

# Kapitel 4

## Isotopenselektive Anregung von Dimeren im Molekularstrahl

Werden Dimere isotopenselektiv angeregt, so wird ein Isotopomer gegenüber einem anderen stärker photoionisiert. Zur Durchführung von Anregungen eines spezifischen Isotopomers gibt es unterschiedliche experimentelle Umsetzungen (s. Kapitel 1).

In diesem Kapitel stelle ich die isotopenselektive Anregung von NaK- und KRb-Dimeren mittels kohärenter Kontrolle vor. Die maximale Anregung eines Isotopomers wird hier durch Optimierung des photoionisierenden Laserpulses durch einen Flüssigkristallmodulator (s. Kapitel 2.2.2) erreicht. Der optimale Laserpuls wird für das jeweilige System innerhalb einer adaptiven Rückkopplungsschleife durch Optimierung mittels eines evolutionären Algorithmus gefunden. Die optimierte Pulsform erlaubt Rückschlüsse auf die Moleküldynamik und bietet eine Einsicht in die Wellenpaketdynamik bzw. -separation in den angeregten Zuständen der involvierten Isotope.

Die gezeigten Experimente wurden mit Molekularstrahlen durchgeführt. Die dabei verwendete Apparatur stelle ich in Kapitel 4.2 vor. Das Prinzip der Rückkopplungsschleife und des evolutionären Algorithmus zeigt das Kapitel 4.1 auf.

Die gewonnenen Ergebnisse für die isotopenselektive Anregung am NaK- und KRb-Dimer werden in den Unterkapiteln 4.3 und 4.4 behandelt. Die für die Experimente genutzten Lasersysteme und Pulsformer werden jeweils detailliert beschrieben, wie auch die jeweiligen Molekularstrahlparameter. Weiterhin gebe ich eine kurze Übersicht über die beiden Alkalidimere.

Alkalicluster bieten sich aufgrund ihres niedrigen Ionisationspotentials für kohärente Kontrollexperimente an, da die multiphotonischen Ionisierungs- und Fragmentationsprozesse im störungstheoretisch beschreibbaren Bereich schwacher Felder (weak field limit) durchgeführt werden können. Ein weiterer Vorteil von Alkalidimeren sind ihre zumeist gebundenen Zustände, durch die die Wellenpaketdynamik in angeregten Zuständen über viele Pikosekunden (ps) hinweg beobachtet werden kann.

## 4.1 Die adaptive Rückkopplungsschleife

Dieses Kapitel befasst sich mit kohärenter Kontrolle im Molekularstrahl. Kohärente Kontrollexperimente haben das Ziel, Moleküle derart durch Laserpulse zu beeinflussen, dass eine gewollte chemische Reaktion bestmöglichst realisiert wird. Um dies herbeizuführen, werden die verwendeten Laserpulse moduliert und durch einen evolutionären Algorithmus ergebnisorientiert optimiert. Das Schema in Abb. 4.1 zeigt eine sog. Rückkopplungsschleife, die das beschriebene Szenario umsetzt. In diesem Fall wird das zu kontrollierende Molekül im Molekularstrahl hergestellt und mittels des fs-Laserpulses photoionisiert. Um die Ionisation der Moleküle - oder jedwede andere Observable - zu optimieren, wird der Laserpuls mittels eines Pulsformers moduliert und, durch Rückkopplung der Observablen mit dem evolutionären Algorithmus, optimiert.

An dieser Stelle möchte ich eine Übersicht über die Entwicklung der adaptiven Rückkopplungsoptimierung durch die Optimal Control Theory (OCT) geben.

Die OCT hat zum Ziel, Laserpulse so maßzuschneidern, dass nach Wechselwirkung des Lichtfeldes mit dem Molekül eine maximale Population im gewünschten Zustand erreicht wird. Die OCT wurde erstmals von Rabitz und Mitarbeitern [44, 45] vorgeschlagen und später von Tannor, Kosloff und Rice [46] auf die Steuerung quantendynamischer Prozesse angewendet. Das elektrische Feld eines ultrakurzen Laserpulses wird dabei gezielt dem Molekül angepasst, so dass die Wechselwirkungsreaktion vom Anfang- bis zum Endzustand getrieben werden kann. OCT findet Laserpulse, die optimal in den molekulardynamischen Prozess eingreifen. Der Zielzustand wird erreicht, indem konstruktive Interferenz im gewünschten Produktkanal und destruktive Interferenz in ungewünschten Produktkanälen ausgenutzt wird [47]. Das Laserfeld greift in die komplex-dynamischen Prozesse des Moleküls ein, mit der Absicht, einen maximalen Überlapp von der propagierenden Wellenfunktion mit einem Zielzustand am Ende der Wechselwirkungszeit zu erreichen [48]. Die Randbedingungen sind hierbei eine limitierte Laserintensität und die Erfüllung der Schrödingergleichung. Einen detaillierten historischen Überblick über die OCT gibt [49].

OCT bietet eine Möglichkeit zur theoretischen Berechnung optimaler Pulsformen. Werden diese durch Pulsformer realisiert und in Wechselwirkung mit dem Molekül gebracht, kann der gewünschte Zielzustand erreicht werden. Die experimentelle Verwirklichung wird 'Open Loop' genannt. Das Problem einer Open Loop ist jedoch, dass meistens die theoretisch vorhergesagten Pulsformen die experimentelle Realisierbarkeit übersteigen und folglich das gewünschte Ergebnis nicht erreicht werden kann. Als experimentelle Randbedingungen gelten unter anderem die Bandbreite und die maximale Intensität des verwendeten Lasers, die endliche Auflösung des Pulsformers, immer vorhandene Rauschquellen und experimentelle Fluktuationen.

Um diese Diskrepanz zwischen der theoretischen Berechnung eines optimalen Pulses und der experimentellen Verwickelbarkeit eines solchen aufzuheben,

schlugen Judson und Rabitz die sog. 'Closed Loop'<sup>1</sup> vor [50]. Im Gegensatz zur Open Loop wird dabei die Schleife experimentell geschlossen (s. Abb. 4.1) und die zeitabhängige Schrödingergleichung durch die Pulsform selbst gelöst, indem ein Iterationsprozess zwischen dem Molekülsystem und dem zu optimierenden Laserpuls stattfindet: Die adaptive Rückkopplungsoptimierung.

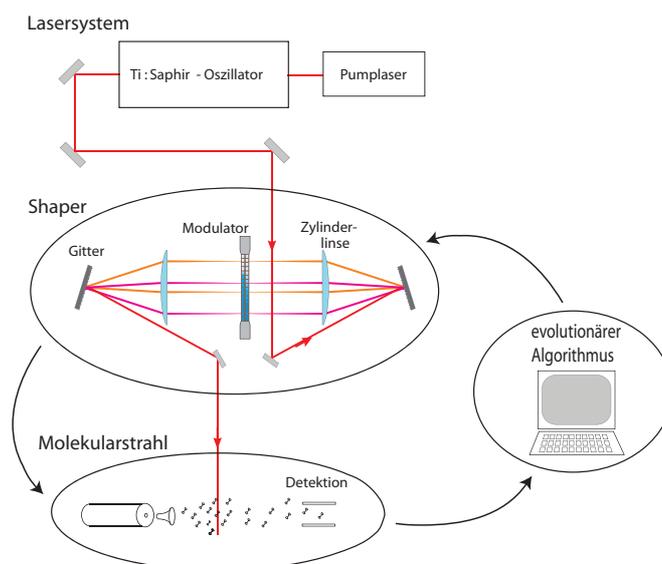


Abbildung 4.1: Die Abbildung zeigt eine Rückkopplungsschleife bestehend aus dem Lasersystem (fs-Oszillator mit Pumplaser; Kapitel 4.3.1.2), dem Pulsformer (Kapitel 2.2.2), den im Molekularstrahl (Kapitel 4.2) gebildeten Molekülen und dem evolutionären Algorithmus. Ein modulierter Puls wechselwirkt mit den Molekülen und das Ergebnis wird durch den evolutionären Algorithmus bewertet und der Laserpuls ergebnisorientiert optimiert.

Die iterative Optimierung eines Laserpulses durch Kopplung mit dem Messsignal kann den optimalen Zielzustand finden, auch ohne dass a priori das Quantensystem bekannt ist. Ein optimiertes Lichtfeld in einer - auch Lernschleife genannten - Closed Loop enthält somit auch Informationen über die, im Prozess involvierten, Energiepotentialkurven (PES, Potential Energy Surfaces). Ein großer Vorteil der Closed Loop ist, dass hoch komplexe Probleme, bei denen eine Vorberechnung mit der OCT scheitert, gelöst werden können.

