

Steuerung photoinduzierter Prozesse an kalten und ultrakalten Alkalidimeren mittels geformter Femtosekunden-Laserpulse



Dissertation

eingereicht am
Fachbereich Physik
der
Freien Universität Berlin

Andrea Merli
Berlin 2008

Erster Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Ludger Wöste (FU Berlin)
Zweiter Gutachterin: Prof. Dr. V. Bonačić-Koutecký (HU Berlin)
Disputationstermin: 15. Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Femtosekunden-Laserpulse	5
2.1	Mathematische Beschreibung	5
2.2	Erzeugung und Verstärkung	8
2.3	Formung ultrakurzer Laserpulse	9
2.3.1	Null-Dispersions-Kompressor	9
2.3.2	Flüssigkristallmodulator	10
2.3.3	Phasen- und Amplitudenformung	12
2.4	Charakterisierung der zeitlichen Pulsform	13
2.4.1	Auto- und Kreuzkorrelation	13
2.4.2	Frequenz aufgelöste Korrelation: XFROG	14
3	Moleküldynamik: Grundlagen, Beobachtung und Steuerung	15
3.1	Quantenmechanische Grundlagen	15
3.2	Pump-Probe-Spektroskopie	18
3.3	Rückkopplungsgesteuerte Optimierung	19
3.3.1	Evolutionäre Strategien	21
3.3.2	Parametrische Optimierung	23
4	Isotopenspezifische Steuerung von Alkalidimeren	25
4.1	Experimenteller Aufbau	27
4.1.1	Überschallmolekularstrahl und Ionennachweis	27
4.1.2	Das Lasersystem und die verwendeten Pulsformer	29
4.2	Steuerung der isotopenselektiven Fragmentierung von Kaliumdimeren	31
4.2.1	Pump-Probe-Spektroskopie an K_2	32
4.2.2	Isotopenselektive Ionisation von $^{39,39}K_2$ und $^{39,41}K_2$	33
4.2.3	Optimierung der isotopenselektiven Fragmentation	36
4.2.4	Mehrzieloptimierung: Fragmentation gegen Ionisation	40
4.3	Isotopenselektive Optimierung von $^{39}K^{85}Rb^+$ und $^{41}K^{87}Rb^+$	43

5	Untersuchung ultrakalter Quantengase mit ultrakurzen Laserpulsen	49
5.1	Ultrakalte Moleküle	49
5.1.1	Langreichweitige Potentiale	50
5.1.2	Bildung und Photostabilisierung ultrakalter Moleküle	51
5.2	Grundlagen zur magneto-optische Falle (MOT)	54
5.2.1	Die Dopplerkühlung	54
5.2.2	Das Funktionsprinzip einer MOT	56
5.2.3	Die Dark-SPOT	58
5.3	Experimenteller Aufbau einer ^{85}Rb MOT	59
5.3.1	Spektroskopische Eigenschaften von Rubidium	59
5.3.2	Das Lasersystem der MOT	60
5.3.3	Die UHV-Kammer und das Nachweissystem	61
5.3.4	Die Ionisationslaser	63
5.4	Kontrolle ultrakalter Rubidium-Moleküle mit geformten Laserpulsen	66
5.4.1	Fallenverluste durch Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen	66
5.4.2	Optimale Anregung ultrakalter Moleküle	69
5.5	Zeitaufgelöste Spektroskopie ultrakalter Moleküle	72
5.5.1	Experimentelle Anordnung und Methoden	72
5.5.2	Quantendynamische Berechnungen	76
5.5.3	Das fs-Pump-Probe Spektrum von ultrakaltem Rb_2^+	79
5.5.4	Abhängigkeit des Ionensignals von der Probe-Puls Wellenlänge	86
5.5.5	Abhängigkeit des Ionensignals von der Kantenposition des Pump-Pulses	89
5.5.6	Abhängigkeit des Ionensignals von der Pump-Pulsenergie	95
5.5.7	Abhängigkeit des Ionensignals von einem linearen Chirp des Pump-Pulses	97
5.5.8	Variation der <i>bright state fraction</i> p	100
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	108
	Publikationsliste	121
	Lebenslauf	125

Kapitel 1

Einleitung

Die Formung und das Aufbrechen von Bindungen sind die elementaren Schritte einer chemischen Reaktion. Dazu ist eine Energiezufuhr in Form von Wärme oder Photonen notwendig, wobei Photonen eine höhere Energie besitzen. Eine kohärente Photonenquelle steht durch Laser zu Verfügung, deren Verwirklichung durch T. Maiman [1] Ende der sechziger Jahre neue Perspektiven für die Wissenschaft eröffneten. Mit Hilfe ausgefeilter experimenteller Techniken konnten immer kürzere Laserpulse erzielt werden, welche die Auflösung der Kerndynamik auf einer Femtosekundenzeitskala ermöglichen.

Ultrakurze Lichtpulse erlauben nicht nur die Echtzeitbeobachtung molekularer Vorgänge, sondern sie stellen ein ideales Werkzeug zur aktiven Steuerung lichtinduzierter Prozesse dar. Die Kohärenz des Laserfeldes wird dabei ausgenutzt, um durch passende Phasenbeziehung von Wellenfunktionen konstruktive Interferenz für einen bestimmten Zielzustand zu erreichen. Dieser neue Zweig der Femtochemie wurde *kohärente Kontrolle* genannt. Die gezielte Steuerung erfolgt mit einer selbstlernenden Methode durch speziell geformte Laserpulse und wurde bereits für unterschiedliche photoinduzierte Prozesse wie z. B. selektive Anregung [2], Fragmentation [3–5], Ionisation [6, 7], Isomerisierung [8, 9], usw. von einfachen Systemen bis hin zur biologisch relevanten Systemen [10], sowohl in der Gasphase [11] als auch in Flüssigkeiten [12] experimentell angewendet. Auch in der Theorie entstanden zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der kohärenten Kontrolle [13–17].

Ein besonderer Schwerpunkt der kohärenten Kontrolle liegt in der Interpretation der optimierten Pulsformen. Da die Steuerung ohne genaues Vorwissen über das zu untersuchende System stattfinden kann, sind viele Auskünfte über die photoinduzierte Wechselwirkung in der optimierten Pulsform kodiert. Durch deren Analyse ist es möglich intrinsische Informationen über die quantenmechanische Struktur des gesteuerten Prozesses zu gewinnen. Wird ein System in einem "schwachen" Laserfeld betrachtet, so können störungstheoretische Methoden zur Berechnung des optimalen Kontrollfeldes verwendet werden. Die Prinzipien der Quantenkontrolle in "starken" Laserfeldern sind viel komplizierter. Hier treten Phänomene wie z. B. Rabi-

Oszillationen auf, die Populationsänderungen zwischen verschiedenen molekularen Zuständen verursachen. Somit wird die quantenmechanische Phase zusätzlich zur optischen Phase der Lichtpulse beeinflusst und dadurch die Entschlüsselung der Mechanismen erschwert [18].

Im ersten Teil dieser Arbeit werden im Regime schwacher elektromagnetischer Felder optimal geformte Laserpulse zur isotopenselektiven Fragmentation und Ionisation von Kalium-Dimeren in der Gasphase angewendet. Es wird gezeigt, wie durch das geschickte Ausnutzen der Wellenpaketpropagation im angeregten Zustand die selektive Anregung und Ionisation nur eines bestimmten Isotopes einer Mischung möglich ist. Erstmals wird eine Mehrzieloptimierung durchgeführt, in der zwei konkurrierende physikalischen Prozesse (Fragmentation und Ionisation) gleichzeitig optimiert werden. Am Beispiel des Gemisches KRb wurde eine isotopenselektive Anregung mit der bisher höchsten Auflösung durchgeführt.

Zeitgleich mit der Entwicklung der kohärenten Kontrolle wurde Mitte der 80er Jahre die Physik der ultrakalten Gasen als neues Forschungsfeld etabliert. Durch die Laserkühlung und die magneto-optische Falle [19–21] wurde eine effiziente und universelle Methode zur Präparation von Atomen bei Millikelvin-Temperaturen eingeführt. Es folgten rasante Fortschritte auf dem Gebiet ultrakalter Teilchenensembles und 1995 gelang es drei Forschungsgruppen mit einem verdünnten Gas von Alkaliatomen in das Regime der Quantenentartung vorzustoßen [22–24]. Auch die Erforschung ultrakalter Molekülgase weckte steigendes Interesse und setzte 2003 durch die Realisierung eines ersten molekularen Bose-Einstein-Kondensates [25] einen weiteren Meilenstein. Dies eröffnete neue Möglichkeiten für hochpräzise Molekülspektroskopie und bieten sich idealerweise für das Studium von vollständig kohärenten chemischen Prozessen an.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Untersuchung ultrakalter Moleküle bei Anwendung ultrakurzer Laserpulse. Im Hintergrund der Zusammenführung dieser jungen und spannenden Felder der Physik stand die photoinduzierte ultrakalte Molekülbildung mit nachfolgender Photostabilisierung um intern kalte Systeme zu erreichen. Eine Reihe theoretischer Arbeiten sagen den Erfolg dieser Prozesse voraus [26–30], die erste experimentellen Ergebnisse werden in Rahmen dieser Doktorarbeit präsentiert. Die Wechselwirkung ultrakalter Ensembles mit Femtosekunden-Laserpulsen wird zuerst in einem Optimierungsexperiment untersucht. Es folgen eine Reihe hochaufgelöster Pump-Probe Experimente an ultrakalten Rubidiummolekülen, die zur Beobachtung der Femtosekunden-Photoassoziation mittels ultrakurzer Laserpulse führen. Zusätzlich zu den Experimenten wurden quantendynamische Simulationen des Photoassoziationsprozesses durchgeführt, welche die Analyse und die Interpretation der beobachteten Phänomene stützen.

Kapitel 2

Femtosekunden-Laserpulse

Dieses Kapitel soll eine kurze grundlegende Übersicht zur Erzeugung, Verstärkung, Formung und Vermessung ultrakurzer Laserpulse geben. Zuerst wird die mathematische Darstellung der Femtosekunden-Laserpulse und deren Beschreibung im Zeit- und Frequenzraum erläutert. Bei der Propagation elektromagnetischer Felder durch ein optisches Medium können Phänomene wie Gruppengeschwindigkeitsdispersion und optisch nichtlineare Effekte auftreten. Diese verändern die Lichtpulse. Die spezielle Pulsformung mittels programmierbarer Flüssigkristallmodulatoren wird nach der Einführung des Femtosekundenoszillators und des Verstärkersystems behandelt. Zur Pulsvermessung wurden verschiedene Techniken eingesetzt, die anschliessend dargestellt werden.

2.1 Mathematische Beschreibung

Ein ultrakurzer Lichtpuls ist eine kohärente Überlagerung ebener Wellen unterschiedlicher Frequenz, ein sogenanntes Wellenpaket. Das reelle, zeitabhängige elektrische Feld $E(t)$ ist durch Fouriertransformation mit seinem Analogon in der Frequenzdomäne $E(\omega)$ verknüpft [31]:

$$E(t) = \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{E}(\omega)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2.1)$$

$$\tilde{E}(\omega) = \mathcal{F}\{E(t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

Um den analytischen Rechenaufwand zu vereinfachen, wird das elektrische Feld als eine komplexe Größe dargestellt, wobei nur der Realteil dieser Größe die eigentliche Feldstärke wiedergibt:

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t) = 2\Re[E^+(t)] \text{ mit } [E^\pm(t)]^* = E^\mp(t) \quad (2.3)$$

Auch in der Frequenzdomäne gilt:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^+(\omega) + \tilde{E}^-(\omega) \text{ mit } [\tilde{E}^\pm(-\omega)]^* = \tilde{E}^\mp(\omega) \quad (2.4)$$

wobei nur die positiven Frequenzen, die mit dem Spektrometer messbar sind, einen physikalischen Sinn haben:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^+(\omega) \text{ für } \omega > 0 \quad (2.5)$$

Die Betragsquadrate von $E^+(t)$ und $\tilde{E}^+(\omega)$ geben den Intensitätsverlauf bzw. das Leistungsspektrum des Laserpulses wieder:

$$I(t) = 2\epsilon_0 c |E^+(t)|^2 \quad (2.6)$$

$$I(\omega) = \frac{\epsilon_0 c}{\pi} \left| \tilde{E}^+(\omega) \right|^2 \quad (2.7)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind. Die reelle zeitliche Einhüllende $A(t) = \sqrt{\frac{I(t)}{2\epsilon_0 c}}$ liefert die Pulsform. Diese wird für transform-limitierte Pulse als Gaußfunktion

$$A(t)^2 = \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \left(\frac{t}{\Delta\tau} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

oder häufig durch das Quadrat des hyperbolischen Sekans beschrieben:

$$A(t)^2 = \text{sech}^2(t) = \left[\cosh \left(\frac{1,76t}{\Delta\tau} \right)^{-2} \right] \quad (2.9)$$

$\Delta\tau$ entspricht der Halbwertsbreite und hängt mit der Halbwertsbreite ihrer Fourier-transformierten $\Delta\nu$ zusammen: $\Delta\tau \cdot \Delta\nu \geq K$, wobei K eine für die Funktion charakteristische Konstante, mit den Werten $K = 0.441$ bei einem gaußförmigen Puls und $K = 0.315$ bei einem sech^2 -Puls ist. Physikalisch beinhaltet dieser Zusammenhang die Heisenbergsche Energie-Zeit-Unschärferelation, d. h. je kürzer ein Lichtpuls ist, desto größer ist seine spektrale Bandbreite.

Der Lichtpuls ist aber nicht nur durch die zeitliche und spektrale Intensität, sondern auch durch die zugehörigen Phasen $\Phi(t)$ und $\Phi(\omega)$ charakterisiert:

$$E(t) = A(t)e^{i\Phi(t)} + A(t)e^{-i\Phi(t)} \quad (2.10)$$

$$E(\omega) = A(\omega)e^{i\Phi(\omega)} + A(\omega)e^{-i\Phi(\omega)} \quad (2.11)$$

Der *zeitliche Phasenverlauf* $\Phi(t)$ enthält Informationen über die zeitliche Änderung der Trägerfrequenz ω_0 des Pulses. Innerhalb des Gültigkeitsbereich der langsam veränderlichen Einhüllenden gegenüber den schnellen Oszillationen des elektrischen Feldes kann die zeitliche Phase folgendermaßen zerlegt werden:

$$\Phi(t) = \omega_0 t + \varphi(t) \quad (2.12)$$

wobei $\varphi(t)$ die langsame Phasenmodulation beschreibt. Die instantane Frequenz ist die Ableitung der zeitliche Phase:

$$\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (2.13)$$

Eine Reihenentwicklung von $\Phi(t)$ führt zu:

$$\Phi(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j \Phi_j}{\partial t^j} (t-t_0)^j = \alpha_0 + \alpha_1(t-t_0) + \frac{1}{2}\alpha_2(t-t_0)^2 + \frac{1}{6}\alpha_3(t-t_0)^3 + \dots \quad (2.14)$$

wobei $\alpha_0 = \Phi(t_0)$ die Position der Oszillation des elektrischen Feldes relativ zu der Einhüllenden angibt. Der Taylorkoeffizient erster Ordnung α_1 gibt die Verschiebung der Trägerfrequenz ω_0 relativ zu ω'_0 an. Die Parameter α_2 und α_3 beschreiben die quadratische Phasenmodulation (linearer Chirp) und die kubische Phasenmodulation (quadratischer Chirp) des Laserpulses in der Zeitdomäne. Falls α_3 und die Koeffizienten höherer Ordnungen Null sind, so bedeutet $\alpha_2 > 0$ ein Anwachsen der instantanen Frequenz mit der Zeit (positiver linearer Chirp) und $\alpha_2 < 0$ entsprechend eine Abnahme der instantanen Frequenz mit der Zeit (negativer linearer Chirp). Um die kürzeste mögliche Pulsdauer zu erhalten, muss der Laserpuls eine konstante bzw. lineare Phase haben, d. h. $\alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = 0$, usw.

Analog zu der zeitabhängigen Phase $\Phi(t)$, kann auch die *spektrale Phase* $\Phi(\omega)$ in der Frequenzdomäne als Taylor-Reihe um ω_0 entwickelt werden:

$$\Phi(\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \frac{\partial^j \Phi(\omega)}{\partial \omega^j} (\omega - \omega_0)^j = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\beta_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (2.15)$$

Die Koeffizienten der Reihenentwicklung haben folgende Bedeutung: β_0 bestimmt die relative zeitliche Phase des Pulses. Der lineare Term in der spektralen Darstellung β_1 entspricht einer Zeitverschiebung des Gesamtpulses. Die zur instantanen Frequenz in der Zeitdomäne entsprechende Größe im Spektralraum ist die Gruppenverzögerung. Der Koeffizient β_2 beschreibt eine lineare Änderung der Frequenz des Laserpulses in der Zeit, auch Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) genannt. Sie ist ein Maß für die unterschiedlichen Laufzeiten spektraler Komponenten in einem dispersiven Medium. Somit liegen z. B. nach Durchlaufen eines Stück Glases, die niedrigen Frequenzen mit kürzerer Laufzeit an der Vorderflanke des Pulses und die hohen Frequenzen an der abfallenden Flanke des Pulses (positiver linearer Chirp). In der 3. Ordnung der Taylorreihe β_3 ergibt sich die GVD als quadratische Funktion der Frequenz und bringt eine Asymmetrie in den Verlauf des Pulses ein. Phasenterme höherer Ordnung werden an dieser Stelle nicht betrachtet.

2.2 Erzeugung und Verstärkung

Der am häufigsten eingesetzte, kommerziell erhältliche, durchstimmbare fs-Laser ist der Titan-Saphir-Oszillator. Das aktive Medium des Lasers ist ein Al_2O_3 -Saphir Kristall, der mit Ti^{3+} -Ionen dotiert wurde. Der Absorptionsbereich dieses Kristalls liegt bei 400-600 nm mit einem Maximum um 490 nm. Deshalb wird diese Laserart im grünen Bereich des Spektrums mit frequenzverdoppelten Nd:YAG bzw. Ar^+ -Lasern gepumpt. Der Abstimmbereich des Ti:Saphir-Lasers liegt zwischen 670 und 1070 nm, wobei das Emissionsmaximum bei 780 nm liegt. Der gegenwärtige Rekord der Pulsdauer liegt bei dieser Laserart (mit externer Pulskompression) unter 5 fs [32].

Zum Anschwingen des Lasers muss die Resonatorlänge L ein Vielfaches der halben Wellenlänge λ betragen. Die Strahlungsintensität im Resonator berechnet sich durch Addition der einzelnen monochromatischen Wellen. Schwingen alle Moden gleichphasig an, so ergibt sich ein Laserpuls. Die im Resonator umlaufenden Pulse haben dann einen zeitlichen Abstand von $T=2L/c$, wobei c der Lichtgeschwindigkeit entspricht. Je mehr Moden im Resonator anschwingen, desto schärfer wird das Maximum und desto kürzer der ausgekoppelte Laserpuls. Technisch ist die Modenkopplung durch zwei Methoden realisierbar, die aktive und die passive Modenkopplung, wobei die letztere verbreiteter ist. Den kürzesten Puls ergeben die Ti:Saphir-Laser, deren Modenkopplung auf dem *optischen Kerr-Effekt* basiert. Bei hohen Intensitäten wird der Brechungsindex des Mediums von der Intensität des Strahlungsfeldes abhängig:

$$n(r, t) = n_0 + n_2 I(r, t) + \dots \quad (2.16)$$

Vorausgesetzt, dass der Femtosekunden Laserpuls ein gaußförmiges Strahlprofil hat, so nimmt dessen Intensität von der Mitte des Strahls radial nach außen hin ab. Da Licht zum optisch dichteren Medium hin gebrochen wird, erfährt der Laserpuls bei positivem n_2 (Gl. 2.16) eine Fokussierung zum Strahlzentrum hin. Diese, durch das Strahlungsfeld selbst erzeugte Linse wird auch *Kerrlinse* genannt. Im nichtlinearen

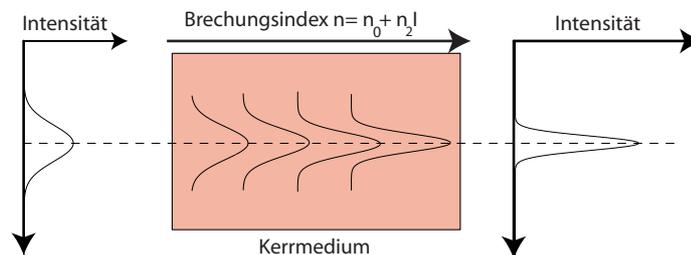


Abbildung 2.1: Das Licht durchquert das Kerrmedium von links nach rechts. Durch seine große Intensität induziert es über den nichtlinearen Brechungsindex eine Kerrlinse, die zur Selbstfokussierung führt.

Laserkristall werden Pulse hoher Intensität immer weiter fokussiert. Durch das Einsetzen einer Blende im Resonator deren Durchmesser den schlanken Strahl bei hohen

Intensitäten nicht einschränkt, hingegen Strahlanteile im cw-Modus¹ blockt, springt der Laser im Pulsbetrieb an, da hierbei die Verluste geringer sind. Beim Durchlaufen der Bauteile und Materialien im Resonator tritt Dispersion auf, wodurch die langwelligen Komponenten des Pulses das Medium schneller passieren als die kurzwelligen Anteile. Um die positive Dispersion auszugleichen, werden Kompressoren (in Form von Prismen-, Gittersequenzen, oder dielektrische Vielschichtspiegel, die eine frequenzabhängige Eindringtiefe besitzen) mit negativer Dispersion verwendet. Die im Oszillator erreichbaren Pulsenergien liegen im nJ-Bereich. Durch Nachverstärkung können die Ausgangsenergien um einen Faktor von bis zu 10^5 gesteigert werden.

Die Pulsverstärkung erfolgte in dieser Arbeit mittels eines *regenerativen Verstärkersystems*. Damit während des Verstärkungsvorgangs keine Schäden aufgrund der hohen Peakintensitäten auftreten, wird der kurze Puls zuerst an einem Gitter zeitlich aufgeweitet (*Stretcher*). Der Verstärker besteht aus einem linearen Resonator dessen aktives Medium ebenfalls ein gepumpter Ti:Saphir-Kristall ist. Im Kristall baut sich eine Besetzungsinversion auf. Zur Erhaltung der Besetzungsinversion wird die stimulierte Emission durch einen Güteschalter (*Q-Switch*) verhindert. Sobald die Besetzungsinversion maximal ist, wird ein Oszillator-Puls mittels eines akusto-optischen Modulators (*cavity dumper*) in den Verstärkerresonator eingekoppelt. Gleichzeitig wird auch die Güte des Resonators erhöht. Der Puls räumt nun in 20-30 Umläufen die Besetzung ab und wird nach der maximalen Verstärkung aus dem Resonator ausgekoppelt. Die Güte des Resonators wird dann erneut reduziert um die Besetzungsinversion für den nächsten Puls aufzubauen. Die Repetitionsrate wird von einigen MHz auf 100 kHz herabgesenkt, dafür sind die erhaltenen Pulse viel energiereicher. Nach Verlassen der Verstärkungskavität werden die Pulse wieder komprimiert (Gitter-Kompressor).

2.3 Formung ultrakurzer Laserpulse

Auf der fs-Zeitskala scheitern die konventionellen Methoden der zeitlich direkten Modulation von Lichtpulsen, beispielsweise Transmissionsänderung durch optische Bauelemente, da die Schaltzeit der Steuerelektronik auf einige Nanosekunden begrenzt ist. Deswegen wurden neue Techniken entwickelt, die eine indirekte zeitliche Formung ultrakurzer Laserpulse erlauben. Zunächst wird ein Überblick zur Phasen- und Amplitudenänderung der fs-Pulse mittels eines Flüssigkristallmodulators in der Fourierebene des Null-Dispersions-Kompressors gegeben. Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Pulsformer-Aufbaus bietet Ref. [33].

2.3.1 Null-Dispersions-Kompressor

Um eine Modulation der spektralen Phase und Amplitude eines Laserpulses zu ermöglichen, werden die Frequenzkomponenten des Spektrums räumlich separiert. Das

¹Dauerstrich, engl. cw=continuous waves

geschieht in der sog. *Fourierebene* eines Null-Dispersions-Kompressors. Dieser ist eine symmetrische Anordnung von zwei Gittern und zwei Linsen, die in einem Abstand von jeweils der Brennweite f zueinander stehen (Abb. 2.2). Vom ersten Gitter werden

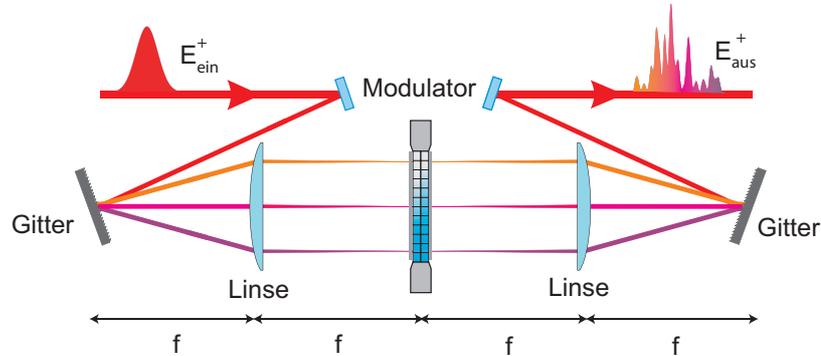


Abbildung 2.2: Darstellung eines Null-Dispersions-Kompressors zur Modulation ultrakurzer Lichtpulse. Der Flüssigkristallmodulator ist in der Symmetrieebene des 4f-Aufbaus platziert.

die spektralen Komponenten des Eingangsfeldes $E_{ein}^+(t)$ unter verschiedenen Winkeln reflektiert und in der Fokalebene der ersten Linse räumlich getrennt abgebildet (Fourierebene). Die zweite Linse sammelt die spektralen Anteile des Pulses auf einem weiteren Gitter. Somit werden sie wieder in $E_{aus}^+(t)$ überlagert. Durch das Einbringen eines spektralen Filters in die Mitte des Aufbaus ist es möglich beliebige spektrale Modulationen zu erzeugen und damit die Pulsform zu beeinflussen.

Mathematisch entspricht die Aufspaltung des Pulses am ersten Gitter einer Fouriertransformation:

$$\tilde{E}_{ein}^+(\omega) = \mathcal{F}\{E_{ein}^+(t)\}. \quad (2.17)$$

Werden die spektrale Phase $\Phi(\omega)$ oder die spektrale Amplitude $A(\omega) = \sqrt{\frac{I(\omega)}{2\epsilon_0 c}}$ des einlaufendes Pulses von modulierenden optischen Elementen mit der komplexen Funktion $H(\omega) = R(\omega)e^{-i\Psi(\omega)}$ beeinflusst, so bekommt man ein geformtes Laserfeld:

$$\tilde{E}_{aus}^+(\omega) = \tilde{E}_{ein}^+(\omega)R(\omega)e^{-i\Psi(\omega)} \quad (2.18)$$

wobei $R(\omega)$ das spektrale Amplitudenfilter und $\Psi(\omega)$ das spektrale Phasenfilter beschreiben. Am zweiten Gitter findet die inverse Fouriertransformation in ein zeitlich moduliertes Laserfeld $E_{aus}^+(t)$ statt.

2.3.2 Flüssigkristallmodulator

Wenn es um die schnelle und hoch-aufgelöste Optimierung der Phase und Amplitude eines elektrischen Feldes geht, sind Flüssigkristallmodulatoren führend. Konkur-

renztechnologien, wie z. B. deformierbare Spiegel [34] erlauben bevorzugt Phasenmodulation, akusto-optische Modulatoren lassen Phasen- und Amplitudenmodulation zu, aber mit einer niedrigen Effizienz [35, 36]. Die Formung von Femtosekunden-Laserpulsen mit Flüssigkristallmodulatoren wurde von Weiner et al. [37, 38] erstmalig durchgeführt. Das Funktionsprinzip beruht auf der Änderung des Polarisationszustandes von Licht aufgrund der doppelbrechenden Flüssigkristalle. Die optisch aktive

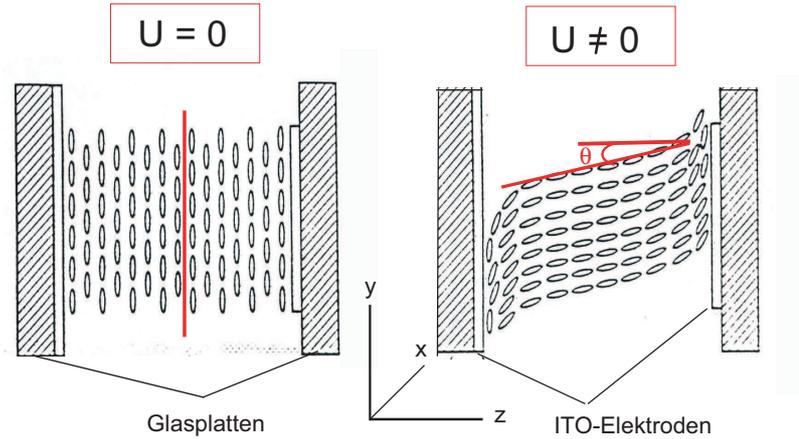


Abbildung 2.3: Querschnitt einer nematischen Flüssigkristallschicht. Ohne Spannung orientieren sich die länglichen Moleküle entlang der y -Achse, da hier eine Vorzugsrichtung durch die Oberflächenstruktur der Glasplatten definiert ist. Wird eine Spannung auf die transparenten ITO (Indiumzinnoxid, engl. Indium Tin Oxide)-Elektroden angelegt, so kippen die Moleküle in die Richtung des elektrischen Feldes. $\theta(U)$ ist der Winkel zwischen der optischen Achse und der Ausbreitungsrichtung der Welle.

Achse (schnelle Achse) des Flüssigkristalls verläuft in Richtung der Molekülachse (y -Achse). Das beliebig polarisierte Licht wird senkrecht dazu eingestrahlt (z -Achse) und durch den nematischen Flüssigkristall in einen ordentlichen bzw. einen außerordentlichen Strahlteil zerlegt. Durch Anlegen einer Spannung U können die Flüssigkristallmoleküle um einen Winkel θ in z -Richtung gedreht werden (Abb. 2.3). Damit wird der außerordentliche Brechungsindex verändert und eine Phasenverschiebung induziert:

$$\Delta\Phi = 2\pi[n(\theta) - n_o]\frac{D}{\lambda} \quad \text{mit} \quad \Delta\Phi_{max} = 2\pi[n_a - n_o]\frac{D}{\lambda} \quad (2.19)$$

Hierbei sind $n(\theta)$ der spannungsabhängige Brechungsindex, n_o und n_a der ordentliche bzw. außerordentliche Brechungsindex des Flüssigkristalls, D seine Schichtdicke und λ die Wellenlänge des einfallenden Laserpulses. Die technischen Angaben zu den in dieser Arbeit verwendeten Modulatoren² sind im Abschnitt 4.1.2 aufgelistet [39].

²engl. spatial light modulator, SLM

2.3.3 Phasen- und Amplitudenformung

Flüssigkristallmodulatoren können als reine Phasenschieber, als reine Amplitudenmodulatoren oder als kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulatoren verwendet werden. Im weiteren wird die unabhängige, freie Phasen- und Amplitudenmodulation betrachtet, welche durch die Reihenschaltung zweier Flüssigkristallmasken realisierbar ist. Diese befinden sich zwischen zwei Polarisatoren. Der erste Polarisator sorgt für die linear horizontale Polarisation des eingestrahlt Lichtfeldes. Der zweite Polarisator ist parallel zu dem ersten angeordnet und dient zur Amplitudenmodulation. Die optischen Achsen der Flüssigkristallzellen sind orthogonal zueinander und stehen unter $\pm 45^\circ$ zur Polarisationsrichtung des eingestrahlt Lichtes. Wegen der Doppelbrechung wird das elektrische Feld an der Maske A in zwei aufeinander senkrecht stehende Komponenten entsprechender Amplitude aufgespalten, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch das anisotrope Medium propagieren. Gemäß Gleichung

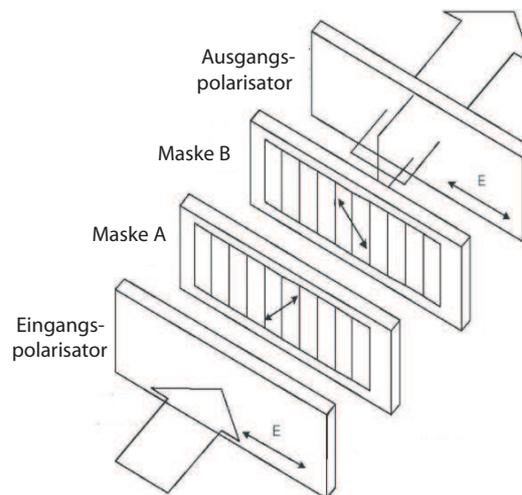


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung zur Erläuterung der Phasen- und Amplitudenmodulation ultrakurzer Lichtpulse durch zwei gekreuzte Flüssigkristallmasken. Das eingestrahlt elektrische Feld ist horizontal polarisiert. Die Maske A ist so orientiert, dass die Achsen des ordentlichen n_o und des außerordentlichen Brechungsindex n_a um 45° bzw. -45° zur ursprünglichen Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes gedreht sind. Die Maske B ist so gerichtet, dass die Richtungen von n_o und n_a relativ zur Maske A vertauscht sind.

1.19 ergibt sich nach der ersten Maske, eine von der Spannung U abhängige Phasenverschiebung $\Delta\Phi^{(A)} = 2\pi\Delta n(U)D/\lambda$ in Richtung der außerordentlichen Achse. Die zweite Maske wirkt genau entgegengesetzt: Der Anteil des elektrischen Feldes, der bisher mit der Geschwindigkeit des ordentlichen Brechungsindex (n_o) propagierte, bewegt sich nun mit der Geschwindigkeit des außerordentlichen Brechungsindex (n_a)

und umgekehrt. Beim Anlegen gleicher Spannung auf die Masken wird die Phasenretardierung nach der Maske A durch den Beitrag $\Delta\Phi^{(B)}$ der Maske B kompensiert. Der Laserpuls verläßt den Modulator wieder linear horizontal polarisiert. Die einzelnen Pixel der beiden Modulatormasken können separat angesteuert werden. Damit können die optischen Wege, die der Laserpuls durch die Masken zurücklegt, variiert werden, d. h. es können beliebige Phasenverläufe erzielt werden. Legt man unterschiedliche Spannungen auf beide Masken, so ist das elektrische Feld hinter den beiden Flüssigkristallzeilen elliptisch polarisiert. Die Phasendifferenz zwischen den orthogonalen Teilwellen ergibt sich aus dem Unterschied der beiden außerordentlichen Brechungsindizes. Durch den hinteren Polarisator werden die vertikal schwingenden Anteile des elektrischen Feldes herausgefiltert. Die Amplitude des linear polarisierten Lichtes ist dementsprechend geringer. Das phasen- und amplitudenmodulierte elektrische Feld (nach zwei hintereinander geschalteten Pixeln und Polarisatoren) ist:

$$E_{aus}^+ = E_{ein}^+ \cdot \underbrace{e^{(\Delta\Phi^{(A)} + \Delta\Phi^{(B)})/2}}_{\text{Phasenmodulation}} \cdot \underbrace{\cos(\Delta\Phi^{(A)} - \Delta\Phi^{(B)})/2}_{\text{Amplitudenmodulation}} \quad (2.20)$$

Die pixelabhängigen Spannungen für die Phasenverzögerung sind zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen worden. Reine Phasenmodulation wird unter der Nebenbedingung $\Delta\Phi^{(A)} - \Delta\Phi^{(B)} = 0$ erreicht, während eine reine Amplitudenmodulation der Bedingung $\Delta\Phi^{(A)} + \Delta\Phi^{(B)} = 0$ entspricht. Eine ausführliche Beschreibung zu der Ansteuerung des Modulators, Kalibrierung der Pixelspannungen abhängig von der Wellenlänge, Diskretisierung der Modulationsfunktion und Nyquist³ Grenze bietet [33].

2.4 Charakterisierung der zeitlichen Pulsform

Die Messung des Spektrums mit Hilfe optisch dispersiver Elemente (Gitter oder Prismen) ist die einfachste Methode, einen Laserpuls zu charakterisieren. Hierbei können Informationen über die spektrale Intensitätsverteilung des Pulses und eine Aussage zur theoretisch kleinstmöglichen Pulsdauer erhalten werden. Auskünfte über die Phase und den damit verbundenen zeitlichen Verlauf des Pulses sind im Spektrum nicht vorhanden. Da bislang keine direkte Messung des elektrischen Feldes im Femtosekundenbereich ausführbar ist, wurden indirekte Techniken entwickelt, von denen hier nur die innerhalb dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz beschrieben werden.

2.4.1 Auto- und Kreuzkorrelation

Bei Auto- und Kreuzkorrelationsmessungen werden die elektromagnetischen Felder zweier Lichtpulse durch die Wechselwirkung in einem nichtlinearen Medium mitein-

³Die Erzeugung von Pulsformen ist durch die Diskretisierung der Phasenfunktion begrenzt. Die Nyquist-Sampling-Theorie besagt, dass die Phasendifferenz zweier benachbarter Pixel kleiner als π sein muß.

ander abgetastet. Die Antwort des Mediums wird über eine beobachtbare Größe in Abhängigkeit vom zeitlichen Versatz der Pulse aufgenommen. Bei der Autokorrelation wechselwirkt der Puls mit sich selbst, während bei der Kreuzkorrelation zwei unterschiedliche Pulse korrelieren. Der Aufbau ist einem Michelson-Interferometer ähnlich, aber der räumliche und zeitliche Überlapp der fokussierten Teilpulse erfolgt nicht kollinear, sondern unter einem kleinen Winkel in einem optisch nichtlinearen Kristall. Bei richtiger Orientierung des Kristalls findet eine Frequenzmischung (engl. *sum-frequency generation*, *SFG*) statt. Dieses Signal entspricht dem Produkt der Intensitäten der beiden Teilpulse und ein langsamer Detektor (Photodiode) führt die zeitliche Integration aus. Mathematisch ist die untergrundfreie Autokorrelation wie folgt definiert:

$$I_{AK}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad (2.21)$$

wobei τ die Verzögerungszeit zwischen den Teilpulsen ist. Bei der Kreuzkorrelation werden die Intensitäten in dem Produkt des Integrals durch diejenigen des geformten Analysepulses $I_F(t)$ bzw. des ungeformten Referenzpulses $I_R(t - \tau)$ ersetzt. Mit Hilfe der Auto- bzw. Kreuzkorrelation kann die zeitliche Amplitude des Pulses bestimmt werden, die Messmethode ist aber nicht phasensensitiv.

2.4.2 Frequenz aufgelöste Korrelation: XFROG

Zur vollständigen Charakterisierung des Amplituden- und Phasenverlaufs eines ultrakurzen Laserpulses eignet sich das sog. FROG (**F**requency **R**esolved **O**ptical **G**ating) Verfahren [40] bzw. dessen Kreuzkorrelations-Variante, der XFROG [41]. Bei letzterem wird der zu analysierende Laserpuls mit einem bekannten Referenzpuls gefaltet und das Signal der Intensitäts-Kreuzkorrelation spektral aufgelöst. Jeder durchgefahrene Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des Spektrometers entspricht einer Kreuzkorrelationsspur. Das Ergebnis ist ein zweidimensionales Spektrogramm $I_{XFROG}(\omega, \tau)$ [41]:

$$I_{XFROG}(\omega, \tau) \propto \left| \int_{-\infty}^{\infty} E_{KK}(t, \tau) e^{i\omega t} dt \right|^2 \quad (2.22)$$

wobei ω die Zentralfrequenz und τ die Verzögerungszeit zwischen dem analysierenden Laserpuls und dem bekannten Referenzpuls sind. Die zeitlichen elektrischen Felder der beiden Pulsen ergeben E_{KK} :

$$E_{KK}(t, \tau) \propto E_{Test}(t)E_{Ref}(t - \tau) \quad (2.23)$$

Zur Rückgewinnung der spektralen Phase des elektrischen Feldes kann ein iteratives Rekonstruktionsverfahren (*Phase-Retrieval-Algorithmus*) [41] eingesetzt werden.

Kapitel 3

Moleküldynamik: Grundlagen, Beobachtung und Steuerung

Das Elementarwissen der Molekülphysik und Licht-Molekül-Wechselwirkung ist in mehreren Lehrbüchern umfassend dargestellt, z. B. [42–44]. An dieser Stelle werden einige grundlegende Auszüge zur molekularen Wellenpaketerzeugung, Propagation, Manipulierbarkeit und Detektion durch Femtosekunden-Laserpulse erläutert.

3.1 Quantenmechanische Grundlagen

Die Dynamik eines isolierten Moleküls kann mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

beschrieben werden, wobei $\psi(\vec{r}, t)$ die Wellenfunktion und \hat{H} den Hamiltonoperator des Systems darstellen. Der wechselwirkungsfreie Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (3.2)$$

setzt sich aus der Summe der kinetischen Energie und dem molekularen Potential $V(\vec{r})$ zusammen und ist zeitunabhängig. Die Lösung der Glg. 3.1 ergibt sich daraus zu

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (3.3)$$

wobei die zeitunabhängigen Zustandswellenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ als Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H} \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (3.4)$$

mit den Energieeigenwerten E_n erhalten werden können.

Gleichung 3.3 beschreibt ein Wellenpaket, d. h. eine lokalisierte Überlagerung von Zustandswellenfunktionen, dessen Erwartungswert sich mit der Zeit t ändert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens wird durch das Betragsquadrat $|\psi(\vec{r}, t)|^2$ bestimmt:

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \sum_{m,n=1}^{\infty} c_m^* c_n \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t}. \quad (3.5)$$

Hieraus folgt, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte zeitabhängig wird sobald mindestens zwei verschiedene Energiezustände existieren. Die Zeitabhängigkeit des Wellenpaketes entspricht der periodischen Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit einer der Energiedifferenz ($E_m - E_n$) entsprechenden Frequenz.

Durch die Wechselwirkung mit einem Laserfeld erweitert sich der molekulare Hamiltonoperator in Glg. 3.1 um den Störungsterm $\hat{H}'(t)$ und wird zeitabhängig:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H} + \hat{H}'(t). \quad (3.6)$$

Im Rahmen der für schwachen Felder geltenden semiklassischen *Dipol-Näherung*¹, lässt sich die zeitabhängige Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül als

$$\hat{H}'(t) = -\vec{\mu}\vec{E}(t) \quad (3.7)$$

schreiben. Hierbei sind sowohl das elektrische Feld $\vec{E}(t)$ als auch das Dipolmoment $\vec{\mu}$ vektorielle Größen. Das Skalarprodukt berücksichtigt die relative Orientierung des elektrischen Feldes zum Übergangsdipolmoment.

Für einen vibronischen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen $\psi_1(t)$ und $\psi_2(t)$ gilt innerhalb der *Born-Oppenheimer-Näherung*²:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_1 & -\vec{\mu}_{12}\vec{E}^*(t) \\ -\vec{\mu}_{21}\vec{E}(t) & \hat{H}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(t) \\ \psi_2(t) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

wobei \hat{H}_1 und \hat{H}_2 die ungestörten Hamiltonoperatoren des elektronischen Grund- und Angeregten-Zustandes sind.

Für kleine Störungen \hat{H}' ergibt sich in erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie

$$\psi'(\vec{r}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_2(t-t')} \{-\vec{\mu}_{21}\hat{E}(t')\} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_1(t')} \psi_1(\vec{r}, 0) dt'. \quad (3.9)$$

Die Formel verschlüsselt folgende Dynamik: Zum Zeitpunkt $t=0$ befindet sich das System überwiegend im untersten Schwingungsniveau $\nu=0$ des elektronischen Grundzustands (Anfangsbedingung in einem kalten Molekularstrahl). Die Propagation des

¹Diese Näherung nimmt an, dass die Lichtwellenlänge groß gegenüber der Erstreckung des Moleküls ist und somit die räumliche Variation des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ vernachlässigbar ist [42].

²Die Näherung ist physikalisch in der stark unterschiedlichen Masse von Elektronen und Kernen begründet und besagt, dass die Elektronen unmittelbar der Kernbewegung folgen, deshalb wird deren Einfluß auf der Dynamik der Kerne durch ein effektives Wechselwirkungspotential dargestellt [42].

Wellenpakets wird bis zum Zeitpunkt $t=t'$ unter dem Hamiltonoperator \hat{H}_1 entwickelt. Zum Zeitpunkt t' findet die optische Anregung durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes $E(t')$ mit dem molekularen Übergangsdipolmoment statt. Dabei wird Population in einen energetisch höher liegenden Zustand transferiert. Da die spektrale Breite eines Femtosekunden-Laserpulses gleichzeitig mehrere beieinanderliegende Schwingungsniveaus bevölkert, ergibt sich die Gesamtwellenfunktion im angeregten Zustand aus der *kohärenten* Summe der zu allen Zeitpunkten t' erzeugten Amplituden. Dieses Wellenpaket entwickelt sich unter dem Hamiltonian \hat{H}_2 , bis es durch die Anharmonizität der Energiepotentialflächen im Laufe der Zeit dispergiert. Aufgrund der Annahme, dass die Kerne auf der Zeitskala der Elektronenbewegung als stationär angesehen werden, finden vibronische Übergänge von einem Zustand in einen anderen senkrecht statt. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch den *Franck-Condon-Faktor* bestimmt, der das Überlappintegral zwischen den Wellenfunktionen des Grundzustandes und des angeregten Zustandes ist.

Durch spektrale Formung eines Laserpulses (siehe Kap. 2.3) kann das elektrische Feld eine spezielle zeitliche Struktur besitzen, wodurch z. B. Teile des zu einem früheren Zeitpunkt erzeugten Wellenpaketes mit Teilen interferieren, die später erzeugt wurden. Dies wird bei den Experimenten zur isotopenselektiven Anregung, die in dieser Arbeit präsentiert werden, von besonderer Bedeutung sein.

Für die Auswertung der Ergebnisse ist die Kenntnis der klassischen Umlaufzeit des Wellenpakets auf den Potentialflächen von Vorteil. Ein häufig verwendeter empirischer Ansatz dafür ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem Morse-Potential, wodurch man die Energieterme des anharmonischen Oszillators erhalten kann. Die Oszillationsperiode des Wellenpaketes in einem bestimmten Schwingungsniveau ν ist [42]

$$T_{osc} = \frac{1}{\omega_e [1 - x_e (\nu + \frac{1}{2})]} \quad (3.10)$$

wobei ω_e die klassische Schwingungsfrequenz und x_e die sog. Anharmonizitätskonstante

$$x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} \quad (3.11)$$

sind. Die Werte für die in Glg. 3.11 auftretenden Dissoziationsenergie D_e und ω_e sind üblicherweise in der Literatur vorhanden. Damit ist es möglich einer gemessenen Umlauffrequenz des Wellenpakets eine Energie im Potentialbild zuzuordnen.

3.2 Pump-Probe-Spektroskopie

Die Lokalisierung und die Echtzeit-Beobachtung einer von Femtosekunden-Laserpulsen ausgelösten molekularen Wellenpaketdynamik ist mit dem Pump-Probe-Verfahren möglich. Dazu wird das zu untersuchende System von zwei zeitversetzten ultrakurzen Lichtpulsen bestrahlt. Der erste Puls (Pump-Puls) initiiert durch kohärente Anregung mehrerer Schwingungsniveaus ein Wellenpaket in dem zu analysierenden elektronischen Zustand. Dieses propagiert solange frei auf der Potentialfläche, bis der zweite Laserpuls nach der Zeitverzögerung ΔT eintrifft und das Wellenpaket in einen detektierbaren Endzustand überführt. Das detektierte Signal aufgenommen als Funktion von ΔT gibt Aufschluss über die Dynamik des Wellenpaketes im zu untersuchenden Zustand. Als Ausgangszustand dient oft der elektronische Grundzustand, während die Detektion meist durch die Fluoreszenz oder durch Ionisation mit anschließendem massenselektiven Nachweis erfolgt. Ist der zu untersuchende Zustand ein ungebundener Zustand, so gibt die Zahl der in den detektierten Zustand überführten Teilchen Aufschluss über das Fragmentationsverhalten. Schematisch ist diese experimentelle Technik in Abb. 3.1 dargestellt. Sowohl der Pump- als auch der Probeschritt kön-

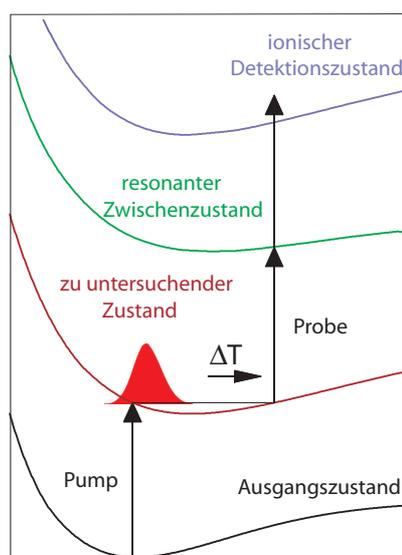


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines fs-Pump-Probe-Experiments. Der Pump-Puls erzeugt ein Wellenpaket im zu untersuchenden Zustand. Nach ΔT fragt der Probe-Puls die Population, via resonanter Zwischenzustände, im ionischen Detektionszustand ab (REMPI).

nen über mehrphotonische Prozesse, eventuell unter Ausnutzung resonant liegender Zwischenzustände (REMPI³-Prozess), ablaufen. Haben der Anrege- und Abtast-Puls

³REMPI: Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization

unterschiedliche Zentralfrequenzen, so spricht man von einem zweifarbigem Pump-Probe-Experiment (siehe Kap. 5).

