 (2003). [11](#), [124](#), [138](#)
- [26] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000). [11](#)
- [27] P. Brumer, M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541 (1986). [11](#), [43](#)
- [28] D. J. Tannor, R. Kosloff, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986). [11](#), [46](#)
- [29] T. Brixner, B. Kiefer, G. Gerber, *Chem. Phys.* **267**, 241 (2001). [11](#)
- [30] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998). [11](#), [124](#), [138](#)
- [31] W. Salzmann, U. Poschinger, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicky, F. Weise, A. M. Esparza, L. Wöste, A. Lindinger, *Phys. Rev. A* **73**, 023414 (2006). [11](#), [124](#), [138](#)
- [32] A. Lindinger, A. Merli, M. Plewicky, F. Vetter, S. M. Weber, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 315 (2005). [11](#), [124](#)
- [33] A. Lindinger, S. M. Weber, C. Lupulescu, F. Vetter, M. Plewicky, A. Merli, L. Wöste, A. F. Bartelt, H. Rabitz, *Phys. Rev. A* **71**, 013419 (2005). [11](#)
- [34] A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewicky, F. Vetter, A. Merli, S. M. Weber, L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 033001 (2004). [11](#), [138](#)
- [35] A. F. Bartelt, A. Lindinger, C. Lupulescu, Š. Vajda, L. Wöste, *PCCP* **5**, 3610 (2003). [11](#), [12](#), [124](#)
- [36] C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, Š. Vajda, L. Wöste, *Science* **300**, 903 (2003). [11](#), [142](#)
- [37] O. Kühn, L. Wöste, *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions* (Springer, Berlin, 2007). [11](#)

- [38] T. E. Glover, M. P. Hertlein, S. H. Southworth, T. K. Allison, J. van Tilborg, E. P. Kanter, B. Kraessig, H. R. Varma, B. Rude, R. Santra, A. Belkacem, L. Young, *Nat. Physics* **6**, 69 (2010). 12
- [39] M. B. Gaarde, C. Buth, J. L. Tate, K. J. Schafer, *Phys. Rev. A* **83**, 013419 (2011). 12
- [40] I. V. Hertel, W. Radloff, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 1897 (2006). 12, 142
- [41] V. V. Lozovoy, X. Zhu, T. C. Gunaratne, D. A. Harris, J. C. Shane, M. Dantus, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3789 (2008). 12
- [42] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500 (1992). 12, 47
- [43] C. Hirlimann, in C. Rullière (Hg.), *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments* (Springer, New York, 2003), Kap. 2, 2. Aufl. 15, 16, 18, 19
- [44] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena – Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale* (Academic Press, San Diego, 2006), 2. Aufl. 15, 58
- [45] W. von Sellmeier, *Ann. Phys.* **143**, 272 (1871). 19
- [46] D. Poelman, P. F. Smet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1850 (2003). 19
- [47] P. H. Heckmann, E. Trabert, *Introduction to the Spectroscopy of Atoms* (North-Holland, Amsterdam, 1989). 19
- [48] T. Pfeifer, C. Spielmann, G. Gerber, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 443 (2006). 21, 23, 24, 25, 26, 27
- [49] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307 (1965). 22
- [50] M. V. Ammosov, N. B. Delone, V. P. Krainov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **91**, 2008 (1986). 22
- [51] J. H. Posthumus, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 623 (2004). 22, 23, 71, 130, 134
- [52] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N. K. Rahmann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1127 (1979). 23
- [53] G. G. Paulus, W. Nicklich, H. L. Xu, P. Lambropoulos, H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2851 (1994). 23

-
- [54] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2642 (1992). 23
- [55] B. Walker, B. Sheehy, L. F. DiMauro, P. Agostini, K. J. Schafer, K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1227 (1994). 23
- [56] N. Sarukura, K. Hata, T. Adachi, R. Nodomi, M. Watanabe, S. Watanabe, *Phys. Rev. A* **43**, 1669 (1991). 23
- [57] K. Kondo, N. Sarukura, K. Sajiki, S. Watanabe, *Phys. Rev. A* **47**, R2480 (1993). 23
- [58] Y. Akiyama, K. Midorikawa, Y. Matsunawa, Y. Nagata, M. Obara, H. Tashiro, K. Toyoda, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2176 (1992). 23
- [59] K. Miyazaki, H. Sakai, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **25**, L83 (1992). 23
- [60] P. Balcou, C. Cornaggia, A. S. L. Gomes, L. A. Lompré, A. L'Huillier, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **25**, 4467 (1992). 23, 29
- [61] J. K. Crane, M. D. Perry, S. Herman, R. W. Falcone, *Opt. Lett.* **17**, 1256 (1992). 23
- [62] E. A. Gibson, A. Paul, N. L. Wagner, R. Tobey, S. Backus, I. P. Christov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 033001 (2004). 23
- [63] P. Arpin, T. Popmintchev, N. L. Wagner, A. L. Lytle, O. Cohen, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 143901 (2009). 23
- [64] E. Seres, J. Seres, C. Spielmann, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181919 (2006). 23
- [65] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993). 24, 27
- [66] K. C. Kulander, K. J. Schafer, J. L. Krause, *Laser Phys.* **3**, 359 (1993). 24
- [67] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, P. B. Corkum, *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994). 24
- [68] P. Antoine, A. L'Huillier, M. Lewenstein, P. Salières, B. Carré, *Phys. Rev. A* **53**, 1725 (1996). 24
- [69] J. L. Krause, K. J. Schafer, K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3535 (1992). 27