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Prozesse mit Hilfe von optimaler Kontrolle untersucht. Als Beispiel zählen unter anderem Fragmentation von Molekülen [51], Populationstransfer [52], Ionisation [53], stimulierte Ramanstreuung

<sup>1</sup>Zitat eines Ausschnitts des abstract der Publikation: Over a series of pulses the algorithm learns an optimal pulse sequence. The experimental apparatus, which consists of a laser, a sample of molecules, and a measurement device, acts as an analog computer that solves Schrödinger's equation *exactly*, in real time.

ISRS (Impulsive Stimulated Raman Scattering) [54] und die Generierung von höheren Harmonischen (high harmonic generation) [55].

### 4.1.1 Evolutionärer Algorithmus

Der evolutionäre Algorithmus ist eine Programmierungsstrategie, die der natürlichen Evolution nachempfunden ist. In der Evolution der Tier- und Menschenwelt werden die Gene eines Elternpaares gekreuzt, wenn ein neues Lebewesen aus ihnen entsteht. Diese gekreuzten Gene werden einer zufälligen Mutation unterworfen, die Änderungen im vorhandenen Genpool erzeugt. Nicht nur die Kreuzung und Mutation der Gene spielt eine große Rolle in der Evolution, sondern auch die natürliche Selektion. Das Prinzip des 'survival of the fittest' bedeutet ein Überleben der am besten an die Bedingungen der Umwelt angepassten Individuen im Gegensatz zur Aussonderung der schlechter Angepassten.

Rechenberg entwickelte 1973 in Berlin den evolutionären Algorithmus [56], der die Anforderungen erfüllt, eine globale Suchstrategie zu sein und unter experimentellen Bedingungen zu konvergieren. Seine Weiterentwicklung wurde von Schwefel [57] vorangetrieben. Das Prinzip des Algorithmus ist, wie bereits erwähnt, der natürlichen Evolution entlehnt: Eine Anfangspopulation von Individuen wird sukzessive weiterentwickelt und durch einen evolutionären Druck optimiert.

Den Aufbau des Algorithmus möchte ich nun im Detail vorstellen. In der Anfangspopulation aus  $\mu$  Individuen besteht jedes aus einem Vektor von  $N$  reellen Gleitkommazahlen, seinen Genen. Zur Bildung von 'Kindern' werden aus der Anfangspopulation zufällig Paare ausgewählt, die miteinander gekreuzt werden und anschließend mutieren. Aus den gebildeten Individuen und den  $\mu$  Anfangsindividuen werden dann die besten ausgewählt, die die neue Generation der Population stellen (s. Abb. 4.2). Die drei Grundoperationen in einem evolutionären Algorithmus sind die Kreuzung zweier Individuen (das Crossover), die Mutation und die Auswahl der besten Individuen ('survival of the fittest'). Der evolutionäre Algorithmus ist ein nicht-deterministisches Optimierungsverfahren, welches durch stochastische Prozesse gelenkt wird.

Bei der *Crossover-Operation* werden Duplikate eines Individuenpaares gebildet, die dann rekombiniert werden, indem die Gene eines nach dem anderen zufällig entweder ausgetauscht oder belassen werden. Die Kreuzung zweier Individuen bringt neues Erbgut in die Population und verhindert das frühzeitige Konvergieren in lokalen Minima aufgrund möglicher Homogenisierung der Population durch den angelegten Selektionsdruck.

Die *Mutation* der Individuengene wird innerhalb des Algorithmus realisiert, indem eine Zufallszahl  $n(\sigma)$  zu jedem Gen des Individuums addiert wird. Die Zufallszahlen  $n(\sigma)$  sind um Null mit der Verteilungsbreite  $\sigma$ , der Mutations-schrittweite, normalverteilt.  $\sigma$  ist für die globale Konvergenz des Algorithmus entscheidend und bestimmt den Optimierungsverlauf. Sie muss jeweils an die Optimierung angepasst werden (adaptive Schrittweitenanpassung). Hierfür gibt

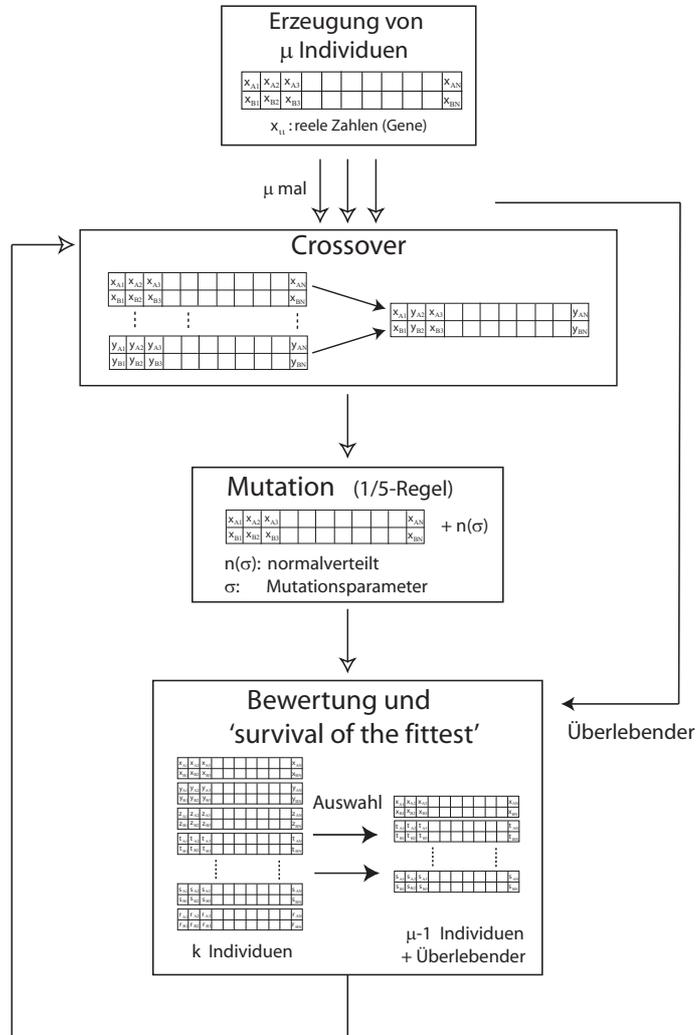


Abbildung 4.2: Der evolutionäre Algorithmus generiert eine Anfangspopulation mit  $\mu$  Individuen aus zufälligen  $2 \times N$ -Gleitkommazahlen (für jedes der  $N$  Pixel beider Flüssigkristallmasken zur Optimierung der Phase und Amplitude des Laserpulses). Kreuzungen zweier ebenfalls zufällig ausgesuchten Individuen erzeugen neue Individuen, die anschließend mit einem normalverteilten Parameter  $n(\sigma)$  mutiert werden. Aus diesem neuen Genpool werden die besten Individuen ausgewählt und die Population auf  $\mu$  Individuen reduziert, wobei eines der  $\mu$  Individuen ein Überlebender der Elterngeneration (das Individuum mit der besten Fitness) ist. Die neue Generation durchläuft erneut das Schema, bis der Fitnesswert der Individuen konvergiert.

es unterschiedliche Umsetzungen, z.B. die 1/5-Erfolgsregel, die das  $\sigma$  nach dem Erfolg der Mutation in einer Generation anpasst [56]. Ist der Quotient aus erfolgreich mutierten und schlechteren Individuen einer Generation größer als  $\frac{1}{5}$ , wird die Streuung durch Mutation in der nächsten Generation erhöht. Ist der Quotient kleiner als  $\frac{1}{5}$ , wird  $\sigma$  verringert.

Die 1/5-Erfolgsregel beinhaltet, dass sich die Optimierung bei Mutationserfolg in einem Gebiet des Suchraums befindet, in dem Fortschritte in der Optimierung der Population wahrscheinlich sind. Da der richtige Weg zur Optimierung eingeschlagen ist, können nun größere Schritte unternommen und die Mutations-schrittweite  $\sigma$  größer werden. Ist der Quotient aber kleiner als  $\frac{1}{5}$ , sollte das Gebiet in kleineren Schritten untersucht werden, um die Erfolgswahrscheinlichkeit wieder zu erhöhen.

Die Bewertung der Individuen wird durch einen Vergleich der Individuen mit der Zielfunktion erreicht. Je besser der Vergleich ausfällt, desto größer ist die 'Fitness' des Individuums. Gemäß des Prinzips 'survival of the fittest' werden die  $\mu$  Individuen mit der größten Fitness ausgewählt und als Eltern der nächsten Generation verwendet. Die anderen Individuen werden vernachlässigt (s. Abb. 4.2). Der Selektionsdruck wird definiert als das Verhältnis der Populationsgröße  $\mu$  zur Anzahl der Überlebenden.