3.3 Rückkopplungsgesteuerte Optimierung

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden verschiedene Konzepte zur lichtinduzierten Steuerung molekularer Wellenpaketdynamik entwickelt. So zeigten Brumer und Shapiro theoretisch, dass in quantenmechanischen Systemen Ein- und Dreiphotonenanregungen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz in unterschiedlichen Reaktionswegen führen, abhängig von der relativen Phase der Lichtwellen [45]. Dieser Ansatz wurde auch experimentell an einfachen Systemen bestätigt [46, 47]. Eine weitere Methode zur Kontrolle von photoinduzierten Prozessen wurde von Tannor und Rice vorgeschlagen [48] und beruht auf der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Pump-Probe-Technik⁴. Durch die geeignete Wahl der Pump-Probe-Verzögerungszeit wird das zu kontrollierende System in den gewünschten Endzustand überführt. Experimentell wurde dieses Steuerungsprinzip erstmalig an Natrium-Dimeren erfolgreich demonstriert [49].

Beide Verfahren scheitern bei komplexen Systeme, da sie jeweils nur einen einzigen variablen Parameter verwenden. Daher schlugen Tannor et al. den Einsatz von spektral geformten Laserpulsen zur Kontrolle chemischer Abläufe vor [50]. Das elektrische Feld des Laserpulses soll spezifisch an das Molekül angepasst werden, so dass sich z. B. die Amplitude verschiedener interferierender, schwingender Moden eines Laserpulses in einer chemischen Bindung einige Zeit nach der Photoabsorption addiert und dadurch ein Bindungsbruch hervorruft. Zur Berechnung des notwendigen Feldes haben Rabitz *et al.* [51, 52] und Kosloff *et al.* [53] die Theorie der optimalen Kontrolle (*engl. Optimal Control Theory, OCT*) eingesetzt. Das gesuchte Laserfeld wird mit Hilfe eines Funktionals, bestehend aus dem Kontrollziel, der Schrödingergleichung für das molekulare System und dem Laserfeld über Variationsrechnung ermittelt. Eine genaue Kenntnis des systembezogenen Hamiltonoperators und der an der Reaktion beteiligten Potentialenergieflächen ist erforderlich. Somit hängt der Erfolg dieser Methode sehr stark von der Genauigkeit ab mit der diese Rechnungen durchgeführt werden können. Ein weiteres Problem ergibt sich in der experimentellen Umsetzung der berechneten optimalen Pulsformen, insbesondere wenn mehrere experimentelle Randbedingungen wie z. B. Bandbreite und maximale Intensität des verwendeten Lasers, endliche Auflösung des Pulsformers, experimentelles Rauschen und Fluktuationen mitberücksichtigt werden müssen.

Um diese Sorgen zu umgehen, kamen Judson und Rabitz [54] mit der Idee das experimentelle Ergebnis direkt in die Optimierung des Laserfeldes einfließen zu lassen.

⁴Weil der zweite Laserpuls das Wellenpaket in einem niederenergetischen Zustand transferiert, wurde dieser Dump-Puls genannt.

Das Verfahren ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. In der Rückkopplungsschleife wird das zu kontrollierende System mit einem geformten Laserpuls wechselwirken und die experimentell bestimmten Produktausbeuten verwendet, um mit Hilfe eines lernfähigen Optimierungsalgorithmus iterativ die optimale Pulsform zu finden. Ein großer Vorteil der Methode ist, dass der Algorithmus keine Informationen über das zu kontrollierende System benötigt. Das Optimierungsziel sowie ein Bewertungskriterium, welches festlegt wie gut sich eine bestimmte Pulsform auf das Problem anpasst, sind die einzigen erforderlichen Vorlagen. Die Schrödingergleichung wird demnach in

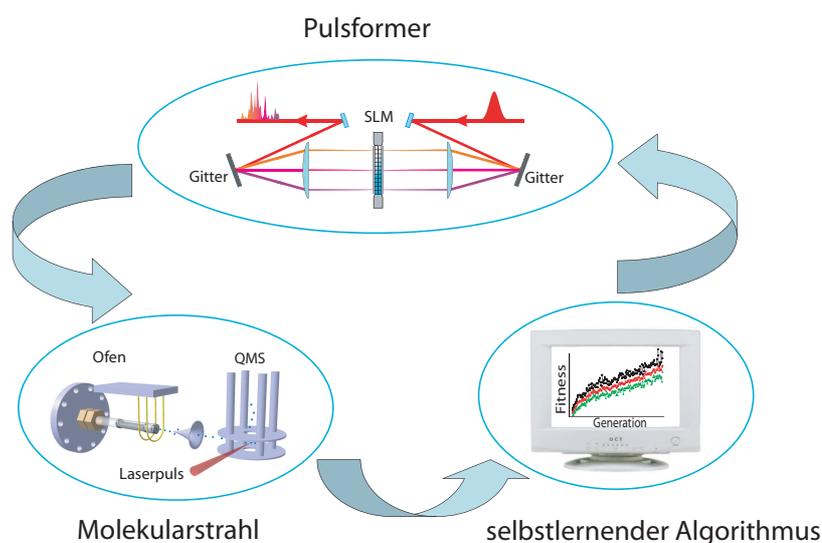


Abbildung 3.2: Die adaptive Rückkopplungsschleife: Ultrakurze Laserpulse werden in einem Pulsformer modifiziert und an der zu kontrollierenden System getestet. Mittels der detektierten Photoprodukte bewertet ein lernfähiger Algorithmus die "Tauglichkeit" der Pulsform bezüglich eines gewünschten Kontrollziels. Mit dieser Information werden neue Pulsformen generiert und wiederum im Experiment getestet. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis ein optimal geformter Laserpuls gefunden ist.

Echtzeit, ohne Näherungen und unter Laborbedingungen von dem molekularen System selbst gelöst. Wegen der sukzessiven Anpassung der Laserpulse an das gestellte Problem, wurde das Verfahren "*adaptive Rückkopplungsoptimierung*" genannt.

Um die optimale Pulsform zu finden, muss der lernfähige Optimierungsalgorithmus einen großen Suchraum abtasten, d. h. eine globale Suchstrategie verfolgen, und unter den experimentellen Bedingungen robust konvergieren können. Diesen Anforderungen genügen eher die nicht-deterministischen Algorithmen, bei denen alternative Fortsetzungsmöglichkeiten Wahrscheinlichkeiten zugeordnet werden (stochastische Algorithmen). Zu dieser Klasse zählen auch die sog. *Genetischen Algorithmen* bzw. *Evolutionären Strategien*, die sich zur optimalen Kontrolle am besten eignen und in dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind.

3.3.1 Evolutionäre Strategien

Nach dem Vorbild der natürlichen Evolution aus der Biologie wurde Ende der sechziger Jahre die evolutionäre Strategie als nicht-deterministisches Optimierungsverfahren entwickelt [55]. Diese "verbessernden Algorithmen" verwenden die biologischen Prinzipien der Anpassung, Selektion und Variation um eine Population künstlicher Individuen zu durchsuchen und durch schrittweise verbesserte Lösungen ein Optimum zu finden. Jedes Individuum stellt eine mögliche Lösung des Optimierungsproblems dar und verfügt über einen Satz von Genen, der als Chromosom bezeichnet wird. Ein Gen schließt die codierte Information über eine Designvariable ein. Die Codierung erfolgt entweder durch eine binäre Zahlenfolge (Genetischer Algorithmus) oder durch reelle Fließkommazahlen (Evolutionärer Algorithmus).

Der Algorithmus beginnt mit der zufälligen *Initialisierung* einer Population aus μ Individuen, deren Gene als Vektoren von N (Anzahl der Optimierungsparameter) reellen Zahlen dargestellt sind.

Durch eine sogenannte *Kreuzungsoperation* (*Cross-over*) werden willkürlich aus der Anfangspopulation Duplikate für die Erzeugung der Nachkommen ausgewählt. Es findet eine Rekombination statt, in der das genetische Material zufällig ausgetauscht oder belassen wird. Durch *Cross-over* wird das Erbgut der Population erneuert und eine mögliche frühzeitige Konvergenz in lokale Minima verhindert.

Bei der *Mutation* wird auf jedes Gen eines Duplikates eine Zufallszahl $n(\sigma)$ addiert. Die für die Zufallszahl charakteristische Breite der Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung σ ist die sog. Mutationsschrittweite. Sie ist für die globale Konvergenz entscheidend und wird während der Optimierung durch die 1/5-Erfolgsregel angepasst (*adaptive Schrittweitenanpassung*). Diese von Rechenberg [55] empirisch abgeleitete Regel besagt, dass der Quotient aus den erfolgreichen Mutationen zu allen Mutationen mindestens 1/5 betragen sollte. Ist der Quotient größer als 1/5, so sollte die Streuung der Mutationen erhöht werden; ist der Quotient kleiner, so sollte die Streuung verringert werden. Der Wert von 1/5 ist ein Richtpunkt für die Größe der Mutationsschrittweite pro Individuum, wodurch der Stand der Optimierung gekennzeichnet wird. Die Schrittweite steigt anfangs an, erreicht ein Maximum und fällt dann langsam auf Null ab. Konvergiert sie gegen Null, so ist kein Fortschritt in der Optimierung mehr zu erwarten und die Schleife kann abgebrochen werden.

Nach der Kreuzung und Mutation folgt die *Bewertung*, bei der die Individuen mit der Zielfunktion verglichen werden. Die sogenannte *Fitness* kann eine beliebige Funktion oder ein Messwert aus dem Experiment sein. Als Ziel kann z. B. die Minimierung oder Maximierung der Ausbeute eines Photoprodukts vorgegeben werden. Im letzten Schritt des Generationszyklus findet die Auswahl neuer Individuen nach dem Kriterium "*Survival of the fittest*" statt. Die Individuen mit der besten Bewertung dienen dann als Eltern der nächsten Generation. Häufig wird ein sog. Überlebender (*survival*) der alten Generation für die Initialisierung übernommen. Damit wird sichergestellt, dass die Information in den Genen des bis dahin besten Individuums im

Laufe der Optimierung nicht verloren geht. Abbildung 3.3 zeigt die Funktionsweise

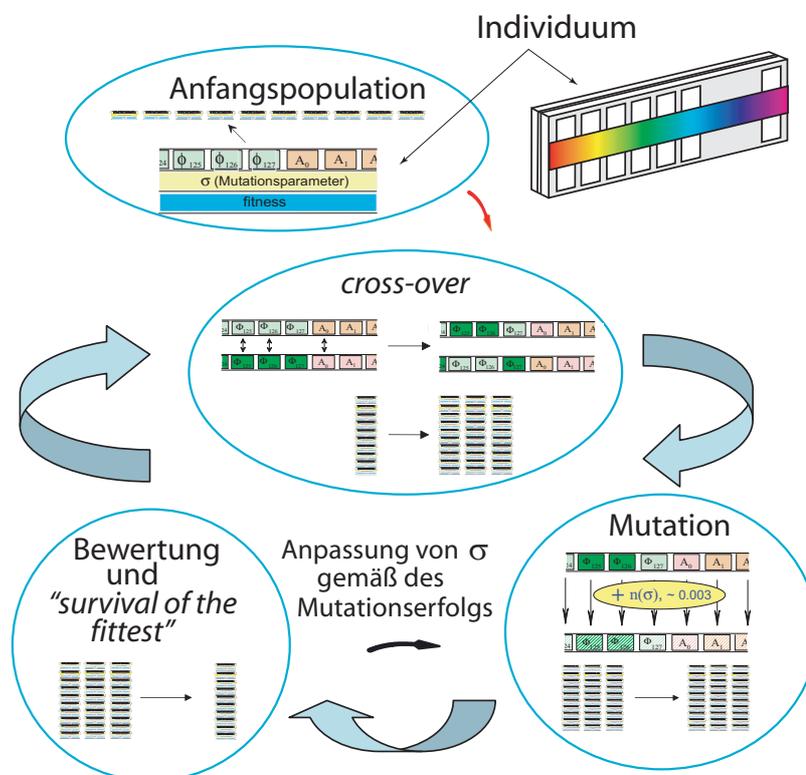


Abbildung 3.3: Generationszyklus der evolutionären Strategie. Die Anfangspopulation besteht aus 10 zufälligen Einstellungssätzen (Individuen) des Flüssigkristallmodulators. Nach der Kreuzungs- und Mutationsoperation werden die Spannungswerte der Individuen auf den Pulsformer geschrieben. Bewertet wird das experimentelle Ergebnis, das durch Anregung mit dem neuen Pulsform erhalten wird. Die besten Individuen werden für die Initialisierung der nächsten Generation genutzt. Durch iterative Anwendung dieser Schleife wird schließlich die optimale Laserpulsform gefunden.

des in dieser Arbeit verwendeten evolutionären Algorithmus. Die Anfangspopulation besteht aus 10 Individuen, die aus $2 \times N$ zufälligen Fließkommazahlen⁵ bestehen, welche die Spannungswerte der Phasen- und Amplitudenmaske des Flüssigkristallmodulators darstellen. Der Wertebereich der Transmission reicht von 0 bis 1, während die Phase zwischen $-\pi$ und π variieren kann. Sollte dieser Phasenbereich durch Mutation überschritten werden, so wird 2π abgezogen um einen physikalisch äquivalenten Wert zu erhalten. Durch willkürlichen Austausch der Spannungswerte (Kreuzung) werden 30 neue Individuen gebildet. Anschließend findet die Mutation durch Addition der normalverteilten Zufallszahl statt. Die Mutationsschrittweite wird in einer

⁵N ist die Pixelanzahl des verwendeten Pulsmodulators, hier ist $N=128$ oder $N=640$.

adaptiven Schrittweitenanpassung durch die 1/5–Erfolgsregel über die Generationen dem jeweiligen Optimierungsstand angepasst. Die Spannungswerte werden nun auf den Modulator geschrieben und nach etwa 200 ms Wartezeit, die für die Ausrichtung der Kristalle nötig ist, sind die neu geformten Pulse erhalten. Jeder von ihnen erzeugt ein charakteristisches Ionensignal, das mit der Fitnessfunktion verglichen wird. Nach der Bewertung werden die zehn besten Individuen selektiert und bilden mit den Überlebenden der Elterngeneration die nächste Anfangspopulation. Der eben beschriebene Zyklus kann nun beliebig oft wiederholt werden, bis die Fitness des besten Individuums gegen einen optimalen Wert konvergiert.

3.3.2 Parametrische Optimierung

Eine Optimierung, bei der die Bestimmung der spektralen Phase allein durch die Diskretisierung der Phasenmaske begrenzt ist, wird als *freie Optimierung* bezeichnet. Hierbei ist der Suchraum für den Algorithmus sehr groß. Die Anzahl der möglichen Lösungen liegt beispielsweise für den Modulator mit $N=640$ Pixel pro Maske bei $P^{2N}=10^{4151}$, wobei P die Parameterzahl ist. Wegen der hohen Dimensionalität ist die Konvergenz im Fall der freien Optimierung relativ langsam und die erhaltenen Lösungen sind oft komplex.

Um den Suchprozess zu beschleunigen besteht die Möglichkeit den Suchraum einzuengen, indem man z. B. Vorkenntnisse über das physikalische System nutzt. Das Verfahren zur Reduzierung der Parameteranzahl durch die Beschreibung der Phasenmodulation mit Hilfe analytischer Funktionen ist unter dem Begriff *parametrische Optimierung* bekannt [33, 56]. Die parametrische Optimierung der Laserpulse ist sowohl im Spektralraum als auch im Zeitraum realisierbar. Somit können Pulszüge aus Unterpulsen zusammengesetzt werden, deren Parameter, beschrieben durch zeitliche Position, Chirp und Intensität der Unterpulse, optimiert werden [57]. Die zur Herstellung derartiger Pulsformen notwendigen Phasen- und Amplitudenfunktionen können aus einer komplexen Transferfunktion über das elektrische Feld des Laserpulses relativ einfach berechnet werden [58]. Diese Neudefinition des Suchraums bietet neben der schnelleren Konvergenz einfachere Lösungen und damit eine erleichterte Interpretation der optimierten Pulsformen. Die parametrische Optimierung wurde in dieser Arbeit für die Experimente der kohärenten Kontrolle an ultrakalten Molekülen verwendet (Kap.5).

Kapitel 4

Isotopenspezifische Steuerung von Alkalidimeren

Zur Isotopentrennung ist im Prinzip jede Methode anwendbar, die von der Masse abhängige Eigenschaften zur Untersuchung von Teilchen verwendet. Hierzu gehören die Massentrennung mittels Diffusion, die Gaszentrifuge, die fraktionierte Destillation, das Thermodiffusions-Trennröhr, die Elektrolyse und die elektromagnetische Trennung [59]. Diese Verfahren sind oft kostspielig, langsam oder wenig effizient. Seitdem mit Farbstofflasern sehr schmalbandige abstimmbare Lichtquellen zur Verfügung stehen, ist es möglich, auch die Laser-Photochemie zur Isotopentrennung zu verwenden. Diese Methode nutzt die geringe Verschiebung der spektralen Linien, um aus einem Gemisch von Molekülen mit unterschiedlicher Isotopen-Zusammensetzung selektiv nur bestimmte Isotopen optisch anzuregen und zu einer photochemischen Reaktion zu bringen [60]. Das Verfahren verlangt eine sehr genaue Kenntnis der atomaren oder molekularen Spektren.

Die Anwendung ultrakurzer Laserpulse zur isotopenselektiven Ionisation wurde erstmalig 1996 von Averbukh et al. [61] an einer Mischung von $^{79}\text{Br}_2$ und $^{81}\text{Br}_2$ erfolgreich demonstriert. Die Methode basiert auf der unterschiedlichen Wellenpaketdynamik in zwei Isotopen eines Gemisches: Ein erster Laserpuls erzeugt durch kohärente Überlagerung mehrerer Schwingungsmoden jeweils ein lokalisiertes Wellenpaket in den elektronisch angeregten Zuständen der Isotope. Nach einer Zeit freier Propagation wird aufgrund der Isotopenverschiebung eine Dephasierung des Wellenpakets stattfinden. Zu dem Zeitpunkt, an dem die Wellenpakete gerade um 180° außer Phase sind, kann ein Isotop selektiv, z. B. durch Ionisation mit einem zweiten Laserpuls extrahiert werden. Es darf nicht vernachlässigt werden, dass auch andere Faktoren (Anharmonizität der molekularen Potentiale) zum Auseinanderlaufen und Delokalisierung der Wellenpakete führen. Deshalb ist die Betrachtung der Wiederkehr (engl. *revival*) eines Wellenpakets wichtig. Findet eine totale Wiederkehr zeitgleich mit der maximalen Dephasierung zwischen den Wellenpaketen beider Isotope statt,

so ist dies der optimale Zeitpunkt¹ für die Isotopenseparation. Durch die Änderung der Verzögerungszeit zwischen Anregungspuls und Ionisationspuls konnte das Isotopenverhältniss zwischen den leichten und schweren Brom-Molekülen um einen Faktor von 2.5 variiert werden.

Ein weiterer Vorschlag von Leibscher und Averbukh zur schnellen und effektiven Isotopentrennung beruht auf den Einsatz optimal geformter Laserpulse [62]. Berechnungen haben gezeigt, dass die Quanteninterferenz von Wellenpaketen in dem gleichen molekularen Potential die selektive Anregung eines Isotops bereits nach einer Vibrationsperiode erlaubt. Für die Simulation wurde angenommen, dass der Anregungspuls aus zwei Unterpulsen besteht. Durch den ersten Teil des Pulses wird ein Wellenpaket in beiden Isotopen erzeugt. Nach einer Vibrationsperiode, wird durch den zweiten Teilpuls ein neues Wellenpaket generiert, das entweder in Phase (konstruktive Interferenz) oder außer Phase (destruktive Interferenz) mit dem ersten Wellenpaket propagiert. Dabei wird für eines der Isotope die Population im angeregten Zustand nahezu ausgelöscht. Die Detektion des "angereicherten" Isotops kann durch Ionisation mit einem weiteren Puls erfolgen.

Die experimentelle Umsetzung der isotopenselektiven Steuerung mittels maßgeschneiderter Laserpulse wurde von unserer Forschungsgruppe erstmalig erfolgreich an Alkalimetallen durchgeführt [63, 64]. Zur Optimierung der Isotopenverhältnisse wurde eine Rückkopplungsschleife, wie im Kap. 3 beschrieben, angewendet. Phasen- und amplitudengeformte Laserpulse brachten eine isotopenselektiven Ionisation mit erstaunlich hohen Faktoren zwischen den beteiligten Dimeren hervor. Aus den optimalen Pulsformen konnten Informationen zum Ablauf der Prozesse entschlüsselt werden, was dem eigentlichen Ziel der Untersuchungen entsprach [65].

In diesem Kapitel meiner Doktorarbeit werden hauptsächlich die Experimente zur isotopenspezifischen Fragmentation von Kalium und die isotopenselektiven Anregung des Kalium-Rubidium-Dimers (KRb) vorgestellt. Die Fragmentation ergänzt die bisherigen Ergebnisse der isotopenselektiven Ionisation an Kalium. Außerdem wird eine neue Methode eingeführt, indem der evolutionäre Algorithmus gleichzeitig zwei Ziele zu optimieren hat [66]. Die Tauglichkeit der isotopenselektiven Anregung wurde am KRb-Gemisch mit der bisher höchstmöglichen spektralen Auflösung getestet [67].

Alkalimetalle in der Gasphase sind ideale Modellsysteme für diese Untersuchungen, da sie einfach sowohl in der experimentellen Handhabung als auch in der theoretischen Beschreibung sind. Die Übergänge sind intensiv und liegen im optischen Spektralbereich, für den verschiedene geeignete Laserquellen zur Verfügung stehen. Die Ionisationspotentiale der Alkalimetalle sind niedrig, daher ist die Behandlung der multi-photonischen Ionisations- und Fragmentationsprozesse im störungstheoretisch beschreibbaren Bereich "schwacher" Felder (engl. *weak field limit*) möglich. Zunächst werden die zur Molekülerzeugung verwendete Molekularstrahlapparatur und die im Experiment eingesetzten Lasersysteme und Pulsformer präsentiert.

¹Im Fall von Br₂ ca. 32 ps nach der Anregung.

4.1 Experimenteller Aufbau

4.1.1 Überschallmolekularstrahl und Ionennachweis

Für die Experimente der optimalen Kontrolle ist die Kenntnis der molekularen Anfangsbedingungen von großer Bedeutung. Deswegen eignet sich die Nutzung der Molekularstrahl-Technik besonders, da man hier von Molekülen (Cluster) im Schwingungsgrundzustand ausgehen kann. Durch die adiabatische Expansion eines Gases mittels einer kleinen Düsenöffnung ins Vakuum, wird die innere Energie der Moleküle in Translationsenergie umgewandelt. Ist die mittlere freie Weglänge des Gases vor der Düse viel kleiner als der Düsendurchmesser, so kommt es zu einer erheblichen Abkühlung bis auf wenige Kelvin. Auch die Zugabe eines Edelgases als Trägergas führt zu der Übertragung von Rotations- und Schwingungsenergie des Moleküls in Translationsenergie. Beim Verlassen der Expansionszone ergibt sich für das zu untersuchende Teilchen ein thermisches Ungleichgewicht zwischen Translations-, Rotations-, und Schwingungstemperatur: $T_{Trans} < T_{Rot} < T_{Vib}$. Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen liegen die typischen Werte für Kalium bei $T_{Vib} \approx 50\text{K}$, $T_{Rot} \approx 10\text{K}$ [68].

Die Molekularstrahlapparatur besteht aus zwei differenziell gepumpten Vakuumkammern, welche durch einen Skimmer² getrennt sind. Die Ofenkammer wird von einer Öldiffusionspumpe evakuiert, während in der Nachweiskammer eine Turbopumpe den Druck von 10^{-6} mbar beim Experimentieren gewährleistet. Eine Drehschieberpumpe und eine Walzkolbenpumpe sorgen für den Vordruck, welcher zum Betrieb der Turbopumpe notwendig ist. Zwei Schiebeventile erlauben den durchgehenden Betrieb der Pumpen während die Ofenkammer zwecks Materialwechsel belüftet wird.

Die Alkalimetalle werden unter Stickstoff-Atmosphäre in ein Schiffchen gefüllt, das in eine zylinderförmige Kartusche eingeführt wird. Auf die Kartusche ist vorne ein 0.4 mm dünnes Plättchen geschweißt, in dem ein Düsenloch von 70-80 μm Durchmesser gebohrt wurde. Zwei aus Nickelgewebe gepresste Filter mit einem Abstandsstück zwischen Schiffchen und Düse sollen die Verstopfung³ der Düse während des Aufheizens verhindern. Die Ofenkartusche wird an einem Flansch montiert und kann von außen in alle drei Raumrichtungen verschoben werden. Die Ofenheizung erfolgt durch U-förmige Wolframfilamente. Um die Wärmestrahlung zu reduzieren ist der Ofen von einem wassergekühlten Kupfergehäuse umgeben. Das Heizen mit einem oder maximal zwei Filamenten direkt an der Düse erwies sich als hilfreich für die verstopfungsfreie Molekularstrahl-Herstellung. So konnte ein Temperaturunterschied von ca. 100°C zwischen dem Düsenbereich und dem Ofenbereich gehalten werden. Zur Temperaturmessung wurden zwei Platindrähte an der Kartusche befestigt. Die

²Der Skimmer (Beam Dynamics Inc., Öffnungsdurchmesser 1 mm) ist ein konischer Gegenstand aus Nickel, der als Kollimator dient und die diffusen Ränder des Molekularstrahls abschneidet.

³Grund der Verstopfung sind höchstwahrscheinlich die unvermeidbaren Alkalioxide und -hydroxide die sich bei der Präparation bilden.

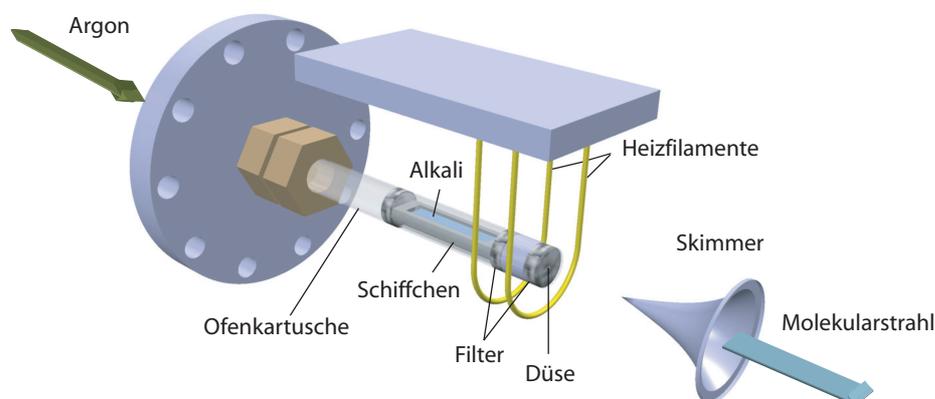


Abbildung 4.1: Einblick in die Ofenkammer. Das Schiffchen gefüllt mit Alkalimetallen wird von den Filamenten der Ofenheizung langsam erwärmt. Die Alkalidämpfe werden mit dem Trägergas durch eine winzige Düse expandieren. In einer Entfernung von 1-3 cm von der Düse sorgt ein Skimmer für die Ausrichtung des Molekularstrahls.

typischen Temperaturwerte an der Düse lagen bei ca. 560°C bei reinem Kalium und 410°C beim Kalium-Rubidium-Gemisch. Den heißen Alkaligasen wurde Argon mit einem Druck von 2-2.5 bar zugefügt. Dieses dient als Trägergas und sein Durchfluss ist kontrollierbar.

Das Gasgemisch expandiert durch die kleine Düse und gelangt durch den Skimmer in die Nachweiskammer. Der Druckgradient zwischen der Ofenkammer und der Nachweiskammer ist ca. 10^{-2} mbar. In der Nachweiskammer wechselwirken die bisher neutralen Alkaligase mit dem Laserstrahl und werden angeregt, fragmentiert und/oder ionisiert. Die Wechselwirkung mit dem fokussierten Laserstrahl findet in der Ionenoptik eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) statt, in einem Abstand von etwa 20 cm nach dem Skimmer. Zur Reduktion der Dopplerverbreiterung kreuzen sich Laserstrahl, Ausbreitungsrichtung der Moleküle und Beobachtungsrichtung paarweise unter rechten Winkeln. Beim Anlegen einer Spannung auf die Quadrupolelektroden können die Photoionen mit einer Auflösung von $m/\Delta m \approx 200$ nachgewiesen werden. Das Ionensignal wird anschließend durch einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt. Ein Analog/Digital Wandler (SR 245 A/D) setzt die Ausgangsspannung (das Ionensignal) in digitale Daten um und kann durch eine Verbindung im Messrechner ausgelesen werden. Das QMS verfügt über 16 Kanäle, kann aber nur eine Masse zu einer bestimmten Zeit messen. Deswegen wurde für die Optimierung unterschiedlicher Isotopenmassen ein spezielles Verfahren der Signalaufnahme entwickelt. Die verschiedenen Ionensignale werden auf zwei, oder im Fall der Mehrzieloptimierung auf 4 Kanäle des QMS's mit einem kleinen Zeitversatz, detektiert. Für jede Masse werden 15 Messpunkte aufgenommen. Jeder Aufnahme folgt eine Schaltzeit zwischen

den Kanälen, welche 3-4 Messpunkten entspricht. Da der A/D Wandler die Ausgangsspannung der QMS kontinuierlich misst, müssen die Messpunkte, die während der Schaltzeit erfasst wurden, herausgeschnitten werden. Für diese Aufgabe wurde ein Unterprogramm des evolutionären Algorithmus implementiert, welcher zusätzlich die "brauchbaren" Messpunkte mittelt und daraus das Isotopenverhältnis berechnet [65].

4.1.2 Das Lasersystem und die verwendeten Pulsformer

Die Untersuchung des isotopenselektiven Verhaltens von Alkalidimeren wurde mit schwachen Laserfeldern durchgeführt. Die Femtosekunden-Laserpulse wurden von Ti:Saphir-Oszillatoren erzeugt, deren Funktionsprinzip in Kap 1.2 kurz erläutert wurde. Für die Experimente an Kalium wurde der Tsunami-Oszillator (Spectra Physics) verwendet, dessen Pulse eine spektrale Bandbreite von $\Delta\lambda \approx 10$ nm bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm besitzen. Die Pulse werden mit einer Linse der Brennweite $f = 200$ mm am Ort der Wechselwirkung mit dem Molekularstrahl fokussiert. Die Pulsleistungsdichte an dieser Stelle wurde auf $1\text{GW}/\text{cm}^2$ geschätzt. Die Experimente am KRb wurden mit dem Mira-Oszillator (Coherent) durchgeführt, der Pulse mit einer spektralen Bandbreite $\Delta\lambda \approx 30$ nm bei einer Zentrallwellenlänge von 800 nm liefert. Die wichtigsten Parameter der verwendeten Laser sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Lasersystem:	Tsunami	Mira
Pumplaser:	Millennia X	Verdi
Pumpleistung:	10W	5W
Repetitionsrate:	80 MHz	76 MHz
Wellenlängenbereich λ :	740-850 nm	780-840 nm
Spektrale Pulsbreite $\Delta\lambda$:	8-10 nm	25-30 nm
Pulsdauer (FWHM):	70-100 fs	45 fs
Durchschnittsleistung:	1.2-2.4W	>250 mW
Polarisation:	vertikal	horizontal
Strahldurchmesser:	1.5 mm	0.4 mm

Tabelle 4.1: Übersicht zu den wichtigsten Herstellerangaben der verwendeten Ti:Saphir Laser [69, 70].

Die Pulsformung (siehe Abschnitt 2.3.2) erfolgte mittels zweier Flüssigkristallmodulatoren, dem SLM-256 für die Experimente an Kalium und dem SLM-640 mit dreifach besserer Auflösung für die Experimente an KRb. Die technischen Daten der verwendeten Phasen- und Amplitudenmodulatoren sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die Modulatoren sind jeweils in der Fourierebene eines Null-Dispersions-Kompresors platziert. Der SLM-256 befindet sich in der Symmetrieebene eines 4f-Aufbaus,

Flüssigkristallmodulatoren:	SLM-256	SLM-640
Pixelanzahl pro Maske:	128	640
Pixelgröße:	97 μm	98 μm
Pixelzwischenraum (<i>gaps</i>):	3 μm	2 μm
Maskenzwischenraum:	1.02 mm	2.2 mm
Transmission (ohne Polarisatoren):	>90%	>94%
Spektraler Bereich:	488-900 nm	488-900 nm
Zerstörschwelle:	200 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	200 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
Schaltzeit:	35 ms	35 ms
Schrittweite:	2.44 mV (12 bit)	2.44 mV (12 bit)
Anschluß:	RS 232	USB (460800 bit/s)

Tabelle 4.2: Technische Daten zur verwendeten Flüssigkristallmodulatoren [39].

der aus zwei Linsen mit der Brennweite $f = 200$ mm und zwei Gittern mit 1200 Linien/mm zusammengesetzt ist. Die spektrale Auflösung liegt bei 0.350 nm/Pixel bei einer Zentralwellenlänge von 833 nm. Der im Laufe der Doktorarbeit neu erworbene SLM-640 wird zur Modulation von Laserpulsen mit einer spektralen Breite von $\Delta\lambda \approx 25$ nm verwendet. Dementsprechend haben die Gitter des zweiten 4f-Aufbaus 2000 Linien/mm und die Linsen eine Fokallänge von 250 mm. Die somit erreichbare spektrale Auflösung liegt bei 0.13 nm/Pixel (siehe Abb. 4.2).

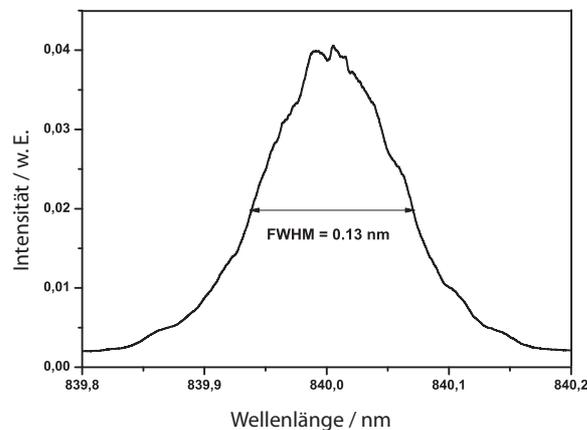


Abbildung 4.2: Spektrale Auflösung des SLM-640 bei einer Zentralwellenlänge von 840 nm. Das Spektrum des einen geöffneten Pixels der insgesamt 640 Pixel des Flüssigkristallmodulators, wurde mit einem Monochromator (Jobin Yvon HRS2, Gitter: 1200 Linien/mm) aufgenommen.

4.2 Steuerung der isotopenselektiven Fragmentierung von Kaliumdimeren

Die natürliche Häufigkeit der atomaren Kalium-Isotope ^{39}K : ^{40}K : ^{41}K liegt bei 93.76:0.01:6.73 (%). Die Isotopomeren-Verteilung der Kaliumdimere $^{39,39}\text{K}_2$: $^{39,41}\text{K}_2$: $^{41,41}\text{K}_2$ in einem Überschallmolekularstrahl beim multi-photonischen Nachweis mittels eines ultrakurzen Laserpulses wurde zu 100:14.78:0.55 bestimmt. Ziel der hier vorgestellten Experimente ist es, die Verhältnisse zwischen den atomaren bzw. molekularen Isotopen durch zeitlich und spektral modulierte Laserpulse zu beeinflussen.

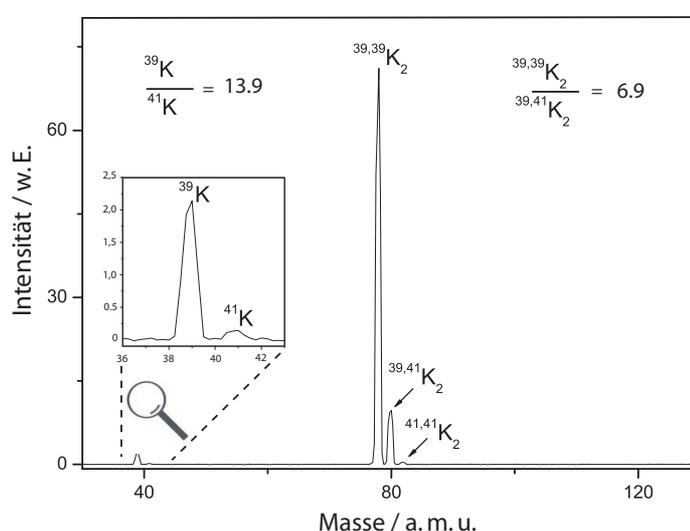


Abbildung 4.3: Das Massenspektrum eines reinen Kalium-Molekularstrahls aufgenommen mit einem kurzen (ungeformten) Laserpuls bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm. Das Massenverhältnis von 6.9 der Kalium-Isotopomere, bzw. 13.9 der atomaren Isotope ist gut erkennbar. Die Betriebsbedingungen des Molekularstrahls wurden so eingestellt, dass keine größeren Moleküle in der Verteilung vorhanden waren.

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden einige Vorarbeiten dargestellt, die entscheidend für die Auswahl des untersuchten Systems waren. Hierzu zählen die Pump-Probe-Experimente an Kaliumdimeren, in denen die Wellenpaketdynamik in dem angeregten Zustand festgestellt und charakterisiert wurde [68]. Die Experimente der isotopenselektiven Ionisation an K_2 mit geformten Laserpulsen und die gewonnenen Einblicke in den Optimierungsmechanismus werden anschließend präsentiert [63, 65, 71]. Die Ergebnisse der ersten isotopenselektiven Optimierung der Fragmentation und die experimentelle Anwendung einer Mehrzieloptimierung werden ausführlich dargestellt.

4.2.1 Pump-Probe-Spektroskopie an K_2

Frühere in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Experimente der zeitaufgelösten Spektroskopie [68] an Kaliumdimeren, bieten zahlreiche Detailkenntnisse zur Wellenpaketdynamik der Isotopomeren von K_2 . Die Ionisation des Kalium-Moleküls kann durch einen resonanten dreiphotonischen Prozess (REMPI) bei relativ niedrigen Pulsenergien in einem spektralen Bereich von 810-833 nm erfolgen [72]. Abbildung 4.4 zeigt die im Ionisationsprozess involvierten Potentialkurven mit den zugehörigen Schwingungsniveaus der angeregten $2^1\Pi_g$ - und $A^1\Sigma_u^+$ -Zustände. Aus den zeitaufgelösten

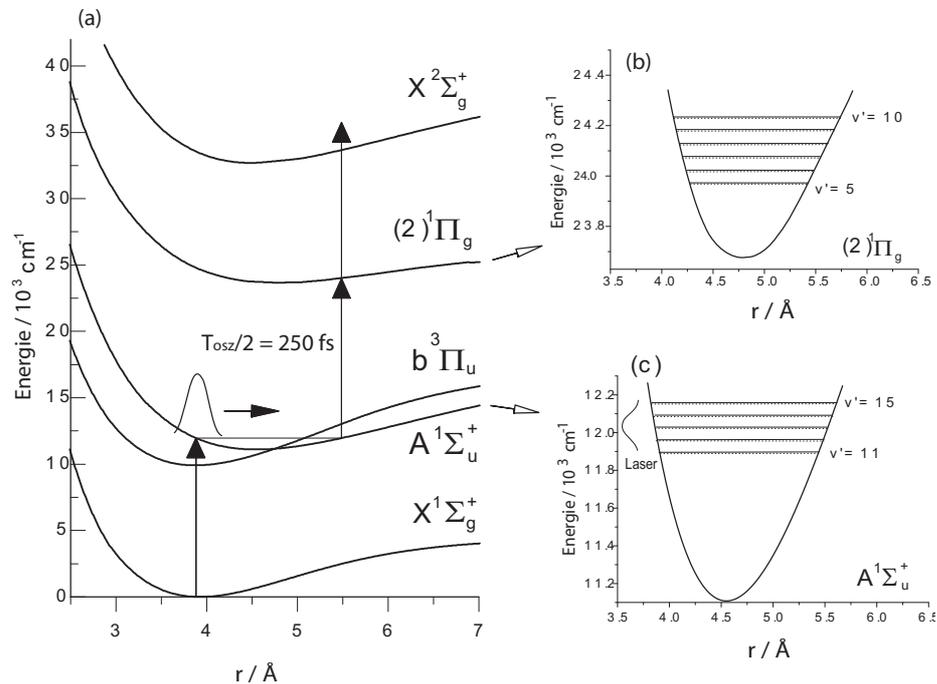


Abbildung 4.4: (a) Ionisationspfad des K_2 mit den involvierten Potentialkurven [72] und die Schwingungsniveaus der beteiligten elektronischen $2^1\Pi_g$ - (b) und $A^1\Sigma_u^+$ -Zustände (c). Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Schwingungsniveaus des $^{39,39}K_2$ Isotopomers und die gestrichelten Linien die des $^{39,41}K_2$ Isotopomers. Die Niveaus $v'_A=12, 13$ des leichteren Isotopomers sind durch die Spin-Bahn-Kopplung mit dem $b^3\Pi_u$ -Zustand gestört und deswegen $+1.2$ cm^{-1} bzw. $+2.1$ cm^{-1} verschoben [68].

Spektren wurde die Oszillationsperiode des Wellenpakets im ersten elektronisch angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand von $T_{osz} \approx 500$ fs bestimmt. In diesem Zustand wurde auch eine Langzeitdynamik mit partiellen und totalen Wiederkehren des Wellenpakets beobachtet, wobei ein Einfluß des über die Spin-Bahn-Kopplung wechselwirkenden $b^3\Pi_u$ -Zustandes erkennbar wurde. Die schwebungsartigen Langzeitstrukturen haben ihre Ursache in der störungsinduzierten Verschiebung einzelner Frequenzkomponenten innerhalb des Wellenpakets im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Abbildung 4.5 zeigt einen Abschnitt aus

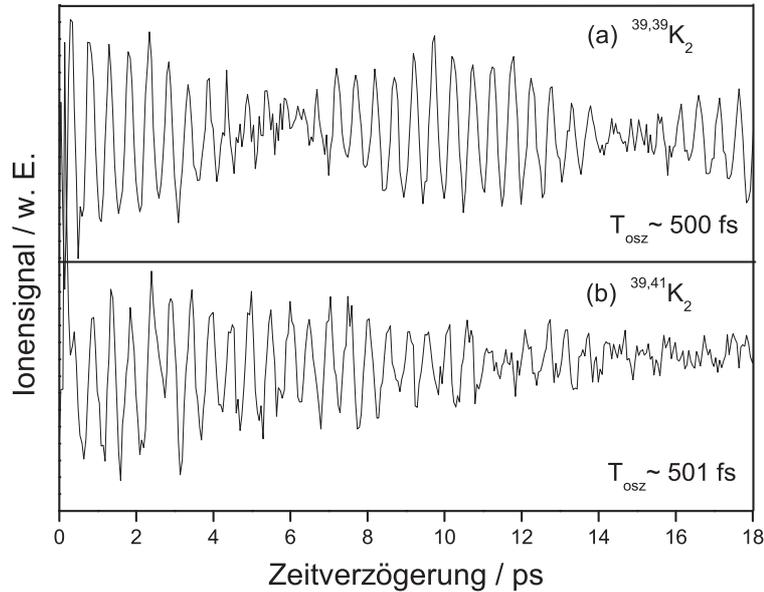


Abbildung 4.5: Echtzeitspektren der Wellenpaketdynamik im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand der $^{39,39}\text{K}_2$ (a) und $^{39,41}\text{K}_2$ (b) Isotopomere. Während die Dynamik für $^{39,39}\text{K}_2$ eine Schwebungsstruktur aufweist, dephasiert das Wellenpaket für das $^{39,41}\text{K}_2$ Isotopomer. Das Bild ist entnommen aus [68, 71].

den aufgenommenen Pump-Probe-Spektren der $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ Isotopomeren. Mit Hilfe von Fourieranalysen und Erstellung von Spektrogrammen konnte eine Zuordnung der gemessenen Frequenzkomponenten zu den Schwingungsniveaus erfolgen. Im $^{39,39}\text{K}_2$ ist die Störung um die Niveaus mit $v'_A=12, 13$ lokalisiert, was sich in der Schwebungsstruktur mit einer relativ kurzen Periode $t_S \approx 10$ ps ausdrückt. Dagegen liegt beim $^{39,41}\text{K}_2$ keine nennenswerte Energieverschiebung der Schwingungszustände vor. Simulationsrechnungen haben die experimentellen Befunde bestätigt und den Mechanismus des Populationstransfers zwischen den gekoppelten angeregten Zuständen erklärt [73].

4.2.2 Isotopenselektive Ionisation von $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$

Das Vorhaben dieser Experimente bestand darin, das Ionensignal des $^{39,39}\text{K}_2$ -Isotopomers gegenüber dem des $^{39,41}\text{K}_2$ -Isotopomers mit Hilfe geformter Laserpulse zu erhöhen oder zu verringern. In der Tat konnte durch den Einsatz gleichzeitiger phasen- und amplitudenmodulierter Laserpulse bei einer Zentralwellenlänge von 833 nm ein überraschend hoher Faktor von insgesamt 140 zwischen der Maximierung und Minimierung des $^{39,39}\text{K}_2^+ / ^{39,41}\text{K}_2^+$ Verhältnisses beobachtet werden [63]. Die von dem evolutionären Algorithmus gefundenen Pulsformen sind in Abb. 4.6 dargestellt. Die aufgenommenen Spektren der Maximierung (a) und Minimierung (b) zeigen mehrere

schmale Peaks unterschiedlicher Intensität. Die Peaks in dem Minimierungsspektrum befinden sich bei anderen Frequenzen als in dem Maximierungsspektrum und sind im Durchschnitt um -12 cm^{-1} verschoben. Bei Frequenzen, bei denen Subpulse mit

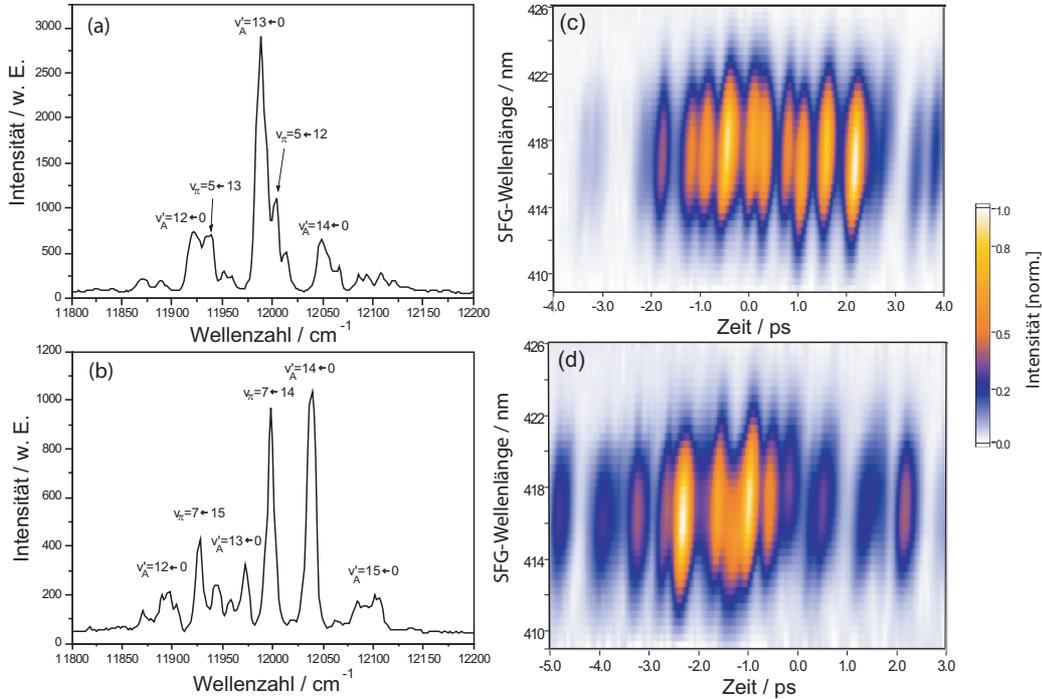


Abbildung 4.6: Optimierte Pulsspektren und XFROG-Spuren für die Maximierung (a, c) und Minimierung (b, d) des $^{39,39}\text{K}_2^+ / ^{39,41}\text{K}_2^+$ -Verhältnisses bei einer Zentralwellenlänge von 833 nm [63]. Die einzelnen Peaks der Pulsspektren wurden mit den zugeordneten Übergängen des $^{39,39}\text{K}_2$ -Isotopomers für die Maximierung und $^{39,41}\text{K}_2$ -Isotopomers für die Minimierung gekennzeichnet. Im zeitlichen Verlauf der XFROG-Spuren ((c) für Maximierung, (d) für Minimierung) ist wiederholt die halbe Umlaufzeit des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand ($1/2 \cdot T_{osz} = 250 \text{ fs}$) identifizierbar.

hoher spektraler Intensität im Maximierungsspektrum auftreten, ist die Intensität in dem Minimierungsspektrum stark abgeschwächt, und umgekehrt. Durch die numerische Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wurden die Schwingungsniveaus der involvierten Energiepotentialkurven berechnet. Die Peaks im Frequenzspektrum konnten vorwiegend elektronischen Übergängen zu Schwingungsniveaus v'_A des angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustandes zugeordnet werden (siehe Abb. 4.6). Im Pulsspektrum sind aber auch Frequenzen zu Schwingungsniveaus v_{II} des energetisch höher liegenden $2^1\Pi_g$ -Zustandes vertreten. Dieser Zustand weist wiederum eine Isotopenverschiebung der Vibrationsniveaus auf (siehe Abb. 4.4(b)) und trägt zu einer Erhöhung der Selektivität bei. Ein Vergleich der aus der spektralen Intensität der optimierten Pulse berechneten Zustandsbevölkerung zeigte, dass beide angeregten Zustände

im Selektivitätsprozess beteiligt sind, wobei überwiegend der $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand für den hohen Optimierungsfaktor verantwortlich ist.