- [70] F. Krausz, M. Y. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009). 27
- [71] K. Varju, P. Johnsson, R. Lopez-Martens, T. Remetter, E. Gustafsson, J. Mauritsson, M. B. Gaarde, K. J. Schafer, C. Erny, I. Sola, A. Zair, E. Constant, E. Cormier, E. Mevel, A. L'Huillier, *Laser Phys.* **15**, 888 (2005). 27
- [72] X. He, M. Miranda, J. Schwenke, O. Guilbaud, T. Ruchon, C. Heyl, E. Georgadiou, R. Rakowski, A. Persson, M. B. Gaarde, A. L'Huillier, *Phys. Rev. A* **79**, 063829 (2009). 28
- [73] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, P. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander, A. L'Huillier, *Phys. Rev. A* **59**, 1367 (1999). 29
- [74] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure* (Dover Publications, New York, 1944). 30
- [75] H. N. Russell, F. A. Saunders, *Astrophys. J.* **61**, 38 (1925). 30, 31
- [76] R. S. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981). 30, 31, 32, 33, 96, 97, 110
- [77] W. C. Martin, W. L. Wiese, in G. W. F. Drake (Hg.), *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook* (AIP Press, Woodbury, 1996). 30
- [78] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*, Bd. 3 (Springer, Berlin, 2005), 3. Aufl. 31, 34, 35, 36, 39
- [79] K. B. S. Eriksson, *Phys. Rev.* **102**, 102 (1956). 32
- [80] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure – Spectra of Diatomic Molecules*, Bd. 1 (Krieger, Malabar, Florida, 1989). 34, 35, 36, 37, 38, 127, 134
- [81] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004), 5. Aufl. 34, 54
- [82] E. Lindholm, *Ark. Mat. Astr. Fys.* **29B**, Nr. 15 (1943). 34
- [83] C. Nicole, M.-A. Bouchene, S. Zamith, N. Melikechi, B. Girard, *Phys. Rev. A* **60**, R1755 (1999). 39, 40, 109

-
- [84] E. Sokell, S. Zamith, M.-A. Bouchene, B. Girard, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **33**, 2005 (2000). 39, 109, 111
- [85] S. Zamith, M.-A. Bouchene, E. Sokell, C. Nicole, V. Blanchet, B. Girard, *Eur. Phys. J. D* **12**, 255 (2000). 39, 40, 41, 42, 43, 94, 95, 96, 107, 108, 109, 111
- [86] M.-A. Bouchene, S. Zamith, B. Girard, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **34**, 1497 (2001). 39, 111
- [87] C. Nicole, M.-A. Bouchene, B. Girard, *J. Mod. Opt.* **49**, 183 (2002). 39
- [88] B. Chatel, D. Bigourd, S. Weber, B. Girard, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **41**, 074023 (2008). 39, 95, 96, 111, 122
- [89] S. M. Park, S.-P. Lu, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **94**, 8622 (1991). 43, 44
- [90] V. S. Letokhov, *Phys. Today* **33**, 34 (1980). 43
- [91] L. J. Butler, E. J. Hints, S. F. Shane, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **86**, 2051 (1987). 43
- [92] R. L. V. Wal, J. L. Scott, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **92**, 803 (1990). 43
- [93] F. F. Crim, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 397 (1993). 43
- [94] F. F. Crim, *Acc. Chem. Res.* **32**, 877 (1999). 43
- [95] M. Dantus, V. V. Lozovoy, *Chem. Rev.* **104**, 1813 (2004). 43, 124, 138, 141
- [96] S. A. Rice, M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics* (John Wiley & Sons, New York, 2003). 43, 44, 45, 46, 47, 48
- [97] H. H. Fielding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **56**, 91 (2005). 43
- [98] M. Shapiro, P. Brumer, *J. Chem. Phys.* **84**, 4103 (1986). 43, 44
- [99] L. Zhu, K. Suto, J. A. Fiss, R. Wada, T. Seideman, R. J. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4108 (1997). 43, 44
- [100] G. Kurizki, M. Shapiro, P. Brumer, *Phys. Rev. B* **39**, 3435 (1989). 44
- [101] R. J. Gordon, S. A. Rice, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 601 (1997). 44