Die Population des evolutionären Algorithmus, der in dieser Arbeit verwendet wurde, besteht aus  $\mu = 10$  Individuen. Jedes Individuum ist ein Array aus zweimal  $N$  (der Pixelanzahl des verwendeten Pulsmodulators) Gleitkommazahlen, die die Spannungswerte der Phasen- und Amplitudenmaske des Modulators repräsentieren. Die  $2N$  Zahlen der Anfangspopulation sind zufallsgeneriert. Die Kreuzung von einem zufällig ausgewählten Paar einer Population geschieht während einer Generation 15-mal, so dass 30 Individuen neu generiert werden, die anschließend der Mutation unterworfen werden. Von den 30 neu gebildeten Individuen aus Kreuzung und Mutation werden nun die neun besten ausgewählt, indem jedes einzelne auf den Pulsmodulator geschrieben und das erwünschte Signal durch Wechselwirkung des modulierten Laserpulses mit dem Molekül gemessen und bewertet wird. Die neun Individuen mit dem besten experimentellen Ergebnis und das beste Individuum der Elterngeneration, das übernommen wird, stellen die neue Generation, die wiederum aus 10 Individuen besteht. Aus der neuen Generation wird durch Kreuzung, Mutation und Selektion die nächste erzeugt usw., bis die Optimierung konvergiert.

Die adaptive Schrittweitenanpassung der Mutation unterliegt der 1/5-Regel. Das  $\sigma$  wird bei Mutationserfolg mit 1.25 multipliziert und ansonsten mit einem Faktor von 0.8 verringert.

## 4.2 Die Molekularstrahlapparatur

Die Alkalimoleküle in den folgend beschriebenen Experimenten wurden mit der in Abb. 4.3 dargestellten Molekularstrahlapparatur erzeugt<sup>2</sup>. Die Apparatur besteht aus einer Ofenkammer, in der die Moleküle erzeugt werden, und einer Detektionskammer, in der die photoionisierten Moleküle durch ein Quadrupolmassenspektrometer nachgewiesen werden.

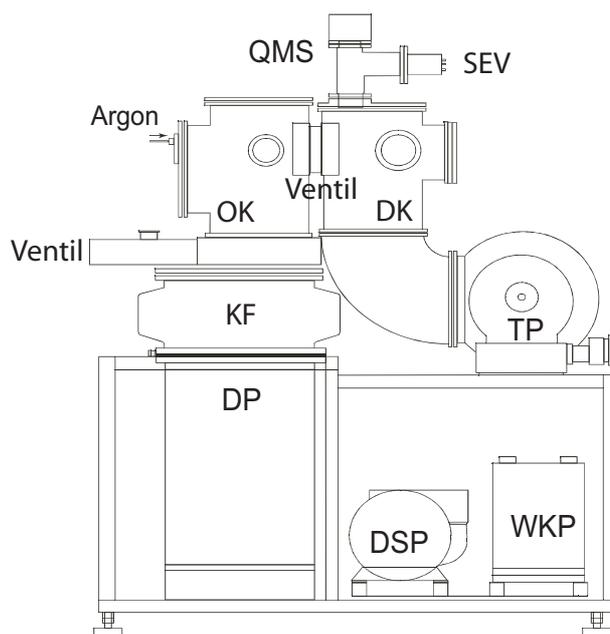


Abbildung 4.3: Die Vakuumanlage besteht aus der Ofenkammer (OK) und einer Detektionskammer (DK), die mit einem Ventil miteinander verbunden sind. Die Moleküle werden mittels des Argonträgergases durch den Skimmer in die Detektionskammer geführt, ionisiert und dort mit dem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) nachgewiesen. Das Signal wird mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verstärkt. Gepumpt wird die Apparatur durch die Diffusionsölpumpe (DP), Walzkolbenpumpe (WKP), Drehschieberpumpe (DSP) und die Turbomolekularpumpe (TP). Zwischen der Ofenkammer und der Diffusionsölpumpe befindet sich die Kühlfalle (KF) und ein großes Schiebeventil.

Die gesamte Apparatur wird durch eine Diffusionsölpumpe, zwei Vorpumpen und eine Turbopumpe gepumpt. Die Ofenkammer wird durch die Diffusionsölpumpe<sup>3</sup>, die eine Pumpleistung von 3100 l/s besitzt, während der Messung auf einem Druck von ca.  $10^{-3}$  mbar gehalten. Zwischen der Pumpe und der Ofenkammer befindet sich eine Kühlfalle und ein Schiebeventil, das den Betrieb der

<sup>2</sup>Die Apparatur wurde 1990 von H. Kühling [58] gebaut und seitdem stetig weiterentwickelt.

<sup>3</sup>Pfeiffer Vacuum GmbH, Model DIF 400, Asslar, Deutschland.

Diffusionsölpumpe während der Experimentvorbereitung in der Ofenkammer unter Luft gewährleistet. Die beiden Vorpumpen, die Drehschieberpumpe<sup>4</sup> und die Walzkolbenpumpe<sup>5</sup> erzeugen einen Vordruck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar und sind ebenfalls die Vorstufe der Turbomolekularpumpe<sup>6</sup>, die die Detektionskammer während der Messung mit einer Pumpleistung von 2200 l/s auf einem Druck von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  mbar hält. Die Drehschieberpumpe ist der Walzkolbenpumpe vorgeschaltet.

Das Alkalimetall wird in einem Ofen erhitzt und der Alkalidampf expandiert adiabatisch mittels Argon als Trägergas (1.5-3 bar) durch eine Düse mit einem Durchmesser von 60-100  $\mu\text{m}$ . Die Größe der Düse ist ein wichtiger Parameter für die Clustergröße im Molekularstrahl. Zur Veranschaulichung zeigt die Abb. 4.4 (a) eine schematische Zeichnung des Ofens.

Die Alkalis werden in ein Schiffchen aus einer TZM (Titan-Zirkonium-Molybdän)-Verbindung gefüllt, um ein in Richtung Düse Fließen des Materials zu verhindern und das Befüllen des Ofens zu erleichtern. Das Abstandsstück zwischen dem ersten und zweiten Filter aus einem Nickeldrahtgeflecht dient, wie die Filter selbst, zur Vorbeugung von Düsenverstopfungen. Der Ofen ist ein ca. 16 cm langer Zylinder aus TZM, welches eine hohe Spannkraft besitzt mit einem Schmelzpunkt bei 2500-2600 °C. Ein Ofen aus gewöhnlichem Stahl würde den während des Experiments auftretenden Temperaturen nicht standhalten und reißen. Das Düsenplättchen ist aufgeschweisst und besteht aus Inconel<sup>7</sup>. Diese extrem harte Metallverbindung aus Nickel, Chrom und Eisen wird in der Herstellung von Gasturbinen, Atomreaktoren und Pumpen genutzt, besitzt eine Schmelztemperatur von 1260-1335 °C und weist exzellente Schweissqualitäten auf. In dieses Düsenplättchen wird das Düsenloch mittels eines Hartmetallbohrers gebohrt.

Um einer Verstopfung des Düsenlochs<sup>8</sup> vorzubeugen, ist die dort anliegende Temperatur ca. 150 °C höher als an der Ofenmitte. Zur Temperaturmessung werden zwei Platin-Temperaturfühler außen an die Ofenkartusche angebracht und mit Hilfe von Keramik vor Strahlung abgeschirmt. Die Ofenheizung besteht aus zwei getrennt voneinander beheizbaren Blöcken mit drei Wolfram-Filamenten zum Heizen der Düse und vier zum Heizen des Ofens (s. Abb. 4.4 (b)). Die Filamente haben einen Durchmesser von 2 mm und umschließen den Ofenzylinder u-förmig. An sie kann ein Strom von bis zu 20 A angelegt werden.

Nach Austritt der Moleküle durch die Düse werden diffuse Molekularstrahlteile durch den konisch geformten Skimmer<sup>9</sup> abgeschnitten. Der von der Düse etwa 1 cm entfernte Skimmer dient ebenfalls zur Vermeidung von Turbulenzen inner-

<sup>4</sup>Pfeiffer Vacuum GmbH, Model DUO 300.

<sup>5</sup>Pfeiffer Vacuum GmbH, Model WKP 250 A.

<sup>6</sup>Pfeiffer Vacuum GmbH, Model TMP 500.

<sup>7</sup>Alfred Rexroth GmbH & Co.KG, Berlin.

<sup>8</sup>Das immer noch vor- und beherrschende Problem beim Experimentieren mit Molekularstrahlen.