Aus den XFROG-Spuren (siehe Kap. 2.4.2) sind die zeitlichen Pulsformen ersichtlich. Der häufig zwischen den Subpulsen beobachtete temporäre Abstand von 250 fs entspricht einer halben Umlaufzeit des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand der Isotopomere. Die Wellenlängenverschiebung der benachbarten Unterpulse zueinander (mehr als 1 nm) deutet auf den schrittweisen Charakter des Ionisationsmechanismus im Fall der Wechselwirkung mit einem gleichzeitig phasen- und amplitudenmodulierten Laserpuls (Abb. 4.4, (a)) hin. Nach der Anregung zum inneren Umkehrpunkt des $A^1\Sigma_u^+$ -Potentials propagiert das Wellenpaket zum äußeren Umkehrpunkt, wo das Franck-Condon-Fenster günstig für den resonanten Übergang in den $2^1\Pi_g$ -Zustand liegt. Der letzte Schritt des drei-photonischen Ionisationsprozesses verläuft für beide Isotopomere mit der gleichen Übergangswahrscheinlichkeit.

Eine Korrelationsanalyse zwischen der reinen Amplituden-Optimierungen, der reinen Phasen-Optimierungen und der kombinierten Phasen- und Amplituden-Optimierungen der Laserpulse zur Maximierung, bzw. Minimierung des $^{39,39}\text{K}_2^+ / ^{39,41}\text{K}_2^+$ -Verhältnisses bei einer Zentralwellenlänge von 833 nm, liefert wichtige Rückschlüsse über den zugrundeliegenden Prozess [65]. Im Zusammenspiel bringen Phasen- und Amplitudenmodulation das beste Optimierungsergebnis. Der Optimierungsfaktor bei reiner Phasenmodulation ist wesentlich kleiner als bei reiner Amplitudenmodulation (siehe Tabelle 4.3). Das bedeutet, dass die zeitliche Struktur des Pulses alleine weniger wirksam in der Isotopenselektion der Kaliumdimere ist. Der vorhandene Optimierungsfaktor ist in diesem Fall auf die konstruktiven bzw. destruktiven Interferenzen der im $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand induzierten Wellenpakete zurückzuführen [62]. Die

Modulation:	Phase und Amplitude	Phase	Amplitude
Maximierungsverhältnis \mathfrak{R}_{max} :	72	11	37
Minimierungsverhältnis \mathfrak{R}_{min} :	0.51	4.3	0.9
Gesamtfaktor $\mathfrak{R}_{max}/\mathfrak{R}_{min}$:	141	2.5	41

Tabelle 4.3: Optimierungsfaktoren bei kombinierter Phasen- und Amplitudenmodulation, reiner Phasenmodulation und reiner Amplitudenmodulation des Laserpulses bei 833 nm. \mathfrak{R}_{max} bzw. \mathfrak{R}_{min} sind jeweils die Verhältnisse zwischen den molekularen Ionensignalen die vom geformten Laserpuls und dem kurzen Puls erzeugt wurden [71].

reine Amplitudenmodulation weist auf die Relevanz der spektralen Intensität einzelner Frequenzen im Optimierungsprozess hin, zeigt aber auch einen beträchtlichen Unterschied zu der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation. Das Fehlen einiger Frequenzkomponenten in dem Pulsspektrum der reinen Amplitudenmodulation ist für den niedrigeren Gesamtfaktor dieser Optimierungsart verantwortlich. Außerdem hat ein rein amplitudenmodulierten Laserpuls ein Zeitprofil, der einem kurzen,

ungeformten Puls gleicht, da sich die phasengekoppelten spektralen Komponenten überlagern. Die kurze Wechselwirkungszeit erlaubt keine Wellenpaketpropagation bis zum Franck-Condon-Fenster im angeregten Zustand, daher finden bei Optimierungen mit reiner Amplitudenmodulation alle Übergänge höchstwahrscheinlich nah am ursprünglichen Kernabstand des Wellenpakets im Grundzustand statt.

Die Experimente der isotopenspezifischen Ionisation an K_2 haben gezeigt, dass die Anwendung geformter Laserpulse zu einer großen Effizienz im Selektionsprozess führt, weil gezielt mehrere Schwingungsniveaus gleichzeitig ausgenutzt werden können. Ein weiterer Vorteil gegenüber der konventionellen cw-Laser-Trennmethode besteht darin, dass kaum Vorkenntnisse des betrachteten molekularen Gemisches notwendig sind. Insbesondere können durch die Analyse der ermittelten optimalen Pulsformen Einblicke in den Verlauf des Selektionsprozesses gewonnen werden.

4.2.3 Optimierung der isotopenselektiven Fragmentation

Nach den erfolgreichen Ergebnissen der isotopenselektiven Ionisation der Kaliumdimere, stellte sich die Frage, ob ebenso eine isotopenselektive Anregung von atomarem Kalium durchgeführt werden kann. Das Massenspektrum in Abb. 4.3 weist auf die Präsenz der atomaren Kaliumisotope im Molekularstrahl hin. Bei Ionisation durch einen ungeformten, kurzen Puls (Tsunami, $\Delta\lambda \approx 7$ nm, 120 fs, 8 nJ/Puls) wurde ein Verhältnis $I(^{39}K^+)/I(^{41}K^+)$ von 13.85 erhalten, was die natürliche Isotopenverteilung widerspiegelt. Mit einem modulierten Laserpuls kann nur das absolute Verhältnis der atomaren Kalium-Isotope im Wechselwirkungsbereich beeinflusst werden, weil die Ionisation beider Isotope mit der gleichen Effizienz erfolgt. Die in der optimalen Pulsform auftretenden Unterstrukturen haben eine Dauer von etwa 120 fs. Auf dieser Zeitskala ist eine direkte Steuerung der schnellen Elektronen-Dynamik, welche die kleinen Unterschiede zwischen den beiden atomaren Isotopen verursacht, sehr unwahrscheinlich. Außerdem ist die geringe Frequenzverschiebung der atomaren Isotope zueinander mit dem Pulsformer nicht aufzulösen.

Um den Einfluss der phasen- und amplitudenmodulierten Laserpulse auf das Verhältnis $I(^{39}K^+)/I(^{41}K^+)$ zu untersuchen, wurden Experimente bei den drei verschiedenen Zentralwellenlängen von 833, 822 und 810 nm durchgeführt. Das Ziel war, jeweils das absolute atomare Isotopenverhältnis zu erhöhen bzw. zu erniedrigen. Die erreichten Optimierungsfaktoren sind tabellarisch (siehe Tab. 4.4) zusammengefasst. Diese Faktoren beinhalten stets einen konstanten Untergrund von atomaren Isotopen, deren Präsenz unvermeidlich bei den Herstellungsbedingungen des Molekularstrahls ist. Die gemessenen Ionensignale $I(^{39}K^+)$ bzw. $I(^{41}K^+)$ sind also Kombinationen der bereits im Molekularstrahl vorhandenen atomaren Isotope und solchen, die durch die Photofragmentation der Kaliumdimere entstehen. Die Photofragmentation hat einen stärkeren Beitrag, was die deutliche Abweichung der Optimierungsfaktoren vom natürlichen Verhältnis begründet.

Wellenlänge:	833 nm	822 nm	810 nm
Maximierungsverhältnis \mathcal{R}_{max} :	24.7	33.1	41.5
Minimierungsverhältnis \mathcal{R}_{min} :	6.9	6.9	5.06
Gesamtfaktor $\mathcal{R}_{max}/\mathcal{R}_{min}$:	3.6	4.8	8.2

Tabelle 4.4: Faktoren für die $I(^{39}\text{K}^+)/I(^{41}\text{K}^+)$ Verhältnisoptimierung erhalten durch kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation bei verschiedenen Wellenlängen.

Abbildung 4.7 zeigt die optimierten Pulsspektren für die Maximierung und Minimierung des atomaren Isotopenverhältnisses bei unterschiedlichen Wellenlängen. In der Frequenzdomäne lieferte die Optimierung strukturreiche Pulse, deren Peaks mit elektronischen Übergängen des $^{39,39}\text{K}_2^+$ -Isotopomers für die Maximierung, bzw. des $^{39,41}\text{K}_2^+$ -Isotopomers für die Minimierung assoziiert werden konnten. Hierbei sind

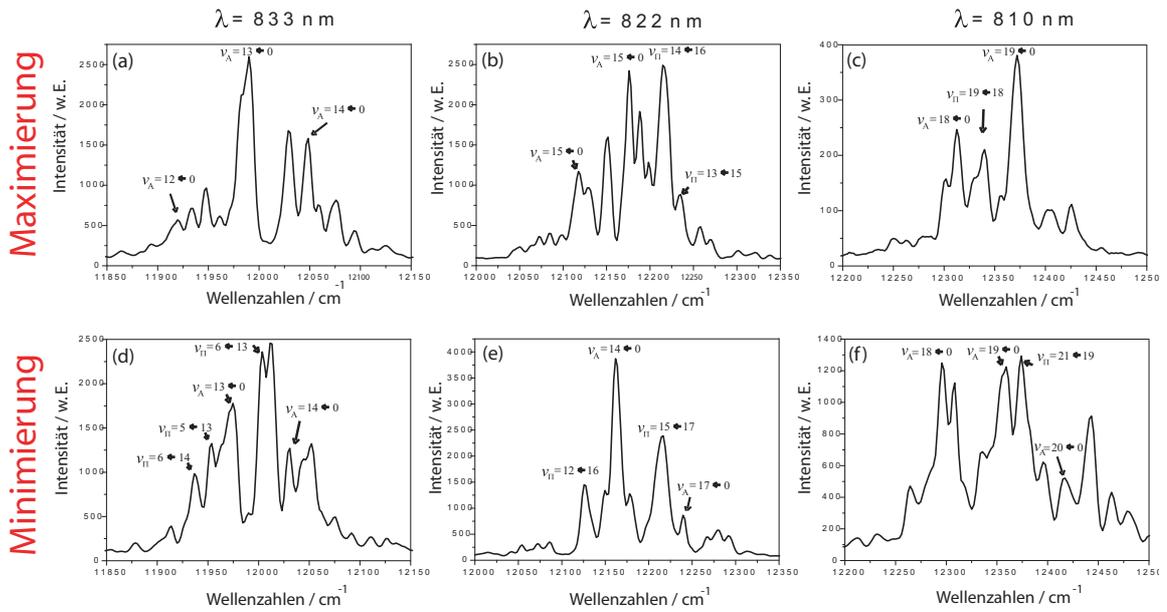


Abbildung 4.7: Phasen- und amplitudenoptimierte Pulsspektren der Maximierung (a-c) und Minimierung (d-f) des $^{39}\text{K}^+/^{41}\text{K}^+$ -Verhältnisses bei den Zentralwellenlängen 833, 822, und 810 nm. Mehrere Peaks konnten elektronischen Übergängen zwischen den Schwingungsniveaus des molekularen Grundzustands und des angeregten $A^1\Sigma_u^+$ bzw. $2^1\Pi_g$ Zustände zugeordnet werden. Während in den Maximierungsspektren Übergänge des $^{39,39}\text{K}_2^+$ -Isotopomers auftreten, sind die Minimierungsspektren von Übergängen des $^{39,41}\text{K}_2^+$ -Isotopomers dominiert.

besonders Übergänge aus dem nullten Schwingungsniveau des molekularen Grundzustands in die Schwingungsniveaus $v'_A = 12-19$ des angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands bzw.

$2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ Übergänge sichtbar. Gerade diese angeregten Zustände spielten auch in dem isotopenselektiven Ionisationsprozess der Kaliumdimere eine wichtige Rolle (siehe vorheriger Abschnitt). Das Vorkommen gleicher Frequenzen in den Spektren der atomaren Verhältnisoptimierung stellt die molekulare Fragmentierung unter Beweis. Das photoinduzierte Aufspalten des $^{39,39}\text{K}_2^+$ -Isotopomers kommt der Erhöhung der $^{39}\text{K}^+$ -Ausbeute zugute, während für den Zuwachs der $^{41}\text{K}^+$ -Ausbeute die $^{39,41}\text{K}_2^+$ - und $^{41,41}\text{K}_2^+$ -Isotopomere verantwortlich sind. Erneut wird die isotopencharakteristische Verschiebung der Schwingungsniveaus im angeregten Zustand ($11\text{-}16\text{ cm}^{-1}$) optimal in dem isotopenselektiven Fragmentationsprozess ausgenutzt. Die zu den molekularen Übergängen zugeordneten Peaks der optimierten Spektren zeigen, dass die Fragmentation ausschließlich im ionischen Zustand stattfindet. In dem mehrphotonischen Prozess der selektiven Anregung werden nur gebundene Zustände resonant bevölkert. Ein weiterer Hinweis in dieser Richtung bieten die erhöhten Optimierungsfaktoren für das $I(^{39}\text{K}^+)/I(^{41}\text{K}^+)$ Verhältnis bei kürzeren Wellenlängen (siehe Tab. 4.4). Mit steigender Photonenenergie wächst die Fragmentationswahrscheinlichkeit in den energetisch hochliegenden ionischen Zuständen.

Spektrale Filterung ist nur ein Teil des Erfolgsschlüssels zur lichtinduzierten Optimierung des atomaren Isotopenverhältnisses durch selektive Fragmentation. Einen wichtigen Beitrag zur Optimierung leisten auch die Zeitformen der Laserpulse. Diese sind in Abb. 4.8 für die Maximierung und Minimierung von $I(^{39}\text{K}^+)/I(^{41}\text{K}^+)$ bei drei Zentralwellenlängen veranschaulicht. Aus den XFROG-Spuren wurden mit Hilfe des PICASO⁴ retrieval-Algorithmus [74] die zeitlichen Intensitäten und Phasen der optimierten Laserpulse erhalten.

Die zeitlichen Intensitäten der Pulse sind von komplexen Unterstrukturen geprägt, was deren Interpretation erschwert. Es konnten jedoch oftmals zwischen benachbarten Unterpulsen vielfache der halben Oszillationsdauer des Wellenpakets in dem angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand festgestellt werden. Demnach ist ein schrittweiser Anregungsprozess, mit dem ersten Schritt in den $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand, gefolgt von einem zwei-photonischen Übergang in den ionischen Zustand, offensichtlich. Der Beitrag des $2^1\Pi_g$ -Zustands in dem zweiten Anregungsschritt ist allein durch die zeitliche Pulsform nicht nachvollziehbar, da die typische Oszillationsdauer ($1/2 T_{osz} = 340\text{ fs}$) dieses Zustandes in den XFROG-Spuren nicht beobachtet werden konnte.

Die XFROG-Spuren zeigen eine kleine Frequenzverschiebung benachbarter Unterpulse zueinander. Werden die Frequenzanteile eines für den selektiven Anregungsschritt verantwortlichen Unterpulses, von unterschiedlichen Frequenzkomponenten des nächsten Anregungs-Unterpulses gefolgt, so kann dies günstig für den isotopenselektiven Prozess sein und zur Erhöhung der Optimierungseffizienz führen. Die verschiedenen Phasenverläufe der optimierten Pulse weisen auf isotopenspezifische Wellenpaket-Interferenzen hin. So kann z. B. ein Wellenpaket nach einem vollen Umlauf im ersten angeregten Zustand mit einem weiteren Wellenpaket, das vom noch

⁴Phase and Intensity from Crosscorrelation And Spectrum Only.

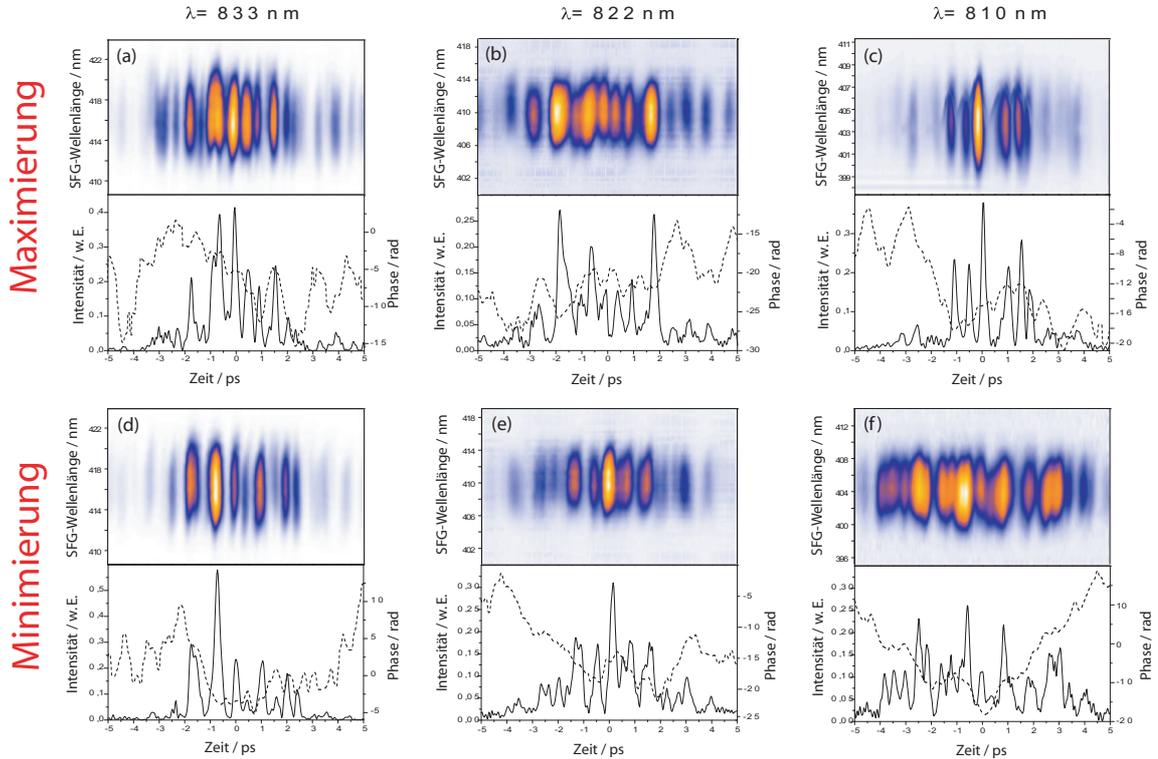


Abbildung 4.8: XFROG-Spuren und die zugehörigen zeitlichen Intensitäten (durchgezogene Linie) bzw. Phasen (gestrichelte Linie) aufgenommen für die Maximierung (a-c) und Minimierung (d-f) des $^{39}\text{K}^+ / ^{41}\text{K}^+$ -Verhältnisses bei den Zentralwellenlängen 833, 822, und 810 nm. Ein Vielfaches der halben Oszillationsdauer $1/2 T_{osz} = 250 \text{ fs}$ des Wellenpakets im angeregten $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand ist häufig zwischen benachbarten Unterpulsen sichtbar.

aktiven Feld neu erzeugt wurde, interferieren [61, 62].

Um das Zusammenspiel der spektralen und zeitlichen Intensitäten einzelner Unterpulse in den optimierten Pulsformen der isotopenspezifischen Fragmentation besser zu verstehen, sind ergänzende experimentelle und theoretische Untersuchungen notwendig. Die Beobachtung molekularer Spuren in den optimierten Spektren der atomaren Kaliumisotope brachte jedoch neue Erkenntnisse zu deren Ursprung und demonstrierte ihre selektive Kontrollierbarkeit.

4.2.4 Mehrzieloptimierung: Fragmentation gegen Ionisation

Das Vorhandensein molekularer Fingerabdrücke in den optimierten Spektren der atomaren Isotopenverhältnisse bei Kalium war ausschlaggebend für die Einführung der Mehrzieloptimierung auf dem Gebiet der kohärenten Kontrolle. Die Aufgabe der Mehrzieloptimierung ist es, optimale Kompromisslösungen der verschiedenen Zielfunktionen zu finden, bei denen jeweils keine Verbesserung in einem Ziel mehr erreicht werden kann, ohne einem anderen zu schaden. In dieser Arbeit wurde die Mehrzieloptimierung auf eine Zwei-Kriterien-Optimierung reduziert, wobei als Zielfunktionen das atomare Ionenverhältnis $I(^{39}\text{K}^+)/I(^{41}\text{K}^+)$ (Fragmentation) und das molekulare Ionenverhältnis $I(^{39,39}\text{K}_2^+)/I(^{39,41}\text{K}_2^+)$ (Ionisation) in Konkurrenz traten. Es wurde eine neue Fitnessfunktion eingeführt, welche aus der gewichteten Summe dieser Ziele besteht:

$$F = (1 - \beta) \left[\frac{I(^{39,39}\text{K}_2^+)}{I(^{39,41}\text{K}_2^+)} \right] + \beta \left[\frac{I(^{39}\text{K}^+)}{I(^{41}\text{K}^+)} \right] \quad (4.1)$$

Hierbei ist β ein Gewichtungsfaktor. Die Fitnessfunktion wurde so aufgestellt, dass durch die Änderung eines einzelnen Parameters β drei Bereiche der oben angegebenen Funktion entstehen. Für $\beta < 0$ wird das Verhältnis der molekularen Isotopen bevorzugt optimiert, während für $0 < \beta < 1$ beide Ziele gleichzeitig optimiert werden. Für $\beta > 1$ werden die atomaren Isotope auf die Kosten der molekularen Ionisation

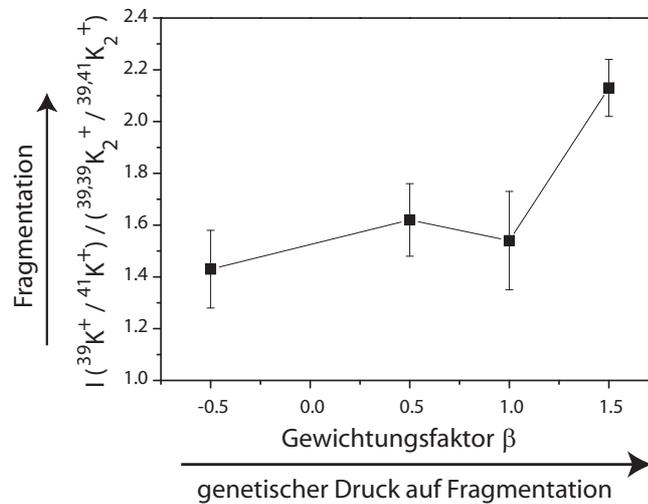


Abbildung 4.9: Das Korrelationsdiagramm zeigt die Tendenz einer stärkeren Fragmentation mit wachsendem Gewichtungsfaktor β .

on maximiert. Somit kann durch die Änderung von β eine schrittweise Erhöhung des Fragmentations- oder Ionisationscharakters gewährleistet werden. Der genetische Druck kann in beide Richtungen ausgeübt werden. Im Optimierungsexperiment wurde das Ionensignal der vier Massen nacheinander aufgenommen und dann für jede

Pulsform die Fitnessfunktion berechnet.

Die Mehrzieloptimierung wurde mit Phasen- und Amplitudenmodulation der Laserpulse für unterschiedliche Werte von β durchgeführt, wobei immer die Maximierung der Fitnessfunktion F angestrebt wurde. Die Zentralwellenlänge des fs-Lasers war auf 810 nm eingestellt, weil dies die besten Optimierungsfaktoren der isotopenselektiven Fragmentation ergab. Abb. 4.9 zeigt das Verhältnis zwischen den atomaren und den molekularen Isotopen als Funktion von β . Mit wachsendem Gewichtungsfaktor ist eine deutliche Tendenz zur stärkeren Fragmentation erkennbar. Für negative β ist die Ionisation der Isotopomere gegenüber der Fragmentation bevorzugt. Für $\beta = 1$ findet eine reine Fragmentation ohne jeweiligen genetischen Druck statt. Die Maximierung des Verhältnisses, d. h. die Erhöhung des Fragmentationsbeitrags auf Kosten der Ionisierung ist für $\beta > 1$ ersichtlich.

Um den Zusammenhang der beiden Zielfunktionen näher zu kommen, wurden die optimierten Pulsformen der beiden gemessenen extremen Werte $\beta = -0.5$ und $\beta = 1.5$ analysiert. Außerdem weisen diese Werte eine Symmetrie der Fitnessfunktion auf. In Abb. 4.10 sind die aus der Optimierung erhaltenen Frequenzspektren und XFROG-Spuren dargestellt. Die einzelnen Peaks der beiden Optimierungsfälle tre-

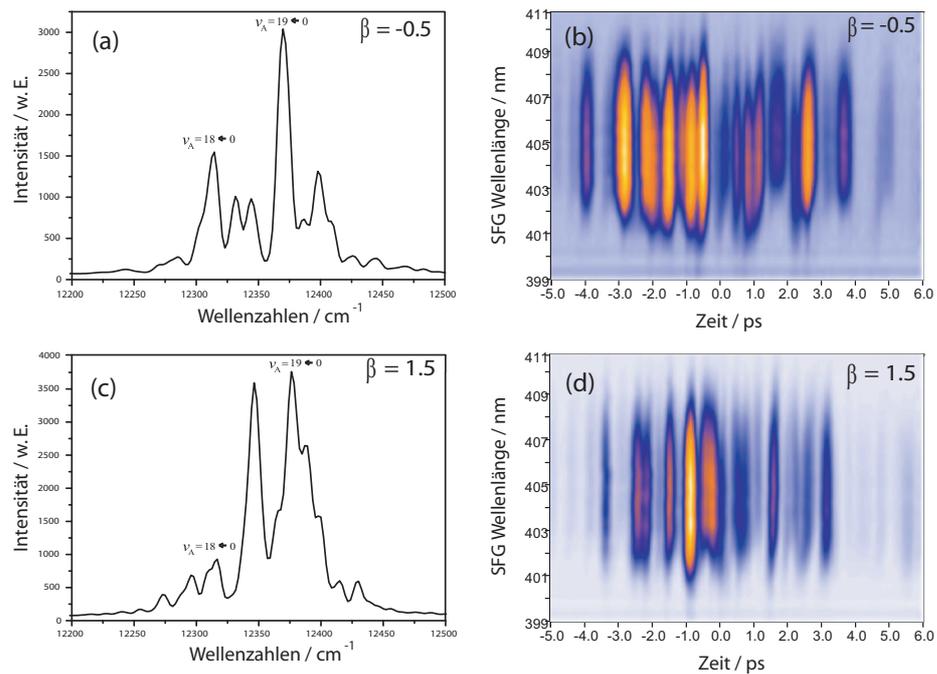


Abbildung 4.10: Aufgenommene Pulsspektren und XFROG-Spuren für $\beta = -0.5$ (a und b, Ionisation begünstigt) bzw. $\beta = 1.5$ (c und d, Fragmentation begünstigt). In beiden Fällen wurde die Fitnessfunktion F maximiert.

ten in gleichen Abständen, aber mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Peaks, welche dem ersten Anregungsschritt $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma_g^+$ nicht zugeordnet werden können,

sind stärker im Spektrum von $\beta = 1.5$ sichtbar. Für die Fragmentation ist mit großer Wahrscheinlichkeit der repulsive ionische Zustand ${}^2\Sigma_u^+$ (siehe Abb. 4.11), verantwortlich. Damit er bevölkert werden kann, sind höhere spektrale Intensitäten bei größeren Frequenzen erforderlich. Das erklärt den starken spektralen Peak um 12350 cm^{-1} im Spektrum der Optimierung bei $\beta = 1.5$. Zudem erkennt man, wie schon die wellenlängenabhängigen Messungen gezeigt haben, das Auftreten stärkerer Übergänge in den dissoziativen K_2^+ Zustand bei steigender Photonenenergie. Die erstmalige Anwendung

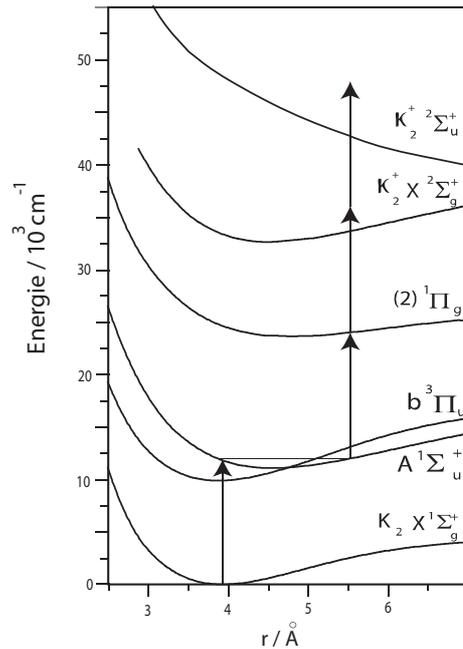


Abbildung 4.11: Potentialenergiekurven von K_2 mit dem vorgeschlagenen Mechanismus für den Fragmentationsprozess.

einer Mehrzieloptimierung an zwei physikalisch konkurrierenden Prozessen (Fragmentation und Ionisation) lieferte aufschlussreiche Erkenntnisse zu dem Zusammenhang beider betrachteten Ziele [66, 75, 76].

4.3 Isotopenselektive Optimierung von $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}^+$ und $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}^+$

Die Experimente der isotopenselektiven Anregung am Kalium-Rubidium-Gemisch zeichnen sich durch eine hohe spektrale Auflösung des verwendeten Pulsformers aus. Die 2×640 Pixel des neu erworbenen Flüssigkristallmodulators (siehe Abschnitt 3.1.2) entsprechen dem fünffachen des bisher verwendeten Systems für jeweils Amplituden- und Phasenformung ultrakurzer Laserpulse. Desweiteren betrug die spektrale Breite der Eingangspulse (Mira, 80 fs, 6.8 nJ/Puls) in diesem Fall $\Delta\lambda \approx 30$ nm, somit wird eine größere Frequenzspanne zur Modulation zugelassen. Die spektrale Auflösung bei der genutzten Zentralwellenlänge von 840 nm lag bei 0.127 nm/Pixel (1.84 cm^{-1} /Pixel). Ein Aufbau mit vergleichbar hoher Auflösung wurde bis zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung in Veröffentlichungen von Monmayrant et al. [77, 78] zur Quantenzustandsmessungen mittels kohärenten Transienten verwendet. Der Einsatz hochaufgelöster Laserpulse in einer Rückkopplungsschleife wurde jedoch erstmalig an den KRb-Isotopomeren realisiert [67, 79].

Das KRb-Gemisch bietet als heteronukleares System eine Vielzahl von Isotopomeren an, da sowohl Kalium als auch Rubidium jeweils zwei stabile Isotope aufweisen. Dadurch ergibt sich die natürliche Häufigkeit der Dimere zu 67.3 % für $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$, 4.9 % für $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$, 26.0 % für $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ und 1.9 % für $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Diese Verteilung wird auch bei Ionisation durch einen unmodulierten Laserpuls im Massenspektrum wiedergegeben. In dieser Arbeit werden die isotopenselektiven Optimierungen der Dimere $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ und $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$, die den größeren Massenunterschied haben, präsentiert.

Der KRb-Molekularstrahl wurde wie im Abschnitt 4.1.2 beschrieben hergestellt, wobei die zwei Alkalimetalle⁵ im gleichen Massenverhältnis unter Stickstoffatmosphäre zusammengemischt wurden. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Rubidium erwies sich die Präparation und Beherrschung der Stagnationsbedingungen jedoch schwieriger als bei einem reinem Kaliumstrahl. Neben dem gewünschten KRb-Hauptprodukt traten in kleinen Mengen auch atomare Alkalimetalle, bzw. die homonukleare Dimere K_2 und Rb_2 im Massenspektrum auf. Die Strahlschwankungen lagen bei ca. 2% für das leichtere und bei 10% für das schwerere KRb-Isotopomer.

Durch die Wechselwirkung mit einem hochaufgelösten, kombiniert phasen- und amplitudenmodulierten Laserpuls konnte das Isotopomerenverhältnis $\mathfrak{R} = ^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}^+ / ^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}^+$ nach 155 Generationen (Abb. 4.12(c)) des Optimierungsalgorithmus bis auf $\mathfrak{R}_{max} = 145$ erhöht werden. Dieser Wert ist um einen Faktor 4 höher als das natürliche Verhältnis $\mathfrak{R}_n = 35.4$ gemessen mit einem entsprechenden ungeformten kurzen Puls. Während der Minimierung (Abb. 4.12(d)) gelang es dem Algorithmus das Isotopomerenverhältnis auf $\mathfrak{R}_{min} = 8$, also um einen Faktor 4.4 kleiner als \mathfrak{R}_n zu reduzieren. Letztendlich, konnte zwischen Maximierung und Minimierung ein Gesamtfaktor \mathfrak{R}_{ges}

⁵Die Reinheit der Alkalimetalle betrug laut Anbieter 99.9+ % (Firma ABCR GmbH & Co.)

= $\mathcal{R}_{max}/\mathcal{R}_{min} = 18$ erreicht werden. Die rein amplituden- oder rein phasenmodulierten Laserpulse ergaben weitaus kleinere Werte für \mathcal{R}_{ges} , nämlich 2.4 bzw. 1.8. Diese Tatsache beweist, dass auch in dem Fall des KRb-Gemisches ein Zusammenspiel zwischen Phase und Amplitude des Lichtfeldes für die selektive Isotopomerenoptimierung entscheidend ist.

Um einen Einblick in den multiphotonischen Ionisationsprozess zu erhalten, wurden die hochaufgelösten Spektren der phasen- und amplitudenmodulierten Pulse mit den besten Optimierungsfaktoren für die Maximierung bzw. Minimierung des $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}^+ / ^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}^+$ – Verhältnisses analysiert. In Abbildung 4.12 (a) und (b) sind zahlreiche scharfe Peaks verschiedener spektraler Intensitäten zu beobachten. Die ech-

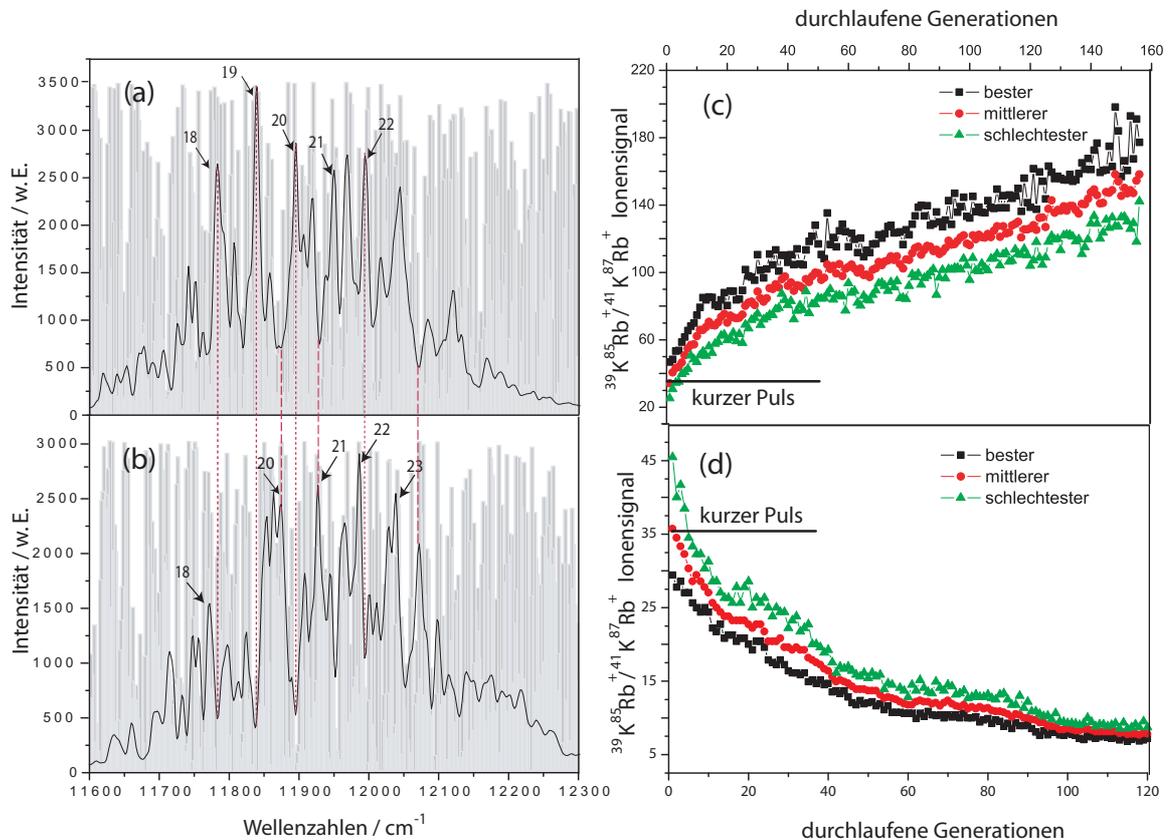


Abbildung 4.12: Hochaufgelöste Spektren (a) und (b) der phasen- und amplitudenmodulierten Laserpulse und die zugehörigen Optimierungsverläufe für die Maximierung (c) bzw. Minimierung (d) des $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}^+ / ^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}^+$ – Verhältnisses. Die Optimierungsverläufe zeigen eine symmetrische Veränderung bezüglich des natürlichen Isotopomerenverhältnisses gemessen durch einen ungeformten Puls. Protokolliert wurden jeweils die Signalwerte des besten, mittleren und schlechtesten Individuums einer Generation. Aus der Vielzahl der Peaks im optimierten Spektren, konnten einige vibronischen Übergängen vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der Dimere zugeordnet werden.

te spektrale Auflösung des Pulsformers (1.84 cm^{-1}) kann von dem verwendeten Faserspektrometer⁶ nicht wiedergegeben werden, deshalb sind die Transmissionsmuster des Flüssigkristallarrays als grauer Hintergrund in den Spektren dargestellt. Durch Multiplikation dieser Muster mit dem spektralen Gauß-Profil eines ungeformten Pulses ergibt sich die eigentliche spektrale Auflösung, die von den Molekülen während der Wechselwirkung erfahren wird. Das vom Faserspektrometer aufgenommene Frequenzspektrum reicht jedoch aus, um einzelne vibronische Übergänge, die am Optimierungsprozess beteiligt sind, identifizieren zu können.

Beim Vergleich der gezielt phasen- und amplitudenmodulierten Laserpulse ist die leichte Frequenzverschiebung der Peakmaxima aufgrund des Isotopeneffektes zu erkennen. Auffällig ist aber auch, dass Frequenzen hoher Intensität im Maximierungsspektrum den Frequenzen niedriger spektraler Intensität im Minimierungsspektrum entsprechen. Das ist in der Abbildung 4.12 rot-gestrichelt angedeutet. Dieses Verhalten wurde auch bei den isotopenspezifischen kohärenten Kontrollexperimenten an K_2 beobachtet und ist für das Erlangen hoher Selektivität äußerst wichtig.

Da die Isotopomere im Molekularstrahl vorrangig im nullten Schwingungsniveau des Grundzustands erzeugt werden, reicht die Energie eines Photons bei 840 nm Zentralwellenlänge für den Transfer der Population in die Schwingungsniveaus des angeregten $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands aus (siehe Potentialschema in Abb. 4.13). Deswegen wird in den optimierten Spektren vor allem nach Frequenzen, welche diesem Anregungsschritt zugeordnet werden können, gesucht. Zur Berechnung der Schwingungsniveaus durch das numerische Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung wurden die Potentialdaten von Jeung et al. [80] verwendet. In der Rechnung wurden die reduzierten Massen der betrachteten Isotopomere miteinbezogen, was eine Verschiebung der Schwingungsniveaus ergibt. Somit ist z. B. das nullte Schwingungsniveau des Grundzustands von $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ um 0.782 cm^{-1} bezüglich des gleichen Niveaus des Grundzustands von $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ verschoben [81]. Im angeregten Zustand ist die Isotopverschiebung größer, wie es in der letzten Spalte der Tabelle 4.5 für einige Übergänge gezeigt wird.

Die spektrale Breite des Laserpulses deckt in etwa 8-10 Schwingungsniveaus des angeregten $(2)^1\Sigma^+$ -Zustandes ab. Einige Frequenzen höherer spektraler Intensität in der optimierten Pulsform konnten mit einer Genauigkeit von $2\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$ vibronischen Übergängen zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand zugeordnet werden. Die theoretischen Werte für diese Übergänge sind in der Tabelle 4.5 eingetragen. Für die Maximierung (Abb. 4.12(a)) konnten vorwiegend Übergänge des $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers in den optimierten Pulsspektren beobachtet werden, während bei der Minimierung (Abb. 4.12(b)) Übergangsfrequenzen des schweren Isotopomers zu finden sind. Die Spektren erfassen aber auch zusätzliche Peaks hoher spektraler Intensität, die höchstwahrscheinlich zu Übergängen in andere involvierte Zustände gehören. Die Ionisation hat einen multiphotonischen Charakter. Ausgehend vom

⁶Ocean Optics Inc., PC2000-PC Plug-In Spectrometer, maximale Auflösung $\sim 0.3 \text{ nm}$.

Übergänge:	$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$	$^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$	Verschiebung
$\nu'_{(2)\Sigma}=18 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	11796.27	11776.67	19.61
$\nu'_{(2)\Sigma}=19 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	11849.77	11829.15	20.62
$\nu'_{(2)\Sigma}=20 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	11903.04	11881.41	21.62
$\nu'_{(2)\Sigma}=21 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	11956.08	11933.46	22.62
$\nu'_{(2)\Sigma}=22 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	12008.89	11985.29	23.60
$\nu'_{(2)\Sigma}=23 \leftarrow \nu''_{X(1)}=0$	12061.48	12036.90	24.58

Tabelle 4.5: Berechnete Übergänge zwischen $\nu''=0$ des $X(1)^1\Sigma^+$ -Grundzustands und $\nu'=18-23$ des angeregten $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands für $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ bzw. $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$. Die letzte Spalte zeigt die Isotopieverschiebung der Übergänge für die betrachteten Isotopomere. Alle Angaben sind in cm^{-1} .

$(2)^1\Sigma^+$ -Zustand können drei weitere Zustände des KRb-Dimers zur Ionisation beitragen: das $(7)^1\Sigma^+$ -, $(4)^1\Pi$ -, und $(5)^1\Pi$ -Potential (siehe Abb. 4.13, rechts). Welche dieser energetisch nah beieinander liegenden angeregten Zustände im Optimierungsprozess involviert sind, kann alleine die Berechnung der aus dem $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand möglichen Übergangsfrequenzen nicht entscheiden. Beachtlich ist trotzdem, dass die hohe spektrale Auflösung dem evolutionären Algorithmus das selektive Adressieren von vibronischen Übergängen für alle im Prozess einbezogenen Zustände gewährt.

Um die Beschreibung der hochaufgelösten optimierten Pulse zu vervollständigen, sind die für Maximierung und Minimierung aufgenommenen XFROG-Spuren in Abb. 4.13 (links) dargestellt. Während der Pulsdauer über 30 ps, weisen die optimierten Laserfelder eine große Anzahl eindeutig unterscheidbarer Unterpulse auf. Zwischen benachbarten Strukturen sind öfters Vielfache der halben Oszillationsperiode eines Wellenpakets im $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand von KRb erkennbar (siehe Abb. 4.13 vergrößerter Bereich (a') und (b')). Eine volle Oszillationsperiode in diesem Zustand, berechnet mit den spektroskopischen Konstanten aus [80] für das Schwingungsniveau $\nu' = 20$ beträgt $T_{osz} = 580$ fs. Nach der Propagation im ersten angeregten Zustand, wird das Wellenpaket zu einem günstigen Zeitpunkt über die energetisch höher liegenden Zustände bis in das kationischen Grundzustandspotential transferiert. Eine ausführliche Analyse des zeitlichen Verhaltens ist ohne die genaue Kenntnis der beteiligten Potentiale nicht möglich. Die zeitliche und spektrale Verschiebung der dominanten Unterpulse zueinander könnte jedoch ein Hinweis darauf sein, dass der zweite Anregungsschritt im Optimierungsprozess für Maximierung und Minimierung über unterschiedliche Potentiale stattfindet. Die Ionisationseffizienz kann zusätzlich durch konstruktive oder destruktive Interferenz des Wellenpakets im ersten-, oder auch im zweiten Anregungsschritt erhöht oder erniedrigt sein.

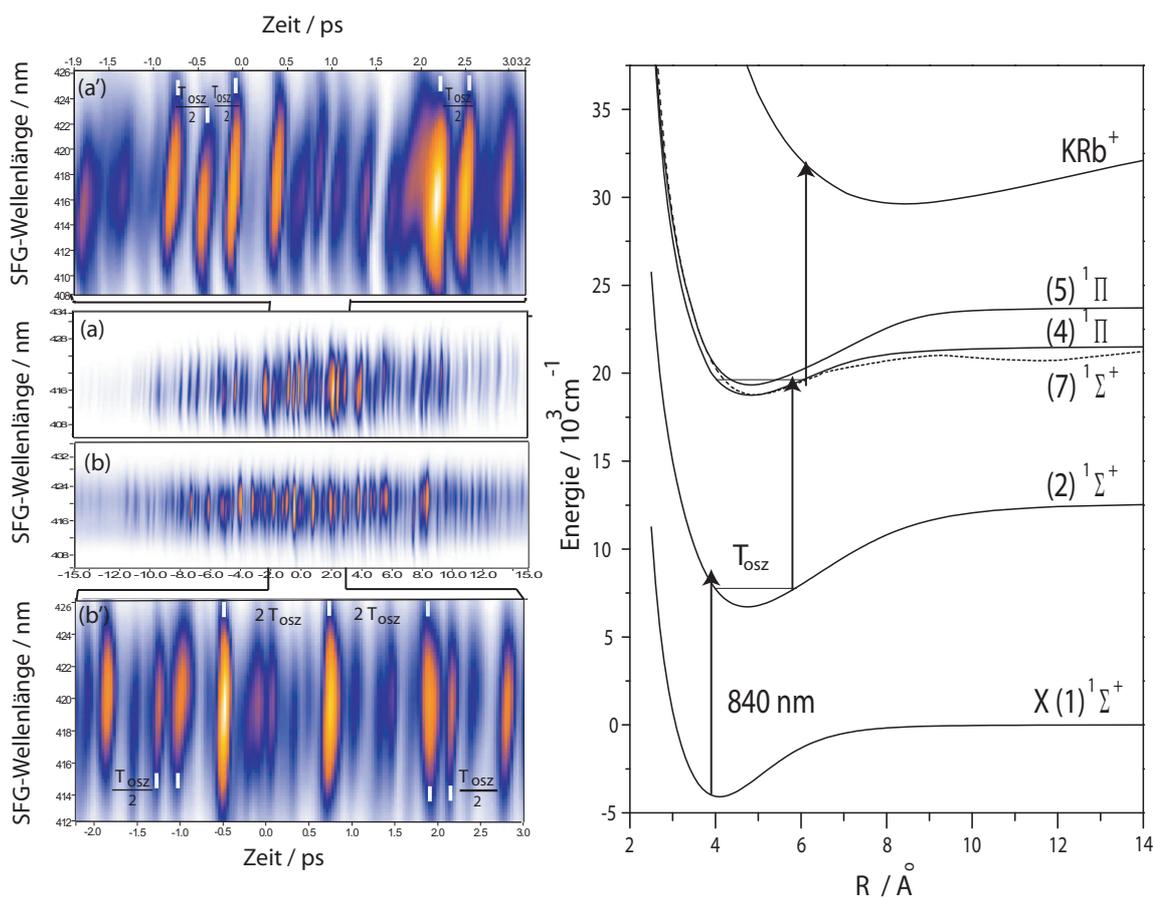


Abbildung 4.13: Links sind die XFROG-Spuren der phasen- und amplitudenmodulierten Laserpulse für Maximierung (a) und Minimierung (b) des Isotopomenverhältnisses dargestellt. Der vergrößerte Bereich zeigt ein wiederholtes Auftreten der halben Oszillationsperiode des Wellenpakets im ersten angeregten Zustand des KRb-Dimers. Die zum Optimierungsprozess beitragende Potentialenergiekurven sind rechts abgebildet.