- [102] L. Zhu, V. D. Kleiman, X. Li, S.-P. Lu, K. Trentelman, R. J. Gordon, *Science* **270**, 77 (1995). 44
- [103] J. A. Fiss, L. Zhu, K. Suto, G. He, R. J. Gordon, *Chem. Phys.* **233**, 335 (1998). 44
- [104] V. D. Kleiman, L. Zhu, J. Allen, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **103**, 10800 (1995). 44
- [105] S.-P. Lu, S. M. Park, Y. Xie, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **96**, 6613 (1992). 44
- [106] V. D. Kleiman, L. Zhu, X. Li, R. J. Gordon, *J. Chem. Phys.* **102**, 5863 (1995). 44
- [107] P. Brumer, M. Shapiro, in A. D. Bandrauk (Hg.), *Molecules in Laser Fields* (Marcel Dekker, New York, 1994). 44
- [108] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985). 46
- [109] D. J. Tannor, S. A. Rice, P. M. Weber, *J. Chem. Phys.* **83**, 6158 (1985). 46
- [110] T. Baumert, B. Bühler, R. Thalweiser, G. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 733 (1990). 47
- [111] T. Baumert, J. Helbing, G. Gerber, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 47 (1997). 48
- [112] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955). 50, 69, 70
- [113] X. Zhang, D. Zhang, H. Liu, H. Xu, M. Jin, D. Ding, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **43**, 025102 (2010). 51, 144
- [114] W. Demtröder, H.-J. Foth, *Phys. Bl.* **43**, 7 (1987). 53, 54, 55
- [115] J. B. Anderson, in P. P. Wegener (Hg.), *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics* (Marcel Dekker, New York, 1976), Bd. 4, Kap. 1. 54
- [116] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1 – Mechanik und Wärme*, Bd. 1 (Springer, Berlin, 2006), 4. Aufl. 54
- [117] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985). 58, 59
- [118] M. Perry, *Multilayer Dielectric Gratings: Increasing the Power of Light*, Science & Technology Review, Lawrence Livermore National Laboratory (1995). 59

-
- [119] G. Stobrawa, *Aufbau und Anwendungen eines hochauflösenden Impulsformers zu Kontrolle ultrakurzer Laserimpulse*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena (2003). 61
- [120] A. M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929 (2000). 61
- [121] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning* (Addison Wesley Longman, Boston, 1989). 66
- [122] WaveMetrics, Lake Oswego, OR, USA, *IGOR Pro, Version 6.2*. 67, 101
- [123] N. E. Holden, in D. R. Lide (Hg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 2004), 85. Aufl. 71
- [124] J. Plenge, *Primäre Photoprozesse atmosphärischer Spurengase*, Dissertation, Universität Osnabrück, Osnabrück (2002). 70, 71
- [125] M. Barthel, *Photoionisation von Atomen und Molekülen in definierten Zuständen*, Dissertation, FU Berlin, Berlin (2009). 70, 160
- [126] A. Wirsing, *Photoionisationsmassenspektrometrie primärer Photolyseprodukte von Ozon*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg (2005). 70, 160
- [127] M. C. Schürmann, *Photoionisationsmassenspektrometrie primärer Photolyseprodukte*, Dissertation, Universität Osnabrück, Osnabrück (2001). 71, 160
- [128] A. Marquette, M. Gisselbrecht, W. Benten, H. Meyer, *Phys. Rev. A* **62**, 022513 (2000). 74, 126
- [129] M. Meyer, P. O’Keeffe, J. Plenge, R. Flesch, E. Rühl, *J. Chem. Phys.* **125**, 214306 (2006). 74
- [130] K.-H. Hong, J. H. Sung, Y. S. Lee, C. H. Nam, *Opt. Commun.* **213**, 193 (2002). 74
- [131] D. G. Lee, J.-H. Kim, K.-H. Hong, C. H. Nam, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 243902 (2001). 74
- [132] U. Boesl, R. Weinkauff, E. W. Schlag, *Int. J. Mass. Spectrom.* **112**, 121 (1992). 76
- [133] C. G. Eisenhardt, *Charakterisierung kleiner Aromaten-Cluster mit der excited state-Photoelektronenspektroskopie*, Dissertation, FU Berlin, Berlin (2000). 76, 88