<sup>9</sup>Beam Dynamics, Inc., Oneida, WI, U.S.A.

halb der Expansionszone des Molekularstrahles [59] und besitzt einen Durchmesser von 1 mm.

Um einen optimalen Verlauf des Molekularstrahls zu gewährleisten, ist der Ofen in x-, y- und z-Richtung beweglich. Mit Hilfe dieser Freiheitsgrade kann die Düse exakt vor den Skimmer justiert und das Signal, vor Optimierung durch geformte Laserpulse, manuell maximiert werden.

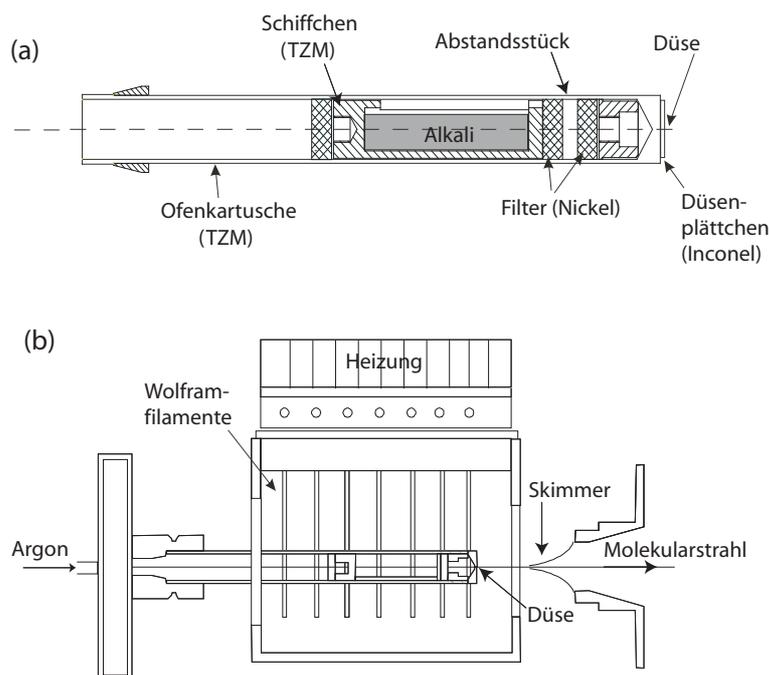


Abbildung 4.4: Der schematische Aufbau des Ofens (a) zeigt das in das Schiffchen gefüllte Alkalimetall und die Filter vor dem Düsenloch, die ein Verstopfen desselben verhindern sollen. In (b) ist das Innenleben der Ofenkammer dargestellt. Die Heizfilamente aus Wolfram umschließen die Ofenkartusche (drei an der Düse und vier an der Ofenmitte) u-förmig. Der Skimmer ist ca. 1 cm vom Düsenloch entfernt.

Nach Durchtritt des Skimmers befinden sich die Moleküle in der Wechselwirkungs- bzw. Detektionskammer. Dort wechselwirken sie mit dem Laser, der senkrecht zum Molekularstrahl in die Kammer geführt und mittels einer Linse mit der Brennweite  $f = 200$  mm auf die Moleküle fokussiert wird. Die Wechselwirkungszone befindet sich zwischen den elektrischen Linsen des Quadrupolmassenspektrometers<sup>10</sup> (QMS) und ist ca. 20 cm vom Skimmer entfernt. Die Achse des QMS steht senkrecht zum Laser- und zum Molekularstrahl. Die photoionisierten Moleküle werden durch eine angelegte Spannung in den Quadrupol gelenkt und

<sup>10</sup>Pfeiffer Vacuum GmbH, Model QMA 420.

dort mit einer Auflösung von  $\frac{m}{\Delta m} \approx 200$  nachgewiesen. Die senkrecht zum Molekularstrahl befindliche Bauweise des QMS ist wichtig, da es ansonsten durch die nicht-ionisierten Alkalimoleküle zu schnell verschmutzen würde. Das QMS kann durch große Mengen an Molekülen schnell überlastet werden und darf deswegen niemals betrieben werden, wenn die Detektionskammer einen höheren Druck als ca.  $10^{-4}$  mbar aufweist. Das Ionensignal wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher<sup>11</sup>, dessen Verstärkung  $10^8$  bei einer angelegten Spannung von 3500 V beträgt, verstärkt.

Der große Vorteil von Molekularstrahlen besteht in dem definierten Anfangszustand der gebildeten Moleküle. Nach der Überschallexpansion des Alkalidampfes werden die Cluster durch Stöße mit dem Argongas auf eine Vibrationstemperatur von  $T_{vib} < 50K$  und eine Rotationstemperatur von  $T_{rot} < 10K$  gekühlt [43, 58]. Die Energie wird an das inerte Trägergas abgegeben und die Moleküle befinden sich im elektronischen Grundzustand. Die Cluster besitzen nun eine einheitliche Geschwindigkeit von etwa 1000 m/s und stoßen nicht mehr untereinander.

---

<sup>11</sup>Balzers; SR 245

## 4.3 Isotopenselektive Anregung von NaK

In diesem Unterkapitel wird die durch fs-Pulsmodulation bewirkte isotopenselektive Anregung der NaK-Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  im Molekularstrahl dargestellt. Als Fitness-Funktion des evolutionären Algorithmus dient das Verhältnis der Ionensignale beider Isotopomere  $(^{23}\text{Na}^{39}\text{K})^+ / (^{23}\text{Na}^{41}\text{K})^+$ .

Zuerst möchte ich die genauen experimentellen Gegebenheiten des Experiments mit NaK-Dimeren erläutern, bevor ich einen kurzen Abriss über das NaK-Dimer mit seinen Energiepotentialflächen, Oszillationsperioden in angeregten Zuständen, Schwingungsübergängen bei den verwendeten Laserwellenlängen, Übergangsdipolmomenten und seinen Franck-Condon-Faktoren gebe. Im Anschluss an die Darstellung der experimentellen Ergebnisse stelle ich OCT-Rechnungen der Arbeitsgruppe von Prof. Vlasta Bonačić-Koutecký über die isotopenselektive Anregung von NaK bei reiner Phasenmodulation und simultaner Phasen- und Amplitudenmodulation des fs-Laserpulses vor.

### 4.3.1 Die experimentellen Gegebenheiten

Zum Verständnis der experimentellen Gegebenheiten der NaK-Molekularstrahlmessungen ist die Beschreibung des Aufbaus der Molekularstrahlapparatur, des Pulsformers und des Prinzips eines Ti:Saphir-Oszillators, die in den vorangegangenen Unterkapiteln geleistet wurde, notwendig. An dieser Stelle gehe ich auf die Molekularstrahlparameter zur Erzeugung von NaK-Dimeren, auf das benutzte Lasersystem und den verwendeten Pulsformer ein.

#### 4.3.1.1 Der NaK-Molekularstrahl

Ziel des isotopenselektiven Experiments an NaK ist es, ein Isotopomer gegenüber dem anderen verstärkt zu photoionisieren. Um sicher zu gehen, eine reine Photoionisation des Dimers und keine Fragmentation von NaK-Trimeren zu detektieren, wird ein reiner Dimer-Molekularstrahl erzeugt, in dem keine größeren Cluster vorhanden sind. Der folgende Absatz beschreibt die verwendeten Parameter bei den durchgeführten Experimenten.

Eine Ofentemperatur von  $550^\circ\text{C}$ , ein Argongasdruck von 2.4 bis 3 bar und ein Düsenlochdurchmesser von  $80\ \mu\text{m}$  sind die besten Parameter um einen Dimer-Molekularstrahl zu erzeugen, wie das Massenspektrum in Abb. 4.5 zeigt. Unter diesen Bedingungen sind nur die atomaren Massen von Natrium und Kalium sowie alle möglichen Dimerzusammensetzungen dieser beiden chemischen Elemente im Molekularstrahl vorhanden. Wie im Massenspektrum zu sehen ist, entspricht das Verhältnis von  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  zu  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  bei einem unmodulierten (kurzen) fs-Laserpuls dem natürlichen Verhältnis von 13.9:1<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup>Die Kaliumisotope  $^{39}\text{K}$  und  $^{41}\text{K}$  kommen in der Natur zu 93.26 % und 6.73 % vor. Dies entspricht einem Verhältnis von 13.9:1.