Kapitel 5

Untersuchung ultrakalter Quantengase mit ultrakurzen Laserpulsen

In der zweite Hälfte meiner Promotion ergab sich die Möglichkeit, im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Weidemüller der Freiburger Universität, ultrakalte Ensembles mit Femtosekunden-Laserpulsen zu erforschen. Dieses Projekt wurde von theoretischen Vorarbeiten der Ref. [26–30] angeregt, welche den Erfolg der optimalen Kontrolle zur Bildung ultrakalter Moleküle mit anschließender Photostabilisierung voraussagen. Bis 2006 wurden keine experimentelle Befunde zu diesem Thema veröffentlicht, was sich als interessante Herausforderung darstellte.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden einige Grundlagen zu Bildung und Eigenschaften ultrakalter Atome und Moleküle eingeführt. Danach werden die Laserkühlung und das Funktionsprinzip einer magneto-optischen Falle bzw. deren experimentelle Verwirklichung an Rubidium dargestellt. Die erste Resultate der optimalen Kontrolle und zeitaufgelösten Spektroskopie an ultrakalten Rb-Dimeren, gestützt von durchgeführten quantendynamischen Simulationen, werden anschließend präsentiert und diskutiert.

5.1 Ultrakalte Moleküle

Bei sehr tiefen Temperaturen, im Bereich von einigen Millikelvin bis hinunter zu einigen Mikrokkelvin, besitzen Atome und Moleküle besondere Eigenschaften. Die Physik der ultrakalten Gase, ihre Stabilität und ihr Verhalten unter äußeren Einflüssen wird wesentlich durch die Wechselwirkung der Atome bzw. Moleküle bestimmt. Ein kollidierendes Atompaar lässt sich als Streuwelle beschreiben. In vielen Fällen sind wegen der niedrigen Stoßenergie nur die niedrigsten Partialwellen relevant. Oft ist es hinreichend eine reine s-Wellen-Streuung anzunehmen, wodurch sich die Streuwelle

als Funktion des Kernabstands darstellen lässt [28]. Die Streulänge wird durch die quantenmechanische Niveaustuktur des molekularen Wechselwirkungspotentials bestimmt. Da sich die Atome im Mittel in einem sehr großen Abstand voneinander befinden, spielt außer dem kurzreichweitigen Teil auch der langreichweitige Ast der Potentiale eine entscheidende Rolle.

5.1.1 Langreichweitige Potentiale

Für einen bestimmten Molekülzustand ist das langreichweitige Wechselwirkungspotential $V(R)$ in der asymptotischen Näherung:

$$V(R) = D - \sum_n \frac{C_n}{R^n} \quad (5.1)$$

wobei R der atomare Abstand, D die Dissoziationsenergie und C_n ein Störungskoeffizient ist. Der Koeffizient hängt von der Natur der Wechselwirkung ab: $n=3$, wenn eine resonante Dipol-Dipol-Wechselwirkung vorhanden ist (Stoß zwischen einem Grundzustandsatom und einem angeregten Atom), oder $n=6$ wenn eine van-der-Waals-Wechselwirkung besteht (Stoß zwischen zwei Atomen im Grundzustand).

Eine wichtige Bedeutung für die Eigenschaften der langreichweitigen Potentiale hat die Spin-Bahn-Kopplung und die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Atomen. Ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stärker als die Fein- und Hyperfeinwechselwirkung, so sind die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse Λ , sowie der Gesamtelektronenspin S und der Gesamtkernspin I gute Quantenzahlen (Hundscher Kopplungsfall a) [82]. Ist aber die Spin-Bahn Kopplung dominierend gegenüber der resonanten Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so sind gute Quantenzahlen die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses Ω und der Gesamtkernspin I (Hundscher Kopplungsfall c). Falls auch die Hyperfeinkopplung stärker als die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist, bleibt als einzige gute Quantenzahl die Projektion des Gesamtdrehimpulses der beiden Atome. Für große internukleare Abstände ist der Hundsche Fall c zu beachten. Hierbei erhalten die Zustände die Notation: $\Omega^{\pm}_{u,g}$, wobei Ω die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf der molekularen Achse, \pm und u/g die Symmetrieeigenschaften der elektronischen Wellenfunktion bezeichnen.

In Abb. 5.1 sind einige, für diese Arbeit vorhandene adiabatische Potentialkurven der asymptotischen Zustände $5S+5S$ und $5S+5P$ bzw. ein ionisches Potential des Rubidium-Moleküls dargestellt. Das Rb_2 -Molekül hat aufgrund eines Valenzelektrons der Rubidiumatome einen Singulett ($X^1\Sigma^+_g$)- und einen Triplettgrundzustand ($a^3\Sigma^+_u$), die einen R^{-6} Verlauf aufweisen und zur Grundzustandsasymptote $3S+3S$ korrelieren. Die $5S+5P$ Asymptote besitzt insgesamt 16 Zustände mit einem R^{-3} Verlauf im Hundschen Kopplungsfall (c). Davon sind 6 Potentiale zur $5S+5P_{1/2}$ -Asymptote und 10 Potentiale zur $5S+5P_{3/2}$ -Asymptote korreliert. Bei Übergängen zwischen den unterschiedlichen molekularen Zuständen müssen die Auswahlregeln [43]

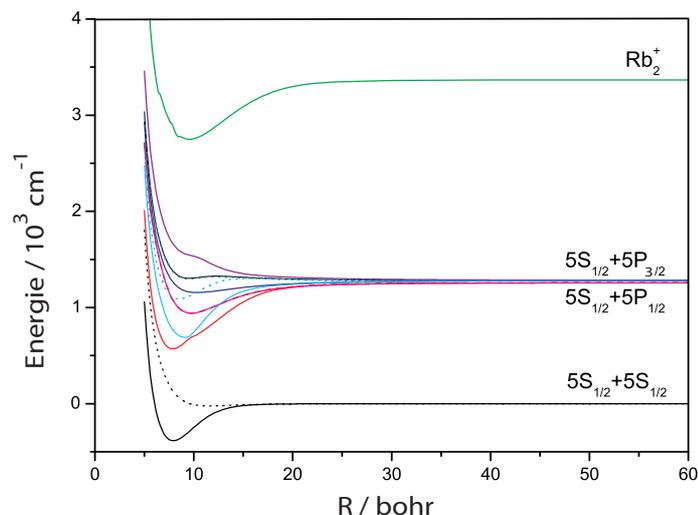


Abbildung 5.1: Potentialkurven für die elektronische Ω Zustände von Rb_2 . Diese wurden aus [83] aufgelisteten spektroskopischen Molekülkonstanten des Rb_2 erhalten und von C. Koch durch das Einberechnen der Spin-Bahn Kopplung auf den Hundschen Fall (c) angepasst.

berücksichtigt werden. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist aus dem Überlappintegral der beiden involvierten Zustände bestimmt (Franck-Condon Faktor). Die Wellenfunktionen sind Näherungslösungen der radialen Schrödinger-Gleichung. Deren Amplitude und Oszillationsfrequenz sind durch die Krümmung der Potentiale bedingt. Für hochliegende Vibrationsniveaus, wo die Potentiale meist eine relativ starke Asymmetrie haben, sind die Wellenfunktionen durch eine schnelle Oszillation mit kleiner Amplitude am inneren Umkehrpunkt und eine langsame Oszillation mit großer Amplitude am äußeren Umkehrpunkt charakterisiert (Abb. 5.2).

5.1.2 Bildung und Photostabilisierung ultrakalter Moleküle

Die bei Atomen bekannte Methode der Laserkühlung ist für Moleküle aufgrund des Fehlens von geschlossenen optischen Übergangszyklen nicht anwendbar. Zur Herstellung molekularer Gase bei Temperaturen im Milli- bis Nanokelvinbereich wurden alternative Vorgehensweisen entwickelt. Die Methoden der Puffergaskühlung [84] und Stark-Abbremsung [85] zeigten sich als geeignet wenn man von heißen Molekülen startet und diese herunterkühlt. Als viel effizienter erwiesen sich jedoch vorgekühlte Atome als Ausgangspunkt in der Erzeugung ultrakalter molekularer Gase. Durch Feshbach-Resonanzen, unter Einfluß eines inhomogenen Magnetfeldes, konnten bereits molekulare Bose-Einstein Kondensate erzeugt werden [25]. Ein konkurrierendes Verfahren, was auch für diese Arbeit relevant war, ist die ultrakalte *Photoassoziation*. 1987 zeigten Thorsheim et al. theoretisch wie sich zwei ultrakalte Natrium-Atome bei der Absorption eines Photons zu einem angeregten Molekül binden [86]. Inzwischen

umfasst das Spektrum der experimentell durch Photoassoziation erzeugten ultrakalten Moleküle eine Vielzahl von Elementen [87–93].

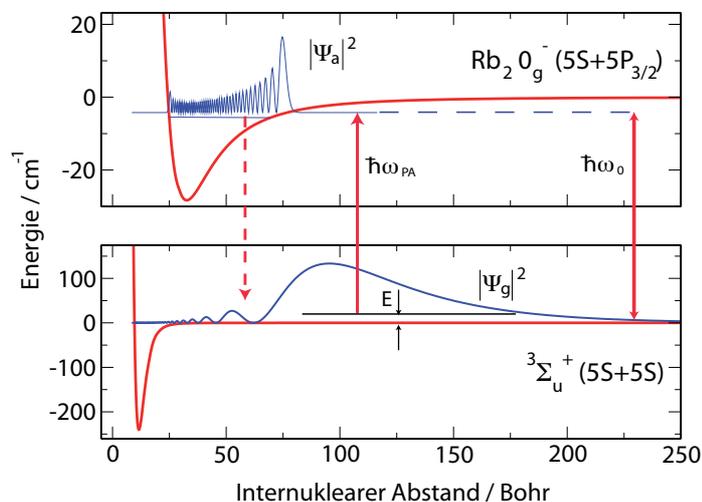


Abbildung 5.2: Schema des Photoassoziationsprozesses am Beispiel von Rubidium. Dargestellt sind auch zwei berechnete Wellenfunktionen im Grund- und Angeregten-Molekülzustand.

Der Photoassoziationsprozess kann anhand der schematischen Darstellung in Abb. 5.2 veranschaulicht werden: zwei freie Atome befinden sich oberhalb des Grundzustandspotentials in einem Kontinuumszustand. Ein Übergang der beiden Atome in einen gebundenen Zustand des angeregten Moleküls durch Absorption eines Lichtquants kann nur dann stattfinden, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. In diesem Fall muss die Energie des eingestrahlten Lichtfeldes $\hbar\omega_{PA}$ der Differenz zwischen der Energie des gebundenen Zustandes (relativ zu der Grundzustandsasymptote) $\hbar\omega_0$ und der Bewegungsenergie E entsprechen. Der Populationstransfer geschieht mit größter Wahrscheinlichkeit am klassischen äußeren Umkehrpunkt des angeregten Vibrationsniveaus. Nach einigen Nanosekunden zerfallen die Moleküle aus dem angeregten Zustand wieder in freie Atome. Ein geringer Bruchteil geht jedoch in den molekularen Grundzustand über. Die neutralen Moleküle können nicht in üblichen Fällen gespeichert werden, deswegen weist man sie indirekt durch den atomaren Verlust nach. Eine ausführliche Beschreibung des Photoassoziationsprinzips unter Beachtung bisheriger theoretischer und experimenteller Arbeiten auf dem Gebiet, bieten die Übersichtsartikel [94–97]. Das erste Photoassoziationsspektrum von ultrakalten Rubidium-Atomen wurde in Ref. [98] gezeigt. Zur lichtinduzierten Erzeugung molekularer Ensembles werden üblicherweise schmalbandige Dauerstrichlaser eingesetzt.

Um Moleküle in tief-gebundene Schwingungsniveaus zu kühlen, wäre ein weiterer optischer Schritt, die sogenannte *Photostabilisierung*, erforderlich. Bei kontinuierlichem Licht ist der Stabilisierungsprozess alleine durch den Franck-Condon-Faktor eines einzelnen angeregten Schwingungsniveaus bestimmt. Rechnungen von C. Koch

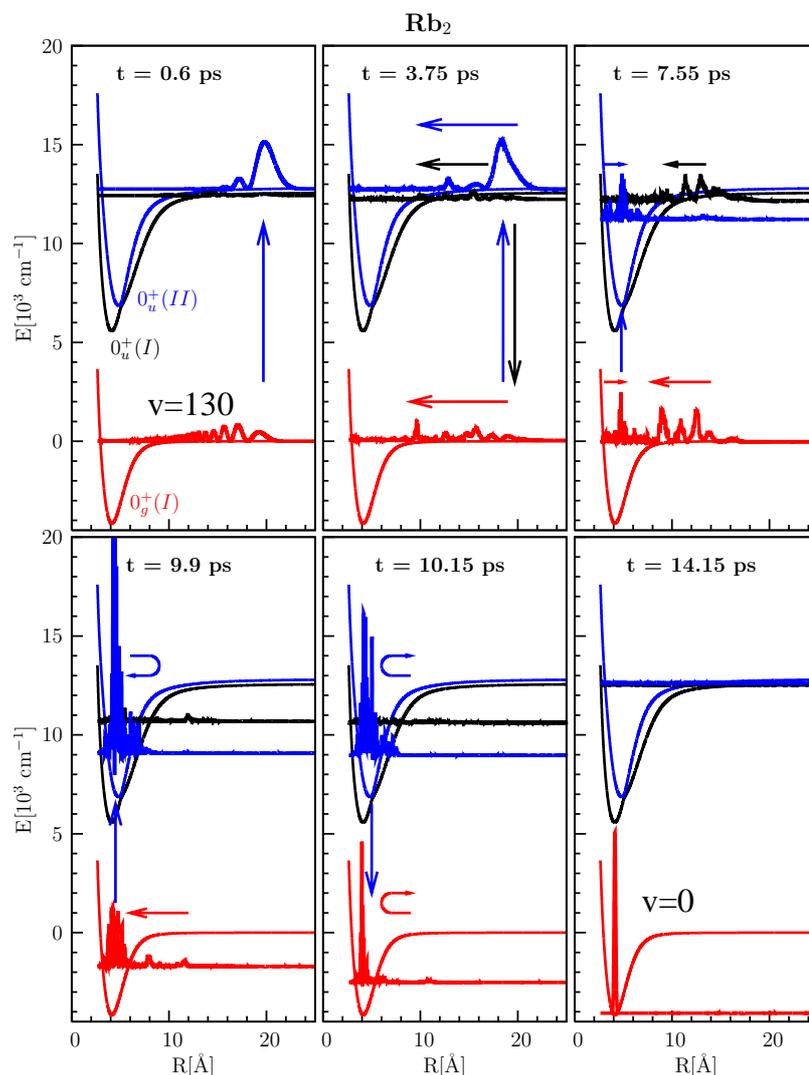


Abbildung 5.3: Momentaufnahmen der Wellenpaketdynamik des Photostabilisierungsprozesses von ultrakaltem Rb_2 . Ein geformter bandbreitigen Puls überführt die Population aus einem hoch-angeregten Schwingungszustand über die $0_u^+(I)$ und $0_u^+(II)$ Potentiale in der Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$. Bild entnommen aus [30].

et al. zeigen am Beispiel von Natrium wie mittels geformter Laserpulse das unterste Schwingungsniveau des Grundzustandes mit einer Effizienz von 99% bevölkert werden kann [26]. D. h., kurze Pulse sind vorteilhaft in der Photostabilisierung, da sie mehrere Schwingungszustände anregen. Das erzeugte Wellenpaket kann dann im angeregten Zustand propagieren und sobald es an den inneren Umkehrpunkt des Potentials gelangt, wird es durch einen Dump-Puls zielgerichtet in den Grundzustand transferiert. Das gleiche Team weist auf die Photoassoziation und Stabilisierung von ultrakaltem

Rubidium unterhalb des D1-Dissoziationslimits durch ein zweifarbiges Pump-Dump-Verfahren mittels Pikosekunden Laserpulsen hin [28]. Die optimale Kontrolle der Photostabilisierung von ultrakaltem Rb_2 wurde eingehend durch theoretischen Beiträge der Gruppe von Prof. V. Bonačić-Koutecký bearbeitet [30]. Diese zeigen, dass ausgehend von einem hoch-angeregten gebundenen Schwingungszustand ein fast vollständiger Übergang in den Vibrationsgrundzustand $\nu=0$ möglich wäre. Abbildung 5.3 veranschaulicht anhand der berechneten Momentaufnahmen der Wellenpaketdynamik den Schwingungskühlungsprozess. Die Simulation ergibt einen spektral sehr breiten optimalen Puls, der folgendermaßen aufgeteilt ist: der energetisch höhere Anteil ist für den Pump-Dump Prozess über die hoch angeregten Schwingungsniveaus von allen drei involvierten elektronischen Zuständen verantwortlich, während der energetisch niedriger liegende Teil des Pulses einen Kaskadenprozess im elektronischen Grundzustand auslöst, der zur Abkühlung bis $\nu=0$ führt. Die Einschränkung der Pulsbreite würde zu einer viel ineffizienteren Besetzung des Vibrationsgrundzustandes führen. Eine experimentelle Herausforderung ist die Erzeugung eines Laserpulses, der eine spektrale Breite von ca. 5000 cm^{-1} hat. Das Problem könnte durch einen schrittweisen Vorgang umgegangen werden, indem zwei geformte Laserpulse verschiedener Zentralwellenlängen benutzt werden.

5.2 Grundlagen zur magneto-optische Falle (MOT)

Dieser Abschnitt beschreibt die theoretischen Grundlagen der Laserkühlung und die Funktionsweise einer magneto-optischen Falle (**M**agneto-**O**ptical **T**rap). Zuerst werden die Begriffe Spontankraft, Dopplerkühlung und optische Melasse erläutert, die zum Verständnis der Kühlung von atomaren Ensembles notwendig sind. Das Einfangen von Atomen erfolgt mit einem magnetischen Quadrupolfeld. Aus dem Zusammenspiel zwischen Magnetfeldgradient und Laserstrahlen entsteht die magneto-optische Falle. Das Prinzip einer Dark-SPOT, als dichteverbesserte Erweiterung der MOT, wird im Anschluß erklärt.

5.2.1 Die Dopplerkühlung

Die ersten Vorschläge zur Kühlung von neutralen Atomen durch Laserlicht wurden 1975 von T. Hänsch und A. Schawlow gemacht [99]. Bei der Impulsübertragung von Photonen auf Atome entsteht eine mechanische Kraft, die *Spontankraft (Lichtkraft)*. Durch Absorption eines Photons mit dem Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ erfährt das Atom einen Rückstoß in Richtung des Photons. Nach einigen Nanosekunden erfolgt der spontane Zerfall isotrop, das Atom gibt Energie durch Emission von Photonen statistisch verteilt in alle Raumrichtungen wieder ab. Somit hebt sich die Impulssumme der emittierten Photonen über mehrere Emissionsprozesse auf und die Impulssumme der absorbierten Photonen bewirkt eine effektive Kraft in Strahlrichtung.

Für eine quantitative Behandlung wird das Atom als ein Zweiniveausystem (Grundzustand und angeregter Zustand) mit der atomaren Resonanzfrequenz ω_a in einem nahresonanten Lichtfeld $\omega_L \approx \omega_a$ betrachtet. Wenn τ die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist, $\Gamma = 1/\tau$ die natürliche Linienbreite und $I_s = \hbar c / 6\lambda^3 \tau$ dessen Sättigungsintensität, dann lässt sich die resultierende Spontankraft (\vec{F}) als Produkt aus Photonenimpuls und Streurrate γ_p definieren [100]:

$$\vec{F} = \hbar \vec{k} \gamma_p = \hbar \vec{k} \frac{\Gamma}{2} \cdot \frac{I/I_s}{1 + I/I_s + (2\delta/\Gamma)^2} \quad (5.2)$$

Hierbei ist \vec{k} der Wellenvektor mit dem Betrag $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, I die Intensität des Lasers und δ die Verstimmung des Lasers relativ zur atomaren Frequenz $\delta = \omega_L - \omega_a$. Zur

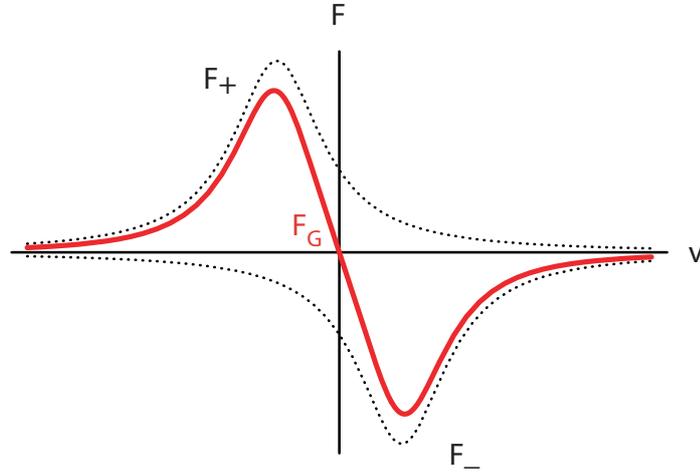


Abbildung 5.4: Geschwindigkeitsabhängige Spontankraft im Falle der eindimensionalen Dopplerkühlung. Aus der Summe der einzelnen Kraftkomponenten \vec{F}_+ und \vec{F}_- (gestrichelt) setzt sich die Gesamtkraft \vec{F}_G (rot-durchgezogen) zusammen. Für kleine Geschwindigkeiten nimmt diese Kraft eine lineare Form an.

Kühlung eines Ensembles muss die eingeführte Spontankraft auf Atome mit verschiedenen Geschwindigkeiten \vec{v} angewendet werden. Diese verursachen eine Frequenzverschiebung für den Absorptionsprozess, die sog. Dopplerverschiebung $\omega_D = \vec{k}\vec{v}$. Im Folgenden betrachten wir ein Atom zwischen zwei gegenläufigen Laserstrahlen gleicher Intensität und Frequenz mit einer Rotverstimmung $\delta < 0$ gegenüber der Resonanz. Die Gesamtkraft setzt sich aus den beiden Kraftkomponenten des linken \vec{F}_+ und des rechten \vec{F}_- Laserstrahls zusammen:

$$\vec{F}_G = \vec{F}_+ + \vec{F}_-, \quad \vec{F}_\pm = \hbar \vec{k}_\pm \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{I/I_s}{1 + I/I_s + (2(\delta \pm \vec{k}\vec{v})/\Gamma)^2} \right] \quad (5.3)$$

mit $\vec{k}_+ = -\vec{k}_-$. Abbildung 5.4 verdeutlicht die Kräfte der Laserstrahlen auf das Atom, die als Reibungskräfte angesehen werden können. Besonders wichtig ist der Bereich in

dem die Geschwindigkeit des Atoms nahezu Null ist. Dort wirkt die Gesamtkraft derart, dass trotz einer Geschwindigkeitsänderung in positiver oder negativer Richtung, das Atom immer wieder zu $v \sim 0$ zurückgetrieben wird. Die erreichbaren Geschwindigkeiten¹ können aus der natürlichen Linienbreite des angeregten Zustandes bestimmt werden.

Als *optische Melasse* bezeichnet man die dreidimensionale Anordnung von rot-verstimmten gegenläufigen Laserstrahlen. In dieser Konfiguration bewegen sich die Atome wie in einem hochviskosen, sirupartigen Medium und können bis auf wenige 100 μK gekühlt werden. Die Grenze dieser Verfahren, das sog. *Dopplerlimit*, ist von der konkurrierenden Heizrate vorgegeben. Die Atome führen eine Diffusionsbewegung im Impulsraum als Folge der zufälligen spontanen Emissionen von Photonen aus (*random walk*). Durch Gleichsetzen der resultierenden Heizrate mit der Kühlrate leitet man die Gleichgewichtstemperatur der Dopplerkühlung ab. Diese nimmt bei kleinen Intensitäten ihren Minimalwert, die Dopplertemperatur T_D an, für $\delta = \Gamma/2$:

$$k_B T_D = \hbar \frac{\Gamma}{2} \tag{5.4}$$

Trotz des scheinbar ununterschreitbaren Dopplerlimits² der Laserkühlung, wurden noch tiefere Temperaturen durch sub-Doppler-Mechanismen: Polarisationsgradienten-Kühlung (Sisyphus-Effekt) [101], oder sub-recoil-Mechanismen: VSCPT³-Kühlung [102] und Raman-Kühlung [103] erreicht.

5.2.2 Das Funktionsprinzip einer MOT

In einer optischen Melasse werden die Atome von der bisher vorgestellten Spontankraft zwar gekühlt, es findet aber keine Lokalisierung statt. Um sie räumlich einzufangen, benötigt man eine zusätzliche ortsabhängige Rückstellkraft. Diese wird durch das inhomogene Magnetfeld eines sich in Anti-Helmholtz-Anordnung befindenden Spulenpaares induziert. Das Quadrupolmagnetfeld ist entlang der Achsen in Richtung des Ursprungs orientiert und seine Feldstärke nimmt mit dem Abstand vom Ursprung zu (Abb. 5.5, links).

In einem solchen Feld werden die Energieniveaus mit gleichem J und unterschiedlichem m_J wegen des Zeeman-Effekts aufgespalten. Die Aufspaltung erfolgt abhängig von der räumlichen Position. Betrachtet wird erneut das Atom als ein Zweiniveausystem mit einem Grundniveau $J=0$ und einem angeregtem $J=1$ Niveau im eindimensionalen Fall. Durch das Anlegen eines Magnetfelds entlang der z-Achse wird das dreifach entartete $J=1$ Niveau in die Zeemanniveaus $m_J=-1$, $m_J=0$ und $m_J=1$ aufgespalten (Abb. 5.5, links). Das Fallenlicht ist rotverschoben zur Resonanz und zirkular polarisiert. Die Polarisation des Lichtes spielt eine wichtige Rolle für die Auswahlregeln des

¹Für Rb ist $\Delta v = \Gamma/k \approx 6 \cdot 10^6 \cdot 780 \cdot 10^{-9} \approx 5 \text{ m/s}$

²Für Rb ist $T_D \approx 2\pi \cdot 10^{-34} \cdot 6 \cdot 10^6 / 2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \approx 140 \mu\text{K}$

³Velocity Selective Coherent Population Trapping

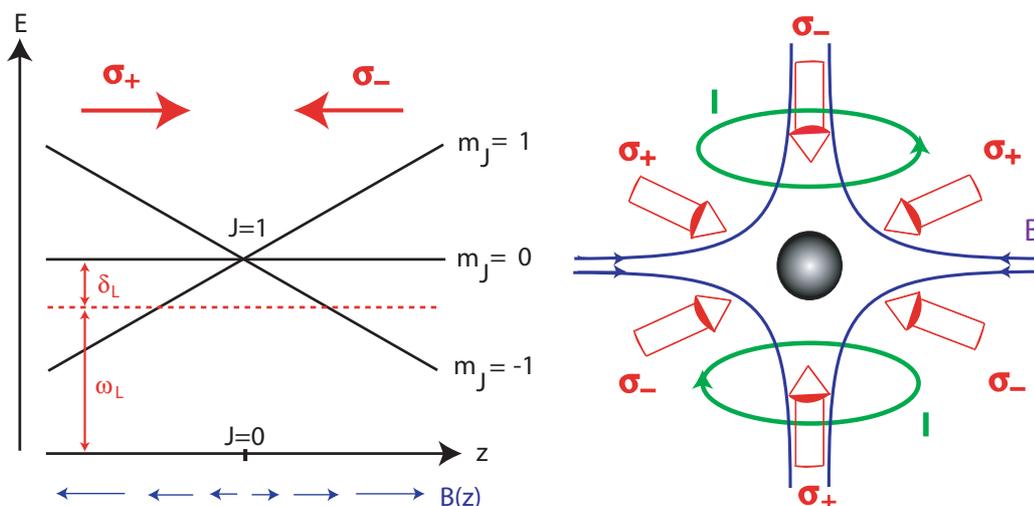


Abbildung 5.5: Links: Prinzip der magneto-optischen Falle in einer Dimension. Aufgrund des Zeemaneffekts verschiebt das Magnetfeld die magnetischen Unterzustände so, dass bevorzugt Photonen aus den zum Fallenzentrum hin gerichteten Laserstrahlen absorbiert werden. Zur geschwindigkeitsabhängigen Kraft der Dopplerkühlung tritt eine ortsabhängige Rückstellkraft hinzu. Rechts: Schema einer MOT, dreidimensional dargestellt.

Zeeman-Effekts. Die Helizität von zwei entgegengerichteten Laserstrahlen ist im Fall der Kühlung entgegengesetzt (σ^+ und σ^-). Die zum Magnetfeldnullpunkt gerichtete ortsabhängige Kraft entsteht dadurch, dass auf der rechten Seite das $m_J=-1$ Niveau energetisch tiefer liegt und somit in Resonanz mit dem σ^- Strahl ist. Auf der anderen Seite ist das $m_J=+1$ Niveau weiter vom Lichtfeld weg verschoben, weswegen eine Absorption aus dem von der Fallennitte weg gerichteten Laserstrahl mit σ^+ Helizität weniger wahrscheinlich ist. Auf diese Weise werden die kalten Atome in das Fallenzentrum getrieben und dort gehalten. Abbildung 5.5 (rechts) zeigt die Erweiterung des eindimensionalen Modells auf drei Raumrichtungen. Die Idee einer *magneto-optischen Falle*, kurz *MOT* stammt von Dalibard, die erste experimentelle Realisierung wurde 1987 von Pritchard et al. [104] verwirklicht. Reale Systeme, beispielsweise Alkali-metalle, sind keine reinen Zwei-Niveau-Systeme sondern besitzen mehrere angeregte Zustände. Hierbei müssen nicht-resonante Anregungen berücksichtigt werden infolgedessen die Atome in Zustände zerfallen, die vom Kühlübergang nicht erfasst werden. Durch einen zusätzlichen Laser, den sog. *Rückpumpplaser*, können Atome in den Kühlkreislauf zurückgeführt werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Bedeutung des Rückpumpplasers, speziell auf Rubidium bezogen, genauer eingegangen.

5.2.3 Die Dark-SPOT

Anfang der 90er Jahren befassten sich mehrere Arbeiten mit der Charakterisierung einer MOT bei Variation verschiedener Parameter wie Magnetfeldgradient, Intensitäten, Verstimmung und Strahldurchmesser der Fallenlaser [105–107]. Das Ziel war möglichst viele Atome zu fangen, um das quantenentartete Regime durch rein optische Kühlverfahren zu verwirklichen. Schon bald stellte sich eine maximal erreichbare Dichte von 10^{11} Atome/cm³ heraus. Diese Grenze ist durch verschiedene Faktoren bestimmt [108]. Durch Stöße ultrakalter Atome mit dem Hintergrundgas kann so viel Energie übertragen werden, dass die Atome das Fallengebiet verlassen. Inelastische Kollisionen zwischen den Atomen können ebenso Verlustprozesse initiieren [109]. Ab einer gewissen Anzahl von Atomen ($>10^4$) wirken starke langreichweitige interatomare Kräfte welche zur Aufheizung der Atomwolke führen: Das von einem Atom spontan emittiertes Photon kann von einem weiteren Atom reabsorbiert werden. Diese Mehrfachstreuung verursacht einen internen Strahlungsdruck welcher die Expansion der Wolke hervorruft. Ausführliche Beschreibungen zum Verhalten einer MOT in Abhängigkeit von der Dichte, der Teilchenzahl und den dominierenden Verlustmechanismen findet man in den Referenzen [110, 111]. Die Verluste, die bei der Wechselwirkung gefangener Atome mit ultrakurzen Laserpulsen auftreten, werden im Kapitel 5.4.1 detailliert beschrieben.

Um die Teilchenzahldichte in einer MOT zu erhöhen schlugen Ketterle et al. [107] die *Dark SPOT* (Dark **SP**ontaneous-force **O**ptical **T**rap) vor. Die Dark SPOT nutzt die Hyperfeinstrukturaufspaltung der gefangenen Elemente aus, um deren Anzahl um eine Größenordnung zu erhöhen. Im Grundzustand verfügen die Alkalimetalle über zwei Hyperfeinniveaus, von denen das eine zum Kühlen und Fangen der Atome dient (heller Zustand), während das andere zur Speicherung der Atome verwendet wird (dunkler Zustand). In einer herkömmlichen MOT befinden sich die Atome mit größter Wahrscheinlichkeit in dem hellen Niveau des Grundzustands. Dieses wird von dem Rückpumplaser bevölkert und dient als Startpunkt für die Anregung in den Kühlkreislauf. Wenn der Rückpumplaser im Zentrum der MOT ausgeblendet wird, können die kälteren Atome aus der Mitte der Wolke nach nicht-resonanter Anregung des Kühllasers in den dunklen Zustand zerfallen. Hier werden sie für den Kühllaser praktisch 'unsichtbar' und sammeln sich an. Die Spontankraft wirkt weiterhin auf die Atome im hellen Zustand und die Anzahl der Teilchen pro Volumen steigt. Sobald die Atome den dunklen Zustand verlassen, werden sie vom Rückpumper umgepumpt, nehmen wieder an dem Kühlzyklus teil und kehren schließlich in diesen Zustand zurück. Wegen des Streulichtes des Rückpumplasers, was aus dem Einfangbereich in das Zentrum der Falle gelangt, werden niemals alle Atome den dunklen Zustand bevölkern können. Die Wahrscheinlichkeit p , dass sich gefangene Atome im hellen

Zustand befinden, ist:

$$p = \frac{N_h}{N_h + N_d} \approx \frac{\tau_h}{\tau_d} < 1 \quad (5.5)$$

wobei N_h, τ_h bzw. N_d, τ_d die Zustandsbesetzungen und Lebensdauern im hellen bzw. dunklen Niveau sind [111]. Um besonders geringe Werte für p zu erreichen, kann ein zusätzlicher Laser, der sog. *Depumper*, in die MOT eingestrahlt werden. Dieser ist auf den Übergang zwischen dem hellen Niveau des Grundzustandes und einem Hyperfeinniveau des angeregten Zustandes abgestimmt. Auf diese Weise wird der helle Zustand spontan weiter entvölkert.

5.3 Experimenteller Aufbau einer ^{85}Rb MOT

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick zu der verwendeten MOT-Apparatur geben. Die magneto-optische Falle gehört der Freiburger Universität, wurde von Wenzel Salzmann aufgebaut [112] und von Judith Eng um eine Dark SPOT ergänzt [113]. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung der MOT und deren Dark SPOT Erweiterung findet sich in [112–114].

5.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von Rubidium

Das in diesem Experiment untersuchte Element ist Rubidium, genauer dessen stabiles bosonisches Isotop ^{85}Rb . Generell sind Alkaliatome wasserstoffähnlich und haben eine einfache spektroskopische Struktur. Die optischen Übergängen sind mit Dioden- und Titan-Saphir-Lasern leicht erreichbar. Vor allem wegen der hohen Zerfallsrate des angeregten Zustands und eines annähernd geschlossenen Pumpzyklus eignet sich Rubidium besonders gut für die Laserkühlung. Zudem besitzt es ein großes magnetisches Moment, was sich als günstig für magneto-optische Fallen erweist. Für die Laserkühlung von ^{85}Rb ist hauptsächlich der $5\text{S} \rightarrow 5\text{P}$ Übergang wichtig. Durch die Spin-Bahn-Kopplung ist der 5P -Zustand in zwei Feinstrukturzustände mit $J=J \pm 1/2$ aufgespalten, was zu den bekannten D-Linien der Alkaliatome führt. Im Fall von Rubidium liegen die Übergangswellenlängen bei 794,98 nm für den $5^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 5^2\text{P}_{1/2}$ -Übergang (D1-Linie) und 780,25 nm für den $5^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 5^2\text{P}_{3/2}$ -Übergang (D2-Linie). Tabelle 5.1 listet die für die Spektroskopie relevanten Parameter der stärksten Linien auf. ^{85}Rb besitzt einen Kernspin von $I=5/2$. Durch die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem elektronischen Dipolmoment und dem Magnetfeld des Kerns wird das Grundzustandsniveau in zwei aufgespalten. Die Energieaufspaltung des angeregten Zustandes erfolgt in vier Niveaus, wie in Abb. 5.6 dargestellt. Die Laserstrahlen zum Kühlen der Atome sind um ca. 18 MHz rotverstimmt bezüglich des Übergangs $5^2\text{S}_{1/2}$ ($F=3$) \rightarrow $5^2\text{P}_{3/2}$ ($F'=4$). Bei der Absorption kann auch das $F'=3$ Niveau zu einem gewissen Prozentsatz bevölkert werden. Dieses zerfällt mit ca. 50% Wahrscheinlichkeit in das untere Hyperfeinniveau $F=2$ des Grundzustandes. Die Atome, die sich in diesem Zustand

	D1-Linie ($5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}$)	D2-Linie ($5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2}$)
Wellenlänge λ [nm]	794.978	780.246
Lebensdauer τ [ns]	27.70	26.24
Linienbreite Γ [MHz]	$2\pi \cdot 5.75$	$2\pi \cdot 6.07$
Sättigungsintensität I_s [mW/cm ²]	1.49	1.67
Dopplertemperatur T_D [μ K]	138	146
Dipolmatrixelement D [Cm]	$2.537 \cdot 10^{-29}$	$3.584 \cdot 10^{-29}$

Tabelle 5.1: Optische Eigenschaften der D1- und D2- Linie von Rb [115].

befinden, sind für das Kühllicht unsichtbar. Um Verluste dieser Art zu vermeiden wird der Rückpumplaser auf den Übergang $5^2S_{1/2}$ ($F=2$) \rightarrow $5^2P_{3/2}$ ($F'=3$) für die herkömmliche MOT und $5^2S_{1/2}$ ($F=2$) \rightarrow $5^2P_{3/2}$ ($F'=2/3$, Crossover⁴) für die Dark SPOT justiert. Wegen des großen Abstandes zwischen den Hyperfeinniveaus des Grundzustands, ist die benötigte Zeit um die Atome in den dunklen-Zustand zu transferieren relativ lang gegenüber der Zeit um sie in den strahlungslosen Bereich des Rückpumpers zu bringen. Durch Verstimmung des Rückpumpers (*detuned* Dark SPOT) oder zusätzliche Einstrahlung eines Depumperlasers (*forced* Dark SPOT) löst man dieses Problem. Der Depumper ist auf die Frequenz des Übergangs $5^2S_{1/2}$ ($F=3$) \rightarrow $5^2P_{3/2}$ ($F'=2$) eingestellt. Die Schaltung zwischen einer herkömmlichen MOT und einer Dark SPOT erfolgt durch einen weiteren Strahl (*Fill-in Strahl*), der auf die Frequenz des Rückpumpers fixiert ist und denselben Weg zur Falle nimmt.

5.3.2 Das Lasersystem der MOT

Für die Laserkühlung von ⁸⁵Rb und die Dark SPOT sind die in Abb. 5.6 eingezeichneten optischen Übergänge notwendig. Diese werden von einem Lasersystem bestehend aus zwei gitterstabilisierten Diodenlasern in Littrow-Anordnung [117] generiert. Die Frequenz solcher Laser läßt sich grob über die Einstellung der Temperatur der Laserdiode regeln und feiner durch die Wahl des Beugungsgitterwinkels und des Laserdiodenstroms. Für den Kühllaser wurde ein sogenannter Master-Slave Aufbau eingesetzt (Abb. 5.7). Die Frequenzanpassung des Masterlasers erfolgt durch dopplerfreie Sättigungsspektroskopie an einer Rubidium-Dampfzelle [116]. Zuerst laufen der Master- und der Depumperstrahl auf der gleichen Frequenz. Das Durchqueren eines akusto-optischen Modulators (AOM) ermöglicht dem Masterlaser das Einrasten auf die Crossover-Resonanz in dem Hyperfein-Spektrum. Ein weiterer Teil des Masterstrahls wird in einen Resonator für zusätzliche Stabilitätskontrolle geschickt. Das verbleibende Licht wird erneut auf zwei Arme aufgespalten: ein Teil dient als Depumper-

⁴Ein Crossover Signal ist die Überkreuzung der Resonanz eines atomaren Übergangs der positiven Geschwindigkeitsklasse mit einem anderen Übergang der negativen Geschwindigkeitsklasse [116].

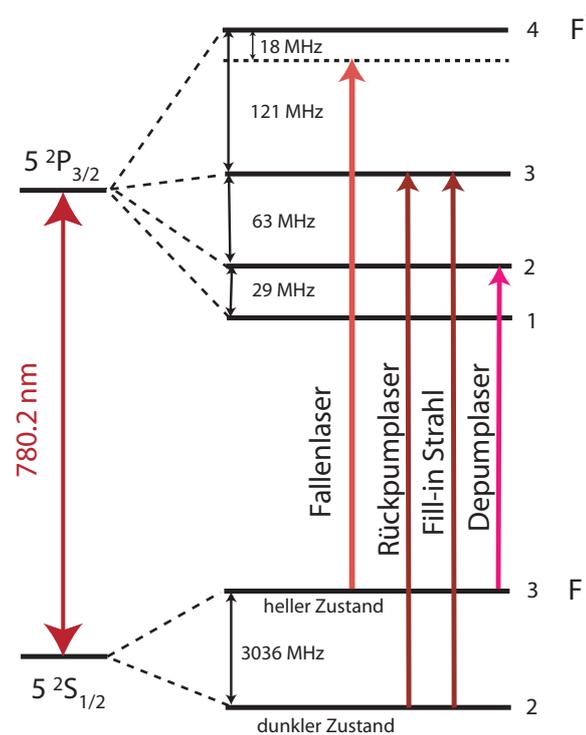


Abbildung 5.6: Termschema von ^{85}Rb mit den für die Kühlung relevanten Übergängen.

Strahl, während der zweite Strahl nach dem mehrfachen Durchlauf eines weiteren AOM's den Slavelaser pumpt. Dieser ist zur Leistungssteigerung eingesetzt worden. Für das Experiment steht schließlich eine Ausgangsleistung von ca. 100 mW vor der optischen Faser zu Verfügung. Der Rückpumplaser ist, analog dem Masterlaser, ein gitterstabilisierter Diodenlaser und wurde mittels Rb-Sättigungspektroskopie auf den entsprechenden atomaren Übergang angepaßt. Der Fill-in Strahl wurde von dem Rückpumperstrahl abgetrennt und durch einen elektro-optischen Modulator (EOM) geführt. Durch Änderung der am EOM angelegten Spannung ist es möglich, die Transmission dieses Strahls zwischen 2-100% zu variieren. Somit können unterschiedliche Werte für p erreicht werden.

5.3.3 Die UHV-Kammer und das Nachweissystem

Zur Erzeugung ultrakalter Gase ist ein Ultrahochvakuum absolut notwendig, um Stöße mit dem Hintergrundgas zu vermeiden. Deswegen herrscht in der Vakuumkammer ein Druck von bis zu $2.4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Das Rubidium gelangt mittels einer der vier verfügbaren Dispenser in die Kammer, was eine lange Experimentierdauer ermöglicht.

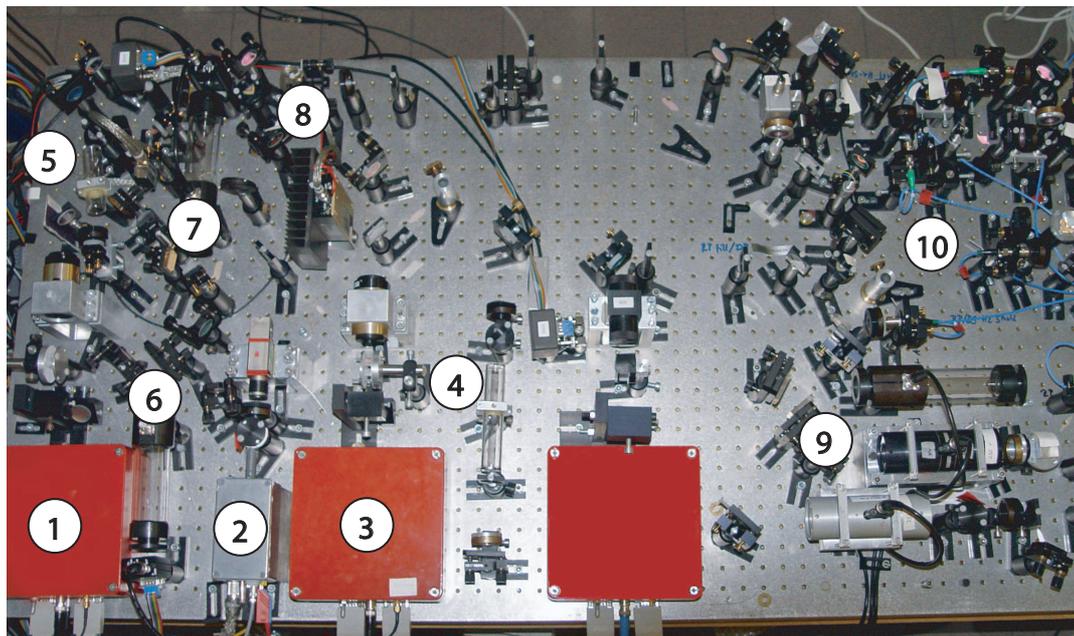


Abbildung 5.7: Aufbau des MOT-Lasersystems: ① gitterstabilisierter Diodenlaser (Master), ② injektionsstabilisierter Diodenlaser (Slave), ③ gitterstabilisierter Diodenlaser (Rückpumper) ④ und ⑤ Rubidium-Gaszellen für die Frequenzstabilisierung, ⑥ und ⑦ optische Resonatoren zur Frequenzstabilisierung, ⑧ AOM zur Frequenzverschiebung, ⑨ EOM's zur Frequenzverschiebung und Intensitätsänderung, ⑩ Einkopplung in die Fasern.

Der Verdampferstrom wurde üblicherweise zwischen 3.5 und 4 A eingestellt. Ein Spulenpaar in Anti-Helmholtz-Konfiguration erzeugt ein Magnetfeld der Gradient 10-15 G/cm, das zum Fangen der Atome dient. Das Kühllicht wurde durch optische Fasern mittels 3×2 in x-, y-, und z-Richtung orientierter Fenster in die Kammer geleitet. Zwei zusätzliche Fenster sorgen für den optischen Zugang für weitere Lichtquellen oder Analysator-Geräte. Die zirkulare Polarisation des Fallenlichts wurde mit $\lambda/4$ Verzögerungsplatten vor dem Eintritt der Strahlen in die Kammer aus dem ursprünglich linear polarisierten Laserstrahlen erzeugt. Nach der Reflektion und einem zusätzlichen Durchlaufen einer $\lambda/4$ Platte wird die zirkulare Polarisation gedreht und somit die Konfiguration aus Abb. 5.5 erreicht.

Für die Dark SPOT wurde das Zentrum des Rückpumpstrahls mit Hilfe einer Abbildungsoptik und einer runden Maske von 3 mm Durchmesser ausgeblendet. Hierbei wurde auf die Kollimation des Rückpumpstrahls am Ort der MOT besonders geachtet damit dessen Durchmesser vergleichbar mit denen der Kühlstrahlen (etwa 25 mm) bleibt [113]. Die ausgeblendeten Rückpumpstrahlen wurden an den Fenstern in der x-y-Ebene eingekoppelt. Die Dichtebestimmung durch Absorptionsbildern ergab einen Wert von $1.4 \cdot 10^{11}$ Atome/cm³ [114], was gut mit den Literaturwerten überein-

stimmt [110].

Zur Detektion der in der Falle vorhandenen Atome und Moleküle werden diese zunächst mit einem Laserpuls ionisiert. Die Ionen werden bei einem konstanten elektrischen Feld von 40 V/cm abgezogen und dann massengefiltert. Je nachdem was für eine Laserart zur Ionisation diente, wurde die Massenselektion entweder durch ein *Time of Flight*- (TOF), oder einen *Quadrupol*-Massenspektrometer (QMS) realisiert. Beide Systeme befinden sich in der Vakuumkammer und besitzen als Detektionseinheit einen Viel-Kanal-Detektor (engl. *multi channel plate* MCP) bzw. einen *Channeltron*-Detektor. Nach der Verstärkung wird das elektronische Ionensignal entweder direkt auf einem Oszilloskop (im Fall der TOF-Massenselektion) gegeben, oder durch einen Diskriminator digitalisiert und mit einem schnellen Zähler über die Zeit integriert (im Fall der Quadrupol-Massenselektion). Zusätzlich wurde bei jeder Messung das durch eine Photodiode aufgenommene MOT-Fluoreszenzsignal protokolliert. Die Datenerfassung erfolgte durch LabView-Programme auf einem Messrechner.

5.3.4 Die Ionisationslaser

Der Nachweis von ultrakalten Rubidium-Atomen und -Molekülen fand durch Ionisation statt. Die für diesen Prozess notwendige Energie wurde von den Lichtpulsen eines Dye-Lasers oder eines NOPA-Verstärkers geliefert. Der Nanosekunden-Dye-Laser kann durch das REMPI Verfahren Moleküle im elektronischen Grundzustand detektieren [118] und wurde hauptsächlich für die im Abschnitt 5.4.1 gezeigten Quantenkontroll-Experimente verwendet. Der NOPA-Verstärker erzeugt den Probe-Puls in den zeitaufgelösten Messungen im Femtosekundenbereich. Dieser fragt den angeregten molekularen Zustand ab. Folgende Absätze präsentieren kurz die Eigenschaften der eingesetzten Systeme:

Der Farbstofflaser

Der eingesetzte Farbstofflaser (PDL3, Spectra Physics) wurde von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (GCR3, Quanta Ray) gepumpt. Dieser kann Nanosekunden-Laserpulse bei einer Wellenlänge von 532 nm mit einer Wiederholrate von 1-30 Hz erzeugen. Eine Mischung der Farbstoffe Rhodamin B und Sulforhodamin 101 (0.2 g bzw. 0.14 g in 1 l Ethanol 99.8% p. a.) wird als aktives Medium in die Küvette der Laserkavität gegeben. Für den Verstärker wurde die Lösung dreifach verdünnt, um das grössere Volumen der Verstärkerküvette zu kompensieren. Die Zentralwellenlänge des Farbstofflasers wurde somit auf 602.5 nm eingestellt. Bei einer Repetitionsrate von 10-15 Hz konnten Pulse mit einer spektralen Breite von 0.5 cm^{-1} erzeugt werden. Die Pulsenergie, gemessen am Laserausgang, betrug ca. 15 mJ. Eine Linse der Brennweite $f=30 \text{ cm}$ fokussiert den Laserstrahl in die Mitte der Falle.