- [134] E. D. Palik, G. Ghosh, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Bd. 2 (Academic Press, San Diego, 1998). 79
- [135] D. T. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation – Principles and Applications* (Cambridge University Press, Berkeley, 1999). 80
- [136] F. Schäfers, M. Krumrey, *REFLEC – A Program to Calculate Soft X-Ray Optical Elements and Synchrotron Radiation Beamlines*, Technischer Bericht TB 201, BESSY (1996). 80, 89
- [137] J. M. Khosrofian, B. A. Garetz, *Appl. Opt.* **22**, 3406 (1983). 81
- [138] Y. Chiu, J.-H. Pan, *Opt. Express* **15**, 6367 (2007). 81
- [139] A. L’Huillier, P. Balcou, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 774 (1993). 82
- [140] A. Rundquist, C. G. Durfee III, Z. Chang, C. Herne, S. Backus, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Science* **280**, 1412 (1998). 82
- [141] R. Spitzenpfeil, S. Eyring, C. Kern, C. Ott, J. Lohbreier, J. Henneberger, N. Franke, S. Jung, D. Walter, M. Weger, C. Winterfeldt, T. Pfeifer, C. Spielmann, *Appl. Phys. A: Mater.* **96**, 69 (2009). 82
- [142] A. Bouhal, P. Salières, P. Breger, P. Agostini, G. Hamoniaux, A. Mysyrowicz, A. Antonetti, R. Constantinescu, H. G. Muller, *Phys. Rev. A* **58**, 389 (1998). 84
- [143] W. M. Wood, C. W. Siders, M. C. Downer, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3523 (1991). 86
- [144] S. C. Wilks, J. M. Dawson, W. B. Mori, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 337 (1988). 86
- [145] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. A* **10**, 1888 (1974). 86
- [146] S. C. Rae, K. Burnett, *Phys. Rev. A* **46**, 1084 (1992). 86
- [147] C.-G. Wahlström, J. Larsson, A. Persson, T. Starczewski, P. Salières, P. Balcou, A. L’Huillier, *Phys. Rev. A* **48**, 4709 (1993). 86
- [148] T. Feigl, persönliche Mitteilung, Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik, Jena (2010). 89

-
- [149] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979). 90
- [150] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, C. E. Brion, *Phys. Rev. A* **45**, 1420 (1992). 90
- [151] C. Cossart-Magos, M. Horani, M. Jungen, F. Launay, *J. Chem. Phys.* **104**, 7412 (1996). 91
- [152] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics – Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002), 7. Aufl. 91
- [153] S. Gilb, V. Nestorov, S. R. Leone, J. C. Keske, L. Nugent-Glandorf, E. R. Grant, *Phys. Rev. A* **71**, 042709 (2005). 94, 95, 96, 97, 109
- [154] S. Gilb, E. A. Torres, S. R. Leone, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **39**, 4231 (2006). 94, 95, 96, 97, 109, 111, 113, 114, 115
- [155] T. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3786 (2004). 94
- [156] J. A. Yeazell, C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. A* **35**, 2806 (1987). 95
- [157] J. A. Yeazell, C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1494 (1988). 95, 96
- [158] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, H. B. van Linden van den Heuvell, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2099 (1988). 95, 96
- [159] M. A. Baig, J. P. Connerade, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **17**, 1785 (1984). 95, 96, 101, 103, 104, 105, 108
- [160] G. Racah, *Phys. Rev.* **61**, 186 (1942). 96
- [161] G. Racah, *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942). 96, 104
- [162] J. M. Brown, E. R. Comben, W. Bohle, D. Zeitz, W. Urban, *Phys. Scr.* **35**, 146 (1987). 96
- [163] H. G. Kuhn, *Atomic Spectra* (Longmans, Green and Co, London, 1962). 97
- [164] D. Strasser, T. Pfeifer, B. J. Hom, A. M. Müller, J. Plenge, S. R. Leone, *Phys. Rev. A* **73**, 021805 (2006). 97, 116, 117, 119, 120

- [165] J. R. Fuhr, W. L. Wiese, in D. R. Lide (Hg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1998), 79. Aufl. **99**
- [166] R. D. Cowan, K. L. Andrew, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 502 (1965). **103, 104**
- [167] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1935). **103, 109**
- [168] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963). **104**
- [169] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969). **105**
- [170] E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, 2686 (1963). **105**
- [171] H. A. Bethe, R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Dynamics* (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, California, 1968), 2. Aufl. **106**
- [172] H. A. Bethe, E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Plenum Publishing Corporation, New York, 1977). **108, 113**
- [173] U. Fano, *Phys. Rev. A* **32**, 617 (1985). **108**
- [174] M. Grütter, O. Zehnder, T. P. Softley, F. Merkt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **41**, 115001 (2008). **108, 116**
- [175] T. Ban, D. Aumiler, S. Vdović, N. Vujičić, H. Skenderović, G. Pichler, *Phys. Rev. A* **80**, 023425 (2009). **116, 122**
- [176] N. Dudovich, D. Oron, Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 123004 (2002). **116, 117, 120**
- [177] S. Zamith, J. Degert, S. Stock, B. de Beauvoir, V. Blanchet, M.-A. Bouchene, B. Girard, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 033001 (2001). **116, 120**
- [178] D. C. Morton, *Astrophys. J. Suppl. S.* **130**, 403 (2000). **116**
- [179] A. Johansson, M. K. Raarup, Z. S. Li, V. Lokhnygin, D. Descamps, C. Lyngå, E. Mevel, J. Larsson, C.-G. Wahlström, S. Aloise, M. Gisselbrecht, M. Meyer, A. L'Huillier, *Eur. Phys. J. D* **22**, 3 (2003). **117**
- [180] M. D. Crisp, *Phys. Rev. A* **1**, 1604 (1970). **119**