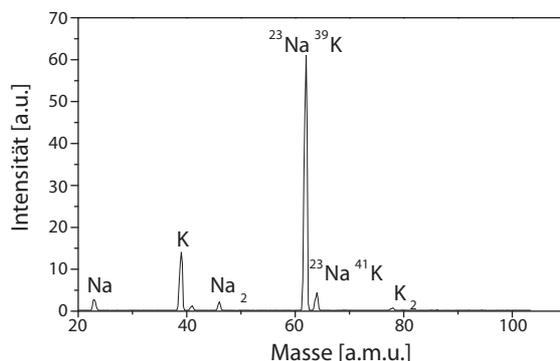


Abbildung 4.5: Das Massenspektrum des NaK-Molekularstrahls aufgenommen durch Anregung mit einem unmodulierten fs-Laserpuls bei einer Zentralwellenlänge von 770 nm zeigt die Massenverteilung von Natrium und Kalium. Im Molekularstrahl sind unter den gegebenen Bedingungen (s. Text) nur die Na- und K-Atome sowie Dimere vorhanden. Das Massenspektrum spiegelt bei den Isotopomeren des NaK-Dimers das natürliche Massenverhältnis von 13.9:1 wider.

Das Alkalimetall wird als bereits gemischte und damit flüssige Substanz<sup>13</sup> in den Ofen der Molekularstrahlapparatur gefüllt. Die NaK-Metalle befinden sich unter Argon-Atmosphäre in einem Mischungsverhältnis von 56% Kalium und 44% Natrium<sup>14</sup>.

#### 4.3.1.2 Verwendetes Lasersystem und Pulsformer

Der beim NaK-Experiment verwendete kommerzielle Ti:Saphir-Oszillator<sup>15</sup> wird durch einen Nd:YVO<sub>4</sub> (Neodymium-Yttrium-Vanadium-Oxid) -Laser<sup>16</sup> gepumpt. Der Pumplaser besitzt eine maximale Leistung von 10 W bei einer Wellenlänge von 532 nm bei vertikaler Polarisation. Er ist ein durch vier Dioden gepumpter Festkörperlaser mit zwei wassergekühlten Kristallen, die in einem z-förmigen Laserkopf angeordnet sind [60]. Die Dioden bestehen jeweils aus einem Bündel von 19 Fasern und zeichnen sich durch ihr sehr helles, monochromatisches Licht und ihre hohe Effizienz bei kompakter Größe aus. Sie liefern ein cw-Signal bei 1064 nm und können jeweils eine Maximalleistung von 20 W erreichen. Der Diodenoutput von 1064 nm wird in die Kristalle fokussiert und in der Kavität durch stimulierte Emission verstärkt. Ein LBO<sup>17</sup>-Kristall frequenzverdoppelt das Ausgangssignal zu 532 nm. Durch eine Änderung der Temperatur des LBO-Kristalls tritt eine

<sup>13</sup>Die beiden festen Alkalimetalle Natrium und Kalium verflüssigen sich bei ihrer Mischung bei Zimmertemperatur.

<sup>14</sup>ABCR GmbH & Co. KG; Karlsruhe

<sup>15</sup>Tsunami, Model 3960; Spectra Physics

<sup>16</sup>Millennia X; Spectra Physics

<sup>17</sup>LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>; Lithium-Triborat

Phasenanpassung und damit eine Leistungsänderung des Pumplasers ein.

Der Strahlengang in dem Ti:Saphir-Oszillator umfasst zwei Ebenen in einer gefalteten 6-Spiegel-Kavität. Der Pumplaserstrahl von 2 mm Strahldurchmesser wird in den Ti:Saphir-Kristall fokussiert, wobei eine minimale Reflexion am Kristall durch eine Anordnung im Brewster-Winkel zum Strahlengang gewährleistet ist. Die Modenkopplung findet durch einen akusto-optischen Modulator (s. Kapitel 2.1.1) mit einer Frequenz von 80 MHz statt. Der Laseroutput entspricht fs-Pulsen mit 70-100 fs zeitlicher Länge bei einer mittleren Leistung von 1.2 bis 2.4 W. Die Zentralwellenlänge der erzeugten fs-Pulse kann durch einen Lyot-Filter<sup>18</sup> in einem Bereich von 740 bis 850 nm verändert werden [62]. Die Polarisation der ca. 12 nm (bei einer Wellenlänge von 790-800 nm) breiten Pulse (FWHM) ist vertikal. Durch eine Kompressionsstrecke nach dem Kristall unterliegen die Pulse keinerlei Dispersion, und der Strahl besitzt einen Durchmesser von 1.5 mm.

In den beschriebenen NaK-Molekularstrahlexperimenten wurden Anregungswellenlängen von 770 und 780 nm verwendet. Die Halbwertsbreite der Pulse betrug ca. 6 nm bei einer zeitlichen Länge von 120 fs. Die Leistung entsprach 10 nJ/Puls.

Nach Modulation der Laserpulse durch einen 128-Pixel-Flüssigkristallmodulator (s. Kapitel 2.2.2) werden sie mit Hilfe einer Linse der Brennweite  $f = 200$  mm auf den Molekularstrahl fokussiert. Das Fokusgebiet des Laser hat einen Durchmesser von ca. 100  $\mu\text{m}$ , welches einer maximalen Puls-Peak-Intensität von 1  $\text{GW}/\text{cm}^2$  entspricht. Daraus folgt, dass das Experiment im sättigungsfreien und störungstheoretisch beschreibbaren Bereich stattfindet [43].

Der verwendete kommerziell erwerbbar Pulsmodulator SLM-256<sup>19</sup> besteht aus zwei Flüssigkristallarrays à 128 Pixel mit einem Abstand von 2.2 mm [63], wobei die Pixel beider Masken genau hintereinander liegen. Jedes Pixel hat eine Breite von 97  $\mu\text{m}$  und ist 3  $\mu\text{m}$  vom benachbarten Pixel entfernt, wobei alle Pixel unabhängig voneinander steuerbar sind. Die Lücken zwischen den einzelnen Pixeln sind nicht kontrollierbar. Die gesamte Breite der Flüssigkristallmasken beträgt 12.8 mm.

Theoretisch können die Phase und Amplitude des Laserpulses durch den Pulsmodulator kontinuierlich verändert werden. Praktisch ist die Modulation über die elektrische Steuerung in 4096 Stufen diskretisiert. Die maximal anlegbare Spannung beträgt 10 V und ist mit einer 12 bit-Auflösung durch ein GPIB-Interface steuerbar. Die Reaktionszeit der Flüssigkristalle beträgt 200 ms.

Die Linsen des dispersionsfreien 4f-Aufbaus (s. Kapitel 2.2.2) haben eine Brennweite von  $f = 200$  mm und die Strichzahl der verwendeten Gitter beträgt 1200 Linien pro mm. Die Auflösung des Pulsformers bei den Zentralwellenlängen 770 und 780 nm entspricht in etwa 0.34 nm/Pixel bzw. 5.6  $\text{cm}^{-1}$ /Pixel.

<sup>18</sup>Ein Lyot-Filter transmittiert ausschließlich einen schmalbandigen Wellenlängenbereich unter Ausnutzung seiner doppelbrechenden Komponenten [61].

<sup>19</sup>Cambridge Research and Instrumentation (CRI, Inc.); Woburn, MA, U.S.A.

### 4.3.1.3 Signalaufnahme des Isotopomerenverhältnisses

Das verwendete Quadrupolmassenspektrometer (s. Kapitel 4.2) kann nur das Ionensignal einer Masse zu einer Zeit messen. Um das Ionenverhältnis der NaK-Isotopomere zu bestimmen, wurde ein spezielles Verfahren der Signalaufnahme entwickelt. Die Ionensignale der unterschiedlichen Massen wurden zeitversetzt mit einem Zeitunterschied kleiner als eine halbe Sekunde durch zwei unterschiedliche analoge Kanäle des QMS detektiert. Die aufgenommenen Ionensignale werden durch einen analog/digital (A/D) -Konverter (SR 245) digitalisiert und das erwünschte Verhältnis der Ionensignale gebildet. Das QMS benötigt eine gewisse Zeit zum Umschalten zwischen den Kanälen, so dass die in dieser Zeit aufgenommenen Ionensignale nicht verwendet werden dürfen. Eine weitere Einschränkung ist die Auslesefrequenz des A/D-Konverters von 100 Hz. Ein Unterprogramm des verwendeten evolutionären Algorithmus verwertet die vom QMS aufgenommenen Signale und bildet das Isotopomerenverhältnis. Eine genaue Beschreibung der Signalaufnahme bietet [64].

Da die einzelnen Schritte bei der beschriebenen Signalaufnahme Zeit benötigen, die Auslesezeit des A/D-Konverters, die Umschaltzeit des QMS und die Berechnungszeit des Ionenverhältnisses, dauert eine Generation des evolutionären Algorithmus ca. 40 Sekunden. Eine durchschnittliche Optimierung mit 150 Generationen benötigt damit ca. 100 min bis zur Konvergenz. Ein konstanter Molekularstrahl während der Optimierungszeit ist die Voraussetzung für ein erfolgreiches Experiment.