Der NOPA

Der NOPA ist ein Akronym aus dem englischen **N**on-collinear **O**ptical **P**arametric **A**mplifier und verstärkt in der Intensität einen frei wählbaren Bereich des sichtbaren Lichtes. Der Aufbau basiert auf dem in Referenz [119] präsentierten 100 kHz Modell und wurde von Mateusz Plewicki im Rahmen seiner Doktorarbeit konstruiert [120]. Eine kurze Erläuterung des NOPA- Funktionsprinzips anhand des in Abbildung 5.8 gezeigten Strahlgangs, ist wie folgt: Ein verstärkter Ti:Saphir-Laserstrahl (in diesem

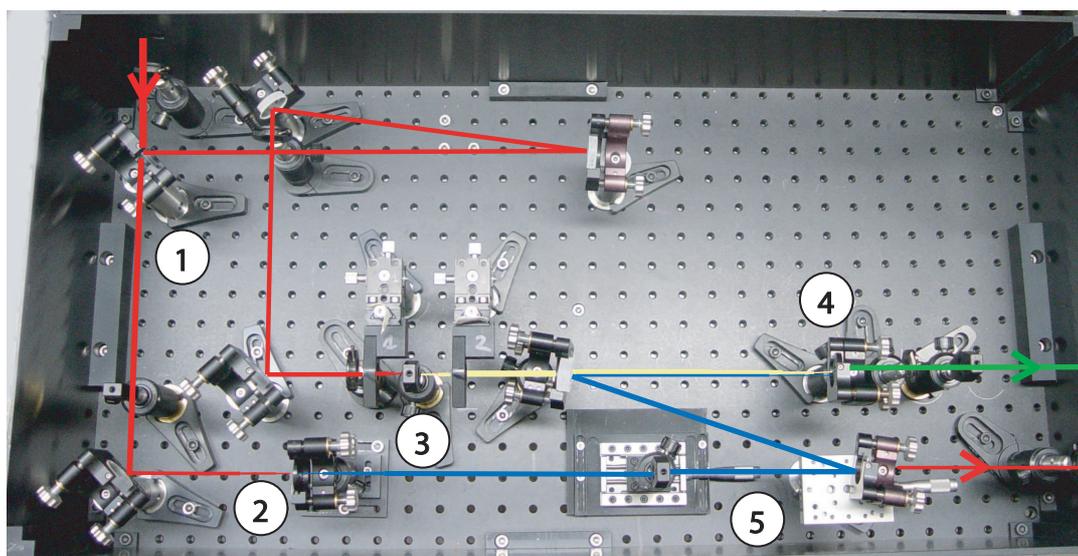


Abbildung 5.8: Aufbau des NOPA's: ① Strahlteiler, ② BBO-Kristall zur Frequenzverdopplung, ③ Saphirplatte zur Weißlichterzeugung, ④ BBO-Kristall, ⑤ Verschiebetisch mit 400 nm-hochreflektierenden Spiegel zur Wellenlängenselektion.

Fall das regenerativ-verstärkte Licht des Mira + RegA Systems) wird durch einen Strahlteiler ① aufgespalten. 10% der Intensität induziert durch Selbstphasenmodulation in einer Saphirplatte [121] ein breitbandiges Weißlichtkontinuum. Die Saphirplatte ③ befindet sich im Brennpunkt eines Teleskops, womit eine höhere Leistungsdichte im weißlichterzeugenden Medium gewährleistet werden kann. Die restlichen 90% des Fundamentalstrahls werden in einem BBO⁵-Kristall ② frequenzverdoppelt. Ein zusätzliches Linsensystem sorgt für die Parallelisierung des Strahlbündels auf dieser Strecke. Danach wird der intensitätsreiche Strahlteil auf einen zweiten BBO-Kristall ④ fokussiert, wo er einen parametrischen Superfluoreszenzring [122] bildet. Dieser Effekt kommt durch das Aufspalten des frequenzverdoppelten Photons in zwei Photonen: Signal (höherenergetisch, sichtbar) und Idler (niederenergetisch, infrarot) zustande. Das Weißlicht wird unter einem bestimmten Winkel ebenfalls in den BBO-Kristall ④

⁵Beta Barium BOrat

fokussiert. Durch die nicht-kollineare Überlagerung zwischen dem frequenzverdoppelten Strahl und dem Weißlicht erhält man eine Verstärkung der Signalphotonen. Die Farbauswahl erfolgt durch die zeitliche Verzögerung ⑤ der beiden Pulse.

Für die Experimente an ultrakalten Molekülen wurde der NOPA mit Wellenlängen von 785 nm bzw. 800 nm mit Pulsenergien von 3-4 μJ gepumpt. Besonders empfindlich erwies sich die Weißlichtherstellung auf die Pulslänge des erzeugenden Feldes. Optimaler Betrieb wurde bei Pulsdauern unter 100 fs Autokorrelation beobachtet. Die NOPA-Ausgangspulsenergie betrug üblicherweise 0.3-0.4 μJ , was einer Konversionseffizienz von ca. 10% entspricht. Abbildung 5.9 zeigt den verwendeten Spektralbereich des sichtbaren NOPA-Lichtes. Die Länge der parametrisch-verstärkten

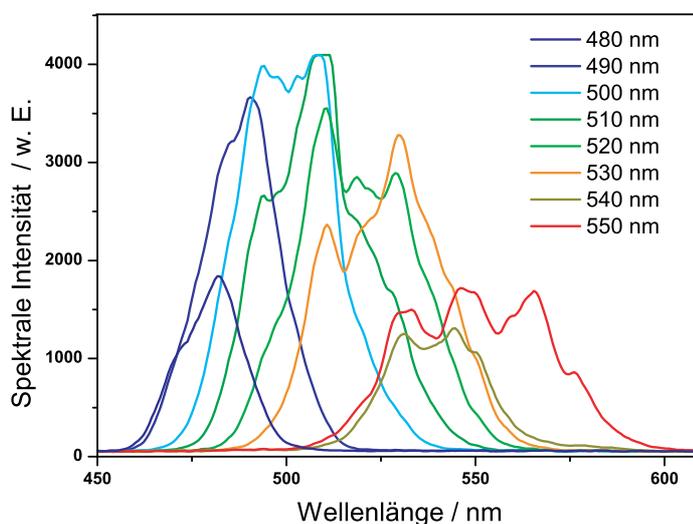


Abbildung 5.9: Spektrale Abstimmbarkeit des NOPAs bei einer Pumpwellenlänge von 785 nm. Bei dieser Einstellung zeigen die gemessenen Daten eine maximale spektrale Intensität bei 510 nm. Die spektrale Breite variiert dabei von ca. 20 nm bei größeren Frequenzen zu etwa 80 nm bei kleineren.

Laserpulse wurde während des Experiments auf ca. 500 fs bestimmt. Durch eine zusätzliche Prismen-Einheit wäre es möglich die NOPA-Pulse sogar unter 20 fs zu komprimieren [119].

5.4 Kontrolle ultrakalter Rubidium-Moleküle mit geformten Laserpulsen

Die experimentellen Ergebnisse aus diesem Unterkapitel wurden im Frühjahr 2005 gemessen und sind die ersten Untersuchungen ultrakalter Gase mit Femtosekunden-Laserpulsen [123].

5.4.1 Fallenverluste durch Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen

Um die Wechselwirkung ultrakalter Rubidium-Ensembles mit Femtosekunden-Laserpulsen zu ermitteln, wurde die MOT mit den transform-limitierten Pulsen eines Ti:Saphir Oszillators (Tsunami, siehe Tabelle 4.1) bestrahlt. Die Pulsdauer betrug 120 fs (FWHM) bei einer spektralen Breite von $\Delta\lambda=10$ nm. Die Zentralwellenlänge wurde in dem Bereich 780-820 nm variiert. Niedrige Pulsenergien (18 nJ pro Puls) sorgen für eine störungstheoretisch gut beschreibbare Licht-Materie-Wechselwirkung. Der fs-Laserstrahl wurde mit einer Linse ($f=300$ mm) auf die ultrakalten Gasen fokussiert. Im Brennpunkt betrug der Strahldurchmesser ungefähr $150 \mu\text{m}$ und belichtete etwa 10% des Gesamtvolumens der gefangenen Teilchen. Die Rubidiumwolke bestand aus ca. 10 Millionen Atomen mit einer Dichte von 10^{10} cm^{-3} .

Ein Entvölkerungs-Effekt der gefangenen Atome bei der Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserpulse wurde beobachtet. In der Vorzugsrichtung der fs-Laserpulse, die mit einer Repetitionsrate von 76 MHz auf die Atomwolke treffen, ist ein Tunnel erkennbar. Durch die Lichtkraft findet nicht nur eine Reduzierung der gefangenen Teilchen, sondern auch ein Versatz der Atome relativ zu ihren ursprünglichen Position statt. Bei geringen Pulsenergien konnte die Laderate außerhalb des fs-Laserstrahls den Verlust kompensieren, während bei hohen Pulsenergien die Falle vollständig geleert wurde. Die photographische Aufnahme in Abb. 5.10 visualisiert die starke Wechselwirkung zwischen der Atomwolke und dem fs-Laserstrahl.

Die Reduktion der Atome in der ultrakalten Wolke ist hauptsächlich auf eine abstoßende Kraft durch Photonenstreuung, aber auch auf eine mögliche Ionisation der Atome durch einen resonanten dreiphotonischen Übergang zurückzuführen. Der beobachtete Effekt ist viel ausgeprägter, wenn die D2-Linie (780 nm) Teil des wechselwirkenden Spektrums war. Der Einfluß der atomaren Resonanzlinien wurde durch eine Frequenzabfrage des fs-Pulses beim Durchfahren eines schmalen Spalts (0.3 nm) in der Fourierebene des Pulsformers näher untersucht. Es stellte sich heraus, dass nur die Frequenzkomponenten, die resonant zur atomaren D1- bzw. D2-Linie sind, eine destruktiven Wirkung haben. Sobald diese zwei Frequenzen (12578.9 cm^{-1} bzw. 12817.2 cm^{-1}) außerhalb des Spektrums lagen, oder durch zwei Nadeln in der Fourierebene des Pulsformers geblockt wurden, sind die vom fs-Laser verursachten Verlusteffekte nicht mehr nachweisbar gewesen.

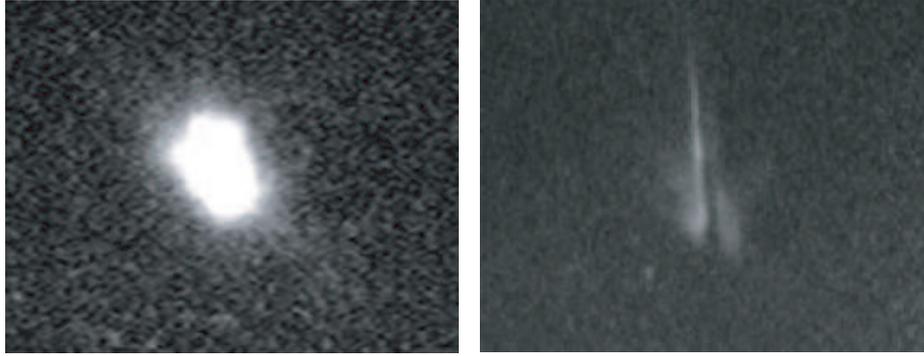


Abbildung 5.10: Photographische Darstellung der intensiven Wechselwirkung zwischen den gefangenen Rb-Atomen und dem fs-Laserstrahl bei einer Zentralwellenlänge nah der atomaren Resonanzlinie. Links: Atomwolke vor der Wechselwirkung. Rechts: Atomwolke während der Wechselwirkung. Der Streifen in der Mitte der Wolke entsteht durch den fs-Laser (siehe Text).

Im Mittelpunkt der Betrachtung standen weiterhin die Rubidium-Dimere. Diese bilden sich spontan in der MOT durch Dreikörperstöße und durch Photoassoziation bei Absorption eines Photons des Fallenlasers [89, 124]. Die Moleküle befinden sich in den höchsten Schwingungsniveaus des $a^3\Sigma_u^+$ Grundzustands und können von den ns-Pulsen des Farbstofflasers (siehe Abschnitt 5.3.4) durch einen REMPI-Prozess zweiphotonisch ionisiert werden. Zum Nachweis wurde in diesem Fall das TOF-Massenspektrometer mit einem MCP-Detektor genutzt. Die niedrige Zählrate von 0.5 Rb_2^+ pro ns-Laserpuls erforderte eine relativ lange Mittelung (128 mal für jeden Messpunkt). Die Wechselwirkung der Moleküle mit dem fs-Laserstrahl wurde bei 800 nm Zentralwellenlänge untersucht, wobei die D1-Linie aus dem Pulsspektrum herausgefiltert wurde. Die Abhängigkeit der molekularen Ausbeute von der Pulsenergie ist in Abb. 5.11 dargestellt. Bei steigender Pulsenergie sinkt das Molekülsignal rasch bis auf etwa 25% des Ausgangswertes. Weil mit dem Farbstofflaser nur Moleküle im elektronischen Grundzustand detektiert werden können, deutet die Signalabnahme auf die Anregung mittels transform-limitierter Pulse hin. Für die Anzahl der Moleküle im Grundzustand kann folgende Ratengleichung aufgestellt werden:

$$\frac{dN_{Mol}}{dt} = R - \gamma N_{Mol} - \gamma_0 N_{Mol} \quad (5.6)$$

Hierbei ist R eine konstante Molekülbildungsrate und γ die molekulare Verlustrate, die durch die Wechselwirkung der Moleküle mit dem fs-Laserpuls entsteht und von dessen Pulsenergie abhängt. Die molekulare Verlustrate, die durch weitere Effekte wie z.B. Stöße mit dem Hintergrundgas oder der Gravitationsbeschleunigung zustande kommt ist γ_0 .

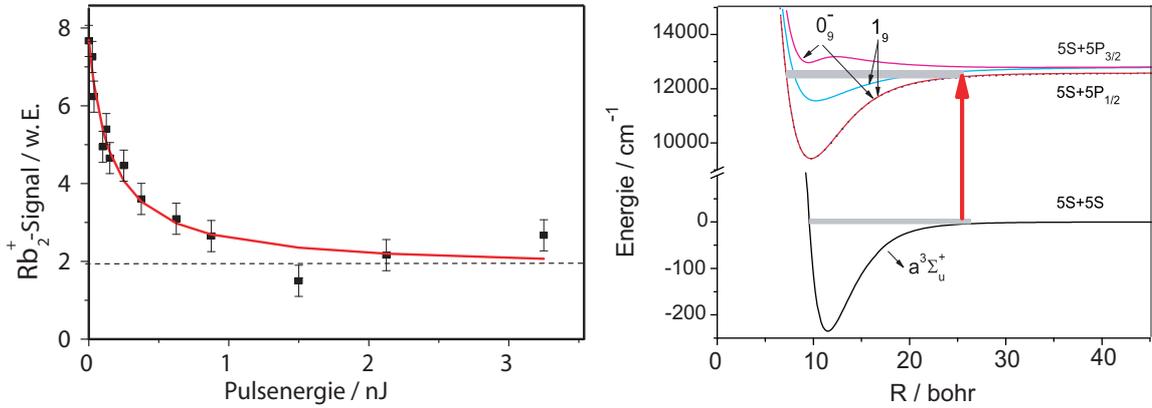


Abbildung 5.11: Links: Molekularer Verlust in Abhängigkeit der Pulsenergie des Ti:Sa Oszillators. Nach einem starken Abfall bei niedrigen Pulsenergien, konvergiert das Molekülsignal zu etwa 25% des ursprünglichen Wertes. Die Messwerte sind durch das Modell der einphotonischer Anregung gut beschrieben (rot durchgezogene Linie). Rechts: Potentialschema der Anregung von Rb₂ mit einem fs-Puls der Zentrallwellenlänge nah an der atomaren D1-Resonanz. Nur die Potentialekurven der 5S5P_{1/2}- und 5S5P_{3/2}-Asymptote, in denen ein Übergang aus dem a³Σ_u⁺-Grundzustand erlaubt ist und durch die Franck-Condon Faktoren favorisiert wird, sind dargestellt. Die graue Schattierungen deuten auf die Verteilung der Schwingungszustände in den involvierten Potentialen hin.

Im Gleichgewichtszustand ist $dN_{Mol}/dt = 0$, somit ist die Lösung der Differentialgleichung:

$$N_{Mol} = \frac{R}{\gamma + \gamma_0} \quad (5.7)$$

Ein linearer Zusammenhang zwischen der Verlustrate γ und der Pulsintensität beschreibt die in Abb. 5.11 (links) dargestellten Messpunkte für kleine Energiewerte am besten. Würde der fs-Laser eine mehrphotonischen Anregung verursachen, wäre kein proportionaler Zusammenhang zwischen der Verlustrate und der Pulsenergie zu erwarten. Daraus folgt, dass die Anregung durch den fs-Laser vom a³Σ_u⁺-Grundzustand in der 5S5P_{1/2}-Asymptote ausschließlich einen einphotonischen Charakter hat.

Die Abnahme des Molekülsignals mit steigender Pulsenergie könnte durch eine Schwingungsumverteilung erklärt werden. Die Auswahlregeln und die Franck-Condon Faktoren bevorzugen die Bevölkung der 0_g⁻ und 1_g Zustände innerhalb der 5S5P_{1/2}-Asymptote (Abb. 5.11, rechts). Durch Emission wäre ein Populationstransfer in tieferliegenden Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes möglich. Der Farbstofflaser kann diese Zustände nicht ionisieren, was zu einer Signalreduktion führen würde. Bei der Durchstimmung der Wellenlänge des Detektionslasers mit und ohne Anregung durch ultrakurze Pulse ergaben sich aber keine qualitativen Unterschiede der Frequenzspektren. Dieses Indiz schließt die Möglichkeit der Schwingungsumverteilung als Ursache des molekularen Verlustes aus.

Eine weitere Erklärungsansatz besteht in einer schrittweisen resonanten Anregung über mehrere Zwischenniveaus, welche von Dissoziation, Prädissoziation oder Ionisation gefolgt werden können. Diese Prozesse können entweder durch die Photonen eines Pulses oder die der nachfolgenden Pulse stattfinden, da die zeitliche Pulsfolge vom Oszillator vergleichbar mit der Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes ist.

Abbildung 5.11 zeigt einen starken Abfall des Molekülsignals bei kleinen Pulsenergien, während ab etwa 0.6 nJ das Signal zu einem konstanten Wert konvergiert (gestrichelte Linie). Dieser Wert resultiert aus den Molekülen, die mit dem Femtosekundenstrahl nicht in Wechselwirkung treten. Aus den Beobachtungen folgt, dass sich Rubidium-Dimere in einem kleinen Volumen im Zentrum der Falle bilden, wo die atomare Dichte maximal ist [110]. Die Verminderung der molekularen Ausbeute durch Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen wurde nachfolgend von Brown et al. [125] bestätigt.

5.4.2 Optimale Anregung ultrakalter Moleküle

Nachdem der zerstörende Einfluss ultrakurzer Laserpulse auf die ultrakalten Rubidiummoleküle festgestellt wurde, bot es sich an, diesen Effekt gezielt zu erhöhen. Dazu wurde eine adaptive Rückkopplungsschleife erstmalig auf ultrakalte Moleküle angewendet. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 5.12 schematisch dargestellt. Für die

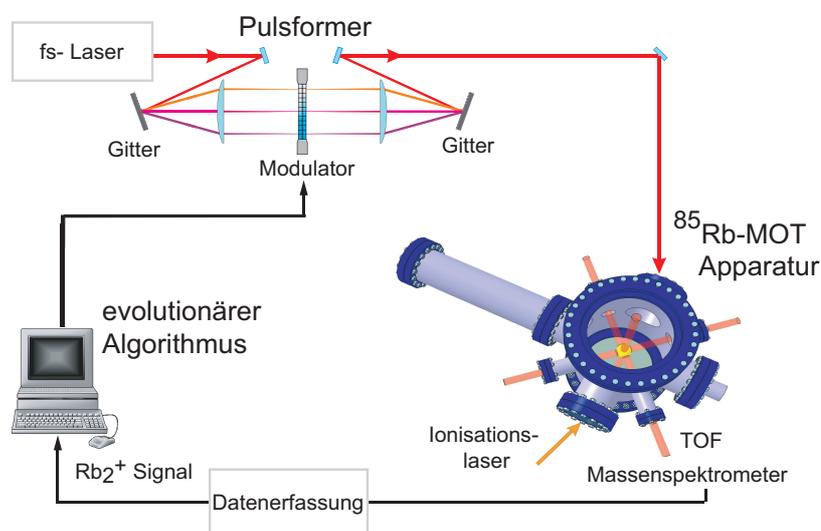


Abbildung 5.12: Experimenteller Aufbau zur Optimierung der Anregung ultrakalter Rubidiumdimere. Der Femtosekundenpuls wird in einem Pulsformer in Phase und Amplitude geformt. Danach findet die Wechselwirkung mit den Molekülen statt, die anschliessend vom Farbstofflaser ionisiert werden. Die Ionen werden durch ein TOF-Massenspektrometer und ein MCP nachgewiesen. Das Rb-Ionensignal wird mittels evolutionären Strategien optimiert.

gezielte Formung des Anregungspulses eignete es sich, die im Kapitel 3 beschriebene parametrische Optimierung zu nutzen [57]. Die Einschränkung des Suchraumes erleichtert es dem evolutionären Algorithmus, die besten Übergänge in kurzer Zeit zu finden. Die Optimierungsdauer war besonders wichtig, da die ultrakalte Atome nur für ca. eine Stunde konstant in der Falle gehalten werden konnten. Die Frequenzsuche wurde deshalb auf 11 Unterpulse mit jeweils 7 cm^{-1} spektraler Breite begrenzt. Technisch ist dies durch die Erstellung einer Einheit von jeweils 10 Pixelreihen mit einer durch die Pixelbreite von $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ gestuften Gaußverteilung der Transmission des Flüssigkristallmodulators⁶ realisierbar. Der genetische Algorithmus durfte die Zentralfrequenzen der Unterpulse parametrisch verschieben und die Phase frei formen.

Nach ca. 20 Generationen wurde eine Reduktion des Molekülsignals bis auf 70% des Ausgangswertes beobachtet (Abb. 5.13a). Die Pulsspektren zweier hintereinan-

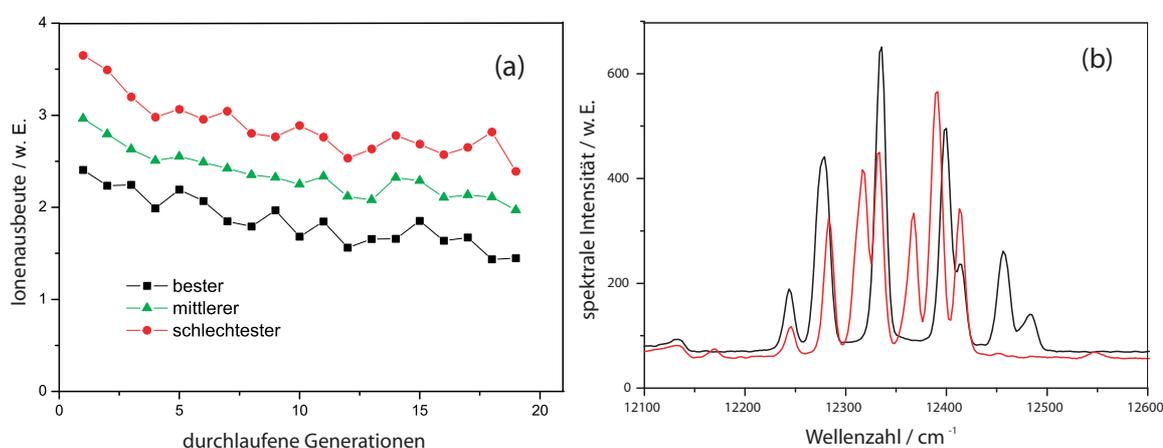


Abbildung 5.13: (a) Optimierungsverlauf zur Minimierung der Rb_2^+ -Ausbeute. Für jede Iteration wurde das beste (schwarz), das durchschnittliche (grün) und das schlechteste (rot) Individuum der Population protokolliert. (b) Innerhalb der Frequenzeinhüllenden des transform-limitierten Pulses sind die Unterpulse zweier unter gleichen Bedingungen durchlaufenen parametrischen Optimierungen dargestellt. Einige Peaks der optimierten Unterpulse stimmen überein.

der aufgenommenen Optimierungen bei einer Zentralwellenlänge von 810 nm sind in Abb. 5.13 (b) dargestellt. Einige Frequenzen der geformten Pulse treten an der gleichen Stelle im Spektrum auf. Die schwierigen experimentellen Bedingungen, machten den Abbruch der Optimierung vor der üblichen Konvergenz nötig. Die geringe Ionenzahlrate erforderte eine lange Mittelungszeit um ein gutes Signal-zu-Rauschen Verhältnis zu gewährleisten. Somit dauerte die Optimierung 10 s pro Individuum. Für 20 Iterationen mit jeweils 31 Individuen pro Generation, wurden über anderthalb Stunden

⁶Für diesen Versuch wurde der SLM-256 Modulator verwendet, dessen Eigenschaften in Tabelle 4.2 aufgelistet sind.

gebraucht, was die Stabilitätszeit der gefangenen Atomen überschritt. Trotzdem gelang es dem parametrisch-optimierten Puls die Anregung etwa 25% effizienter zu gestalten als dem transform-limitierten Puls gleicher Energie. Abbildung 5.14 veranschaulicht die aufgenommenen Ionensignale bei unterschiedlichen Laserpulsenergien. Ein ähnlicher Verlauf der Optimierung wurde auch bei einer Zentralwellenlänge von

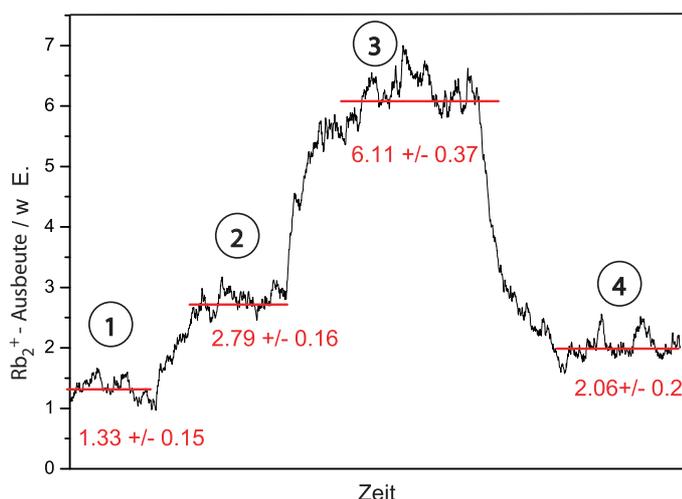


Abbildung 5.14: Rb₂⁺-Signal bei verschiedenen Laserpulsenergien: ① Ionenausbeute des kurzen Pulses bei hoher Energie (2,25 nJ / Puls), ② molekulares Signal erzeugt von dem kurzen Puls mit der gleichen Energie wie der optimierte Puls (0,4 nJ / Puls), ③ Ionenprodukt ohne Femtosekunden-Laser, ④ Rb₂⁺-Signal erzeugt von dem optimierten Puls. Die Abnahme der Molekülrate ist bei dem geformten Puls stärker als bei dem transform-limitierten Puls gleicher Energie.

820 nm beobachtet. In der Zeitdomäne haben die optimierten Pulse eine komplizierte Form und weisen keine Koinzidenz auf.

Für die Interpretation des Optimierungsprozesses wurde erneut auf die mehrphotonische Anregung zurückgegriffen: Die Moleküle werden vermutlich aus dem $a^3\Sigma_u^+$ Grundzustand in gebundene Zustände unterhalb der $5S5P_{1/2}$ -Asymptote durch den fs-Laserpuls angeregt (Abb. 5.11, rechts). Durch die Verschiebung der Unterpulse findet der Algorithmus Übergänge mit günstigen Franck-Condon-Faktoren und bevorzugt sie, indem er die Pulsenergie effizient auf diese Frequenzen verteilt. Somit ist der geformte Puls wirksamer als ein spektral breiter Kurzpuls der gleichen Energie. Im spektralen Bereich zwischen 12000 und 12500 cm^{-1} liegen die Schwingungsniveaus der angeregten Zustände nur 10 cm^{-1} auseinander. Die hohe Zustandsdichte ist ein Hindernis für den Algorithmus, da die Breite und der Abstand der Unterpulse durch die Auflösung des Flüssigkristallmodulators limitiert sind. Eine numerische Simulation des Optimierungsprozesses wurde einerseits wegen den komplexen experimentellen Ergebnissen, andererseits wegen der Unkenntnis der Besetzung des Anfangszustandes nicht durchgeführt.

Um mehr Grundwissen über ultrakalter Ensembles während der Wechselwirkung und Manipulierbarkeit durch fs-Laserpulse gewinnen zu können, wurden Pump-Probe Versuche unter verbesserten Experimentierbedingungen vorgesehen. Der nächste Abschnitt umfasst die wichtigsten Resultate der durchgeführten zeitaufgelösten Messungen an ultrakalten Ensembles.

5.5 Zeitaufgelöste Spektroskopie ultrakalter Moleküle

Ziel der am ultrakalten Ensemble durchgeführten Experimente bleibt weiterhin die Photoassoziation mittels ultrakurzer Laserpulse. Um diesen Schritt zu bewerkstelligen wurde das im Abschnitt 3.2 präsentierte Femtosekunden-Pump-Probe-Verfahren angewandt. Erhofft werden Aufschlüsse über den Molekülbildungsprozess selbst, aber auch Details einer möglichen Wellenpaketpropagation im angeregten elektronischen Zustand. In der Tat wurde ein oszillatorisches Verhalten des Rb_2^+ -Ionensignals in den zeitaufgelösten Spektren beobachtet. Dieses wurde systematisch untersucht und die Ergebnisse bilden den Inhalt dieses Unterkapitels.

Zunächst werden der apparative Aufbau und die experimentelle Vorgehensweise für die Pump-Probe-Spektroskopie vorgestellt. Die numerischen Methoden zur Simulation der beobachteten quantendynamischen Prozesse werden nachfolgend kurz erläutert. In weiteren Unterkapiteln werden die Messdaten zusammen mit den entsprechenden Berechnungen dargestellt. Hierbei werden hauptsächlich die Ergebnisse der an der Rubidium D2-Linie durchgeführten Experimente und Simulationen gezeigt. Der letzte Abschnitt dient zur Diskussion einer möglichen Femtosekunden-Photoassoziation.

5.5.1 Experimentelle Anordnung und Methoden

Für die zeitaufgelösten Experimente stand eine verbesserte MOT-Apparatur zur Verfügung. Durch die Implementierung einer *Dark-SPOT* (siehe Abschnitt 5.2.3) wurde die Dichte der gefangenen Rubidium-Atome erhöht. Dies hat nicht nur eine größere Molekülbildungsrate zur Folge, sondern erlaubt auch Messungen, die von der atomaren Dichte abhängig sind. Diese liefern besonders für die Aussagen zur Femtosekunden-Photoassoziation einen wichtigen Beitrag. Bei der verbesserten Apparatur wurde auch eine zusätzliche Detektionseinheit eingebaut. Das Quadrupolmassenspektrometer und das Channeltron erlauben einen kontinuierlichen Nachweis der gebildeten Moleküle. Somit konnte zur Detektion auch ein Laser mit einer höheren Repetitionsrate eingesetzt werden.

Der Zwei-Farben-Pump-Probe-Aufbau ist in Abb. 5.15 skizziert. Für dieses Experiment wurden die verstärkten Pulse des Mira+RegA-Lasersystems (Kap. 2.2 und

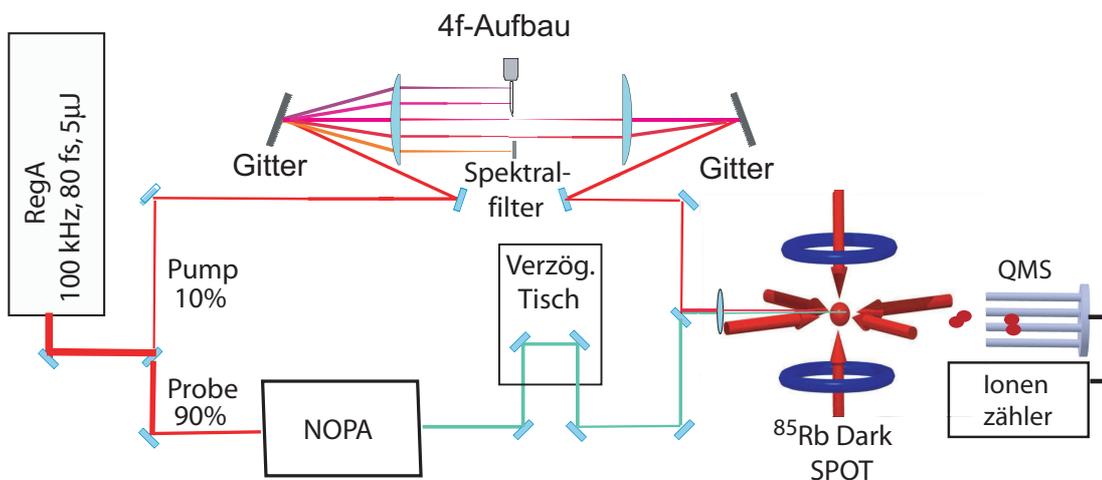


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des verwendeten Pump-Probe Aufbaus. Der infrarote Pump-Puls wird in der Fourierebene des Null-Dispersions-Kompressors spektral gefiltert. Der grüne Probe-Puls durchläuft eine variable Verzögerungsstrecke. Beide Strahlen werden auf die ultrakalten Atome fokussiert und die entstehenden Ionen werden massenselektiv detektiert.

4.1.2) bei einer Repetitionsrate von 100 kHz verwendet. Die Zentralwellenlänge wurde je nach Untersuchung entweder auf $\lambda=785$ nm für die Messungen an der D2-Linie oder auf $\lambda=800$ nm für die Messungen an der D1-Linie eingestellt. Hinter dem Kompressor wurde der Strahl durch einen Strahlteiler aufgespalten. 10% der ursprünglichen $4\mu\text{J}$ Pulsenergie bilden den Pump-Puls, welcher den Null-Dispersions-Kompressor durchläuft und in der Fourierebene eine spektrale Filterung erfährt. Die restlichen 90% der Gesamtleistung wurden zum Betreiben der nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärker NOPA (siehe Abschnitt 5.3.4) genutzt. Der Probe-Puls, dessen Frequenz im sichtbaren Bereich des Spektrums lag, wurde durch eine variable Verzögerungsstrecke geleitet. Beide Femtosekunden-Laserpulse wurden mittels eines dielektrischen Spiegels zeitlich und räumlich überlappt und anschließend mit Hilfe einer Linse von $f=300$ mm Brennweite auf das ultrakalte Ensemble fokussiert. Die Peakintensität des spektral gefilterten Pump-Pulses im Zentrum der Falle betrug etwa $2,5 \cdot 10^4$ MW/cm² und die des Probe-Pulses $1,4 \cdot 10^3$ MW/cm² bei einem Fokusbereich von ca. 100 μm bzw. 120 μm . Die bei den zeitaufgelösten Messungen verwendeten Parameter der Pump- und Probe-Pulse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst:

Die spektrale Filterung des Pump-Pulses war wegen der störenden Frequenzen der atomaren Resonanzlinien (siehe vorigen Abschnitt) notwendig. Zum "Herausschneiden" der unerwünschten Frequenzen eignet sich die Fourierebene des Pulsformers, da hier die spektralen Komponenten des Pulses räumlich auf mehrere Zentimeter aufgeweitet sind. Wegen der ca. 3% Durchlässigkeit des Flüssigkristallmodulators trotz maximaler Transmissionsabschwächung wurde der spektrale Schnitt nicht mit dem

Resonanzlinie:	Pump-Puls	Probe-Puls
D1-Linie:	$\lambda=802$ nm, $\Delta\lambda=25$ nm P=500 nJ $\delta t=90$ fs	$\lambda=496$ nm $\Delta\lambda=30$ nm P=340 nJ $\delta t=500$ fs
D2-Linie:	$\lambda=785$ nm $\Delta\lambda=25$ nm P=350 nJ $\delta t=90$ fs	$\lambda=505$ nm $\Delta\lambda=40$ nm P=340 nJ $\delta t=500$ fs

Tabelle 5.2: Übliche Parameter der verwendeten Pump- und Probe-Pulse: Zentralwellenlänge λ , spektrale Breite $\Delta\lambda$, Pulsenergie P, Pulsdauer δt . Die Werte wurden vor dem 4f-Aufbau aufgenommen.

Pulsmodulator, sondern mit Hilfe einer scharfen Kante durchgeführt. Die Rasierklinge wurde auf einen Präzisionstisch befestigt und durch dessen Verschiebung konnte das Frequenzspektrum einseitig bis zu der gewünschten Position ausgeblendet werden. Somit konnte entweder die höher- oder die niederenergetische Seite des Spektrums, inklusive der atomaren Resonanz, herausgeschnitten werden. Für die Messungen an der D2-Linie wurde zusätzlich ein Blocker verwendet, um die in dem spektral breiten Pump-Puls ebenfalls vorhandene atomare Resonanzfrequenz der D1-Linie aus dem Spektrum zu beseitigen. Trotz der niedrigen spektralen Intensität bei einer Zentralwellenlänge um 785 nm erwies sich die Präsenz der D1-Linie bei 795 nm störend. Zwei Beispiele von auf diese Weise spektral modulierten Pump-Pulsen sind in Abb. 5.16 dargestellt. Eine Kantenposition, die bezüglich der atomaren Resonanz 10 cm^{-1} rot-

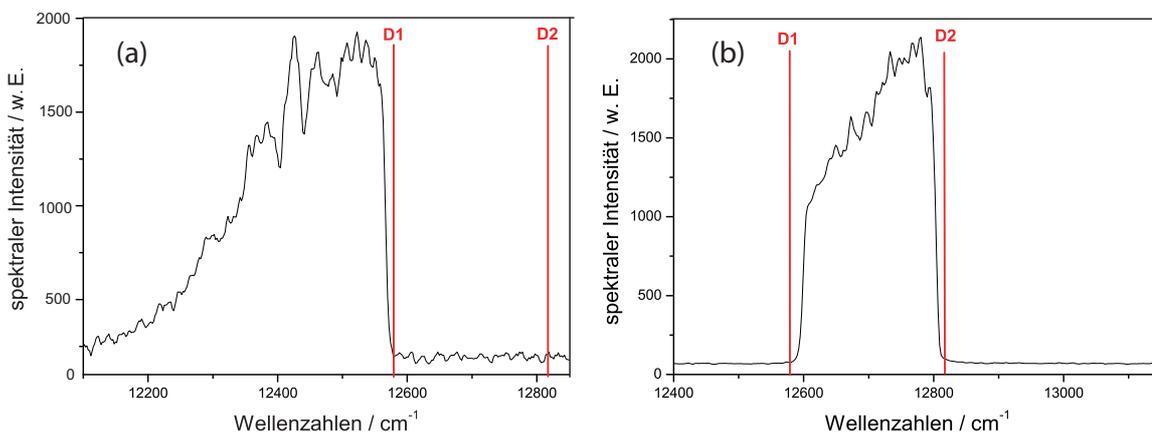


Abbildung 5.16: Der spektral geschnittene Pump-Puls mit einer Kantenposition von 10 cm^{-1} rotverstimmt relativ zu der D1- (a) bzw. der D2-Linie (b).

verstimmt ist oder im Energieschema betrachtet 10 cm^{-1} unterhalb der Resonanz liegt, bedeutet, dass der gesamte blaue Anteil des Pulsspektrums, die Resonanzlinie selbst und 10 cm^{-1} darüber hinaus blockiert sind. Bei einer Kantenposition die bezüg-

lich der atomaren Resonanz blauverstimmt ist, bzw. über der Resonanz liegt, (nicht gezeigt im Abb. 5.16) wird die rote Seite des Pulsspektrums, inklusiv der Resonanzlinie und bis zu der Angabe der Kantenposition blockiert. Für die Bestimmung der Kantenposition ist also die genaue Festlegung der Resonanzlinien in der Fourierebene wichtig.

Bestimmung der Resonanzlinien

Für die beabsichtigte Beobachtung der Femtosekunden-Photoassoziation von ultrakalten Atomen sind hohe spektrale Intensitäten nahe der molekularen Dissoziationsgrenze erforderlich. Hier ist die Anregungseffizienz durch den großen Franck-Condon-Überlapp zwischen Anfangs- und angeregtem Zustand, bestimmt durch den Kontinuumszustand der freien Atompaare, und dem gebundenen molekularen Zustand erhöht. Die genaue Bestimmung der Position der Resonanzfrequenzen in der Fourierebene ist also notwendig, damit der Pump-Puls um diese Linien präzise manipuliert werden kann.

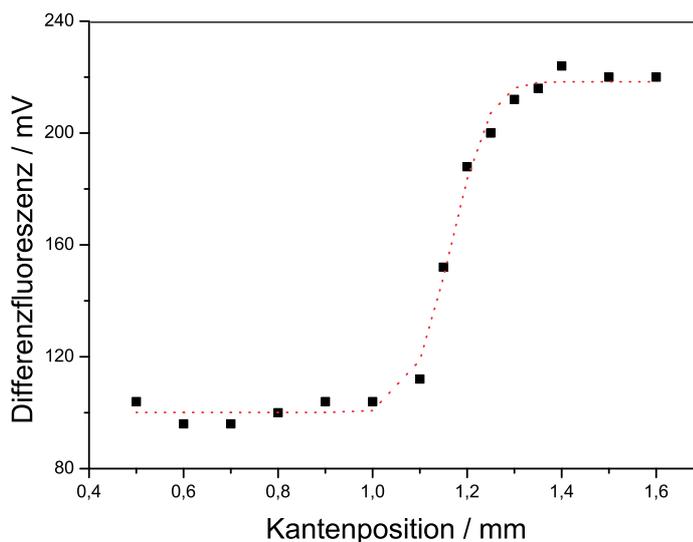


Abbildung 5.17: Kalibrierung der Kantenverstimmung durch die Fallenfluoreszenz für eine Messung an der D2-Linie. Aus dem Fit der Fehlerfunktion (rot gestrichelt) wird die Position der atomaren Resonanz mit einer Auflösung von etwa 1 cm^{-1} bestimmt.

Die Festlegung der Resonanzlinien erfolgt durch die Fallenfluoreszenzänderung. Diese wird maximal, wenn das Pump-Pulsspektrum die atomare Resonanzlinie enthält. Sobald diese Frequenz durch die Verschiebung der Rasierklinge in der Fourierebene geblockt wird, sinkt die Fluoreszenz. Aus der Differenz des Fluoreszenzsignals mit und ohne Pump-Puls aufgetragen gegen die Kantenposition, wird die Position der Resonanzlinie bestimmt. Um das Entvölkern der Falle durch einen zu hohen Pho-

tonendruck zu verhindern, wurde die Pump-Puls-Intensität in diesen Messungen auf etwa 50% abgeschwächt. Abbildung 5.17 zeigt den zur Bestimmung der D2-Linie aufgenommenen Fluoreszenzniveau-Unterschied. Dieser wird durch eine Gauß'sche Fehlerfunktion angepasst. Die Kantenposition kann somit über die Auflösung des 4f-Aufbaus mit einer Genauigkeit von etwa 1 cm^{-1} ermittelt werden.

Die Kalibrierung wurde vor jeder Messung durchgeführt, da die Justage des Laserstrahls von Tag zu Tag eine Anpassung nötig machte.

Bestimmung der *bright state fraction* p

Die *bright state fraction* p gibt das Verhältnis zwischen den angeregten ultrakalten Atomen im oberen Hyperfeingrundzustand ($F = 3$) und der Gesamtpopulation im Grundzustand an (siehe Abschnitt 5.2.3.). Um die Anzahl der angeregten Atome zu ändern, wird der so genannte Fill-in-Laser mit der Frequenz des Rückpumpasers (Abb. 5.6) in die Falle gestrahlt. Durch das Anlegen unterschiedlicher Spannungen an den EOM, der den Fill-in-Laser steuert, ist es möglich, verschiedene Einstellungen der Transmission (von 2% bis 100%) und somit verschiedene Werte für die Anzahl der angeregten Atome in der MOT zu erreichen.

Die Messung von p erfolgt wiederum mit Hilfe der Fluoreszenz. Durch das schnelle, alternierende Schalten zwischen dem Fill-in-Laserstrahl mit dem variabel eingestellten Wert und dem maximalen Wert zeichnet eine Photodiode zwei unterschiedliche Werte für das Fluoreszenzlicht auf. Das Verhältnis dieser Signale nach dem Abzug der Untergrund-Fluoreszenz⁷ gibt die "Bright State Fraction" an. Die meisten Versuche wurden mit einem *detuned Dark-SPOT* durchgeführt, dessen p -Wert zwischen 10-20% lag. Die *bright state fraction* abhängige Messungen werden im Abschnitt 5.5.8 präsentiert.

5.5.2 Quantendynamische Berechnungen

Um die Besetzung der angeregten Zustände für die beobachteten Prozesse zu simulieren, wurden quantendynamische Berechnungen durchgeführt. Das Programm zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung wurde freundlicherweise von Dr. Christiane P. Koch zur Verfügung gestellt und von Ruzin Ağanoglu auf die experimentell zugänglichen Potentiale angepasst. Die numerische Methode, die zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung verwendet wurde, ist die so genannte "Adaptive Mapped Fourier Grid"-Methode [126, 127] die als Zeitentwicklungsoperator den Chebyshev-Propagator [128] nutzt.

Die Grundidee der Fourier-Gitter Methode ist es, die Wellenfunktion im Ortsraum auf einem Gitter aus N äquidistanten Punkten aufzuspannen und mit Hilfe

⁷Der Untergrundwert von etwa 70 mV wurde bei ausgeschaltetem Magnetfeld aufgenommen und hat seine Ursache in der Laborbeleuchtung oder in einem möglichen Offset des Messgerätes.

der schnellen Fouriertransformation FFT⁸ eine Transformation in den Impulsraum durchzuführen, um den kinetischen Term des Hamiltonoperators effizient berechnen zu können. Das äquidistante Gitter muss an die maximale kinetische Energie des Problems angepasst werden, d. h. je größer die in der Dynamik auftretende kinetische Energie, desto feiner muß das Gitter sein. Das hat zur Folge, dass für die Darstellung eines Hamiltonoperators, der ein langreichweitiges Potential enthält, eine große Anzahl von Gitterpunkten und dadurch eine enorm lange Rechenzeit notwendig ist. Da eine asymptotische Wellenfunktion eines langreichweitigen Zustands jedoch bei großen Kernabständen wesentlich langsamer oszilliert als in der Nähe des Gleichgewichtskernabstands (siehe Abb. 5.2), wo die maximale kinetische Energie auftritt, genügt bei großen Kernabständen auch eine kleinere Schrittweite. Das Verfahren, den Gitterabstand an die lokale Oszillation der Wellenfunktion anzupassen, wird als "mapping" bezeichnet [127].

Der Hamiltonoperator für einen vibronischen Übergang zwischen zwei betrachteten Zuständen ist:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{T} + V_g(\hat{R}) & -\vec{\mu}_{ge}(\hat{R})\vec{E}^*(t) \\ -\vec{\mu}_{eg}(\hat{R})\vec{E}(t) & \hat{T} + V_e(\hat{R}) - \Delta \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

Hierbei sind $\vec{\mu}$ das Übergangsdipolmoment zwischen dem elektronischen Grundzustand $V_g(\hat{R})$ und einem elektronisch angeregten Zustand $V_e(\hat{R})$, $\vec{E}(t)$ die komplexe, zeitabhängige elektrische Feldstärke des Anregungspulses und $\Delta = \omega_L - \omega_{eg}$ die Verstimmung der Laserfrequenz ω_L gegenüber der atomaren Resonanzfrequenz ω_{eg} . Da für die Photoassoziation eine nahresonante Anregung erforderlich ist, können im Rahmen der *Drehwellennäherung* (*rotating wave approximation*) die Terme des Hamiltonoperators, die mit einer Kreisfrequenz $\omega_L + \omega_{eg}$ sehr schnell oszillieren, gegenüber der langsam oszillierende Terme $\omega_L - \omega_{eg}$ vernachlässigt werden. Die Potentiale werden durch die Näherung so verschoben, dass die asymptotischen Werte des Grundzustandspotentials für große Kernabstände gegen Null gehen, während die des angeregten Potentials um Δ von Null verschoben sind.