- [181] J. B. Ballard, H. U. Stauffer, E. Mirowski, S. R. Leone, *Phys. Rev. A* **66**, 043402 (2002). 120
- [182] N. Dudovich, B. Dayan, S. Faeder, Y. Silberberg, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 47 (2001). 120
- [183] D. Meshulach, Y. Silberberg, *Nature* **396**, 239 (1998). 120
- [184] D. Felinto, L. H. Acioli, S. S. Vianna, *Opt. Lett.* **25**, 917 (2000). 122
- [185] T. Brixner, G. Gerber, *ChemPhysChem* **4**, 418 (2003). 124, 138, 141
- [186] R. J. Levis, G. M. Menkir, H. Rabitz, *Science* **292**, 709 (2001). 124
- [187] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **65**, 779 (1997). 124, 138
- [188] T. Hornung, R. Meier, D. Zeidler, K.-L. Kompa, D. Proch, M. Motzkus, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71**, 277 (2000). 124, 138
- [189] A. Assion, T. Baumert, J. Helbing, V. Seyfried, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 488 (1996). 124
- [190] J. T. Lin, M. Hayashi, S. H. Lin, T. Jiang, *Phys. Rev. A* **60**, 3911 (1999). 124
- [191] D. J. Maas, M. J. J. Vrakking, L. D. Noordam, *Phys. Rev. A* **60**, 1351 (1999). 124
- [192] B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. W. Che, J. L. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, R. M. Whitnell, Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3360 (1995). 124
- [193] C. J. Bardeen, Q. Wang, C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410 (1995). 124
- [194] P. Balling, D. J. Maas, L. D. Noordam, *Phys. Rev. A* **50**, 4276 (1994). 124
- [195] B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell, L. D. Noordam, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2062 (1992). 124
- [196] L. Englert, M. Wollenhaupt, L. Haag, C. Sarpe-Tudoran, B. Rethfeld, T. Baumert, *Appl. Phys. A: Mater.* **92**, 749 (2008). 125
- [197] H. Hasegawa, Y. Ohshima, *Phys. Rev. A* **74**, 061401 (2006). 125

- [198] A. S. Meijer, Y. Zhang, D. H. Parker, W. J. van der Zande, A. Gijsbertsen, M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. A* **76**, 023411 (2007). 125
- [199] H. Stapelfeldt, T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003). 125
- [200] M. Kubasik, A. Cebo, E. Hertz, R. Chauv, B. Lavorel, O. Faucher, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **34**, 2437 (2001). 125
- [201] C. Horn, M. Wollenhaupt, M. Krug, T. Baumert, R. de Nalda, L. Bañares, *Phys. Rev. A* **73**, 031401 (2006). 125
- [202] A. Rouzée, E. Hertz, B. Lavorel, O. Faucher, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **41**, 074002 (2008). 125
- [203] E. Hertz, G. Nersisyan, N. A. Papadogiannis, D. Charalambidis, *J. Chem. Phys.* **118**, 595 (2003). 125
- [204] C. Wu, H.-Z. Ren, T. T. Liu, R. Ma, H. Yang, H. B. Jiang, Q.-H. Gong, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **75**, 91 (2002). 125
- [205] G. N. Gibson, R. R. Freeman, T. J. McIlrath, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1230 (1991). 125, 128, 130
- [206] R. N. Coffee, G. N. Gibson, *Phys. Rev. A* **69**, 053407 (2004). 125, 127
- [207] D. L. Judge, G. L. Weisler, *J. Chem. Phys.* **48**, 4590 (1968). 126
- [208] E. D. Poliakoff, M.-H. Ho, G. E. Leroi, M. G. White, *J. Chem. Phys.* **84**, 4779 (1986). 126, 134
- [209] A. Marquette, M. Meyer, F. Sirotti, R. F. Fink, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **32**, L325 (1999). 126
- [210] E. D. Poliakoff, H. C. Choi, R. M. Rao, A. G. Mihill, S. Kakar, K. H. Wang, V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **103**, 1773 (1995). 126
- [211] T. D. Thomas, E. Kuk, H. Fukuzawa, K. Ueda, R. Püttner, Y. Tamenori, T. Asahina, N. Kuze, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, M. Meyer, J. Plenge, A. Wirsing, E. Serdaroglu, R. Flesch, E. Rühl, S. Gavriluk, F. Gel'mukhanov, A. Lindblad, L. J. Sæthre, *Phys. Rev. A* **79**, 022506 (2009). 126