## 4.3.2 Das NaK-Dimer

An dieser Stelle möchte ich einen Einblick in die theoretische Beschreibung des NaK-Dimers geben. Bei der Beschreibung der Eigenschaften des Dimers beschränke ich mich auf den Energiebereich, der mit Anregungswellenlängen von 770 und 780 nm erreicht werden kann, bei denen die Experimente durchgeführt wurden.

### 4.3.2.1 Energiepotentialkurven des NaK-Dimers

Die Energiepotentialkurven eines Dimers bieten einen Einblick in die Moleküldynamik, indem die Energiewerte der einzelnen Potentiale über dem Kernabstand der zwei Atome aufgetragen werden. Da die NaK-Dimere im Molekularstrahl erzeugt werden, ist davon auszugehen, dass sie sich im elektronischen Grundzustand (s. Kapitel 4.2) bei  $\nu'' = 0$  befinden<sup>20</sup>. Wechselwirkt das Dimer nun mit dem fs-Laserpuls, wird es auf höhere Energiepotentialkurven angeregt. Die Abb.

<sup>20</sup>Der Großteil der im Molekularstrahl gebildeten Moleküle befindet sich im untersten Schwingungsniveau  $\nu'' = 0$ , wobei auch ein geringer Anteil der Dimere sich in  $\nu'' = 1$  des elektronischen Grundzustands befinden kann.

4.6 zeigt ein Energiepotentialschema des NaK-Dimers, in dem nur die Energiepotentialkurven berücksichtigt sind, die mit den verwendeten Laserfrequenzen aus  $\nu'' = 0$  des elektronischen Grundzustands erreicht werden können.

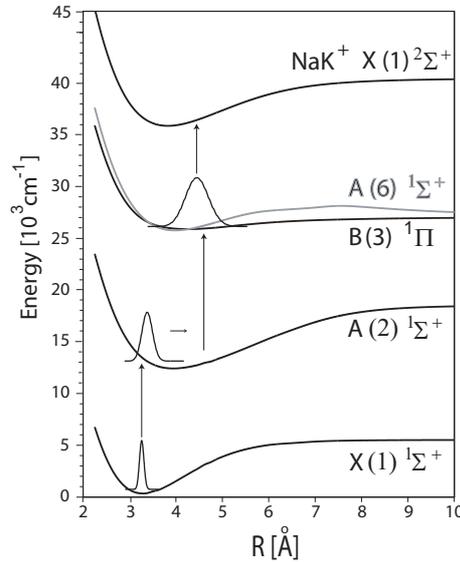


Abbildung 4.6: Der Anfangszustand eines im Molekularstrahl gebildeten NaK-Dimers ist der elektronische Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$ . Die Anregung des Moleküls durch einen fs-Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 770 nm bzw. 780 nm erfolgt über den angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand. Im zweiten Anregungsschritt kann das Dimer in den  $A(6)^1\Sigma^+$ - oder in den  $B(3)^1\Pi$ -Zustand überführt werden, bevor es durch ein weiteres Photon photoionisiert wird. Die Potentialkurven stammen aus [65].

Nach einer einphotonischen Anregung befindet sich das Dimer im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand und geht über einen weiteren angeregten Zustand mittels einphotonischer Anregungen in den Grundzustand  $X(1)^2\Sigma^+$  des  $\text{NaK}^+$ -Ions über. Für den zweiten Anregungsschritt folgen aus den verwendeten Laserfrequenzen zwei mögliche Zustände, das  $A(6)^1\Sigma^+$ - und  $B(3)^1\Pi$ -Potential<sup>21</sup>.

#### 4.3.2.2 Die vibrationellen Übergänge

Wie die Ergebnisse der isotopenselektiven Anregung von NaK zeigen werden, sind in diesem Experiment die vibrationellen Übergänge von entscheidender Bedeutung. Um diese für die verwendeten Laserfrequenzen zu bestimmen, berechnete ich zunächst die Schwingungsniveaus beider Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  in

<sup>21</sup>Die Potentialdaten stammen von Magnier et al. [65] und wurden aus Pseudo-Potential-Rechnungen gewonnen.

Übergänge in den $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]
$\nu'_{A(2)} = 8 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12701	12696
$\nu'_{A(2)} = 9 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12774	12768
$\nu'_{A(2)} = 10 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12849	12842
$\nu'_{A(2)} = 11 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12927	12919
$\nu'_{A(2)} = 12 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	13004	12996
$\nu'_{A(2)} = 13 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	13080	13071

Tabelle 4.1: Die Frequenzen [cm $^{-1}$ ] der vibrationellen Übergänge vom Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$  in die Schwingungsniveaus  $\nu' = 8-13$  des ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands. Die Übergangsfrequenzen sind für beide Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  angegeben und wurden numerisch durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (4.1) berechnet.

den im Prozess involvierten Potentialen, dem Grundzustandspotential  $X(1)^1\Sigma^+$  und den angeregten Zuständen  $A(2)^1\Sigma^+$ ,  $A(6)^1\Sigma^+$  und  $B(3)^1\Pi$ . Hierzu löste ich numerisch die zeitunabhängige Schrödingergleichung für das jeweilige Potential und verwendete bei meinen Rechnungen die Potentialdaten von Magnier et al. [65]. Durch eine Umstellung der Schrödingergleichung (3.4) nach der zweifachen Ableitung der Wellenfunktion wird die Differentialgleichung

$$\Psi''(x) = \frac{2m_r}{\hbar^2} [V(x) - E] \Psi(x) \quad , \quad (4.1)$$

erhalten, die durch numerisches Lösen die Energieeigenwerte der Vibrationsniveaus ergibt.  $m_r$  ist die reduzierte Masse und beträgt für das leichtere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer  $24.161 \cdot 10^{-27}$  kg und für das schwerere  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomer  $24.606 \cdot 10^{-27}$  kg. Der Unterschied in den reduzierten Massen der Isotopomere führt zu einer Isotopenverschiebung der Schwingungsniveaus. Je größer die reduzierte Masse eines Isotopomers ist, desto tiefer liegen seine Vibrationsniveaus.

Der vibrationelle Grundzustand  $\nu'' = 0$  im  $X(1)^1\Sigma^+$ -Potential entspricht für das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer einer Energie<sup>22</sup> von  $E_{\nu''=0} = 62.73$  cm $^{-1}$  und für das schwerere Isotopomer  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  einer Energie von  $E_{\nu''=0} = 62.17$  cm $^{-1}$ .

Um die Übergangsenergien zum ersten angeregten Zustand zu erhalten, müssen die Grundzustandsenergien von den Energien der Schwingungszustände im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand abgezogen werden. Die erhaltenen vibrationellen Übergangsfrequenzen vom elektronischen Grundzustand zum ersten angeregten Zustand sind für beide Isotopomere in Tab. 4.1 angegeben. Die Übergänge vom elektronischen Grundzustand in die Schwingungsniveaus  $\nu' = 8-13$  des ersten

<sup>22</sup>Katô et al. [66] geben einen Wert von  $61.8589$  cm $^{-1}$  aus ihren Doppler-freien Laserpolarisations-Experimenten an.

Übergänge vom $A(2)^1\Sigma^+$ in das $A(6)^1\Sigma^+$ -Pot.	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Übergänge vom $A(2)^1\Sigma^+$ in das $A(6)^1\Sigma^+$ -Pot.	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu = 1 \leftarrow \nu' = 8$	12808	12813	$\nu = 4 \leftarrow \nu' = 11$	12828	12833
$\nu = 2 \leftarrow \nu' = 8$	12890	12894	$\nu = 5 \leftarrow \nu' = 11$	12908	12912
$\nu = 3 \leftarrow \nu' = 8$	12972	12975	$\nu = 6 \leftarrow \nu' = 11$	12987	12991
$\nu = 4 \leftarrow \nu' = 8$	13053	13056	$\nu = 7 \leftarrow \nu' = 11$	13065	13068
$\nu = 2 \leftarrow \nu' = 9$	12818	12822	$\nu = 4 \leftarrow \nu' = 12$	12751	12756
$\nu = 3 \leftarrow \nu' = 9$	12900	12904	$\nu = 5 \leftarrow \nu' = 12$	12831	12835
$\nu = 4 \leftarrow \nu' = 9$	12981	12984	$\nu = 6 \leftarrow \nu' = 12$	12910	12914
$\nu = 5 \leftarrow \nu' = 9$	13061	13063	$\nu = 7 \leftarrow \nu' = 12$	12988	12991
$\nu = 2 \leftarrow \nu' = 10$	12743	12748	$\nu = 8 \leftarrow \nu' = 12$	13065	13068
$\nu = 3 \leftarrow \nu' = 10$	12825	12829	$\nu = 5 \leftarrow \nu' = 13$	12755	12760
$\nu = 4 \leftarrow \nu' = 10$	12905	12909	$\nu = 6 \leftarrow \nu' = 13$	12834	12839
$\nu = 5 \leftarrow \nu' = 10$	12985	12989	$\nu = 7 \leftarrow \nu' = 13$	12912	12916
$\nu = 6 \leftarrow \nu' = 10$	13065	13067	$\nu = 8 \leftarrow \nu' = 13$	12989	12992
$\nu = 3 \leftarrow \nu' = 11$	12747	12752	$\nu = 9 \leftarrow \nu' = 13$	13065	13067

Tabelle 4.2: Die Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der vibrationellen Übergänge von  $\nu' = 8 - 13$  des angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands in Schwingungsniveaus  $\nu$  des höher angeregten  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustands.

angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials liegen innerhalb des vom Laser angesprochenen Frequenzbereichs, der sich aus der FWHM von 6 nm bei den Zentralwellenlängen 770 und 780 nm ergibt.