Für $E(t)=0$ besitzt \hat{H} nur die Diagonalelemente und die Lösung der Schrödingergleichung reduziert sich auf die Lösung der stationären Schrödingergleichung (Gl. 3.4) für die ungekoppelten Potentiale und liefert die entsprechende Schwingungseigenzustände. Als Ausgangspunkt wird in der Simulation ein Streuzustand angenommen, dessen Energie einer relativen kinetischen Streuenergie von $100\mu\text{K}$ (Fallen-Temperatur) entspricht. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der angeregten Zustände durch ein vorgegebenes äußeres Feld $E(t)$ wird als Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhalten. Dafür werden die Wellenfunktionen in diskreten Zeitschritten von 10 oder 20 fs über den Chebyshev-Entwicklungsoperator berechnet.

Der Anregungspuls wurde durch einen spektral geschnittenen Gaußpuls simuliert. Die im Programm frei wählbaren Parameter des Pump-Pulses sind Zentralwellenlän-

⁸FFT: Fast Fourier Transformation

ge, spektrale Breite, Intensität der elektrischen Feldstärke⁹, linearer Chirp, Kantenpositionen und ein endliches Zeitfenster. Der spektrale Schnitt erfolgte analog dem Experiment mit zwei Kantenparametern, deren Positionen relativ zur atomaren Resonanz angegeben werden konnten. Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld wurde üblicherweise auf ein Zeitfenster von 35 ps beschränkt. Die Besetzung eines angeregten Zustands wird in der Simulation immer am Pulsende ausgegeben.

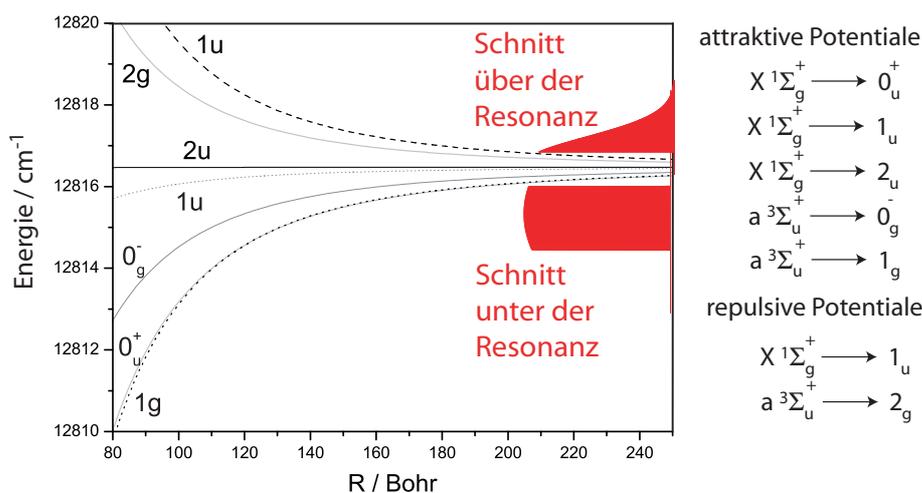


Abbildung 5.18: Potentialenergiekurven des Rb-Dimers, die in der Berechnung der Population im angeregten Zustand berücksichtigt werden und zwei simulierte Pump-Pulsformen entsprechend den in Experiment vorkommenden Pulsspektren für eine Kantenposition unter bzw. über der Resonanz. Die erlaubte Übergänge aus dem Singulett- und Triplett-Grundzustand sind links aufgelistet.

In den Rechnungen wird nur der Pump-Puls explizit simuliert, nicht aber der Probe-Puls. Die Auflösung durch den Probe-Puls wird über die Faltung der angeregten Population mit einem Gaußpuls der Breite von 500 fs realisiert. Das entspricht der Annahme, dass die durch den Pump-Puls in den angeregten Zustand transferierte Population vom Probe-Puls abgefragt wird. Diese Näherung setzt voraus, dass der Pump-Puls vor dem Probe-Puls absorbiert wird. Ebenso werden mögliche kohärente Effekte bei der zeitlichen Überlagerung von Pump- und Probe-Puls vernachlässigt.

In dieser Arbeit wurden quantendynamische Berechnungen hauptsächlich für die Potentiale der $5S5P_{3/2}$ -Asymptote des Rubidiummoleküls durchgeführt. Hierbei wurden alle attraktiven, aber auch zwei der repulsiven Potentiale betrachtet. Diese sind in Abb. 5.18 im für die Photoassoziation relevanten Bereich dargestellt. In der Simulation werden durch das elektrische Feld jeweils zwei Potentiale (Grundzustand und

⁹Für die Pulsenergie wurde die Fokussierung auf eine Fläche mit dem Radius $150\ \mu\text{m}$ angenommen.

ein angeregter Zustand) gekoppelt. Optische Übergänge aus dem molekularen Singulett $X^1\Sigma_g^+$ und Triplett $a^3\Sigma_u^+$ 5S5S-Grundzustand in die angeregten Zustände der 5S5P $_{3/2}$ -Asymptote sind unter Erhaltung der gerade-ungerade Symmetrie erlaubt. Die Ergebnisse der quantendynamischen Berechnungen werden in folgenden Abschnitten gemeinsam mit den entsprechenden experimentellen Spektren gezeigt.

5.5.3 Das fs-Pump-Probe Spektrum von ultrakaltem Rb_2^+

Dieser Abschnitt beschreibt den allgemeinen Verlauf der gemessenen und berechneten zeitaufgelösten Spektren. Exemplarisch wird die Anregung durch einen Pump-Puls mit einer Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt bezüglich der atomaren Resonanz (Abb. 5.16) für beide D1- und D2-Linien dargestellt. Eine Interpretation des beobachteten Verlaufs wird am Ende dieser Abschnitt gegeben.

Die Aufnahme des zeitaufgelösten Rb_2^+ -Signals erfolgt in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerungszeit. Läuft der Probe-Puls zeitlich dem Pump-Puls voraus, so ist die Verzögerungszeit negativ. Bei einer positiven Verzögerungszeit eilt der Pump-Puls dem Probe-Puls voraus. Der Zeitpunkt an dem beide Pulse zeitlich und räumlich überlappen wird als Nullpunkt definiert. Für eine Pump-Probe Aufnahme wurde der Verschiebetisch in der Regel von -20 ps bis $+20\text{ ps}$ variiert. Die Geschwindigkeit des Tisches wurde dabei auf $0,005\text{ mm/s}$ eingestellt, um eine gute Auflösung der Aufnahmen zu ermöglichen. Abb. 5.19 zeigt die Rohdaten der Pump-Probe-Spektren mit einem Anregungspuls, dessen Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt zu der D1-Linie (a) bzw. D2-Linie (b) gewählt wurde.

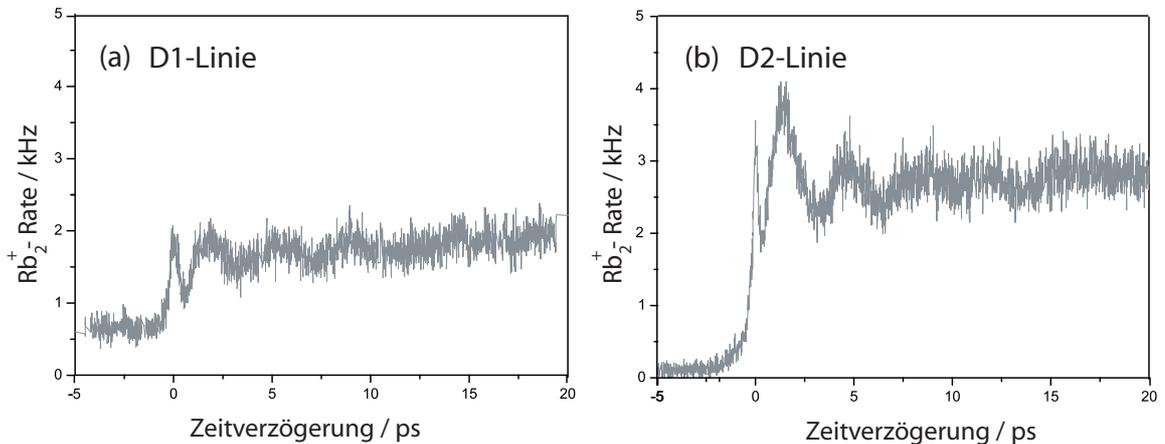


Abbildung 5.19: Rohe Messdaten der Pump-Probe Spektren aufgenommen mit Pump-Pulsen bei gleicher Rotverstimmung der Kantenposition bzgl. der D1-Linie (a) bzw. der D2-Linie (b).

Die zeitaufgelösten Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf an beiden Resonanzlinien: bei negativer Verzögerung ist ein relativ niedriges und konstantes Ionensignal

zu beobachten. Dieses steigt im Bereich von 0 ps steil an und ergibt ein schmales Maximum mit einer Breite von ca. 500 fs. Bei positiven Verzögerungszeiten wird ein wesentlich höheres Signal beobachtet als vor dem Nullpunkt. Zusätzlich zeigt dieses Signal Oszillationen, welche innerhalb von 15 ps zu einem konstanten Niveau abklingen. Die Maxima der Oszillationen sind breiter als der Peak am Nullpunkt und besitzen eine konstante Oszillationsperiode von etwa 3,5 ps.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Pump-Probe-Spektrum an der D1-Linie und dem an der D2-Linie ist die Anzahl der nachgewiesenen Ionen. Es wurden bei positiver Verzögerung an der D2-Linie ein Faktor von etwa 1,5 mehr Ionen als bei gleichen Verzögerungszeiten an der D1-Linie detektiert. Dieser Signalunterschied ist auf das größere Übergangsdipolmoment der D2-Linie (siehe Tab. 5.1) und auf die dadurch erhöhte Anregungseffizienz, zurückzuführen. Von beiden Pump-Probe-Spektren wurde ein konstanter Betrag von 0,3 kHz abgezogen. Dies ist die Ionenzählrate wenn der Probe-Puls allein (bei Blockade des Pump-Pulses) in die Falle gesendet wird. Es wurde festgestellt, dass dieses Signal stark von dem Fallenlaser abhängt. Sobald er ausgeschaltet wurde, sank der Untergrundsignal auf ca 0,05 kHz. Die vom Probe-Puls allein nachgewiesenen Ionen stammen also aus der Photoassoziation der Rb-Atome durch den Fallenlaser.

Auf den ersten Blick deuten die Oszillationen bei positiven Verzögerungszeiten im zeitaufgelösten Spektrum auf eine Schwingungsdynamik der Kerne hin [81]. Es gibt jedoch auch einige Unstimmigkeiten, die das Beobachten einer molekularen Wellenpaketpropagation in Frage stellen. So wurde z. B. bei Pump-Probe-Aufnahmen bis zu 100 ps Verzögerungszeit keine Wiederkehr des Wellenpakets beobachtet. Die berechnete Oszillationsdauer eines Wellenpakets in Vibrationsniveaus, die durch den Pump-Puls angeregt werden, liegt eine Größenordnung höher als die gemessenen Perioden.

Um dem verursachenden Effekt der Oszillationen näher zu kommen, wurden in dieser Arbeit quantendynamische Simulationen der Pump-Probe-Spektren mit der in vorigen Abschnitt erläuterte Methode durchgeführt. Für die D1-Linie wurde nur die Population berechnet, die aus dem Übergang $a^3\Sigma_u \rightarrow 1_g$ -Zustands resultiert, während für die D2-Linie die Besetzungen von sieben unterschiedlichen Zuständen simuliert wurden (siehe Abb. 5.18). Die Tatsache, dass keine qualitativen Unterschiede in der erhaltenen zeitabhängigen Verläufe der durch den gleichen Pump-Puls bevölkerten Zustände der $5S5P_{3/2}$ -Asymptote festgestellt wurden, beweist das die beobachtete Dynamik, unabhängig von der Potentialform ist.

Abbildung 5.20 zeigt das Ergebnis der berechneten Pump-Probe-Spektren an der D1- bzw. D2-Linie, die beispielsweise für Pump-Pulse mit den gleichen Eigenschaften wie in Abb. 5.16, erhalten wurden. Die zeitabhängige Besetzung des angeregten Zustands ist sowohl unter dem Einfluß des Pump-Pulses allein (rot), als auch nach der Faltung mit dem Probe-Puls (grün) in Abhängigkeit der Wechselwirkungszeit dargestellt. Der Nullpunkt der Zeitachse ist genauso wie im Experiment, auf das In-

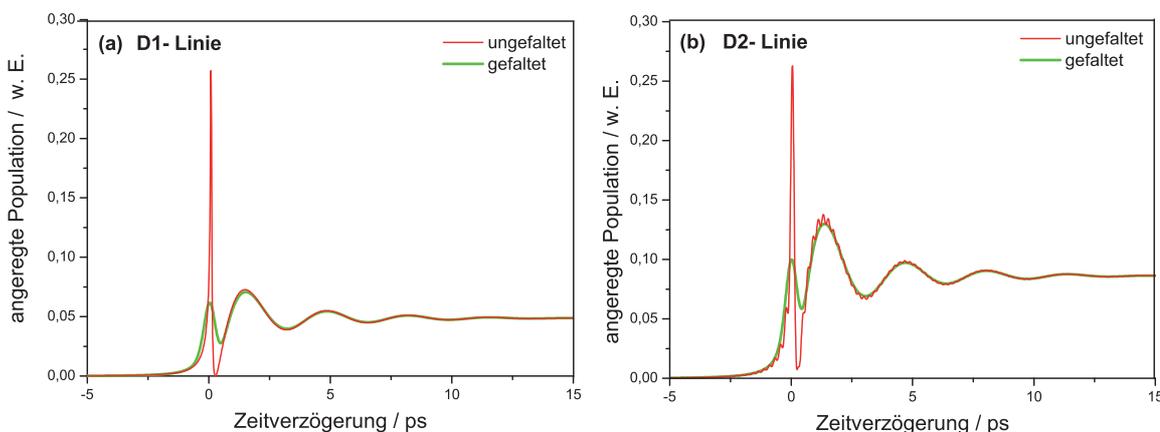


Abbildung 5.20: Quantendynamische Simulationen der zeitabhängigen Besetzung im angeregten Zustand mit Pump-Pulsen bei gleicher (10 cm^{-1}) Rotversimmung der Kantenposition bzgl. der D1-Linie (a) bzw. der D2-Linie (b). Dargestellt sind die angeregte Population erzeugt nur durch den Pump-Puls (rot) und nach der Faltung mit dem 500 fs breiten Gaußförmigen Probe-Puls (grün).

tensitätsmaximum des Pump-Pulses gelegt. In der Simulation steigt die Besetzung¹⁰ der angeregten Zustände langsam von Null auf ca. 0,3 an und fällt danach steil bis fast auf Null ab. Dem starken Einbruch folgt wiederum ein Anstieg mit Oszillationen konstanter Periode, aber kleiner werdender Amplitude. Die Oszillationen klingen in einem konstanten Niveau aus, welches für die D2-Linie höher als für die D1-Linie liegt. Die zeitabhängige Besetzung an der D2-Linie weist zusätzlich kleine Modulationen auf dem gesamten Signal auf. Diese haben ihren Ursprung in dem doppelt-geschnittenen¹¹ Pump-Puls an der D2-Linie (Abb. 5.16 (b)) und verschwinden durch die Faltung des Signals mit dem Probe-Puls. Die Faltung bringt auch eine Reduktion und Verbreiterung des Nullpunktmaximums mit sich, sowie eine Herabsetzung der Tiefe zwischen Nullpunktmaximum und oszillierendem Niveau.

Qualitativ zeigt der Verlauf der gefalteten Population eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Pump-Probe-Spektren. Abbildung 5.21 zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Pump-Probe Spektren für die D1- bzw. D2-Linie mit einem Pump-Puls dessen Kantenposition eine Rotverschiebung von 10 cm^{-1} zur jeweiligen atomaren Resonanz aufweist. Gut zu erkennen ist, dass die im Experiment bei positiven Zeitverzögerung beobachteten Oszillationen des Ionensignals in den berechneten Spektren wiederzufinden sind. Die Oszillationsperioden stimmen sogar mit einer Genauigkeit von $\pm 30 \text{ fs}$ überein. Das ist ein Hinweis darauf, dass die experimentell nachgewiesene Rb_2^+ -Ionenausbeute höchstwahrscheinlich aus dem erst-angeregten Zustände der $5\text{S}+5\text{P}_{1/2}$ - bzw. $5\text{S}+5\text{P}_{3/2}$ - Asymptoten

¹⁰Der maximale Wert der Population in der numerische Simulation ist auf 1 festgelegt.

¹¹Die zweite Kantenblende wurde in der Simulation 160 cm^{-1} relativ zur D2 atomaren Resonanzlinie eingesetzt um die Frequenzen um die D1 Linie abzusperren.

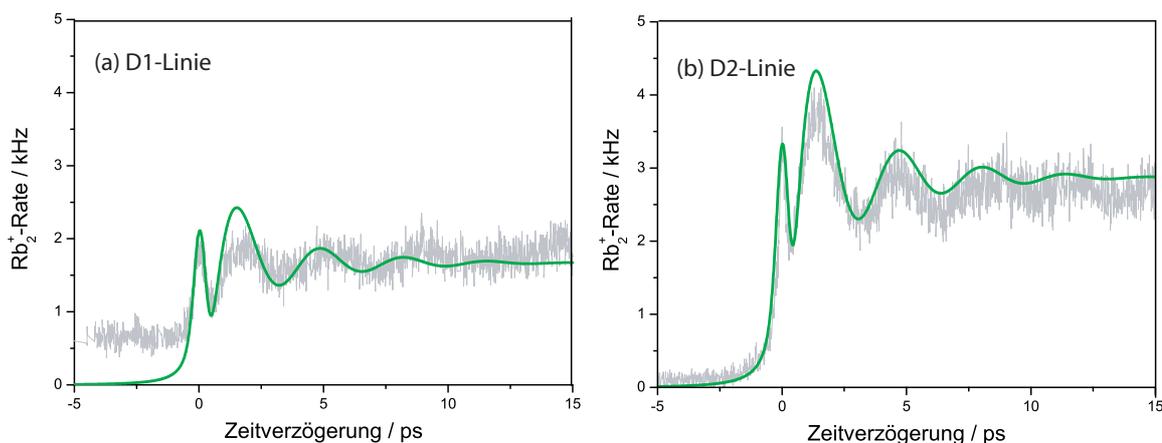


Abbildung 5.21: Vergleich der experimentell erhaltenen Pump-Probe-Spektren (grau) mit quantendynamisch berechneten Pump-Probe-Spektren (grün) für die D1- bzw. D2-Linie. Die simulierten Signale wurden durch Skalierung angepasst.

stammt. Der einzige Unterschied zu den gemessenen zeitaufgelösten Spektren ist bei negativer Verzögerung zu beobachten. Hier weisen die experimentellen Pump-Probe-Spektren ein konstantes Ionensignal auf (besonders deutlich an der D1-Linie zu erkennen), während in der Berechnung diese Population nicht vorhanden ist. Eine Erklärung dieser Abweichung wird an einer späteren Stelle gegeben.

Zunächst wird über die Ursache der Oszillationen, die im Pump-Probe-Spektrum bei positiven Zeitverzögerungen auftreten, berichtet. Dazu sind die durchgeführten quantendynamischen Rechnungen sehr hilfreich, weil sie Auskünfte über die experimentellen Bedingungen hinaus ermöglichen. Somit kann z. B. die Besetzung der angeregten Zustände in der $5S+5P$ -Asymptote auch mit einem spektral ungeschnittenen Pump-Puls simuliert werden. Abb. 5.22 vergleicht die Populationen, die durch die Kopplung der $a^3\Sigma_u^-$ und 1_g^- Zustände mit einem ungeschnittenen (a) bzw. geschnittenen (b) Anregungspuls erhalten wurden. Die Pulsparameter, bis auf die Kantenpositionen, wurden während der Messungen nicht geändert: Zentralwellenlänge $\lambda=785$ nm, Pulsbreite $\Delta\lambda=25$ nm, Intensität der elektrischen Feldstärke $I=0,3$ W. Es ist auffällig, dass ohne spektrale Filterung des Laserpulses die Besetzung bei dem Zeitpunkt $t=0$ fast bis zum maximalen Wert steil ansteigt und keine oszillierende Struktur aufweist. Sobald der Pump-Puls 10 cm^{-1} unterhalb der D2-Linie abgeschnitten bzw. durch die zweite Kante ab 160 cm^{-1} rotverstimmt bezüglich dieser atomaren Resonanzlinie komplett geblockt wird (um die D1-Linie aus dem Spektrum zu entfernen), erlangt man das aus dem Experiment bekannte Verhalten. In diesem Fall sinkt die Population am Nullpunkt auf etwa ein Viertel des vorigen Wertes und zeigt deutliche Oszillationen.

Die zeitlichen Profile der beiden Pulse wurden in Abb. 5.22 rot eingefügt. Aus dieser Darstellung ist erkennbar, dass der Populationszuwachs zu dem Zeitpunkt

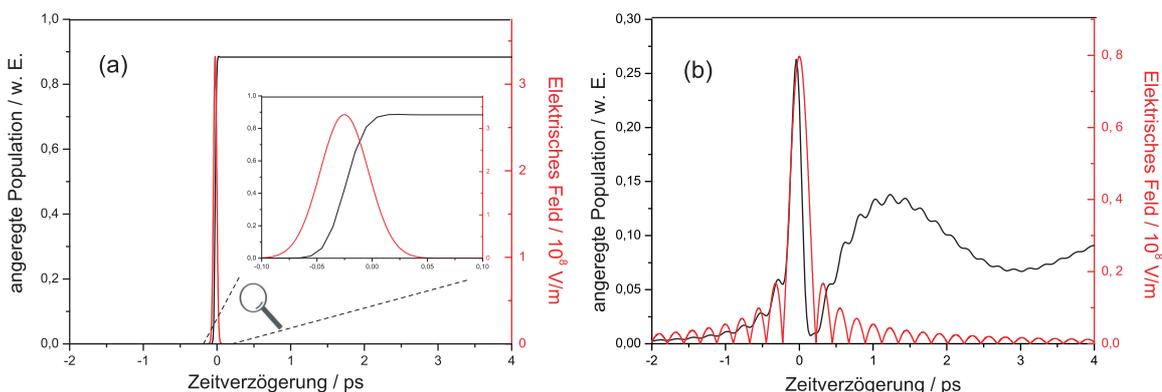


Abbildung 5.22: Berechnete Population des 1_g -Zustands der $5S+5P$ -Asymptote erhalten durch Anregung mittels eines spektral ungefilterten (a) und eines spektral gefilterten (b) Pump-Pulses. Das elektrische Feld der Pulse ist jeweils rot dargestellt. Im vergrößerten Bereich des Teilbildes (a) ist der Zuwachs der angeregten Population am Zeitpunkt der Wechselwirkung mit der Spitzenintensität des elektrischen Feldes ersichtlich.

erfolgt, an dem die Intensität des elektrischen Feldes maximal ist. Die temporäre Form des spektral geschnittenen Pump-Pulses weicht stark vom zeitlichen Profil eines transform-limitierten Pulses ab. Das in Abb. 5.22 (b) rot dargestellte elektrische Feld des spektral gefilterten Pulses zeigt eine hohe Spitzenintensität, die in der Zeit exponentiell ansteigt bzw. absinkt. Der zweite Schnitt an der D2-Linie sorgt für kleine Oszillationen in den Ausläufern des Pulses, die auf die angeregte Population übertragen werden. Diese schnellen Modulationen kann der experimentelle Probe-Puls nicht auflösen, deswegen werden sie im Folgenden vernachlässigt.

Die im Experiment beobachteten wenige pikosekundenlangen Oszillationen im angeregten Zustand entstehen durch die Wechselwirkung eines hervorgerufenen Dipols mit dem exponentiell abnehmenden elektrischen Feld des Pump-Pulses: Durch die hohe Spitzenintensität des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt $t=0$ wird bei der Anregung des Moleküls ein Dipol induziert, der mit der Frequenz des Feldes oszilliert. Während der Pump-Puls bei $t>0$ abklingt, wird die Kopplung mit dem Dipol schwächer, dieser schwingt aber mit seiner intrinsischen Frequenz weiter. Die Simulationen ergaben, dass der dominierende Anteil der durch die Wechselwirkung angeregten Population sich nach dem Intensitätsmaximum in Vibrationsniveaus dicht unter dem Dissoziationslimit befindet. Abb. 5.23 zeigt diese Verteilung exemplarisch für den $1g$ -Zustand der $5S+5P_{3/2}$ -Asymptote nach der Anregung mit einem Pump-Puls, der 10 cm^{-1} rotverschoben zu der D2-Linie spektral abgeschnitten wurde. Die schwach gebundenen Vibrationsniveaus liegen energetisch oberhalb der Pulsante und werden durch nicht-resonante Anregung infolge der hohen Spitzenintensität des Pump-Pulses bevölkert. Dies wird durch die hohen Franck-Condon-Faktoren favorisiert, die einen größeren Überlapp der Anfangswellenfunktion mit den schwach-gebundenen Schwin-

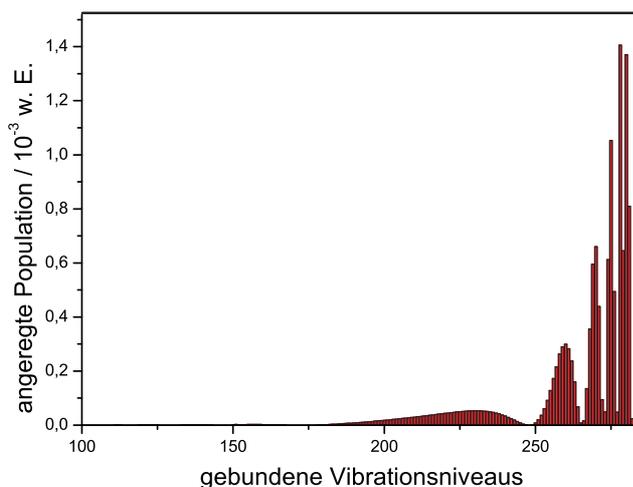


Abbildung 5.23: Berechnete Besetzungsverteilung der gebundenen Vibrationsniveaus des angeregten $1g$ -Zustands, erhalten durch einen Pump-Puls der 10 cm^{-1} rotverstimmt zur D2-Linie spektral abgeschnitten wurde.

gungsniveaus erlauben.

In späteren Abschnitten wird gezeigt, dass die Bevölkerung der Vibrationsniveaus hauptsächlich von der Spitzenintensität des Anregungspulses abhängt. Der vom Pulsmaximum induzierte elektrische Dipol schwingt also mit der Frequenz des atomaren Übergangs. Die instantane Frequenz des Laserpulses hängt aber stark von dessen spektraler Einengung ab. Dies hat zur Folge, dass sich die relative Phase zwischen Übergangsdipolmoment und Feld mit der Zeit ändert. Der Energieaustausch zwischen Dipol und Feld erfolgt je nach Phasenunterschied: sind Dipol und Feld parallel zueinander, so ist der Energieaustausch größer, während es bei antiparalleler Stellung umgekehrt ist. Die Änderung des Phasenunterschiedes erfolgt gerade mit der Differenzfrequenz, die der Kantenposition entspricht. Mit abnehmendem Feld nimmt auch der Energieaustausch ab, und die Oszillationen verschwinden. Ein ähnlicher Effekt wurde an atomarem Rubidium in einer Gaszelle untersucht [129, 130]. Durch die schwache Anregung eines Zwei-Niveau-Systems mit gechirpten Impulsen wurden so genannte *-coherent transients-*, d. h. Oszillationen der Amplitude des angeregten Zustands, beobachtet die durch Interferenzen zwischen dem atomaren Dipol und der momentanen Frequenz des Laserfeldes hervorgerufen wurden.

Für jedes Pump-Probe-Spektrum wurde simultan zum Ionensignal, auch das entsprechende Fluoreszenzsignal protokolliert. Dieses verläuft spiegelbildlich zum Pump-Probe-Ionensignal und ist in Abb. 5.24 für die Anregung mit einem Pump-Puls dessen Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt zur D2-Linie gewählt wurde, dargestellt. Das Fluoreszenzsignal ist ein Maß für das atomare Signal in der Falle. Bei positiver Zeitverzögerung liegt der atomare Verlust bei 10^6 Atome/s [112], weicht also um einen Faktor 1000 vom beobachteten Rb_2 -Ionensignal ab. Die Ursache dieses Verlustes liegt in der

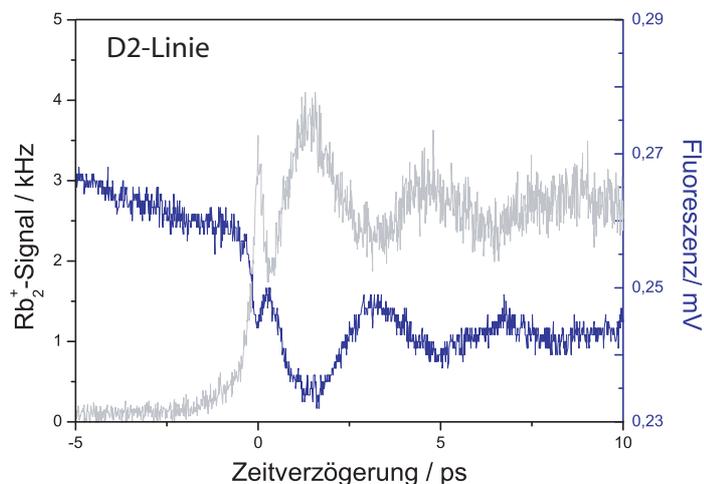


Abbildung 5.24: Spiegelbildliches Verhalten des Pump-Probe-Fluoreszenzsignals (blau) zum entsprechenden Ionensignal (grau) für eine Kantenposition des Pump-Pulses 10 cm^{-1} rotverstimmt gegenüber der D2-Linie.

Anregung und Ionisation der gefangenen Atome durch die Pump-Probe-Pulsfolge. Auf ähnlicher Weise wie es bei Molekülen erläutert wurde, regt der Pump-Puls Atome nicht-resonant in den $5S+5P_{3/2}$ -Zustand an. Diese wechselwirken ebenfalls mit dem Pikosekunden Lagen Ausläufer des Pulses und führen zu analogen Modulationen des atomaren Signals. Die Ionisation erfolgt durch den Probe-Puls entweder direkt beim Populationstransfer in den ionischen Zustand, oder bei Erzeugung von Rydbergatomen, die dann durch Stöße mit anderen Rydbergatomen ionisieren.

Bei negativer Verzögerung wechselwirkt der Probe-Puls vor dem Pump-Puls mit dem ultrakalten Ensemble. Daher könnte der Ionisationspuls beispielsweise eine "verbleibende" Population, die vom vorherigen Pump-Puls in die gebundenen Zustände der $5S+5P$ -Asymptote überführt wurde, nachweisen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei hintereinander gesendeten Pump-Pulsen liegt jedoch bei $10 \mu\text{s}$ und ist somit viel länger als die Lebensdauer der angeregten Zustände der $5S+5P$ -Asymptote (ns-Bereich, siehe Tab. 5.1). Das bedeutet, dass diese angeregten Zustände in den molekularen Grundzustand zerfallen noch bevor eine sukzessive Pump-Pulsfolge auf das Ensemble trifft. Die quantenmechanischen Simulationen zeigen, dass durch den Franck-Condon-Überlapp zwischen den gebundenen Vibrationsniveaus des angeregten Zustands und denen des Grundzustands auch eine kohärente Bevölkung des Grundzustands möglich ist. In Abb. 5.25 sind die Besetzungsverteilungen der gebundenen Vibrationsniveaus des Triplett- bzw. Singlett-Grundzustandes während der Anregung in die 0_u^+ bzw. 1_g Zustände mit dem gleichen Pump-Puls bei einer Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt zur D2-Linie dargestellt. Analog zum angeregten Zustand werden überwiegend höhere gebundene Vibrationsniveaus besetzt. Die Anzahl der gebundenen Vibrationsniveaus im Singlett-Grundzustand ist dreimal höher

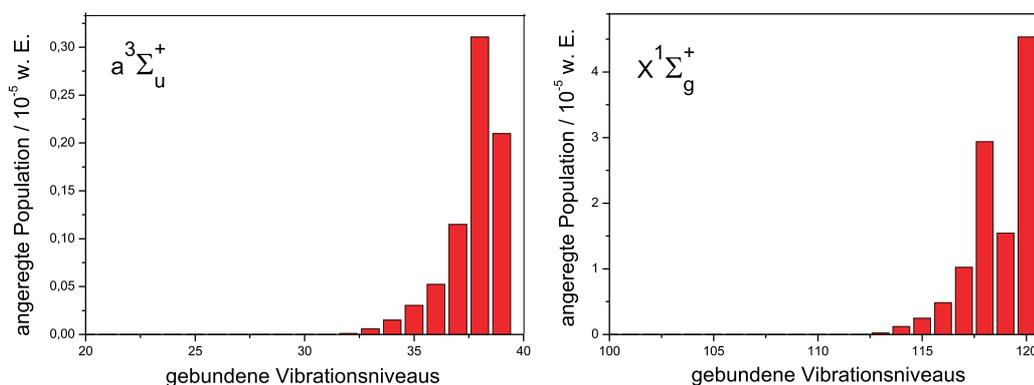


Abbildung 5.25: Berechnete Besetzungsverteilung der gebundenen Vibrationsniveaus des $a^3\Sigma_u^+$ - und $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustands nach der Anregung in der 0_u^+ bzw. 1_g Zustände durch einen Pump-Puls, dessen Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt gegenüber der D2-Linie ist.

als die im Triplet-Grundzustand. Die Gesamtpopulation im $a^3\Sigma_u^+$ -Zustand ist zwar eine Größenordnung kleiner als im $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand, dennoch liegen diese Werte jeweils 2-3 Größenordnungen unter den Gesamtwerten der Besetzung im angeregten Zustand. Der Beitrag der durch den Pump-Puls kohärent erzeugten Grundzustandsmoleküle zum Signal ist sehr niedrig im Vergleich zu dem Anteil der spontan emittierten Moleküle aus dem angeregten Zustand. Desweiteren wird im nächsten Abschnitt gezeigt, dass das Verhältnis der zwischen positiven und negativen Verzögerungszeiten detektierten Signale trotz Änderung der spektralen Kantenposition des Pump-Pulses konstant bleibt.

Die systematische Untersuchung der oben beschriebenen Effekte wurde sowohl mit einem an der D1-Linie, als auch mit einem an der D2-Linie spektral gefilterten Anregungspuls durchgeführt. Es werden hauptsächlich die Ergebnisse der Pump-Probe-Experimente an der D2-Linie analysiert, welche aufgrund des größeren Übergangsdipolmomentes ein wesentlich höheres Ionensignal zeigen. Um das Ionensignal zu glätten, wurde jedes Pump-Probe-Spektrum einer 30-fachen Mittelung ausgesetzt.

5.5.4 Abhängigkeit des Ionensignals von der Probe-Puls Wellenlänge

Die Abfrage des angeregten Zustandes ist durch den Probe-Puls gewährleistet, dessen Energie und Wellenlänge einen entscheidenden Einfluss auf das Ionensignal haben. Die zur Ionisation erforderliche Wellenlänge wurde von einem NOPA-Verstärker geliefert (siehe Abschnitt 5.3.4). Die Ausgangsleistungskurve des NOPA's für das im Experiment relevante Einsatzgebiet ist in Abb. 5.26 dargestellt.

Im Bereich konstanter Probe-Pulsenergien wurden zeitaufgelöste Spektren bei unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen. Das spektrale Abschneiden des Pump-

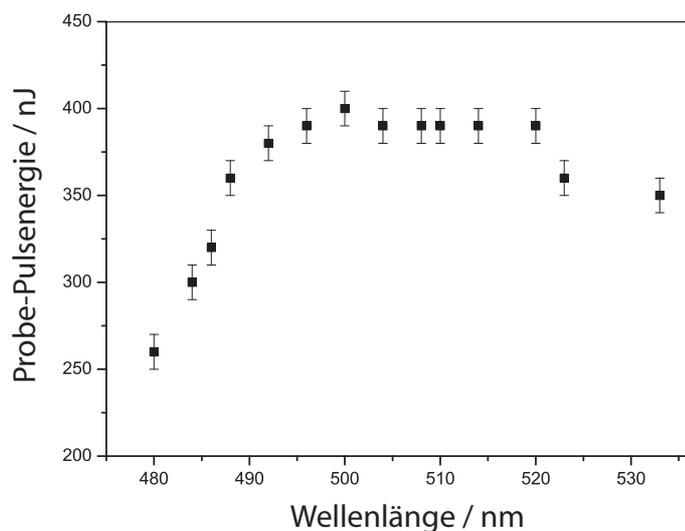


Abbildung 5.26: Ausgangspulsenergie des NOPA's in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Pulses wurde für diese Messreihe auf eine Kantenposition von 14 cm^{-1} rotverstimmt zur atomaren D2 Resonanz festgelegt. Abb. 5.27(a) zeigt einen deutlichen Signalabfall für größere Wellenlängen, der sowohl bei positiver als auch bei negativer Zeitverzögerungen zu beobachten ist. Während die Modulationen des Ionensignals bei kleineren Probe-Wellenlängen gut ausgeprägt sind, zeigen die Oszillationen eine verwaschene Struktur bei größeren Wellenlängen. Das liegt wahrscheinlich an der Pulsdauer des Probe-Pulses, welcher bei der Frequenzdurchstimmung eine leichte zeitliche Veränderung erfährt. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde eine Faltung der berechneten angeregten Population mit unterschiedlich breiten Gauß-Pulsen durchgeführt. Die Fläche unter der Gauß-Einhüllenden wurde dabei konstant gehalten. Abb. 5.27 (b) zeigt das Ergebnis der Simulation für fünf verschiedene Probe-Pulsdauern. Es ist erkennbar, dass je kürzer der Probe-Puls ist, desto schärfer die Modulationen bei positiver Zeitverzögerung sind. Während der Pump-Probe-Aufnahmen hatte der Ionisationspuls eine Dauer von ca. 500 fs bei einer Zentralwellenlänge von 505 nm. Entsprechend der Simulation würde eine Verstimmung der Probe-Wellenlänge auf 516 nm einer Pulsdauer von etwa 800 fs eignen. Somit wird bei $t=0$ der Überlapp von Pump- und Probe-Puls breiter und verschmilzt mit dem Maximum der ersten Oszillation.

Um weitere Details des Ionisationsprozesses zu erhalten wurde für verschiedene Wellenlängen das mittlere Rb_2^+ -Signal im Bereich negativer Verzögerung (-9 ps bis -3 ps) und positiver Verzögerung (12 ps bis 18 ps) untersucht. Bei kleineren Wellenlängen steigt das Ionensignal für beide Zeitverzögerungen und ein maximaler Niveauunterschied zwischen positiver und negativer Verzögerung ist bei 496 nm erkennbar. Eine optimale Ionisationseffizienz der angeregten Population aus der 5S+5P-Asymptote

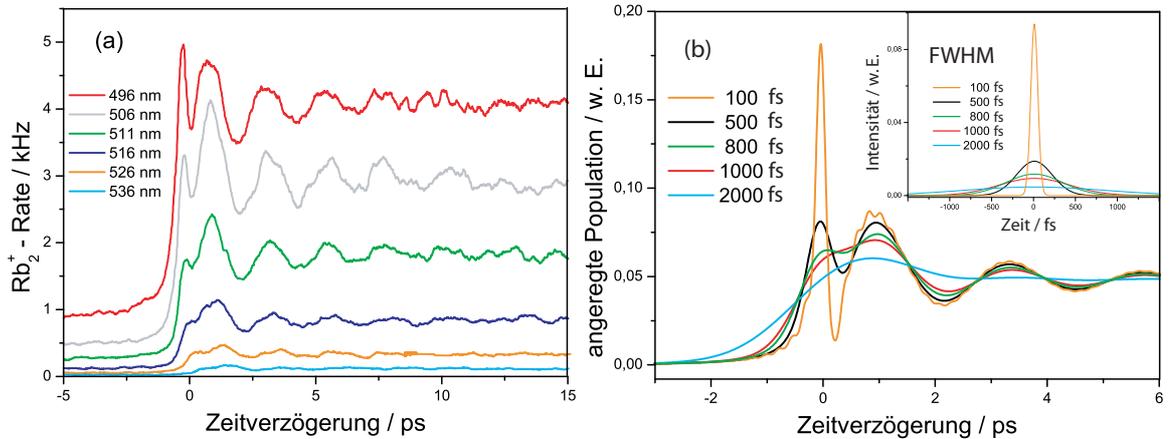


Abbildung 5.27: (a) Rb_2^+ -Signal in Abhängigkeit von der Probe-Puls-Wellenlänge im Bereich konstanter Pulsenergie. (b) Berechnete Population des angeregten Zustands nach Faltung mit unterschiedlich breiten Gauß-Pulsen (Teilbild).

würde theoretisch für eine Zentralwellenlänge des Probe-Pulses von etwa 476 nm erwartet. Diese liegt knapp unterhalb des NOPA-Verstärkungsbereichs bei einer Pump-Wellenlänge von 785 nm. In Abbildung 5.28 ist ein deutliches Schwellenverhalten des Ionensignals erkennbar.

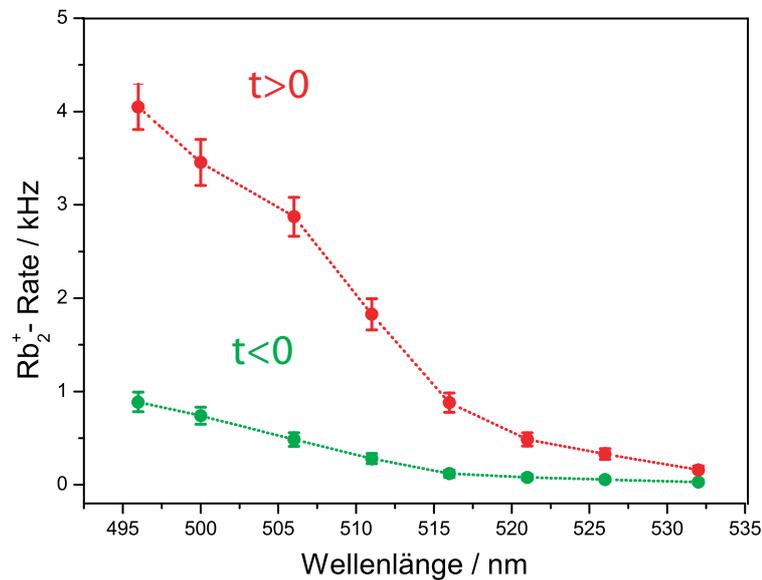


Abbildung 5.28: Mittleres Ionensignal für negative (grün) und positive (rot) Zeitverzögerung in Abhängigkeit von der Probe-Puls Wellenlänge bei einer Anregung 14 cm^{-1} rotverstimmt zur atomaren D2 Resonanz. Das Schwellenverhalten des Ionensignals weist darauf hin, dass das detektierte Signal aus der Anregung der $5S+5P$ -Asymptote resultiert.

Dieses ist ein klares Indiz für den resonanten Multiphoton-Ionisationsprozess, dessen schematischer Ablauf in Abb. 5.29 dargestellt ist. Demnach überführt ein spektral abgeschnittenen Pump-Puls die Population aus dem elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustände der 5S+5P-Asymptote und der Probe-Puls weist dessen Besetzung resonant nach. Die Simulation der angeregten Population der 5S+5P-Asymptote gibt das Verhalten des Ionensignals mit einer großer Genauigkeit wieder und bestätigt somit den einphotonischen Charakter des Anregungsschrittes. Nach einem früheren Interpretationsansatz sollten für die Erklärung des Signalverlaufs höher angeregte Zustände in dem Nachweisprozess einbezogen werden [79]. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Beteiligung weiterer angeregter Zustände nicht notwendig ist. Für zu niedrige Energien des Probe-Pulses kann der Ionenzustand nicht

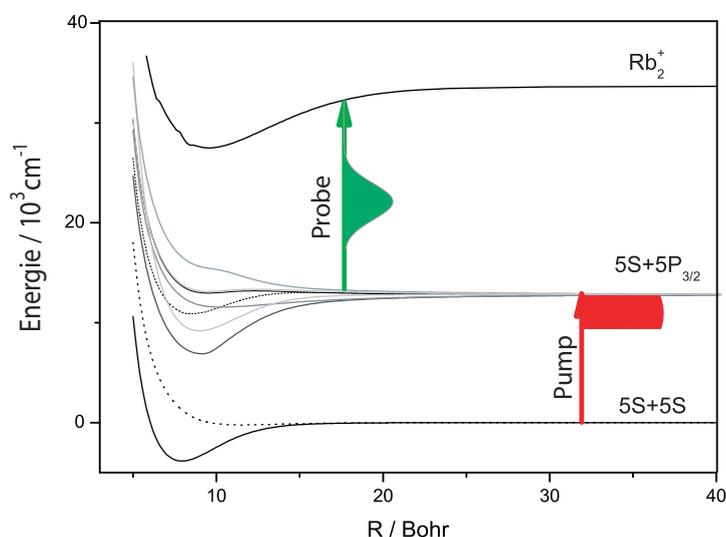


Abbildung 5.29: Pump-Probe-Schema zur Anregung und Nachweis ultrakalter Rb-Moleküle. Der Pump-Puls überführt die Population einphotonisch aus dem Grundzustand in den angeregten Zustände der 5S+5P-Asymptote. Die Ionisation durch den Probe-Puls erfolgt resonant durch den grünen NOPA-Puls.

mehr resonant erreicht werden, was in der zeitaufgelösten Messungen durch das Absinken des Ionensignals deutlich wird.

5.5.5 Abhängigkeit des Ionensignals von der Kantenposition des Pump-Pulses

Zur Untersuchung des Rb_2^+ -Signals wurden Pump-Probe-Spektren bei Kantenpositionen rot und blau verschoben relativ zur D2-Linie aufgenommen und zugehörige quantenmechanische Simulationen durchgeführt. In Abb. 5.30 sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten Spektren für verschiedene, gegenüber der atomaren Resonanz rot-verstimmte Kantenpositionen dargestellt. Die Pump-Pulsenergie betrug nach dem

spektralen Schnitt ca. 120 nJ bei einer Zentralwellenlänge von 785 nm. Die Zentralwellenlänge des Probe-Pulses lag bei 505 nm und dessen Pulsenergie betrug nach dem letzten Spiegel des Lasertisches 70 nJ.

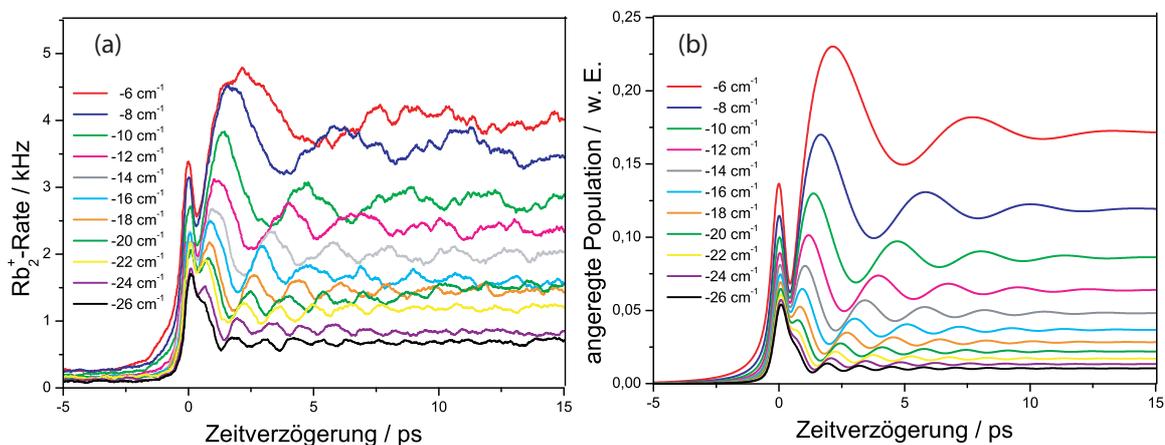


Abbildung 5.30: Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen (a) und Simulationen (b) für verschiedene in der Legende gekennzeichnete Kantenpositionen rotverschoben bezüglich der atomaren D2-Resonanzlinie.

Sowohl im Experiment als auch in der Simulation wurde mit steigender Rotverschiebung der Kantenposition eine Abnahme des mittleren Ionensignals, der Oszillationsperiode und -amplitude bei positiver Zeitverzögerung beobachtet. Die Nullpunktmaxima sinken ebenfalls mit zunehmender Verstimmung der Kantenposition.

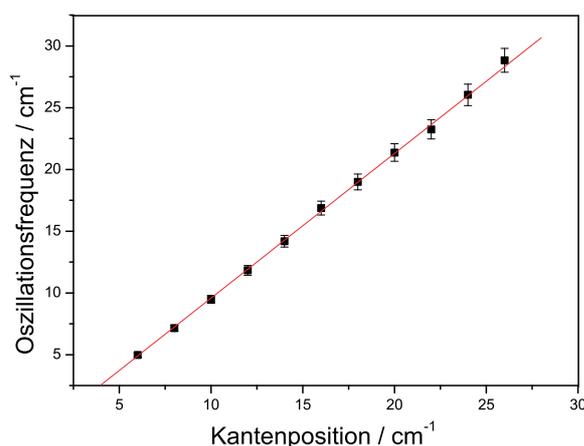


Abbildung 5.31: Kantenpositionsabhängigkeit der Oszillationsfrequenz des Pump-Probe-Ionensignals bei positiven Verzögerungszeiten.