- [212] B. M. DeKoven, D. H. Levy, H. H. Harris, B. R. Zegarski, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **74**, 5659 (1981). 126
- [213] A. Lofthus, P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 113 (1977). 127, 128, 130
- [214] A. Talebpour, S. Petit, S. L. Chin, *Opt. Commun.* **171**, 285 (1999). 127, 128
- [215] A. Talebpour, A. D. Bandrauk, S. L. Chin, in L. F. DiMauro, R. R. Freeman, K. C. Kulander (Hg.), *Multiphoton Processes* (AIP, New York, 2000), Bd. 525 von *American Institute of Physics Conference Series*, S. 508–516. 128
- [216] S. T. Pratt, P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **81**, 3444 (1984). 130
- [217] X. Urbain, B. Fabre, E. M. Staicu-Casagrande, N. de Ruelle, V. M. Andrianarijaoana, J. Jureta, J. H. Posthumus, A. Saenz, E. Baldit, C. Cornaggia, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163004 (2004). 131
- [218] T. K. Kjeldsen, L. B. Madsen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 073004 (2005). 131
- [219] A. Becker, A. D. Bandrauk, S. L. Chin, *Chem. Phys. Lett.* **343**, 345 (2001). 131
- [220] J. H. Posthumus, B. Fabre, C. Cornaggia, N. de Ruelle, X. Urbain, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 233004 (2008). 131
- [221] M. Tsubouchi, T. Suzuki, *Phys. Rev. A* **72**, 022512 (2005). 132, 134, 135, 136
- [222] J. Huang, C. Wu, N. Xu, Q. Liang, Z. Wu, H. Yang, Q.-H. Gong, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10179 (2006). 134
- [223] X. Chu, S. I. Chu, *Phys. Rev. A* **70**, 061402(R) (2004). 135
- [224] X. M. Tong, Z. X. Zhao, A. S. Alnaser, S. Voss, C. L. Cocke, C. D. Lin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **38**, 333 (2005). 136
- [225] F. Légaré, S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 469 (2000). 136
- [226] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, *J. Raman. Spectrosc.* **28**, 459 (1997). 136
- [227] M. Penno, K. M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.* **218**, 311 (2004). 136

- [228] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure – Constants of Diatomic Molecules*, Bd. 4 (Van Nostrand, New York, 1979). 136, 140
- [229] J. Bendtsen, F. Rasmussen, *J. Raman. Spectrosc.* **31**, 433 (2000). 136
- [230] V. V. Yakovlev, C. J. Bardeen, J. W. Che, J. S. Cao, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **108**, 2309 (1998). 138
- [231] J. S. Cao, J. W. Che, K. R. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4284 (1998). 140
- [232] N. H. Damrauer, C. Dietl, G. Krampert, S.-H. Lee, K.-H. Jung, G. Gerber, *Eur. Phys. J. D* **20**, 71 (2002). 141, 142
- [233] T. Laarmann, I. Shchatsinin, P. Singh, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz, I. V. Hertel, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **41**, 074005 (2008). 141
- [234] T. Pfeifer, R. Spitzenpfeil, D. Walter, C. Winterfeldt, F. Dimler, G. Gerber, C. Spielmann, *Opt. Express* **15**, 3409 (2007). 141
- [235] A. Lindinger, S. M. Weber, A. Merli, F. Sauer, M. Plewicky, L. Wöste, *J. Photoch. Photobio. A* **180**, 256 (2006). 141
- [236] R. A. Bartels, S. Backus, E. Zeek, L. Misoguti, G. Vdovin, I. P. Christov, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, *Nature* **406**, 164 (2000). 141
- [237] T. Pfeifer, D. Walter, C. Winterfeldt, C. Spielmann, G. Gerber, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **80**, 277 (2005). 141
- [238] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **249**, 810 (1974). 141
- [239] F. S. Rowland, *Angew. Chem. Int. Edit.* **35**, 1786 (1996). 141
- [240] D. Irimia, M. H. M. Janssen, *J. Chem. Phys.* **132**, 234302 (2010). 142
- [241] W. Fuß, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *J. Chem. Phys.* **112**, 8347 (2000). 142
- [242] D. Cardoza, B. J. Pearson, T. C. Weinacht, *J. Chem. Phys.* **126**, 084308 (2007). 142, 162, 166
- [243] D. Geissler, B. J. Pearson, T. C. Weinacht, *J. Chem. Phys.* **127**, 204305 (2007). 142