Da für den zweiten Anregungsschritt zwei Potentiale innerhalb der verwendeten Laserbandbreite liegen, berechnete ich die Schwingungsniveaus der Isotopomere für beide Potentiale  $A(6)^1\Sigma^+$  und  $B(3)^1\Pi$ . Die daraus resultierenden Übergangsfrequenzen von den Vibrationsniveaus  $\nu' = 8-13$  des ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands in die höher angeregten Potentiale sind in Tab. 4.2 für das  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential und in Tab. 4.3 für das  $B(3)^1\Pi$ -Potential angegeben. Es werden bei diesen Aufstellungen der Schwingungsübergänge nur die Anregungen in die beteiligten Vibrationsniveaus der Potentiale des zweiten Anregungsschrittes berücksichtigt. Wie zu sehen ist, liegt die Isotopenverschiebung in den höher angeregten Potentialen bei 2 bis 7  $\text{cm}^{-1}$ , wobei sie im ersten angeregten Zustand 5 bis 9  $\text{cm}^{-1}$  betrug.

Ein Vergleich der Schwingungsübergänge mit den von Dr. Boris Schäfer-Bung aus der Arbeitsgruppe von Prof. Vlasta Bonačić-Koutecký berechneten Übergängen<sup>23</sup> ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Maximalabweichung

<sup>23</sup>Zur Berechnung der Schwingungsniveaus in den einzelnen Potentialen näherte Dr. Boris

Übergänge vom $A(2)^1\Sigma^+$ in das $B(3)^1\Pi$ -Pot.	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]	Übergänge vom $A(2)^1\Sigma^+$ in das $B(3)^1\Pi$ -Pot.	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ [cm $^{-1}$ ]
$\nu=0 \leftarrow \nu'=8$	12829	12834	$\nu=5 \leftarrow \nu'=11$	12830	12836
$\nu=1 \leftarrow \nu'=8$	12876	12881	$\nu=6 \leftarrow \nu'=11$	12873	12879
$\nu=2 \leftarrow \nu'=8$	12921	12926	$\nu=7 \leftarrow \nu'=11$	12916	12921
$\nu=3 \leftarrow \nu'=8$	12966	12971	$\nu=8 \leftarrow \nu'=11$	12958	12963
$\nu=4 \leftarrow \nu'=8$	13011	13015	$\nu=9 \leftarrow \nu'=11$	12999	13003
$\nu=5 \leftarrow \nu'=8$	13055	13059	$\nu=10 \leftarrow \nu'=11$	13039	13043
$\nu=0 \leftarrow \nu'=9$	12756	12762	$\nu=5 \leftarrow \nu'=12$	12753	12759
$\nu=1 \leftarrow \nu'=9$	12803	12809	$\nu=6 \leftarrow \nu'=12$	12796	12802
$\nu=2 \leftarrow \nu'=9$	12849	12854	$\nu=7 \leftarrow \nu'=12$	12839	12845
$\nu=3 \leftarrow \nu'=9$	12894	12899	$\nu=8 \leftarrow \nu'=12$	12881	12886
$\nu=4 \leftarrow \nu'=9$	12939	12943	$\nu=9 \leftarrow \nu'=12$	12922	12927
$\nu=5 \leftarrow \nu'=9$	12983	12987	$\nu=10 \leftarrow \nu'=12$	12962	12967
$\nu=6 \leftarrow \nu'=9$	13026	13030	$\nu=11 \leftarrow \nu'=12$	13001	13006
$\nu=7 \leftarrow \nu'=9$	13069	13072	$\nu=12 \leftarrow \nu'=12$	13039	13043
$\nu=2 \leftarrow \nu'=10$	12773	12780	$\nu=7 \leftarrow \nu'=13$	12763	12769
$\nu=3 \leftarrow \nu'=10$	12818	12824	$\nu=8 \leftarrow \nu'=13$	12805	12811
$\nu=4 \leftarrow \nu'=10$	12863	12869	$\nu=9 \leftarrow \nu'=13$	12846	12852
$\nu=5 \leftarrow \nu'=10$	12907	12912	$\nu=10 \leftarrow \nu'=13$	12886	12892
$\nu=6 \leftarrow \nu'=10$	12951	12955	$\nu=11 \leftarrow \nu'=13$	12925	12930
$\nu=7 \leftarrow \nu'=10$	12994	12998	$\nu=12 \leftarrow \nu'=13$	12963	12968
$\nu=8 \leftarrow \nu'=10$	13035	13039	$\nu=13 \leftarrow \nu'=13$	13000	13005
$\nu=3 \leftarrow \nu'=11$	12741	12748	$\nu=14 \leftarrow \nu'=13$	13036	13041
$\nu=4 \leftarrow \nu'=11$	12786	12792	$\nu=15 \leftarrow \nu'=13$	13071	13075

Tabelle 4.3: Die Frequenzen der vibrationellen Übergänge von  $\nu' = 8 - 13$  des angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands in Schwingungsniveaus  $\nu$  des höher angeregten  $B(3)^1\Pi$ -Zustands. Die Übergänge sind für beide Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  angegeben und wurden numerisch durch das Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (4.1) berechnet.

chung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  bei den angegebenen Übergängen.

Wie schon Pashov et al. [68] in ihrer Veröffentlichung schrieben, gibt es nur fragmenthafte Studien des NaK-Dimers, wie z.B. die 1934 veröffentlichte Arbeit von Katô et al. [66], in der auch Schwingungsniveaus von NaK-Potentialen angegeben werden, sowie spätere Arbeiten dieser Arbeitsgruppe [69, 70]. Pashov und Mitarbeiter untersuchten experimentell durch Polarisationspektroskopie das  $B(3)^1\Pi$ - und  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential und verglichen die von ihnen erhaltenen Potentialdaten und -formen mit den theoretisch bestimmten von Magnier et al. [65]. Beim  $B(3)^1\Pi$ -Potential ergaben die Messungen von Pashov und Mitarbeitern einen deutlich tieferen Potentialtopf, dessen Minimum um  $-0.06 \text{ \AA}$  im Vergleich zum Potential von Magnier verschoben ist. Die veränderte Potentialform zieht eine veränderte Lage der Schwingungsniveaus nach sich. Ein quantitativer Vergleich der Übergänge vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential mit den von mir berechneten ergibt eine Übereinstimmung mit einer Maximalabweichung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Bei einer Verwendung des  $B(3)^1\Pi$ -Potentials von Pashov et al. würde jedoch ein um eins, im Vergleich zu meinen Rechnungen, höher liegendes Niveau angesprochen werden. Jedoch ist die energetische Lage der Vibrationsübergänge von Pashov et al. [68] quantitativ vergleichbar mit den hier angegebenen.

In Abb. 4.6 ist zu erkennen, dass das  $B(3)^1\Pi$ -Potential einen sehr viel flacheren Verlauf hat als der  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand. Daraus resultieren die im Vergleich zum  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential kleineren Energieabstände der Schwingungsniveaus. Aus diesen unterschiedlichen Schwingungsniveaubständen folgt, dass die im Experiment relevanten Schwingungsübergänge vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ - und  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential sich teilweise in ihrer Frequenz gleichen. Fast jeder zweite Übergang  $B(3)^1\Pi \leftarrow A(2)^1\Sigma^+$  ist Übergangsfrequenzen  $A(6)^1\Sigma^+ \leftarrow A(2)^1\Sigma^+$  sehr ähnlich. Daher kann ein optimierter Laserpuls, der gerade eine solche Frequenz anspricht, Population in beide Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$  transferieren.