Der kleiner werdende Abstand zwischen Nullpunkt und dem ersten Maximum der Oszillation führt zu einer Überlagerung der beiden Strukturen. Die Abklingzeit der Oszillationen scheint von der Kantenposition nicht beeinflusst zu werden. Dieses Verhalten konnte an der D2-Linie bis zu einer Rotverstimmung der Kantenposition von 80 cm^{-1} relativ zur atomaren Resonanz verfolgt werden. Eine Auftragung der Oszillationsfrequenz des Ionensignals gegenüber der Kantenverschiebung zeigt eine lineare Abhängigkeit (siehe Abb. 5.31). Das ist mit der im vorigen Abschnitt vorgestellten Interpretation der Pump-Probe-Spektren und deren charakteristischen Oszillationen übereinstimmend. Der Pump-Puls induziert durch seine Spitzenintensität zum Zeitpunkt $t=0$ einen Dipol, der mit der atomaren Resonanzfrequenz oszilliert. Dieser Dipol wechselwirkt mit dem langen Ausläufer des Laserfeldes, welches für verschiedene Kantenpositionen mit unterschiedlicher instantaner Frequenz oszilliert. Die Differenzfrequenz zwischen elektronischem Dipol und Feld spiegelt sich in der Signalmodulation bei positiver Zeitverzögerung wider.

In Abb. 5.32 sind die sich aus den Simulationen ergebenden Besetzungen der angeregten Vibrationsniveaus bei unterschiedlichen Kantenpositionen dargestellt. Die Population ist maximal in den Vibrationsniveaus deren Bindungsenergien kleiner als eine Wellenzahl sind. In diesem Energiebereich wird eine Abnahme der angeregten Population mit steigender Rotverstimmung der Kantenposition relativ zur D2-Linie beobachtet. Die Anregung dieser Niveaus durch den Pump-Puls erfolgt nicht-resonant.

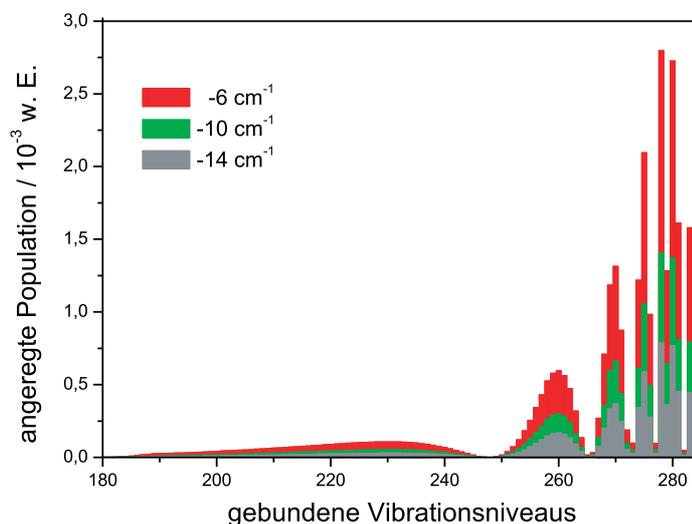


Abbildung 5.32: Besetzung der gebundenen Vibrationsniveaus des angeregten $1g$ -Zustands nach der Wechselwirkung mit dem Pump-Puls für drei in der Legende gekennzeichnete Kantenpositionen rotverschoben relativ zur D2-Linie.

Der Einfluss der spektralen Abschneideposition des Pump-Pulses auf das Ionensignal wird zunächst für positive und negative Verzögerungszeiten einzeln betrachtet

(Abb. 5.33). Dazu wurde das molekulare Ionensignal im Bereich von -8 ps bis -5 ps für negative Verzögerung, bzw. im Bereich von 15 ps bis 20 ps für positive Verzögerung gemittelt. Beide Signale aufgetragen gegen die Kantenposition zeigen einen ähnlichen Verlauf. Für positive Verzögerungen wurde das durch die Simulation erhaltene Ergebnis als durchgezogene Linie eingefügt. Das Verhältnis der beiden gemittelten Ionensignale ergibt ein konstantes Niveau bei etwa 0,1. Die Skalierung der angeregten Bevölkerung mit einem Faktor von 0,1 liefert die Anzahl der Moleküle, die durch spontane Emission im Grundzustand erzeugt werden.

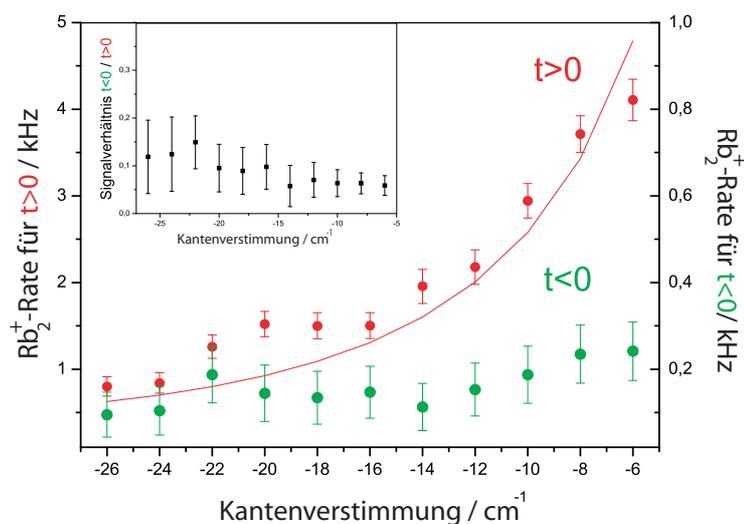


Abbildung 5.33: Gemitteltetes Ionensignal für positive (rot) bzw. für negative (grün) Zeitverzögerung in Abhängigkeit von der Kantenposition. Die durchgezogene Linie entspricht der simulierten angeregten Population für positiven Verzögerungszeiten. Im Teilbild ist das etwa konstante Verhältnis der beiden Signale für unterschiedliche Kantenpositionen dargestellt.

Nach der Untersuchung des Pump-Probe-Signals mit einem Pump-Puls, dessen Kantenposition gegenüber der atomaren Resonanz rotverstimmt gewählt wurde, stellte sich die Frage, ob ein Puls dessen Kantenposition blauverstimmt zur D2-Linie wird auch einen Einfluss auf das molekulare Ionensignal hat. In diesem Sinne wurde nun der gesamte rote Teil des Pump-Puls-Spektrums geblockt. Die Zentralwellenlänge des Pulses wurde nicht verändert. In Abb. 5.34 ist das simulierte Spektrum und das zeitliche Profil eines Pump-Pulses mit einer Kantenposition 10 cm^{-1} blauverstimmt relativ zur D2-Linie dargestellt. Mit dieser Pulsform, die nur die blaue spektrale Komponente bezüglich der D2-Linie beinhaltet ist die resonante Anregung repulsiver Potentiale möglich. Die numerische Rechnungen haben jedoch gezeigt, dass die Form der Potentiale keine entscheidende Rolle in dem beobachteten Prozess spielt, da der Populationstransfer nicht-resonant zwischen zwei sehr schmalen Energiebändern folgt.

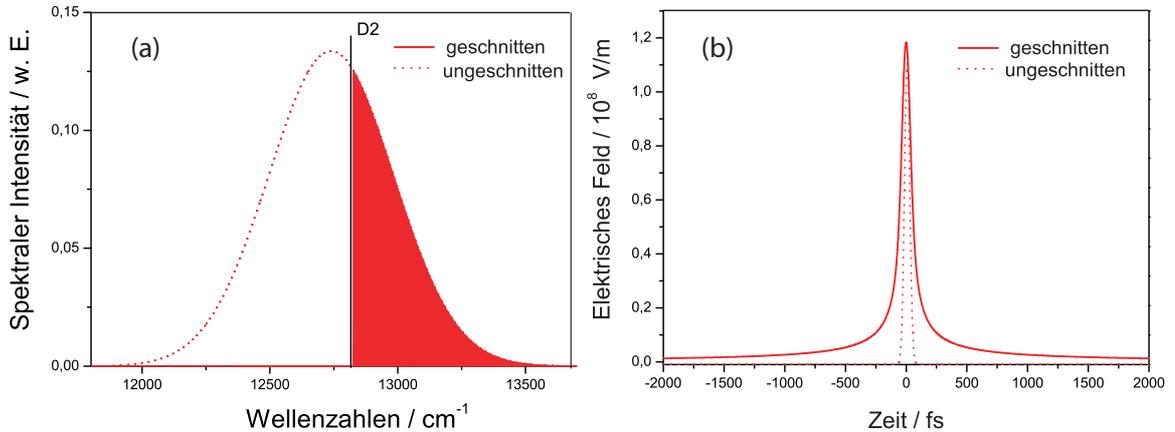


Abbildung 5.34: (a) Dargestellt sind ein ungeschnittenen Pump-Puls (gestrichelt) und ein spektral abgeschnittenen Pump-Puls (durchgezogen) mit einer Kantenposition 10 cm^{-1} blauverschoben gegenüber der D2 atomaren Resonanz. (b) Zeitprofil des Pump-Pulses ohne (gestrichelt) und mit (durchgezogen) spektraler Filterung.

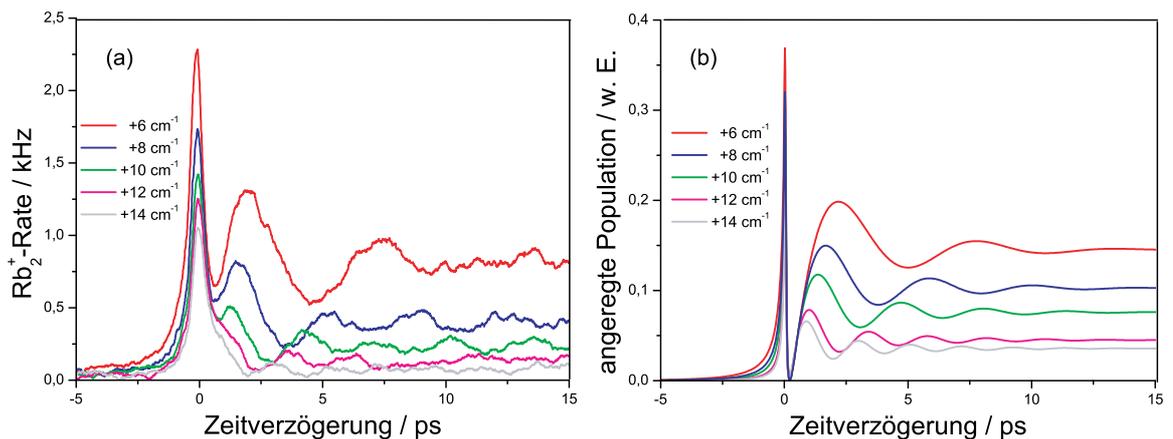


Abbildung 5.35: (a) Pump-Probe-Spektren an der D2-Linie bei verschiedenen Kantenpositionen blau verschoben gegenüber der atomaren Resonanz. (b) Angeregte Population erhalten durch quantendynamische Berechnungen für die gleichen Kantenpositionen wie in (a).

Die Pump-Probe-Messungen mit Kantenpositionen blau verschoben bezüglich der D2-Linie zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die bisher in Abb. 5.35 präsentierten zeitaufgelösten Spektren. Die Ionensignale bei positiver Zeitverzögerung weisen Oszillationen auf, deren Periode mit Oszillationsperioden bei Kantenpositionen die gleich rotverschoben zu der D2-Linie wurden, übereinstimmen. Es wurde nur ein quantitativer Unterschied festgestellt, der sich in der Ionensignalhöhe äußert. Die Simulationen spiegeln diese Signaldifferenz wider und lassen darauf schließen, dass die Ursache in der höheren spektralen Intensität des Anregungspulses an der Schnitt-

stelle zur D2-Linie für die rotverstimmte Kante liegt. Weitere Ergebnisse der Pump-Probe-Experimente mit einem Anregungspuls spektral blau geschnitten bezüglich der D2-Linie werden in dieser Arbeit aufgrund der Ähnlichkeit zur roten Seite nicht präsentiert.

Eine weitere kantenabhängige Untersuchung des Ionensignals wurde mit einem von der roten Seite geschnittenen Pump-Puls, dessen Spektrum die atomare D2-Resonanz beinhaltet, durchgeführt (Abb. 5.36). Um die Entvölkerung der gefangenen

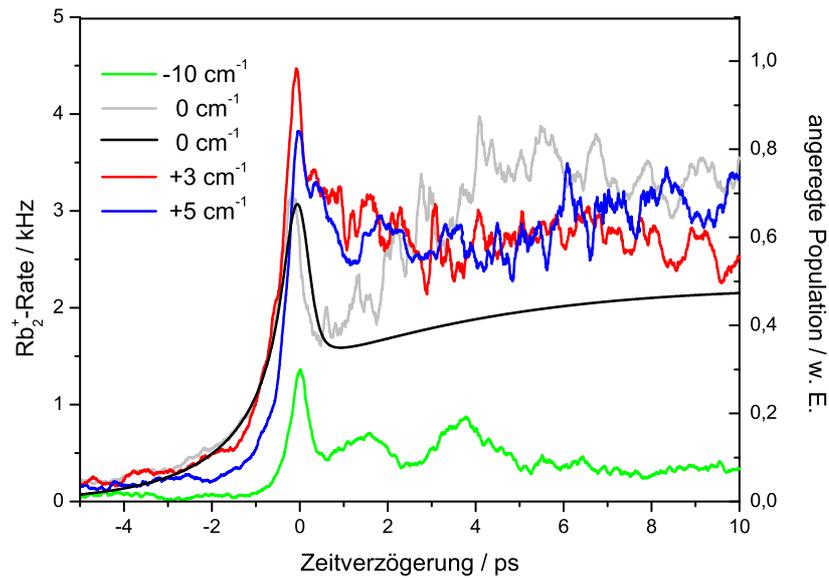


Abbildung 5.36: Pump-Probe-Spektren erhalten bei einer Rotverstimmung der Pump-Puls formenden Kante von 10 cm^{-1} relativ zur D2-Linie (grün), bei einer Kantenposition direkt an der D2-Resonanzfrequenz (grau) und bei zwei Kantenstellungen blauverschoben relativ zur D2-Linie (+3, bzw. +4) wobei die Resonanz selbst im Spektrum enthalten ist. Das Signalverhalten für eine Kantenposition direkt an der Resonanz ist in der Simulation (schwarz) wiedergegeben.

Atome zu verhindern, wurde die spektrale Intensität des Pulses reduziert. Für eine Kantenposition 10 cm^{-1} rotverstimmt zur D2-Resonanz wurde in diesem Fall nur etwa ein zehntel des Ionensignals detektiert im Vergleich zum in Abb. 5.30 gezeigten Pump-Probe-Spektrum mit der gleichen spektralen Schnittposition. Sobald das Pump-Puls-Spektrum die atomare D2-Linie enthält, steigt das Ionensignal stark an und das Nullpunktmaximum wird breiter. Dieses Verhalten konnte auch die Simulation mit der Kantenposition direkt an der D2-Linie qualitativ gut beschreiben. Die quantitative Abweichung zwischen dem berechneten und dem gemessenen zeitaufgelösten Spektrum bei positiver Verzögerung ist auf die experimentelle Ungenauigkeit

der Kantenpositionsbestimmung zurückzuführen. Bei $t > 0$ wurde ein Faktor 10 Unterschied zwischen dem Signal mit einem Pump-Puls dessen Spektrum die atomare D2-Resonanz enthält und der molekularen Ionenrate die von einem 10 cm^{-1} rotverschoben zur D2-Linie geschnittenen Anregungspuls erzeugt wurde, gefunden. Die Ursache dafür liegt an der hohen spektralen Intensität des Pulses unmittelbar an der atomaren Resonanz. Die sonst typische Oszillationen bei positiver Zeitverzögerung sind nicht mehr vorhanden, da die Frequenzdifferenz zwischen dem elektrischen Dipol und Feld direkt an der atomaren Resonanz beinahe Null ist. Durch das Miteinbeziehen blauer Frequenzen zusätzlich zur D2-Linie und der roten Seite des Pump-Puls-Spektrums (siehe Abb. 5.36) wurde experimentell ebenfalls ein hohes Ionensignal ohne Oszillationen erhalten. Die entsprechenden quantendynamischen Berechnungen liefern in diesem Fall unpräzise Informationen, da das Fourier-Gitter nicht richtig angepasst wurde. Auffällig ist der Ionensignalanstieg bei negativer Zeitverzögerung, sobald die atomare D2 Resonanzfrequenz Teil des Anregungsspektrums war. Dies folgt aus der höheren Intensität der für die Anregung entscheidenden Frequenzen auf der negativen Zeitachse des elektrischen Feldes. Diese Frequenzen wechselwirken noch vor dem Pulsmaximum mit dem neutralen Atomen und erzeugen ein entsprechendes Ionensignal.

5.5.6 Abhängigkeit des Ionensignals von der Pump-Pulsenergie

Für eine weitere Charakterisierung der im ultrakalten Ensemble auftretenden Prozesse wurden Pump-Pulsenergie abhängige Messungen durchgeführt. Analysiert wurde jeweils das mittlere Ionensignal bei einer Zeitverzögerung von $+15 \text{ ps}$. Die Abschwächung des Pump-Pulses, dessen Kantenposition 14 cm^{-1} rotverschoben relativ zur D2-Linie eingestellt wurde, erfolgte mit Hilfe des Flüssigkristallmodulators. Die erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 5.37 (a) schwarz dargestellt. Die Erhöhung der Pump-Pulsenergie führt zum Anstieg des mittleren Ionensignals. Für kleine Pump-Pulsenergien deutet das Ionensignal auf einen quadratischen Verlauf, während für größere Pulsenergien eher ein lineares Verhalten zu beobachten ist. Die berechneten Werte der angeregten Population (rot dargestellt in Abb. 5.37 (a)) im experimentell zugänglichen Energiebereich geben das beobachtete Verhalten sehr gut wieder.

Die Simulation der angeregten Population ist auch in größeren Energiebereichen möglich, welche im Experiment nicht erreichbar sind. Hier zeigen die Rechnungen eine zyklische Variation der Besetzung mit der Pump-Pulsenergie. Das periodische Verhalten weist auf Rabi-Oszillationen hin, d. h. auf einen Effekt der im Bereich mittlerer bis starker elektromagnetischer Felder in Zwei-Niveausystemen auftritt. Das zyklische Verhalten des Ionensignals bzw. der simulierten angeregten Population in Abhängigkeit der Pump-Pulsenergie wurde auch an der D1-Linie beobachtet [131]. Die berechnete Population an der D1-Linie zeigt ein höheres Niveau, aber einen langsameren

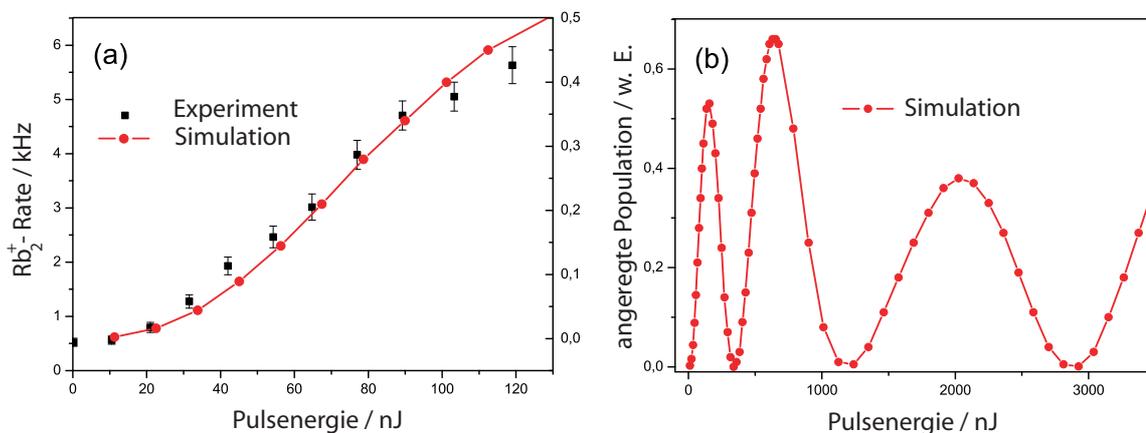


Abbildung 5.37: (a) Mittleres Ionensignal (schwarz) und berechnete Besetzung (rot) für positive Zeitverzögerung in Abhängigkeit der experimentell zugänglichen Pump-Pulsenergie. (b) Das zyklische Verhalten der simulierten angeregten Besetzung bei großen Energien deutet auf Rabi-Oszillationen hin. Sowohl die experimentellen Werte, als auch die Simulationen wurden mit einem Pump-Puls an der D2-Linie durchgeführt.

Anstieg der Kurve für die gleiche Energie des Anregungspulses. Für den schnelleren Zyklus an der D2-Linie konnte das höhere Übergangsdipolmoment identifiziert werden.

Das Auftreten einer Rabi-Oszillation ist auch in der ungefalteten Besetzung zu erkennen. Abbildung 5.38 zeigt den simulierten zeitlichen Verlauf der Population (rot) und das resultierende gefaltete Signal (grün) in den wichtigsten Energiebereichen am Beispiel der D2-Linie. Für kleine Pulsenergien ist die Anregung durch die Wechselwirkung mit dem Intensitätsmaximum des Pump-Pulses relativ gering. Ab ca. 10 nJ nimmt die Besetzung deutlich zu und zeigt nach dem Maximum bei $t=0$ Oszillationen auf einem niedrigen Niveau. Durch die Faltung mit dem gaußförmigen Probe-Puls nimmt das Intensitätsmaximum leicht ab und folgt bei positiver Verzögerung der ungefalteten Besetzung. Bei einer Pulsenergie von 225 nJ ist die Besetzung für eine positive Zeitverzögerung etwa gleich groß wie das Nullpunktmaximum. Die Faltung bewirkt in diesem Fall eine Abnahme der Nullpunktintensität, während bei positiver Verzögerung kaum eine Änderung auftritt. Für eine Pulsenergie von 788 nJ steigt die Population bei $t>0$ über die des Intensitätsmaximums am Nullpunkt, und durch die zweite Kante hervorgerufene kleine Oszillationen werden stärker ausgeprägt. Durch die Faltung werden diese Strukturen jedoch verbreitert und damit nicht mehr sichtbar. Bei größeren Pump-Pulsenergien wird immer mehr angeregte Population bei negativer Zeitverzögerung auftreten und der oben beschriebenen Verlauf wiederholt sich. Das im gefalteten Signal beobachtete Nullpunktmaximum ist nur in schmalen Energiebereichen auflösbar. Für jedes Teilbild wurden auch die entsprechenden gebundenen Vibrationsniveaus des angeregten $2u$ -Zustands dargestellt. Die Verteilung

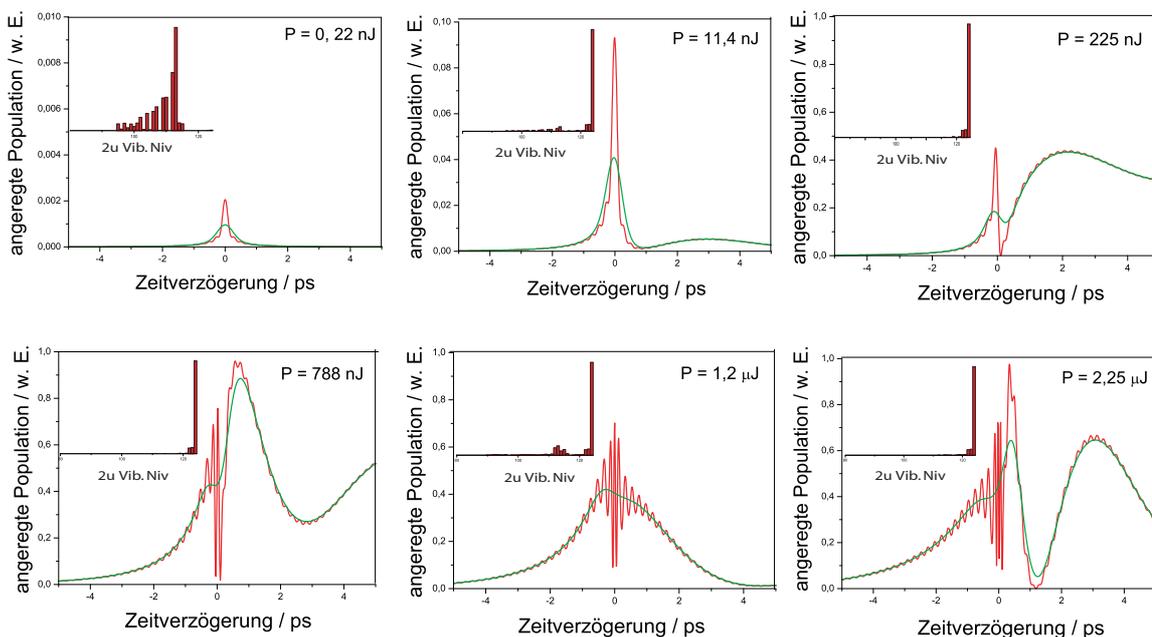


Abbildung 5.38: Die zeitabhängige Besetzung (rot) und das gefaltete Signal (grün) für verschiedene Pump-Pulsenergien bei einer Kantenposition 5 cm^{-1} rot-verstimmt gegenüber der atomaren D2-Resonanz. In der linken Ecke der Teilbilder ist jeweils die Besetzung der gebundenen Vibrationsniveaus des simulierten angeregten 2u-Zustandes dargestellt.

der angeregten Besetzung ist mit Ausnahme der Energiebereich unterhalb einer nJ, in den letzten Vibrationsniveau direkt an der Dissoziationsgrenze konzentriert. Die Population im Energiebereich von 0,22 nJ ist um einen Faktor 10^5 kleiner als die restliche Besetzung.

Die Abhängigkeit des Ionensignals von der Probe-Pulsenergie konnte wegen des kleinen variierbaren Leistungsintervalls des NOPA's bei einer festen Wellenlänge nur eingeschränkt untersucht werden. Die geringe Anzahl der Messpunkte macht diese Analyse nicht aussagekräftig, lässt aber einen linearen Verlauf vermuten.

5.5.7 Abhängigkeit des Ionensignals von einem linearen Chirp des Pump-Pulses

Bei der Anwendung von spektral phasenmodulierten Pulsen auf ultrakalte Ensembles wäre laut theoretischer Vorhersagen [132–135] eine Erhöhung der ungebunden-gebunden Anregungseffizienz durch adiabatische Übergänge möglich. Aus diesem Grund wurden nun mit Hilfe des Flüssigkristallmodulators unterschiedliche quadratische Phasen (linearer Chirp) auf den Pump-Puls geschrieben. Die spektrale Filterung des Anregungspulses in der Fourierebene erfolgte unmittelbar nach dem Pulsformer. Die

Kantenposition wurde auf 8 cm^{-1} rotverstimmt relativ zur D2-Linie festgelegt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.39 für beide, positive (a) und negative (b) lineare Chirp-werte zwischen 0 fs^2 und 90000 fs^2 dargestellt. Die entsprechenden Simulationen (c) und (d) zeigen einen Verlauf der den experimentellen Spektren ähnlich ist.

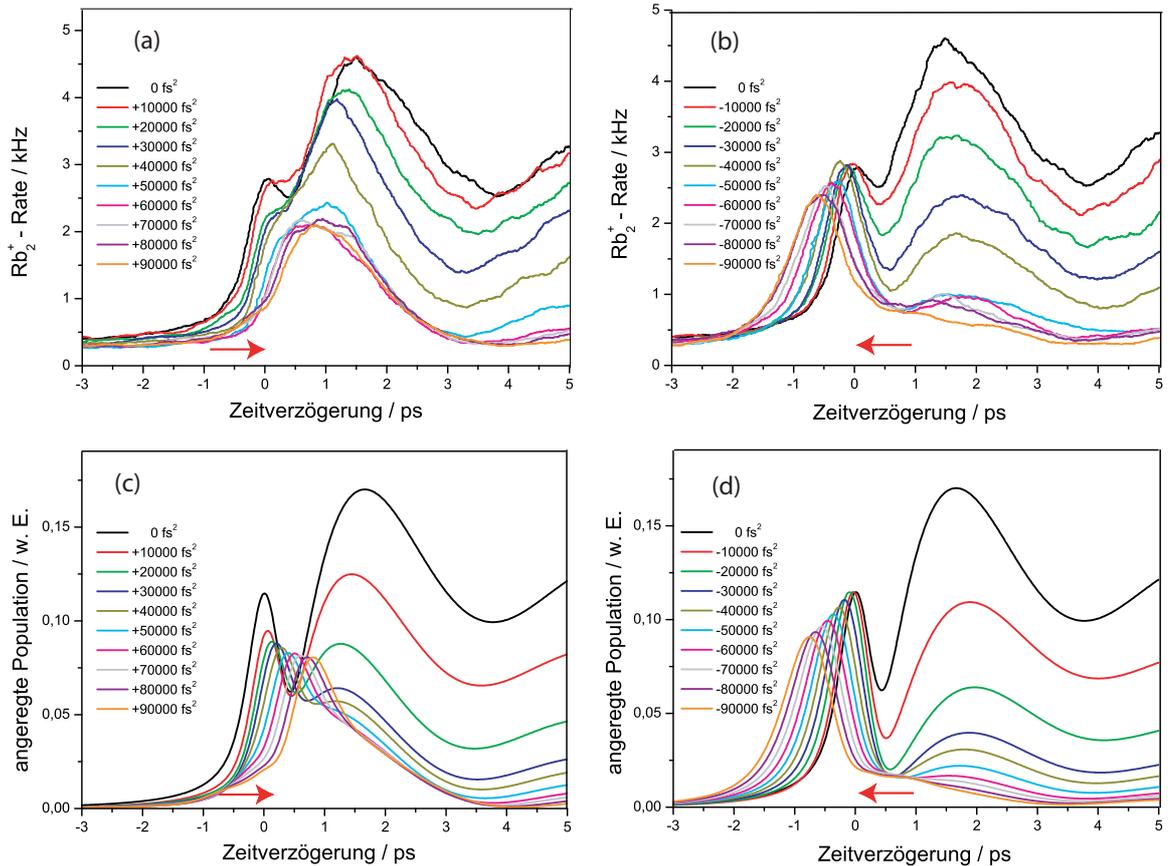


Abbildung 5.39: Pump-Probe-Spektren bei verschiedenen quadratischen Phasenmodulationen des Anregungspulses. Die experimentell aufgenommene zeitaufgelöste Spektren (a) und (b) sind durch die entsprechenden quantendynamischen Simulationen (c) und (d) gut beschrieben. Mit zunehmenden Chirp kann außer der Signalabnahme auch eine Verschiebung des Nullpunktmaximums beobachtet werden.

Eindeutig zu erkennen ist, dass mit zunehmendem positiven und negativen Chirp die Rb_2^+ -Zählrate abnimmt. Ein weiteren Effekt gechirpter Anregungspulse äussert sich in der Verschiebung des Nullpunktmaximums. Mit steigendem positiven Chirp nähert sich das Nullpunktmaximum dem ersten Oszillationsmaximum, während bei negativem Chirp genau der umgekehrte Effekt auftritt. Die Form und die Periode der Oszillationen bei $t > 0$ bleiben unverändert sowohl bei positiver als auch bei negativem linearem Chirp. Die Experimente wurden noch für zwei weitere Kantenpositionen

(14 cm^{-1} und 20 cm^{-1}) wiederholt, die Ergebnisse zeigen einen ähnlichen Verlauf. In Abb. 5.40(a) ist das mittlere Ionensignal bei positiver bzw. negativer Zeitverzögerung für unterschiedliche quadratische Phasenmodulationen aufgetragen. Eine symmetrische Absenkung der Ionensignalhöhe relativ zu der molekularen Signalstärke erzeugt von einem ungechirptem Puls, wurde sowohl für $t > 0$ als auch für $t < 0$ beobachtet. Im Teilbild (b) ist die Abhängigkeit der Pump-Pulsbreite vom linearen Chirp dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass die Pulsdauer für größere quadratische Phasenmodulationen zunimmt.

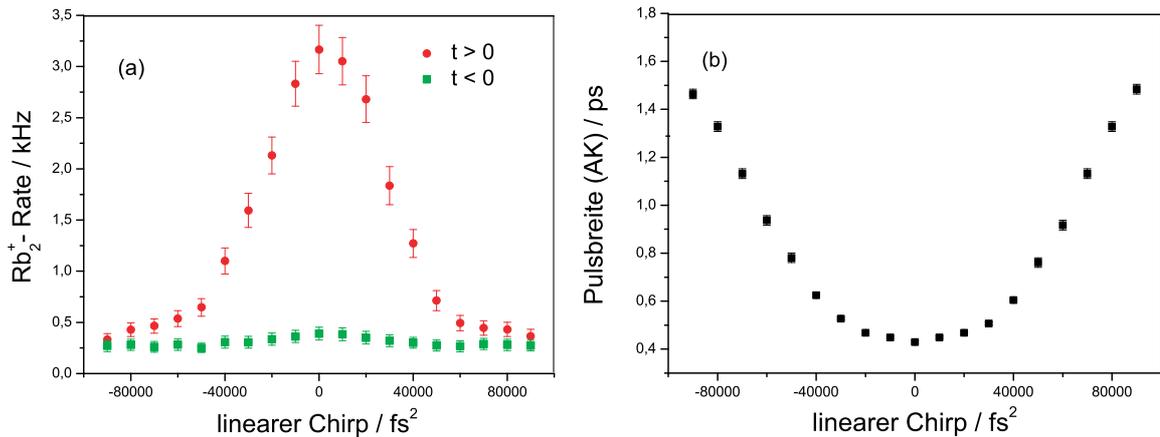


Abbildung 5.40: (a) Mittleres Ionensignal für unterschiedlich stark positiv und negativ gechirpte Pump-Pulse. (b) Autokorrelationsbreite des Pump-Pulses nach quadratischer Phasenmodulation und spektraler Filterung als Funktion des linearen Chirps.

Wie schon bereits im Abschnitt 5.5.3 erwähnt wurde, ist die Kerndynamik auf der betrachteten Zeitskala von einigen Femtosekunden vernachlässigbar. Die durch die quadratische Phasenmodulation und die spektrale Filterung des Anregungspulses beobachtete Signaländerung entsteht durch ein elektronisches Verhalten des detektierten Quantenzustands. Die unterschiedlichen Chirps verursachen eine Phasenänderung des elektrischen Feldes relativ zum induzierten molekularen Dipol. Dies hat zur Folge, dass der Populationstransfer durch einen phasenmodulierten Pump-Puls kleiner wird als die Bevölkerung durch einen unmodulierten Puls. Die hohe Peakintensität bei dem Pulsmaximum wird benötigt um eine nicht-resonante Anregung der $5S+5P$ -Zustände zu gewährleisten. Bei einem positiven Chirp eilen die roten Frequenzanteile des Pulses (nieder-energetisch) den blauen Anteilen (höch-energetisch) voraus. Das bewirkt eine Verschiebung des Nullpunktmaximums zu positiven Zeiten, da die relevante Frequenzkomponenten zu einem späteren Zeitpunkt kommen. Ein negativer Chirp hat die umgekehrte Wirkung.

Die chirpabhängigen Femtosekundenaufgelösten-Spektren ultrakalter Moleküle konnten keine signifikante Erhöhung der angeregten Besetzung bewirken. Das liegt an der

nicht-resonanten Anregung des ungebunden-gebunden Übergangs. Eine chirpabhängige resonante Anregung wurde bereits mit Nanosekunden-Laserpulsen durchgeführt [136]. Hierbei wurde gezeigt, dass eine einfache Änderung des Chirp-Vorzeichens durch mehrfach kohärente Wechselwirkung zwischen dem molekularen Wellenpaket und dem Lichtfeld die Unterdrückung der atomaren Stoßrate ermöglicht. Als Übergang von Nano- zu Femtosekunden ist als nächstes die Anwendung gechirpter Pikosekunden-Laserpulse zur Kontrolle ultrakalter Moleküle vorgesehen.

5.5.8 Variation der *bright state fraction* p

In diesem Abschnitt wird das molekulare und das atomare Ionensignal von Rubidium bei unterschiedlichen *bright state fraction*-Werte p (siehe Abschnitte 5.2.3 und 5.5.1) untersucht. Wie schon erwähnt ist p das Verhältnis zwischen der Population des oberen Hyperfeinstruktur-Niveaus ($F=3$) des Grundzustandes zur Gesamtpopulation im Grundzustand ($F=2$ und $F=3$). Ein Wert von 100% bedeutet, dass sich die ganze Population des Grundzustandes im oberen, sogenannten hellen Zustand befindet. Diese Messungen sind entscheidend um herauszufinden ob die nachgewiesenen Rb_2 -Ionen durch den Fallenlaser oder durch den fs-Laser photoassoziiert wurden. Die Abhängigkeit der angeregten Besetzung von p ist in den quantendynamischen Berechnungen nicht enthalten, deshalb werden nur experimentelle Daten präsentiert.

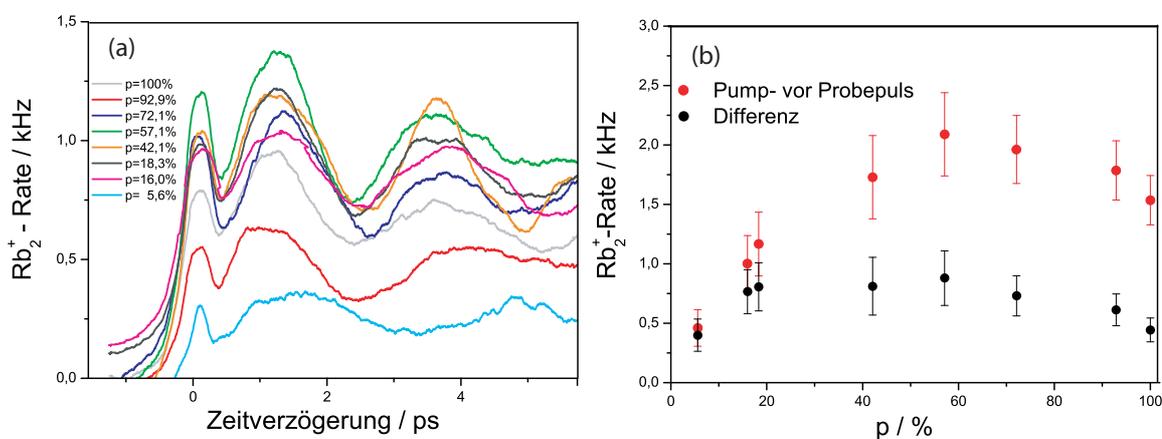


Abbildung 5.41: (a) Pump-Probe-Spektren der ultrakalten Rb_2 -Ionen in Abhängigkeit der *bright state fraction* p (siehe Legende). Für jedes p wurde aus dem Signal der Beitrag der Grundzustandmoleküle, der durch den Probe-Puls allein detektiert wurde, abgezogen. (b) p -Abhängigkeit des mittleren molekularen Ionensignals bei positiver Verzögerungszeit (Pump-Puls eilt dem Probe-Puls voraus - rot) und mittleres Rb_2^+ -Signal nach dem Abzug des durch den Probe-Puls allein nachgewiesenen Ionensignals (schwarz).

Zunächst wird die Abhängigkeit der molekularen Pump-Probe-Spektren von der *bright state fraction* p bei einer festen Kantenposition von 10 cm^{-1} rotverschoben

bezüglich der D2-Linie beschrieben. In Abb. 5.41 ist eine starke Variation der Rb_2^+ -Zählrate mit p zu erkennen. Zuerst steigt das Ionensignal mit zunehmender *bright state fraction*, sowohl bei negativen als auch bei positiven Verzögerungszeiten an. Bei $p \simeq 57\%$ wird ein Maximum erreicht, dann sinkt die molekulare Rate wieder langsam ab. Auch bei Variation der p -Werte zwischen 5 und 100% bleiben die (in vorigen Abschnitten vorgestellten) Signalmodulationen erkennbar.

Im Teilbild (b) ist das mittlere molekulare Ionensignal bei positiver Verzögerung einmal ohne (rot) und einmal mit (schwarz) Subtraktion der vom Fallenlaser im angeregten Zustand erzeugten Moleküle, gegen die *bright state fraction* p aufgetragen. Im Bereich des zeitaufgelösten Spektrums, in dem der Pump-Puls dem Probe-Puls voreilt, wurde das Ionensignal über die Messwerte ab einer Verzögerung von 5 ps für unterschiedliche p -Werte gemittelt. Der Probe-Puls ionisiert dabei die angeregten Moleküle, d. h. die, die vom fs-Pump-Puls erzeugt wurden, aber auch solche die durch Photoassoziation durch den Fallenlaser entstehen. Um den zeitabhängigen Anteil, der allein durch den fs-Pump-Puls angeregt wurde, zu erhalten, wurde das Rb_2^+ -Signal, das von der cw-Anregung des Fallenlasers stammt und durch den Probe-Puls ionisiert wird (siehe Abbildung 5.42(b)), vom Gesamtsignal abgezogen.

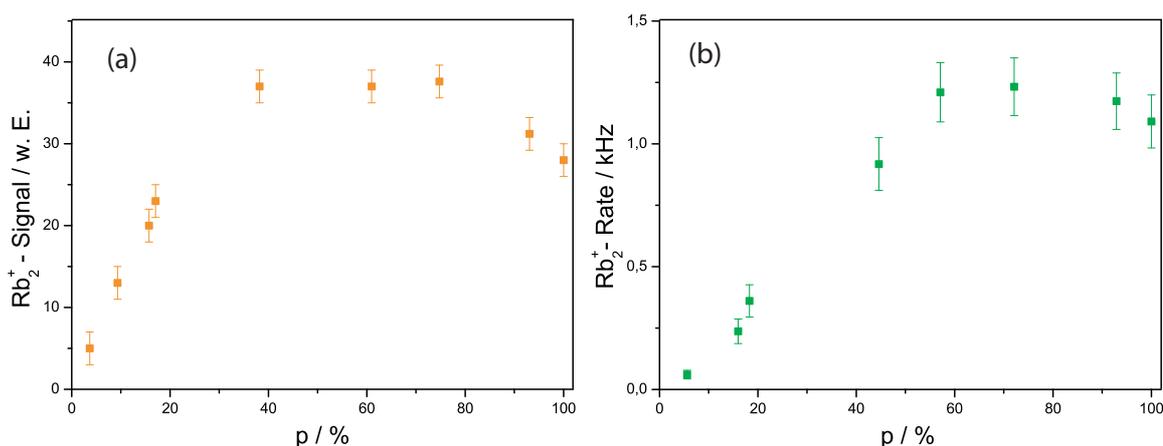


Abbildung 5.42: (a) Molekülsignal nachgewiesen mit dem Farbstofflaser durch REMPI bei unterschiedlichen p . Die Wellenlänge des Nanosekunden-Lasers lag bei 602,5 nm und die Pulsenergie betrug ca. 8 mJ bei einer Repetitionsrate von 10 Hz. (b) Rb_2 -Ionensignal detektiert nur mit dem Femtosekunden-Probe-Puls bei verschiedenen Dichten des ultrakalten Ensembles.

Der Probe-Puls allein erzeugt ein Ionensignal mit einem breitem Maximum um $p \simeq 60\%$. Ein ähnlicher *bright state fraction* abhängiger Verlauf der molekularen Ionenrate wurde auch bei der Ionisation des ultrakalten Ensembles mit einem Farbstofflaser (ohne fs-Lasersystem) beobachtet. Abbildung 5.42 vergleicht das durch die resonante Zwei-Photonen-Ionisation (REMPI) mit Hilfe des Farbstofflasers nachgewiesene Molekülsignal (a) mit der durch den fs-Probe-Puls abgefragten Ionenrate (b) bei

unterschiedlicher *bright state fraction* p . Der Farbstofflaser kann nur Grundzustandsmoleküle ionisieren. Diese sind auf den spontanen Zerfall der Moleküle zurückzuführen, die durch den Fallenlaser in angeregten Zuständen der $5S+5P_{3/2}$ -Asymptote gebildet wurden. Die Grundzustandsmoleküle befinden sich vorwiegend in höheren Schwingungsniveaus des metastabilen $^3\Sigma_u$ -Zustands [89, 124] und konnten nach der Ionisation mit einer Rate von ca. 0,5 Molekülen pro Nanosekunden-Puls vom TOF-Massenspektrometer detektiert werden. Die einzelnen Messpunkte in Abb. 5.42 (a) sind durch Mittlung über mehrere Farbstofflaserpulse entstanden. Diese zeigen ein steigendes Ionensignal, dessen Maximum auch bei $p \simeq 57\%$ erreicht wird. Danach fällt die molekulare Rate bei $p=100\%$ bis auf die Hälfte ihres Maximalwertes ab.

Es ist bekannt, dass die Dichte einer Dark-SPOT sich mit der *bright state fraction* ändert. Townsend *et al.* vermerkt ein Maximum bei $p=10\%$, der zu beiden Seiten abfällt [111]. Die Photoassoziationsrate hängt von der Dichte des ultrakalten Teilchensembles ab, also im Bereich von $p=10\%$ wird die höchste Molekülbildungsrate erwartet. Der Photoassoziationsschritt der Fallenlaser scheint aus dem Hyperfeinniveau $F=3$ des Grundzustandes zu beginnen, da mit ansteigender p die Population dieses Niveaus wächst. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen der *bright state fraction* und der Population des $F=3$ Hyperfeinzustandes an, so ergibt sich qualitativ ein Verlauf wie in Abb. 5.42(a) dargestellt. Der ähnliche Verlauf der mit dem Probe-Puls allein aufgenommenen Messkurve läßt darauf schließen, dass es sich in diesem Fall um den gleichen Prozess handelt.

Durch Subtraktion des durch den Probe-Puls allein nachgewiesenen Beitrags von der mittleren Molekülrate bei positiver Verzögerung, entsteht ein Differenzsignal dessen Maximum von etwa 750 Hz schon bei einer *bright state fraction* von etwa 18% erreicht wird (Abb. 5.41 (b), schwarz). Dieser Verlauf folgt der Dichteverteilung und deutet auf dem Photoassoziationsprozess durch den fs-Pump-Puls hin. Diese Beobachtung wurde durch die *bright state fraction* p Messungen an der D1-Linie bestätigt [112].

In einem nächsten Schritt wurde das atomare Rb^+ -Signal in Abhängigkeit von p untersucht. Hierfür wurden ähnliche *bright state fraction* p ¹² abhängige Messungen wie an den Molekülen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.43 dargestellt.

Die Pump-Probe-Spektren der ultrakalten Atome (Abb. 5.43 (a)) zeigen einen den molekularen zeitaufgelösten Spektren ähnlichen Verlauf. Wie schon in einem früheren Abschnitt erläutert, treten durch das Abschneiden des Pump-Pulses induzierte Modulationen des Ionensignals bei positiver Zeitverzögerung auch bei den Atomen auf. Beachtet werden sollte, dass die Ionisation der Atome durch den nah an der D2-Resonanz abgeschnittenen Pump-Puls viel effizienter ist. In Abbildung 5.44 wird gezeigt, dass sogar der Pump-Puls allein durch dreiphotonische Ionisation eine große

¹²Die *bright state fraction* abhängige Messungen der Atom- und der Molekülsignale wurden nicht an dem selben Tag durchgeführt, daher weichen die für p eingestellte Werte und die Anzahl der Messpunkte leicht ab.

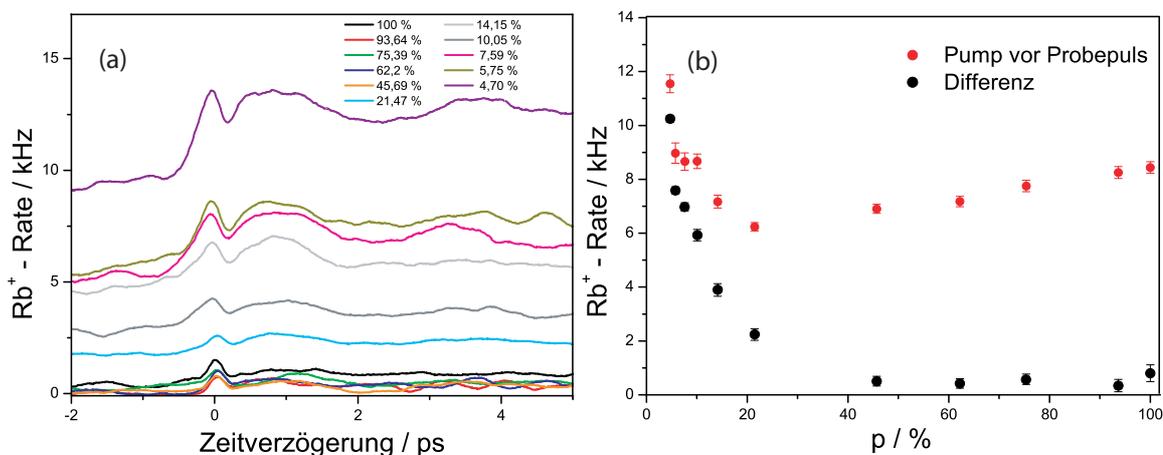


Abbildung 5.43: (a) Pump-Probe-Spektren der Rb-Atome für unterschiedliche, in der Legende eingetragene Werte von p . Die Anregung erfolgte wiederum durch ein Probe-Puls der spektral durch eine Kante 10 cm^{-1} rotverschoben zur D2-Linie geschnitten wurde. (b) Mittleres atomares Ionensignal bei positiver Verzögerungszeit (Pump-Puls eilt dem Probe-Puls voraus - rot) und mittleres Rb_2^+ -Signal nach dem Abzug des durch den Probe-Puls allein nachgewiesenen Ionensignals (siehe Abb. 5.44).