- [244] B. J. Pearson, S. R. Nichols, T. C. Weinacht, *J. Chem. Phys.* **127**, 131101 (2007). 142, 162, 163, 166, 168, 169
- [245] D. Cardoza, B. J. Pearson, M. Baertschy, T. C. Weinacht, *J. Photoch. Photobio. A* **180**, 277 (2006). 142
- [246] D. Cardoza, M. Baertschy, T. C. Weinacht, *Chem. Phys. Lett.* **411**, 311 (2005). 142
- [247] D. Cardoza, M. Baertschy, T. C. Weinacht, *J. Chem. Phys.* **123**, 074315 (2005). 142
- [248] Z.-H. Loh, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* **128**, 204302 (2008). 142, 166
- [249] J.-X. Chen, R. Ma, X. Li, H.-Z. Ren, H. Yang, Q.-H. Gong, *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* **37**, 2501 (2004). 144, 146, 147
- [250] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, 2007), 102. Aufl. 144
- [251] F. Carnovale, T. H. Gan, J. B. Peel, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **16**, 87 (1979). 146, 162
- [252] L. Xia, H.-Z. Ren, M. Ri, J.-X. Chen, Y. Hong, Q.-H. Gong, *Chinese Phys.* **13**, 1564 (2004). 147
- [253] K. P. C. Vollhardt, N. E. Shore, *Organische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005), 4. Aufl. 147
- [254] M. Rosenberg, M. P. Minitti, N. Rusteika, C. Z. Bisgaard, S. Deb, P. M. Weber, T. I. Sølling, *J. Phys. Chem. A* **114**, 7021 (2010). 155
- [255] J. Aßmann, M. F. Kling, B. Abel, *Angew. Chem.* **115**, 2326 (2003). 155
- [256] R. Flesch, M. C. Schürmann, M. Hunnekuhl, H. Meiss, J. Plenge, E. Rühl, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1319 (2000). 160
- [257] D. W. Berman, V. Anicich, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1239 (1979). 160, 161
- [258] I. Novak, T. Cvitaš, L. Klasnic, H. Güsten, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 2049 (1981). 162

- [259] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Chichester, 1999). 167

Anhang

IGOR Pro Programmcode zur Simulation genetischer Algorithmen

```
#pragma rtGlobals= 1    // Use modern global access method.
#pragma igorVersion= 6.1
#pragma moduleName= geneticAlgorithm

////////////////////
// DOCUMENTATION:
//
// Running the simulation requires Igor Pro 6.1 or later.
//
// To start, execute 'gamain()' on the command line.
// To stop the genetic algorithm, press escape.
// You can change the population size (number of individuals per generation),
// the number of genes per individual and the number of elites of all individuals of
// a generation with the Constants given below.
// There are also Constants that allow one to alter the crossover and mutation
// probability.
// Switching the value of the Constant dumpFitnessDistribution to 1 stores the fit-
// ness distribution of each generation in a 2-dimensional wave called fitnessDump.
// You can suppress screen updates by setting the Constant doScreenUpdate to 0.
//
// The individuals consist of genes that are 8 bit deep.
// The algorithm tries to maximize the value of all 8-bit genes so that the sum of a
// individual (number of genes x 255) becomes maximal. For ease of comparison the
// fitness is normalized to this value. This means that the fitness and also the
// progress (best fitness value of each generation) lie inbetween the range [0,1].
//
// By now the offspring generation is built only by crossover and mutation with the
// given probabilities while preserving the elites (the individuals with the best
// fitness value).
// The offspring origination can be expanded by adding operations to the
// reproduction function.
//
// Additionally one can use the optional endGeneration input parameter to stop the
// genetic algorithm after the endGeneration-th offspring generation.
////////////////////

Constant pCrossOver= 0.6
Constant pMutation= 0.033
Constant population= 100
Constant genes= 50
Constant elites= 2
Constant dumpFitnessDistribution= 0
Constant doScreenUpdate= 1
```

```
function/wave gamain([endGeneration])
    variable endGeneration
    make/o/n=0 progress
    make/o/b/u/n=(genes,population) generation
    initializeGeneration(generation)

    // display progress:
    dowindow/f progressGAMain
    if(V_flag!=1) // window does not exist
        display/n=progressGAMain progress as "progressGAMain"
        modifygraph mirror=1
        modifygraph nticks=10
        modifygraph minor=1
        modifygraph standoff=0
        setaxis left*,1
    endif

    // create local variables and strings:
    string result
    variable generationIndex=0
    variable maxFitnessPerIndividual=genes*255

    // parental generation processing:
    wave fitness=evaluateFitness(generation,maxFitnessPerIndividual)
    sortIndividuals(generation,fitness)
    progress[0]={fitness[0]}
    duplicate/free fitness,sumFitness
    // set scale, because otherwise selectIndividual returns a wrong distribution:
    setscale/i x,-0.5,population-0.5,sumFitness
    sumFitness=sum(fitness,0,p)
    if(dumpFitnessDistribution)
        // create waves to store fitness distribution:
        duplicate/o fitness fitnessDump
    endif
    if(doScreenUpdate)
        douupdate
    endif

    // offspring generation processing:
    do
        generationIndex+=1
        reproduction(generation,sumFitness)
        wave fitness=evaluateFitness(generation,maxFitnessPerIndividual)
        sortIndividuals(generation,fitness)
        progress[generationIndex]={fitness[0]}
        sumFitness=sum(fitness,0,p)
        if(dumpFitnessDistribution)
            concatenate {fitness}, fitnessDump // store results for each generation
        endif
        // update screen (or not):
        if(doScreenUpdate)
            douupdate
        endif
        // escape key is pressed or endGeneration reached:
        if(getkeystate(0)&32)
            break
        endif
        if(generationIndex==endGeneration)
            break
        endif
    endwhile
    douupdate
```

```

    // print result to history:
    sprintf result, "Run %u offspring generations,", generationIndex
    sprintf result, "%s final fitness: %.3f\r", result,fitness[0]
    print result
    return progress
end

static function initializeGeneration(generation)
    wave generation

    generation=randomInteger(0,255) // initialize zeroth generation
    variable i,j
    // scale each individual by a factor between 0 and 1
    // to distinct them from each other (this is the ranking):
    for(i=0;i<=population;i+=1)
        j=enoise(0.5)+0.5
        generation[][i]*=j
    endfor
end

static function/wave evaluateFitness(generation,normalizeToThisValue)
    wave generation
    variable normalizeToThisValue

    // calculate fitness values by summing up all genes of an individual
    matrixop/o/free fitness=sumCols(generation)
    redimension/n=(population)/d fitness
    fitness/=normalizeToThisValue
    return fitness
end

static function sortIndividuals(generation,fitness)
    wave generation,fitness

    duplicate/free fitness fitnessIndex
    duplicate/free generation generation_dup
    // fitnessIndex by increasing fitness value:
    makeindex/r fitness,fitnessIndex
    // sort individuals by their fitness value:
    generation_dup=generation[p][fitnessIndex[q]]
    generation=generation_dup
    // rearrange also the fitness values:
    sort/r fitness,fitness
end

static function reproduction(generation,sumFitness)
    wave generation,sumFitness

    variable i,childIndex1,childIndex2 // auxiliary variables
    duplicate/free generation newGeneration

    // preserve elites:
    newGeneration[][0,elites-1]=generation[p][q]

    for(i=elites;i<population;i+=2)
        // choose 2 individuals:
        childIndex1=selectIndividual(sumFitness)
        matrixop/o/free individual1=col(generation,childIndex1)
        childIndex2=selectIndividual(sumFitness)
        matrixop/o/free individual2=col(generation,childIndex2)

        // crossover:

```

```

        crossover(individual1,individual2)

        // mutation:
        mutation(individual1)
        mutation(individual2)

        // assign the 2 individuals to offspring generation:
        newGeneration[][i]=individual1[p]
        newGeneration[][i+1]=individual2[p]
    endfor

    generation=newGeneration
end

static function selectIndividual(sumFitness)
    wave sumFitness // sumFitness should be monotonically increasing

    wavestats/q sumFitness
    variable level=enoise((V_max-V_min)/2)+(V_max-V_min)/2+V_min
    findlevel/q sumFitness,level
    return round(V_LevelX) // # of individual (the col index of generation)
end

static function crossover(individual1,individual2)
    wave individual1,individual2

    duplicate/free individual1 child1
    duplicate/free individual2 child2
    if(enoise(0.5)+0.5<=pCrossOver)
        variable cutPosition=randomInteger(0,genes-1)
        child1[cutPosition+1,]=individual2[p]
        child2[cutPosition+1,]=individual1[p]
    endif
    individual1=child1
    individual2=child2
end

static function mutation(child)
    wave child

    child=enoise(0.5)+0.5<=pMutation ? randomInteger(0,255) : child[p]
end

static function randomInteger(a,b) // returns equally distributed integers of [a,b]
    variable a,b

    variable c
    a=round(a); b=round(b); c=max(a,b); a=min(a,b); c-=a
    return round(enoise((c+1)/2)+c/2+a)
end

```