Menge an atomaren Ionen nachweisen kann (ganz im Gegenteil zu Molekülen). Um die Beschädigung der Detektionseinheit durch die große Ionenanzahl zu verhindern, wurde die Anregungspulsenergie auf 70% abgeschwächt. Aus den Spektren wurde der Beitrag der nur durch den Probe-Puls ionisierten Atome abgezogen. Die mittlere atomare Ionenrate, die allein durch den Probe-Puls für unterschiedliche *bright state fraction* nachgewiesen wurde, zeigt einen dem molekularen Fall ähnlichen Verlauf (Abb. 5.44, grün). Eine wesentliche Abweichung vom molekularen Verhalten ist in den Pump-Probe-Spektren und im Verlauf des durch den Pump-Puls allein nachgewiesenen mittleren atomaren Ionensignals zu beobachten. Das mittlere atomare Ionensignal bei positiver Verzögerung (Abb. 5.43 (b) rot), sowie das durch den Pump-Puls allein erzeugte Signal (Abb. 5.44, magenta), haben einen ähnlichen Verlauf. Die Messkurven zeigen in diesen Fällen ein Maximum beim niedrigsten p und sinken steil bis zum Minimum bei $p=14,5\%$. Für größeren p -Werten zeigt der atomare Verlauf einen leichten Anstieg, das ursprüngliche Maximum wird aber nicht erreicht. Das Auftreten eines Minimums des mittleren atomaren Ionensignals bei $p=14,5\%$ deutet wiederum auf Photoassoziation hin. Die Atome werden zur Bildung des molekularen Signals "verbraucht" was eine Absenkung derer Dichte zur Folge hat. Für größere Werte von p ist auch ein spiegelbildliches Verhalten des Rb^+ -Signals zur mittleren molekularen Ionenrate erkennbar. Überraschend ist die Höhe des mittleren atomaren Signals bei niedriger *bright state fraction* nach der Wechselwirkung mit dem Pump-Puls allein. Einen Einfluss auf das atomare Signal könnte auch der Depump-Laser

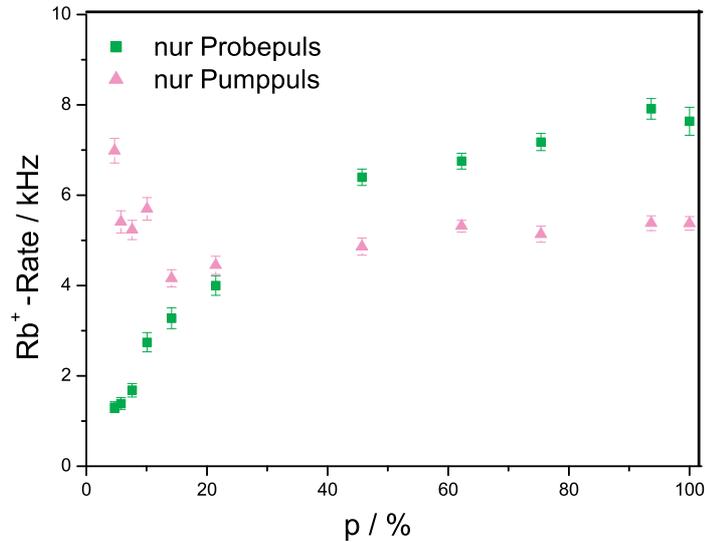


Abbildung 5.44: Mittleres atomares Ionensignal erzeugt durch den Probe-Puls allein (grün) bzw. durch den Pump-Puls allein (magenta) in Abhängigkeit der *bright state fraction* p .

haben, der für kleine *bright state fraction* in die Falle eingestrahlt wurde, um den hellen Zustand $F=3$ weiter zu entvölkern (siehe Abschnitt 5.2.3). Es wäre vorstellbar, dass dieser zusätzlich für kleine p die Atome ionisiert. Die Messungen nur mit dem Femtosekunden-Ionisationspuls zeigen jedoch ein niedriges atomares Signal für kleine p -Werte, d. h. der Beitrag des Depump-Lasers zum Ionensignal ist vernachlässigbar. Eine mögliche Erklärung für das erhöhte Rb^+ -Signal könnte in der Fragmentation der Moleküle im ionischen Zustand liegen. Es ist denkbar, dass die Molekülionen stark fragmentieren und so die Anzahl der neutralen Atome in dem Minimumsbereich verstärkt reduzieren. Diese Annahme wäre durch weitere Experimente zu prüfen.

Die Abhängigkeit der Molekül- und Atomsignale von der *bright state fraction* hatte gezeigt, dass die Photoassoziation ultrakalter Atome zu ultrakalten Moleküle durch zwei konkurrierende Prozesse stattfinden kann. Dabei ist der Beitrag von ultrakurzen Laserpulsen entscheidend.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Steuerung photoinduzierter Prozesse an kalten und ultrakalten Alkalidimeren mit geformten Femtosekunden-Laserpulsen untersucht, sowie die zeitaufgelösten Spektren ultrakalter Ensembles experimentell und theoretisch analysiert.

Die Methode der adaptiven Pulsformung wurde im ersten Teil der Dissertation für die isotopenselektive Optimierung von Alkalidimeren in einem Überschallmolekularstrahl angewendet. Ein auf evolutionären Strategien basierender Algorithmus, in Kombination mit einem Flüssigkristallmodulator und einer Molekülquelle ermöglichte dabei die automatisierte Kontrolle lichtausgelöster molekularer Vorgänge. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Fähigkeit eine optimale Lösung des Problems zu finden, ohne über detaillierte Vorkenntnisse über das zu untersuchende System zu verfügen.

Motiviert durch den Erfolg der isotopenselektiven Ionisation von molekularem Kalium, in dem das Verhältnis der stabilen Isotopomere $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$ mit einer sehr großen Effizienz optimiert wurde, stellte sich die Aufgabe der Manipulation des absoluten Signalverhältnisses von atomarem Kalium. Durch die simultane Phasen- und Amplitudenmodulation des Lichtfeldes konnte die natürliche $I(^{39}\text{K}^+)/I(^{41}\text{K}^+)$ -Rate je nach Ziel substantiell verbessert oder verschlechtert werden. In den Spektren der optimierten Pulse konnte eine Vielzahl von Frequenzen, welche für molekulare Übergänge charakteristisch sind, wiedergefunden werden. Das Auftreten molekularer Spuren in den optimierten Spektren der Atome ließ auf den Prozess der isotopenselektiven Fragmentation schließen. Mit diesem System, in dem die Ionisation und die Fragmentation als zwei konkurrierende Prozesse vorkommen, wurde erstmalig eine Mehrzieloptimierung mit physikalisch relevanten Observablen durchgeführt. Durch die Aufstellung einer neuen Fitnessfunktion, welche aus der gewichteten Summe beider Ziele bestand, gelang es dem Algorithmus optimale Kompromisslösungen zur Maximierung oder zur Minimierung des atomaren Isotopenverhältnisses auf Kosten der molekularen Ionisation zu finden. Die optimierten Pulsspektren bei unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren ließen auf einen Fragmentationsprozess im repulsiven ionischen Zustand schließen.

Eine weitere isotopenselektive Optimierung wurde an KRb mit der bisher höchsten spektralen Auflösung durchgeführt. Das Isotopomeren-Verhältnis $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}/^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ wurde dabei durch simultan phasen- und amplitudenmodulierte Laserpulse erfolgreich maximiert und minimiert. Die optimierte Pulsform weist mehrere Frequenzen auf, welche vibronischen Übergängen vom molekularen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand der KRb-Dimere zugeordnet werden konnten. Die konstruktive bzw. destruktive Interferenz der in der komplexen zeitlichen Struktur des optimierten Feldes auftretenden Unterpulse scheint einen wichtigen Einfluss auf den mehrphotonschen Ionisationsprozess zu haben.

Zukünftige Experimente zur isotopenselektiven Steuerung wären durch die Erweiterung der Optimierungsparameter mittels Polarisationsmodulation des elektrischen Feldes denkbar. Das phasen-, amplituden-, und polarisationsgeformte Licht bietet eine vollständige Kontrolle und liefert nicht nur höhere Optimierungsfaktoren sondern entschlüsselt wichtige Informationen über das zu untersuchende System. Der Ausbau des Pulsformens zu einer entsprechenden Beeinflussung des Laserfeldes wurde bereits in unserer Arbeitsgruppe umgesetzt [58, 120]. Weitere Experimente zur isotopenselektiven Steuerung könnten an komplexeren, z. B. biologisch relevanten Systemen durchgeführt werden. Im ersten Schritt wäre Tryptophan ein geeigneter Kandidat, um beispielsweise die isotopenselektive Anregung zu optimieren. Das Massenspektrum aufgenommen bei der Wechselwirkung von Tryptophan mit einem 1kHz System weist auf die Präsenz von verschiedenen Isotopen der Fragmentionen im Molekularstrahl hin.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die ersten Experimente zur Charakterisierung der Wechselwirkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit ultrakalten Gasen präsentiert. Erstmals wurde eine Rückkopplungsschleife zur optimalen Anregung und Fragmentation ultrakalter Rb-Moleküle realisiert. Trotz erschwelter experimenteller Bedingungen durch ein niedriges Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, gelang es dem evolutionären Algorithmus mittels parametrischer Optimierung die Anregungseffizienz ultrakalter Rb_2 gegenüber einem ungeformten Puls gleicher Energie um 25% zu erhöhen. Die Interpretation der geformten Pulse wurde durch die nicht eindeutige Konvergenz bzw. durch die unklaren Anfangsbedingungen erschwert. Eine wichtige Erkenntnis lieferten die intensitätsabhängigen Messungen des Rb_2 -Ionensignals sowie die beobachteten Verlusteffekte bei der Wechselwirkung mit einem Femtosekundenpuls, dessen Spektrum die Frequenz der atomaren Resonanz beinhaltet.

Nach der Verbesserung der magneto-optische Falle durch die Implementierung einer Dark SPOT, wurde die Untersuchung des ultrakalten Ensembles mittels zeitaufgelösten Spektroskopie fortgeführt. Die zweifarbige Femtosekunden-Pump-Probe-Folge bestand dabei aus einem in der Fourierebene des Flüssigkristallmodulators spektral abgeschnittenen, roten Anregungspuls und einem grünen Ionisationspuls. Es konnte eine charakteristische Dynamik des molekularen Ionensignals beobachtet werden, welche systematisch durch mehrere Parameteränderungen erforscht wurde. Die durch-

geführten quantendynamischen Simulationen haben gezeigt, dass die Ursache der Oszillationen nicht auf eine molekulare Wellenpaketdynamik, sondern auf einen elektronischen Effekt als Folge der spektralen Filterung des Pump-Pulses in der Fourierebene zurückzuführen ist.

Mit der Variation der *bright state fraction* und der damit verbundenen Dichteänderung der Atome in der magneto-optischen Falle konnte die fs-Molekülbildung bestätigt werden. Die Photoassoziation findet in der Nähe der molekularen Dissoziationsgrenze durch nicht-resonante Anregung schwach-gebundene langreichweitige Schwingungszustände statt, deren Kopplung mit dem anfänglichen Streuzustand durch hohe Franck-Condon-Faktoren favorisiert wird. Die Schwingungsdauer eines molekularen Wellenpakets liegt für diese Zustände auf einer Zeitskala, welche eine Größenordnung oberhalb der beobachteten Verzögerungszeiten ist. Ein linearer Chirp des Pump-Pulses verringert die Photoassoziationseffizienz, da die Spitzenintensität des Anregungspulses mit steigender quadratischer Phase sinkt.

Für weiterführende Experimente an ultrakalten Molekülen ist es denkbar die Femtosekunden-Laserpulse durch Pikosekunden-Pulse zu ersetzen [28]. In diesem Fall wäre die Energie des Pulses auf eine schmale spektrale Breite verteilt und somit könnten ausschließlich die Schwingungsniveaus dicht am Dissoziationslimit direkt adressiert werden. Dies könnte einerseits eine höhere Molekülbildungsrate zur Folge haben, andererseits wären Pulsdauern von wenigen Pikosekunden für die Auflösung der langsamen Kerndynamik hinreichend. Eine Herausforderung liegt allerdings in der Modulation der Pikosekunden-Laserpulse, sowie in dem Detektionsschema, da in diesem Bereich keine Frequenzmischung möglich ist.

Fs-Photoassoziation wäre auch für weitere ultrakalte Systeme vorstellbar. Ein unterschiedliches Verhalten würde man z. B. bei dem Isotop ^{87}Rb erwarten, dessen Photoassoziation durch kontinuierlichem Licht gegenüber dem leichterem Isotop unterdrückt ist [89]. Ein weiterer Kandidat zur fs-Photoassoziation könnte eine Strontium MOT bieten. Diese zeichnet sich durch eine extrem hohe Dichte der Atome aus, wodurch wird auch die Wahrscheinlichkeit zur Molekülbildung erhöht wird. [137].

Um Informationen über die Molekülbildung mittels Femtosekunden-Laserpulsen zu gewinnen, ist eine Fortführung der Photoassoziationsuntersuchung im Molekularstrahl mittels kohärenter Kontrolle geplant. Bisher ist nur eine experimentelle Arbeit zum Thema kohärenter Bindungsknüpfung durch Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserpulsen bekannt [138]. Die Erforschung des Photoassoziationsprozesses im nicht-ultrakaltem Bereich ist durch die Behandlung des ungebundenen Ausgangszustands erschwert. Zum einen ist hier eine selektive Zustandspräparation schwierig zu erreichen, zum anderen stellt das zeitliche Zusammentreffen von Streueignis und erstem Laserpuls ein Problem dar. Für die Photoassoziation im Molekularstrahl ist die Wechselwirkung mit dem fs-Puls in der Überschallexpansionszone geplant, da hier die Anzahl der Stoßereignisse erhöht ist. Die gezielte Bindungsbildung würde neue Aspekte in der Chemie und im Materialherstellung eröffnen.

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Maiman. "Stimulated optical radiation in ruby". *Nature*, 187(4736):493–494, 1960.
- [2] C. J. Bardeen, V. V. Yakovlev, K. R. Wilson, S. D. Carpenter, P. M. Weber, and W. S. Warren. "Feedback quantum control of molecular electronic population transfer". *Chem. Phys. Lett.*, 280(1-2):151–158, 1997.
- [3] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, and G. Gerber. "Control of Chemical Reactions by Feedback-Optimized Phase-Shaped Femtosecond Laser Pulses". *Science*, 282(5390):919–922, 1998.
- [4] A. Glass, T. Rozgonyi, T. Feurer, R. Sauerbrey, and G. Szabó. "Control of the photodissociation of CsCl". *Appl. Phys. B.*, 71(3):267–276, 2000.
- [5] C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, Š. Vajda, and L. Wöste. "Deciphering the Reaction Dynamics Underlying Optimal Control Laser Fields". *Science*, 299(5606):536, 2003.
- [6] Š. Vajda, A. Bartelt, E. C. Kaposta, T. Leisner, C. Lupulescu, S. Minemoto, P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste. "Feedback optimization of shaped femtosecond laser pulses for controlling the wavepacket dynamics and reactivity of mixed alkaline clusters". *Chem. Phys.*, 267(1-3):231–239, 2001.
- [7] T. Suzuki, S. Minemoto, T. Kanai, and H. Sakai. "Optimal Control of Multiphoton Ionization Processes in Aligned I₂ Molecules with Time-Dependent Polarization Pulses". *Phys. Rev. Lett.*, 92(13):133005, 2004.
- [8] G. Vogt, G. Krampert, P. Niklaus, P. Nuernberger, and G. Gerber. "Optimal Control of Photoisomerization". *Phys. Rev. Lett.*, 94(6):68305, 2005.
- [9] V. I. Prokhorenko, A. M. Nagy, S. A. Waschuk, L. S. Brown, R. R. Birge, and R. J. D. Miller. "Coherent Control of Retinal Isomerization in Bacteriorhodopsin". *Science*, 313(5791):1257–1261, 2006.

- [10] W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek, and M. Motzkus. "Coherent Control for Spectroscopy and Manipulation of Biological Dynamics". *Chem. Phys. Chem.*, 6(5):850–857, 2005.
- [11] T. C. Weinacht, R. Bartels, S. Backus, P. H. Bucksbaum, B. Pearson, J. M. Geremia, H. Rabitz, H. C. Kapteyn, and M. M Murnane. "Coherent learning control of vibrational motion in room temperature molecular gases". *Chem. Phys. Lett.*, 344(3-4):333–338, 2001.
- [12] T. C. Weinacht, J. L. White, and P. H. Bucksbaum. "Toward strong field mode-selective chemistry". *J. Phys. Chem. A*, 103(49):10166–10168, 1999.
- [13] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa. "Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?". *Science*, 288(5467):824, 2000.
- [14] JM Geremia and H. Rabitz. "Optimal Identification of Hamiltonian Information by Closed-Loop Laser Control of Quantum Systems". *Phys. Rev. Lett.*, 89(26):263902, 2002.
- [15] H. A. Rabitz, M. M. Hsieh, and C. M. Rosenthal. "Quantum Optimally Controlled Transition Landscapes", 2004.
- [16] M. Sugawara. "General formulation of locally designed coherent control theory for quantum system". *J. of Chem. Phys.*, 118:6784, 2003.
- [17] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, M. Hartmann, and J. Pittner. "Theoretical Approach for Simulation of Femtosecond Spectra: New Strategies for Optimal Control of Complex Systems". *Int. J. of Quan. Chemi.*, 99:408–420, 2004.
- [18] M. Wollenhaupt, V. Engel, and T. Baumert. "Femtosecond Laser Photoelectron Spectroscopy on Atoms and Small Molecules: Prototype Studies in Quantum Control". *An. Rev. of Phys. Chem.*, 56(1):25–56, 2005.
- [19] S. Chu, J. E Bjorkholm, A. Ashkin, and A. Cable. "Experimental Observation of Optically Trapped Atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 57(3):314–317, 1986.
- [20] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard. "Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure". *Phys. Rev. Lett.*, 59(23):2631–2634, 1987.
- [21] C. Monroe, W. Swann, H. Robinson, and C. Wieman. "Very cold trapped atoms in a vapor cell". *Phys. Rev. Lett.*, 65(13):1571–1574, 1990.
- [22] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell. "Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor". *Science*, 269(5221):198–201, 1995.

- [23] C. C. Bradley, C. A. Sackett, J. J. Tollett, and R. G. Hulet. "Evidence of Bose-Einstein Condensation in an Atomic Gas with Attractive Interactions". *Phys. Rev. Lett.*, 75(9):1687–1690, 1995.
- [24] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle. "Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 75(22):3969–3973, 1995.
- [25] S. Jochim, M. Bartenstein, A. Altmeyer, G. Hendl, S. Riedl, C. Chin, J. Hecker Denschlag, and R. Grimm. "Bose-Einstein Condensation of Molecules". *Science*, 302(5653):2101–2103, 2003.
- [26] C. P. Koch, J. P. Palao, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. "Stabilization of ultracold molecules using optimal control theory". *Phys. Rev. A*, 70(1):13402, 2004.
- [27] C. P. Koch, E. Luc-Koenig, and F. Masnou-Seeuws. "Making ultracold molecules in a two-color pump-dump photoassociation scheme using chirped pulses". *Phys. Rev. A*, 73(3):33408, 2006.
- [28] C. P. Koch, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. "Short-pulse photoassociation in rubidium below the D₁ line". *Phys. Rev. A*, 73(4):43409, 2006.
- [29] U. Poschinger, W. Salzmann, R. Wester, M. Weidemüller, C. P. Koch, and R. Kosloff. "Theoretical model for ultracold molecule formation via adaptive feedback control". *J. Phys. B*, 39(19):1001–1015, 2006.
- [30] B. Schäfer-Bung, R. Mitrić, and V. Bonačić-Koutecký. "Photostabilization of the ultracold Rb₂ molecule by optimal control". *J. Phys. B.*, 39(19):1043–1053, 2006.
- [31] J. C. Diels and W. Rudolph. "*Ultrashort Laser Pulse Phenomena*". Academic Press, San Diego, 1996.
- [32] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz. "Compression of high-energy laser pulses below 5 fs". *Opt. Lett.*, 22(8):522–524, 1997.
- [33] A. Bartelt. "*Steuerung der Wellenpaketdynamik in kleinen Alkalichustern mit optimierten Femtosekundenpulsen*". Dissertation, Freie Universität Berlin, 2002.
- [34] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. Murnane, G. Mourou, H. Kapteyn, and G. Vdovin. "Pulse compression by use of deformable mirrors". *Opt. Lett.*, 24(7):493–495, 1999.

- [35] C. W. Hillegas, J. X. Tull, D. Goswami, D. Strickland, and W. S. Warren. "Femtosecond laser pulse shaping by use of microsecond radio-frequency pulses". *Opt. Lett.*, 19(10):737–739, 1994.
- [36] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, C. Spielmann, and P. Tournois. "Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping". *Opt. Lett.*, 25(8):575–577, 2000.
- [37] A. M. Weiner, D. E. Leaird, S. Patel, and J. R. Wullert. "Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator". *Opt. Lett.*, 15(6):326–328, 1990.
- [38] A. M. Weiner. "Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators". *Rev. of Sci. Instr.*, 71:1929, 2000.
- [39] Cambridge Research & Instrumentation. "*Inc. SLM 640 user manual Rev 1.3 (USB Model)*". 2004.
- [40] R. Trebino, K. DeLong, D. Fittinghoff, J. Sweetser, M. Krumbügel, B. Richman, and D Kane. "Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating". *Rev. Sci. Instrum.*, 68(9):3277–3295, 1997.
- [41] S. Linden, H. Giessen, and J. Kuhl. "XFROG - A new method for amplitude and phase characterization of weak ultrashort pulses". *Phys. Stat. Sol. B*, 206:119–124, 1998.
- [42] H. Haken and H. C. Wolf. "*Molekülphysik und Quantenchemie*". Springer, 2002.
- [43] G. Herzberg. "*Spectra of Diatomic Molecules*". Van Nostrand, 1950.
- [44] P. W. Atkins and R. S. Friedman. "*Molecular Quantum Mechanics*". Oxford University Press, 1999.
- [45] P. Brumer and M. Shapiro. "Control of unimolecular reactions using coherent light". *Chem. Phys. Lett.*, 126(6):541–546, 1986.
- [46] Chen C., Yin Y., and Elliott E. S. "Interference between optical transitions". *Phys. Rev. Lett.*, 64(5):507–510, 1990.
- [47] Zhu L. C., Kleiman V. D., Li X. N., Lu S. P., Trentelman K., and Gordon R. J. "Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI". *Science*, 270(5233):77–80, 1995.

- [48] D. J. Tannor and S. A. Rice. "Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution". *J. Chem. Phys.*, 83:5013–5018, 1985.
- [49] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber. "Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na₂ system". *Phys. Rev. Lett.*, 67(27):3753–3756, 1991.
- [50] D. J. Tannor, R. Kosloff, and S. A. Rice. "Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations". *J. Chem. Phys.*, 85:5805, 1986.
- [51] S. Shi, A. Woody, and H. Rabitz. "Optimal control of selective vibrational excitation in harmonic linear chain molecules". *J. Chem. Phys.*, 88:6870–6883, 1988.
- [52] A. P. Peirce, M. A. Dahleh, and H. Rabitz. "Optimal control of quantum-mechanical systems: Existence, numerical approximation, and applications". *Phys. Rev. A*, 37(12):4950–4964, 1988.
- [53] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, and D. J. Tannor. "Wavepacket dancing: Achieving chemical selectivity by shaping light pulses". *Chem. Phys.*, 139(1):201–220, 1989.
- [54] R. S. Judson and H. Rabitz. "Teaching lasers to control molecules". *Phys. Rev. Lett.*, 68(10):1500–1503, 1992.
- [55] I. Rechenberg. "*Evolutionstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*". Frommann-Holzboog, Stuttgart-Bad Cannstatt, 1973.
- [56] T. Hornung, R. Meier, and M. Motzkus. "Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain". *Chem. Phys. Lett.*, 326(5-6):445–453, 2000.
- [57] S. M. Weber, Lindinger A., Vetter F., Plewicki M., Merli A., and Wöste L. "Application of parametric time and frequency domain shaping". *Eur. Phys. J. D*, 33:39–42, 2005.
- [58] S. M. Weber. "*New concepts for optimal control experiments using femtosecond pulse shaping*". Dissertation, Freie Universität Berlin, 2007.
- [59] H. London. "*Separation of Isotopes*". George Newnes Limited, London, 1961.
- [60] V. S. Letokhov. "Laser isotope separation". *Nature*, 277(5698):605–610, 1979.

- [61] I. S. Averbukh, M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, and A. Stolow. "Wave Packet Isotope Separation". *Phys. Rev. Lett.*, 77(17):3518–3521, 1996.
- [62] M. Leibscher and I. S. Averbukh. "Optimal control of wave-packet isotope separation". *Phys. Rev. A*, 63(4):43407, 2001.
- [63] A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewicki, F. Vetter, A. Merli, S. M. Weber, and L. Wöste. "Isotope Selective Ionization by Optimal Control Using Shaped Femtosecond Laser Pulses". *Phys. Rev. Lett.*, 93(3):33001, 2004.
- [64] A. Lindinger, F. Vetter, C. Lupulescu, M. Plewicki, S. M. Weber, A. Merli, and L. Wöste. "Selective ionization via different electronic pathways by optimal control demonstrated for $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ ". *Chem. Phys. Lett.*, 397(1-3):123–127, 2004.
- [65] A. Lindinger, C. Lupulescu, F. Vetter, M. Plewicki, S. M. Weber, A. Merli, and L. Wöste. "Learning from the acquired optimized pulse shapes about the isotope selective ionization of potassium dimers". *J. of Chem. Phys.*, 122:024312, 2004.
- [66] A. Lindinger, A. Merli, M. Plewicki, F. Vetter, S. M. Weber, and L. Wöste. "Optimal control of isotope selective fragmentation". *Chem. Phys. Lett.*, 413(4-6):315–320, 2005.
- [67] A. Merli, F. Sauer, L. Wöste, and A. Lindinger. "Isotopomer selective optimization of $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}^+$ and $^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}^+$ using optimal control". *Eur. Phys. J. D*, 42(2):217–220, 2007.
- [68] S. Rutz. "Femtosekundenspektroskopie zur Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren und -trimeren". Dissertation, Freie Universität Berlin, 1996.
- [69] Cambridge Research & Instrumentation. "Inc. SLM 640 user manual Rev 1.3 (USB Model)". 2004.
- [70] Coherent Laser Group. "Operator's Manual: The Coherent Mira Seed Laser". 1997.
- [71] C. Lupulescu. "Femtosecond Analysis and Feedback Control of Molecular Processes in Organometallic and Alkaline Systems". Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004.
- [72] R. de Vivie-Riedle, B. Reischl, S. Rutz, and E. Schreiber. "Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K₂ at Moderate Laser Intensities". *J. Phys. Chem.*, 99(46):16829–16834, 1995.

- [73] S. Rutz, R. de Vivie-Riedle, and E. Schreiber. "Femtosecond wave-packet propagation in spin-orbit-coupled electronic states of $^{39,39}\text{K}_2$ and $^{39,41}\text{K}_2$ ". *Phys. Rev. A*, 54(1):306–313, 1996.
- [74] J. W. Nicholson, J. Jasapara, W. Rudolph, F. G. Omenetto, and A. J. Taylor. "Full-field characterization of femtosecond pulses by spectrum and cross-correlation measurements". *Opt. Lett.*, 24(23):1774–1776, 1999.
- [75] A. Lindinger, S. M. Weber, A. Merli, F. Sauer, M. Plewicki, and L. Wöste. "Optimal control methods applied on the ionization processes of alkali dimers". *J. of Photochem. & Photobio.*, 180(3):256–261, 2006.
- [76] S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger. "Multi-objective optimization on alkali dimers". *J. of Mod. Opt.*, 54(16):2659–2666, 2007.
- [77] A. Monmayrant and B. Chatel. "New phase and amplitude high resolution pulse shaper". *Rev. of Sci. Instr.*, 75:2668, 2004.
- [78] A. Monmayrant, B. Chatel, and B. Girard. "Quantum State Measurement Using Coherent Transients". *Phys. Rev. Lett.*, 96(10):103002, 2006.
- [79] F. Sauer, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger. "High resolution coherent control measurements on KRb". *Chem. Phys.*, 334(1-3):138–143, 2007.
- [80] S. J. Park, Y. Jeong Choi, Y. S. Lee, and G. H. Jeung. "Ab initio calculations of the electronic states of KRb". *Chem. Phys.*, 257(2-3):135–145, 2000.
- [81] F. Sauer. "*Wellenpaketdynamik in Alkali-Dimeren: Untersuchung und Steuerung durch kohärente Anregung mit fs-Pulsen*". Dissertation, Freie Universität Berlin, 2007.
- [82] F. Hund. "Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren". *Zeitsch. f. Phys.*, 36:657, 1926.
- [83] S. J. Park, S. W. Suh, Y. S. Lee, and G. H. Jeung. "Theoretical Study of the Electronic States of the Rb_2 Molecule". *J. Mol. Spectr.*, 207(2):129–135, 2001.
- [84] J. M. Doyle, B. Friedrich, J. Kim, and D. Patterson. "Buffer-gas loading of atoms and molecules into a magnetic trap". *Phys. Rev. A*, 52(4):2515–2518, 1995.
- [85] H. L. Bethlem, G. Berden, and G. Meijer. "Decelerating Neutral Dipolar Molecules". *Phys. Rev. Lett.*, 83(8):1558–1561, 1999.

- [86] H. R. Thorsheim, J. Weiner, and P. S. Julienne. "Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 58(23):2420–2423, 1987.
- [87] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet. "Formation of Cold Cs Molecules through Photoassociation". *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4402–4405, 1998.
- [88] A. N. Nikolov, E. E. Eyler, X. T. Wang, J. Li, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould. "Observation of Ultracold Ground-State Potassium Molecules". *Phys. Rev. Lett.*, 82(4):703–706, 1999.
- [89] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, and M. Mazzoni. "Cold Rubidium Molecules Formed in a Magneto-Optical Trap". *Phys. Rev. Lett.*, 84(13):2814–2817, 2000.
- [90] F. K. Fatemi, K. M. Jones, P. D. Lett, and E. Tiesinga. "Ultracold ground-state molecule production in sodium". *Phys. Rev. A*, 66(5):53401–53407, 2002.
- [91] A. J. Kerman, J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille. "Production and State-Selective Detection of Ultracold RbCs Molecules". *Phys. Rev. Lett.*, 92(15):153001, 2004.
- [92] C. Haimberger, J. Kleinert, M. Bhattacharya, and N. P. Bigelow. "Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules". *Phys. Rev. A*, 70(2):21402, 2004.
- [93] D. Wang, J. Qi, M. F. Stone, O. Nikolayeva, H. Wang, B. Hattaway, S. D. Gensemer, P. L. Gould, E. E. Eyler, and W. C. Stwalley. "Photoassociative Production and Trapping of Ultracold KRb Molecules". *Phys. Rev. Lett.*, 93(24):243005, 2004.
- [94] P. D. Lett, P. S. Julienne, and W. D. Phillips. "Photoassociative Spectroscopy of Laser-Cooled Atoms". *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46(1):423–452, 1995.
- [95] W. C. Stwalley and H. Wang. "Photoassociation of Ultracold Atoms: A New Spectroscopic Technique". *J. Mol. Spectrosc.*, 195(2):194–228, 1999.
- [96] F. Masnou-Seeuws and P. Pillet. "Formation of ultracold molecules ($T < 200 \mu\text{K}$) via photoassociation in a gas of laser-cooled atoms". *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 47:53, 2001.
- [97] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne. "Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering". *Rev. Mod. Phys.*, 78(2):483–535, 2006.

- [98] J. D. Miller, R. A. Cline, and D. J. Heinzen. "Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 71(14):2204–2207, 1993.
- [99] T. W. Hänsch and A. L. Schawlow. "Cooling of gases by laser radiation". *Opt. Comm.*, 13:68–69, 1975.
- [100] H. J. Metcalf and P. Van der Straten. "*Laser cooling and trapping*". Springer New York, 1999.
- [101] J. Dalibard and C. Cohen-Tannoudji. "Laser cooling below the Doppler limit by polarization gradients: simple theoretical models". *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(11):2023, 1989.
- [102] A. Aspect, E. Arimondo, R. Kaiser, N. Vansteenkiste, and C. Cohen-Tannoudji. "Laser Cooling below the One-Photon Recoil Energy by Velocity-Selective Coherent Population Trapping". *Phys. Rev. Lett.*, 61(7):826–829, 1988.
- [103] M. Kasevich and S. Chu. "Laser cooling below a photon recoil with three-level atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 69(12):1741–1744, 1992.
- [104] E. L. Raab, M. Prentiss, A. Cable, S. Chu, and D. E. Pritchard. "Trapping of Neutral Sodium Atoms with Radiation Pressure". *Phys. Rev. Lett.*, 59(23):2631–2634, 1987.
- [105] T. Walker, D. Sesko, and C. Wieman. "Collective behavior of optically trapped neutral atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 64(4):408–411, 1990.
- [106] K. Lindquist, M. Stephens, and C. Wieman. "Experimental and theoretical study of the vapor-cell Zeeman optical trap". *Phys. Rev. A*, 46(7):4082–4090, 1992.
- [107] W. Ketterle, K. B. Davis, M. A. Joffe, A. Martin, and D. E. Pritchard. "High densities of cold atoms in a dark spontaneous-force optical trap". *Phys. Rev. Lett.*, 70(15):2253–2256, 1993.
- [108] J. Weiner, V. S. Bagnato, S. Zilio, and P. S. Julienne. "Experiments and theory in cold and ultracold collisions". *Rev. Mod. Phys.*, 71(1):1–85, 1999.
- [109] C. D. Wallace, T. P. Dinneen, K. Y. N. Tan, T. T. Grove, and P. L. Gould. "Isotopic difference in trap loss collisions of laser cooled rubidium atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 69(6):897–900, 1992.
- [110] C. G. Townsend, N. H. Edwards, C. J. Cooper, K. P. Zetie, C. J. Foot, A. M. Steane, P. Szriftgiser, H. Perrin, and J. Dalibard. "Phase-space density in the magneto-optical trap". *Phys. Rev. A*, 52(2):1423–1440, 1995.

- [111] C. G. Townsend, N. H. Edwards, K. P. Zetie, C. J. Cooper, J. Rink, and C. J. Foot. "High-density trapping of cesium atoms in a dark magneto-optical trap". *Phys. Rev. A*, 53(3):1702–1714, 1996.
- [112] W. Salzmänn. "*Photoassociation and coherent control of ultracold molecules by femtosecond pulses*". Dissertation, Universität Freiburg, 2007.
- [113] J. Eng. "*Dark SPOT-MOT*". Hauptpraktikumsbericht, Universität Freiburg, 2006.
- [114] M. Albert. "*Density measurements in a magneto optical trap*". Hauptpraktikumsbericht, Universität Freiburg, 2006.
- [115] U. Poschinger. "*Quantum control of ultracold molecules*". Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2006.
- [116] W. Demtröder. "*Laserspektroskopie*". Springer Verlag, Berlin, 2007.
- [117] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König, and T. Hänsch. "A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics". *Opt. Commun.*, 117:541, 1995.
- [118] C. Gabbanini, A. Fioretti, A. Lucchesini, S. Gozzini, and M. Mazzoni. "Cold Rubidium Molecules Formed in a Magneto-Optical Trap". *Phys. Rev. Lett.*, 84(13):2814–2817, 2000.
- [119] J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and R. Eichberger. "Sub-20 fs visible pulses with 750 nJ energy from a 100 kHz noncollinear optical parametric amplifier". *Opt. Lett.*, 31(9):1289–1291, 2006.
- [120] M. Plewicki. "*Phase, amplitude, and polarisation shaping in order to influence molecular processes*". Dissertation, Freie Universität Berlin, 2007.
- [121] R. R. Alfano and S. L. Shapiro. "Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses". *Phys. Rev. Lett.*, 24(11):592–594, 1970.
- [122] P. Di Trapani, A. Andreoni, G. P. Banfi, C. Solcia, R. Danielius, A. Piskarskas, P. Foggi, M. Monguzzi, and C. Sozzi. "Group-velocity self-matching of femtosecond pulses in noncollinear parametric generation". *Phys. Rev. A*, 51(4):3164–3168, 1995.
- [123] W. Salzmänn, U. Poschinger, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S.M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, F. Weise, A.M. Esparza, et al. "Coherent control with shaped femtosecond laser pulses applied to ultracold molecules". *Phys. Rev. A*, 73(2):23414, 2006.

- [124] A. R. L. Caires, V. A. Nascimento, D. C. J. Rezende, V. S. Bagnato, and L. G. Marcassa. "Atomic density and light intensity dependences of the Rb_2 molecule formation rate constant in a magneto-optical trap". *Phys. Rev. A.*, 71:043403, 2005.
- [125] B. L. Brown, Dicks A. J., and Walmsley I. A. "Coherent Control of Ultracold Molecule Dynamics in a Magneto-Optical Trap by Use of Chirped Femtosecond Laser Pulses". *Phys. Rev. Lett.*, 96:173002, 2006.
- [126] R. Kosloff. "Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics". *J. Phys. Chem.*, 92(8):2087–2100, 1988.
- [127] V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, and F. Masnou-Seeuws. "Mapped Fourier methods for long-range molecules: Application to perturbations in the $\text{Rb}_2(0_u^+$ photoassociation spectrum". *J. Chem. Phys.*, 110(20):9865–9876, 1999.
- [128] H. Tal-Ezer and R. Kosloff. "An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation". *J. Chem. Phys.*, 81(9):3967–3971, 1984.
- [129] S. Zamith, J. Degert, S. Stock, B. de Beauvoir, V. Blanchet, M. Aziz Bouchene, and B. Girard. "Observation of Coherent Transients in Ultrashort Chirped Excitation of an Undamped Two-Level System". *Phys. Rev. Lett.*, 87(3):33001, 2001.
- [130] A. Monmayrant, B. Chatel, and B. Girard. "Quantum State Measurement Using Coherent Transients". *Phys. Rev. Lett.*, 96(10):103002, 2006.
- [131] F. Eimer. "*Photoassoziation ultrakalter Atome durch Femtosekunden-Laserpulse: Experiment und Simulation*". Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2007.
- [132] E. Luc-Koenig, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, and M. Vatasescu. "Photoassociation of cold atoms with chirped laser pulses: Time-dependent calculations and analysis of the adiabatic transfer within a two-state model". *Phys. Rev. A*, 70:33414, 2004.
- [133] C. P. Koch, R. Kosloff, E. Luc-Koenig, F. Masnou-Seeuws, and A. Crubellier. "Photoassociation with chirped laser pulses: calculation of the absolute number of molecules per pulse". *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 39:1017–1041, 2006.
- [134] E. A. Shapiro, M. Shapiro, A. Pešer, and J. Ye. "Photoassociation adiabatic passage of ultracold Rb atoms to form ultracold Rb_2 molecules". *Phys. Rev. A*, 75(1):13405, 2007.

-
- [135] M. J. Wright, S. D. Gensemer, J. Vala, R. Kosloff, and P. L. Gould. "Control of Ultracold Collisions with Frequency-Chirped Light". *Phys. Rev. Lett.*, 95(6):63001, 2005.
- [136] M. J. Wright, J. A. Pechkis, J. L. Carini, S. Kallush, R. Kosloff, and P. L. Gould. "Coherent control of ultracold collisions with chirped light: Direction matters". *Phys. Rev. A*, 75(5):51401, 2007.
- [137] H. Katori, T. Ido, Y. Isoya, and M. Kuwata-Gonokami. "Magneto-Optical Trapping and Cooling of Strontium Atoms down to the Photon Recoil Temperature". *Phys. Rev. Lett.*, 82(6):1116–1119, 1999.
- [138] U. Marvet and M. Dantus. "Femtosecond photoassociation spectroscopy: coherent bond formation". *Chem. Phys. Lett.*, 245(4-5):393–399, 1995.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Publikationsliste

1. A. Merli, F. Eimer, F. Weise, F. Sauer, S. Birkner, L. Wöste, A. Lindinger, R. Ağanoglu, C. P. Koch, W. Salzmann, T. Mullins, J. Eng, M. Albert, R. Wester, and M. Weidemüller, "Femtosecond Pump-Probe Experiments on Ultracold Rb₂ at the D2 Line", Manuskript in Vorbereitung.
2. W. Salzmann, T. Mullins, J. Eng, M. Albert, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, F. Weise, L. Wöste, and A. Lindinger "Photoassociation of ultracold rubidium atoms by shaped femtosecond pulses in a pump-probe experiment", Manuskript in Vorbereitung.
3. W. Salzmann, J. Eng, T. Mullins, M. Albert, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, F. Weise, L. Wöste, and A. Lindinger "Coherent transients in the femtosecond photoassociation of ultracold molecules", *Phys. Rev. Lett.*, 100:233003, 2008.
4. F. Weise, S. Birkner, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, L. Wöste, A. Lindinger, W. Salzmann, U. Poschinger, R. Wester, M. Weidemüller "Optimal control of multiphoton ionization of Rb₂ molecules in a magneto-optical trap", *Phys. Rev. A.*, 76:063404, 2007.
5. S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger "Multi-objective optimization on alkali dimers", *J. Mod. Opt.*, 54(16-17):2659-2666, 2007.
6. F. Sauer, A. Merli, L. Wöste, and A. Lindinger "High resolution coherent control measurements on KRb", *Chem. Phys.*, 334:138-143, 2007.
7. A. Merli, F. Sauer, L. Wöste, and A. Lindinger "Isotopomer selective optimization of ³⁹K⁸⁵Rb⁺ and ⁴¹K⁸⁷Rb⁺ using optimal control", *Eur. Phys. J. D*, 42:217-220, 2007.
8. A. Lindinger, S. M. Weber, A. Merli, F. Sauer, M. Plewicki, and L. Wöste "Optimal control methods applied on the ionization processes of alkali dimers", *J. Photochem. and Photobiol. A*, 180:256-261, 2006.
9. W. Salzmann, U. Poschinger, R. Wester, M. Weidemüller, A. Merli, S. M. Weber, F. Sauer, M. Plewicki, F. Weise, A. M. Esparza, L. Wöste, and A. Lindinger "Coherent control with shaped femtosecond laser pulses applied to ultracold molecules", *Phys. Rev. A.*, 73:023414, 2006.

10. A. Lindinger, A. Merli, M. Plewicky, F. Vetter, S. M. Weber, and L. Wöste "Optimal control on isotope selective fragmentation", *Chem. Phys. Lett.*, 413:315-320, 2005.
11. S. M. Weber, A. Lindinger, F. Vetter, M. Plewicky, A. Merli, and L. Wöste "Application of parametric time and frequency domain shaping", *Eur. Phys. J. D*, 33:39-42, 2005.
12. F. Vetter, M. Plewicky, A. Lindinger, A. Merli, S. M. Weber, and L. Wöste "Optimized isotope selective ionization of $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ and $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ by applying evolution strategies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:1-6, 2005.
13. A. Lindinger, S. M. Weber, C. Lupulescu, F. Vetter, M. Plewicky, A. Merli, L. Wöste, A. F. Bartelt, and H. Rabitz "Revealing spectral field features and mechanistic insights by control pulse cleaning", *Phys. Rev. A.*, 71:013419, 2005.
14. A. Lindinger, C. Lupulescu, F. Vetter, M. Plewicky, S. M. Weber, A. Merli, and L. Wöste "Learning from the acquired optimized pulse shapes about the isotope selective ionization of potassium dimers", *J. Chem. Phys.*, 122:024312, 2005.
15. A. Lindinger, F. Vetter, C. Lupulescu, M. Plewicky, S. M. Weber, A. Merli, and L. Wöste "Selective ionization via different electronic pathways by optimal control demonstrated for $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ ", *Chem. Phys. Lett.*, 397:123-127, 2004.
16. C. Lupulescu, Š. Vajda, A. Lindinger, A. Merli, and L. Wöste "Femtosecond investigations on the ultrafast photo-dissociation dynamics of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ and its fragment ions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:3420-3425, 2004.
17. A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewicky, F. Vetter, A. Merli, S. M. Weber, and L. Wöste "Isotope Selective Ionization by Optimal Control Using Shaped Femtosecond Laser Pulses", *Phys. Rev. Lett.*, 93:033001, 2004.
18. C. Lupulescu, A. Lindinger, M. Plewicky, A. Merli, S. M. Weber, and L. Wöste "Frequency dependent optimization of the ionization process in NaK by means of fs-pulses", *Chem. Phys.*, 269:63-69, 2004.
19. C. Daniel, J. Full, L. Gonzáles, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, Š. Vajda, and L. Wöste "Deciphering the Reaction Dynamics Underlying Optimal Control Laser Fields", *Science* 299 : 536-539, 2003.
20. C. Lupulescu, Š. Vajda, A. Lindinger, A. Merli, and L. Wöste "Femtosecond pump-probe experiments on non-stoichiometric sodium-fluoride clusters: I. First direct observation of periodical structural changes in Na_2F ", *Eur. Phys. J. D* 24 : 173-176, 2003.

21. Š. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn, L. Wöste, M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonačić-Koutecký "Observation and Theoretical Description of Periodic Geometric Rearrangement in Electronically Excited Nonstoichiometric Sodium-Fluoride Clusters", *Phys. Rev. Lett.* 89(21): 2134041, 2002.

Konferenzberichte

22. F. Sauer, A. Merli, M. Plewicky, S. M. Weber, L. Wöste and A. Lindinger "Coherent Control of Isotope Selective Ionization and Fragmentation of Potassium", *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*, M. Kimble, W. Castleman Jr. (editors), Elsevier, Amsterdam, ISBN 0444528210, p. 490-494, 2006.
23. A. Lindinger, S. M. Weber, A. Merli, F. Sauer, M. Plewicky, and L. Wöste "Controlling the dynamical pathways in the ionization processes of NaK dimers", *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*, M. Kimble, W. Castleman Jr. (editors), Elsevier, Amsterdam, ISBN 0444528210, p. 479-489, 2006.
24. A. Lindinger, C. Lupulescu, M. Plewicky, F. Vetter, S. M. Weber, A. Merli and L. Wöste "Closed loop optimization of the ionization process in NaK: Learning from the optimal pulse shape", *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Molecular Events in Molecular Science*, M. M. Martin and J.T. Hynes (editors), Elsevier, Amsterdam, ISBN 0444516565, p. 111-114, 2004.
25. C. Lupulescu, A. Lindinger, A. Merli, M. Plewicky, and L. Wöste "Free phase optimization of $\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$ as a fragment of $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ by means of shaped femtosecond laser pulses", *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Molecular Events in Molecular Science*, M. M. Martin and J. T. Hynes (editors), Elsevier, Amsterdam, ISBN 0444516565, p. 123-126, 2004.
26. Š. Vajda, C. Lupulescu, A. Lindinger, A. Merli, and L. Wöste "Control of Photoinduced Processes by Optimally Shaped Laser Pulses in $\text{MnCp}(\text{CO})_3$: Recovering the Information Content Coded in the Optimal Pulse Form", *Ultrafast Phenomena XIII*, R. J. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, and A. M. Weiner (editors), Springer Verlag, Chemical Physics Series 71, ISBN 3540000895, p. 79-81, 2003.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Ludger Wöste bedanken, der es mir ermöglicht hat, diese Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine offene und herzliche Art war - und ist - die Grundlage für die gute Atmosphäre, die diese Gruppe auszeichnet. Danke für die fachliche Weiterbildung an zahlreichen Forschungsseminaren und Konferenzen, sowie für die lustigen Gruppenreisen und Feiern.

Frau Prof. V. Bonačić-Koutecký möchte ich für Ihre Mühe mit der Übernahme der Begutachtung der Dissertation danken.

Priv. Doz. Albrecht Lindinger möchte ich für die Betreuung, seine unermüdlige Geduld und das viele Korrekturlesen während meiner gesamten Promotionszeit bedanken.

Meinen Labor-Mitstreitern Dr. Franziska Sauer, Fabian Weise, Dr. Stefan Weber und Dr. Mateusz Plewicki sowie den beiden Diplom-Studenten Frauke Eimer und Sascha Birkner danke ich für die gute Zusammenarbeit. Marcel Krenz und Dr. Torsten Siebert danke ich für die Hilfsbereitschaft zur Behebung von diversen Laser-Pannen.

Dem Freiburger Team, besonders Wenzel Salzmann und Terry Mullins aus der Arbeitsgruppe von Prof. M. Weidemüller danke ich für die Einführung in die Geheimnisse Ihrer MOT-Apparatur.

Dr. Christiane P. Koch und Ruzin Ağanoglu haben für diese Arbeit das Fourier-Grid Programm zur Verfügung gestellt und auf das von mir untersuchte System angepasst. Für Ihre stets offene Tür bei Fragen und wissenschaftlichen Ratschlägen sei an dieser Stelle gedankt.

Weiterhin möchte ich mich bei Mónika Héjjas, Gunnar Sommer, Priv. Doz. Štefan Vajda, Dr. Cosmin Lupulescu, Jörg Wichman und Aldo Mirabal für die sorgfältige Korrektur des Manuskriptes dieser Arbeit und für die ermutigenden Worte bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung während der Promotion danke ich dem Cusanuswerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 450).

Zu guter Letzt gilt mein ganz besonderer Dank meinem Ehemann André und meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, ohne deren Unterstützung und Rückhalt im privaten Bereich diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.