Magnier und Mitarbeiter [65] berechneten neben den Potentialkurven von NaK auch die Übergangsdipolmomente, aus denen ich für die spätere Diskussion meiner Ergebnisse am Molekularstrahl die Daten für die Übergänge vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ - und  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential zeigen möchte. Die Abb. 4.7 zeigt die Übergangsdipolmomente in Debye, aufgetragen über den Kernabstand in Angstrom ( $\text{\AA}$ ). Der innere Umkehrpunkt eines Wellenpakets um das zehnte Schwingungsniveau im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential liegt bei ca.  $3.5 \text{ \AA}$ , wobei sich der äußere Umkehrpunkt ca. bei  $5.5 \text{ \AA}$  befindet. In Abb. 4.7 markieren vertikale gestrichelte Linien diese Kernabstände und es ist anzumerken, dass am inneren Umkehrpunkt das Übergangsdipolmoment zum  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential größer ist als zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Dieses Verhalten ist am äußeren Umkehrpunkt genau umgekehrt.

---

Schäfer-Bung die Potentialkurven aus [67] mit einem Polynomfit 8. Grades an.

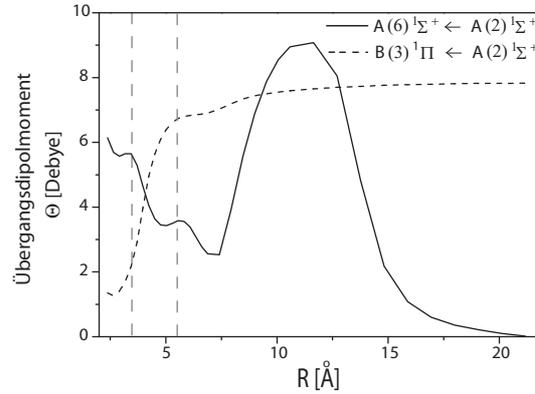


Abbildung 4.7: Die NaK-Übergangsdipolmomente vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ - und  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential. Die Daten stammen aus [65]. Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Kernabstände des inneren und äußeren Umkehrpunktes des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials.

#### 4.3.2.3 Fs-Pump-Probe-Spektroskopie

In Kapitel 3.3 wurde die Funktionsweise der Pump-Probe-Spektroskopie erläutert. Nun möchte ich frühere Ergebnisse der Pump-Probe-Spektroskopie an NaK anderer Arbeitsgruppen vorstellen. Sie bieten einen Einblick in die Oszillationsperioden der Wellenpakete in angeregten Zuständen, welches zunächst die Langzeitdynamik der Pump-Probe-Spektroskopie zeigen soll.

Wegen der Anharmonizität der Energiepotentialkurven dispergiert das Wellenpaket mit zunehmender Propagationszeit. Die Folge ist zunächst eine Abnahme der Oszillationsamplitude und der Verlust der Wellenpaketlokalisation. Jedoch kann bei Zeitpunkten, in denen die Frequenzkomponenten im klassischen Bild wieder phasengleich schwingen, eine Wellenpaketoszillation wie zu Beginn des Pump-Probe-Spektrums beobachtet werden. Dieses Phänomen ist die totale Wiederkehr (total revival) der Lokalisierung des Wellenpakets [71]. Die Wellenfunktion wird durch eine Rekonstruktionssequenz mit gleichmäßigen lokalisierten Strukturen der Wahrscheinlichkeitsdichte bestimmt und der Zeitpunkt der Wiederkehr ergibt sich zu

$$T_{rev} = 2T_{osz} \left( \hbar \left| \frac{\partial \omega_{osz}}{\partial V} \right| \right)^{-1}. \quad (4.2)$$

Dabei ist  $T_{osz}$  die klassische Schwingungsperiode im anharmonischen Potential  $V(\omega)$  mit  $T_{osz} = 2\pi/\omega_{osz}$ . Zwischen den verschiedenen Energiekomponenten des Wellenpakets von  $T_{rev}$  besteht gerade eine Phasenverschiebung von  $2\pi$ .

Neben den totalen Wiederkehren sind ebenfalls partielle Wiederkehren (fractional revivals) zu beobachten. Dabei teilt sich das Wellenpaket auf und zu den

Zeitpunkten

$$T_{frev}^{m,n} = \frac{m}{n} T_{rev} \quad (4.3)$$

finden partielle Wiederkehren statt. Der Faktor  $\frac{m}{n}$  besteht aus natürlichen Zahlen, die teilerfremd sind. Das Wellenpaket spaltet sich in  $r$  Anteile auf, die mit einer Zeitverzögerung von  $T_{osz}/r$  zueinander oszillieren. Für ungerade  $n$  entspricht die Anzahl der Wellenpaketanteile  $r = \frac{n}{2}$  und für gerade  $n$  erhält man  $r = n$  Wellenpaketanteile.

Experimente mit der Pump-Probe-Spektroskopie wurden von mehreren Wissenschaftlergruppen am NaK-Dimer durchgeführt. Die erste Pump-Probe-Messung zur Analyse der Wellenpaketdynamik im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand wurde von Berg et al. an heißen NaK-Dimeren durchgeführt [72]. Bei einer Wellenlänge von 790 nm wurde eine Wellenpaketoszillation in den angeregten Schwingungsniveaus  $\nu' = 7-9$  mit einer Oszillationsperiode von 442 fs beobachtet. Innerhalb von 10 ps dephasierte das Wellenpaket.

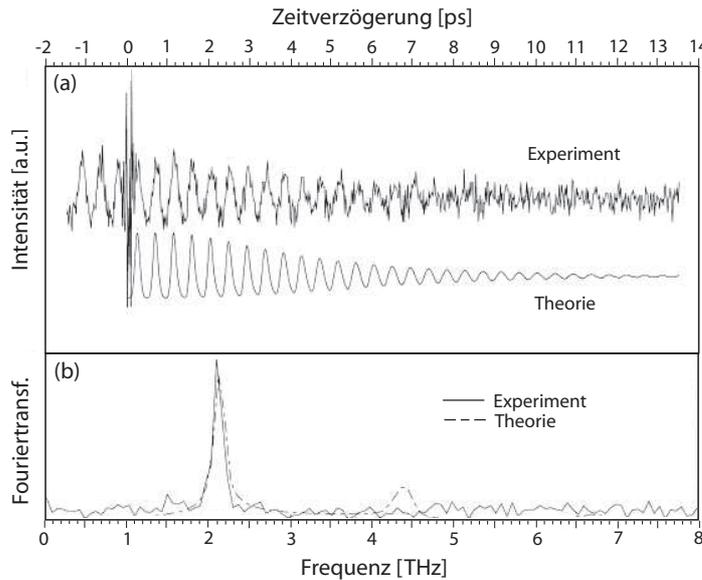


Abbildung 4.8: Die Pump-Probe-Spektroskopie (a) im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential des NaK-Dimers zeigt eine Oszillationsperiode von 450 fs bei einer Anregungswellenlänge von 790 nm. Das gemessene Signal ist über der Zeitverzögerung des Pump- und Probepulses aufgetragen. Die Fouriertransformation (b) des Spektrums zeigt einen Peak bei der gemessenen Oszillationsperiode. Das Bild ist entnommen aus [73].

Heufelder und Mitarbeiter [5] untersuchten denselben Zustand an kalten Molekülen bei einer Wellenlänge von 766 nm und beobachteten Oszillationsperioden

von  $T_{osz}^{23Na^{39}K} = 441$  fs und  $T_{osz}^{23Na^{41}K} = 446$  fs eines Schwingungswellenpakets in den Vibrationsniveaus  $\nu' = 8-16$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials.

Die Abb. 4.8 zeigt die von Andersson et al. gewonnenen Ergebnisse der Pump-Probe-Spektroskopie im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 790$  nm [73]. Wie durch die Fouriertransformation (b) in der Abbildung gezeigt wird, ist eine Oszillationsperiode von 450 fs zu beobachten. Die Anregung in das  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential findet bei einem Kernabstand von 6.9 atomaren Einheiten (a.u.) statt. Die theoretischen Ergebnisse dieser Veröffentlichung sind Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung.

Ebenso betrachteten Andersson und Mitarbeiter [73] die Wellenpaketdynamik im  $B(3)^1\Pi$ -Potential und beobachteten eine Oszillationsperiode von 435 fs (s. Abb. 4.9 (a)). Die Abb. 4.9 zeigt des Weiteren die Langzeitdynamik der Wellenpaketpropagation mit einer fraktionalen 1/4-Wiederkehr bei 45 ps und einer 1/2-Wiederkehr bei 89 ps. Die Anregung ins  $B(3)^1\Pi$ -Potential fand bei einem Kernabstand von 10 atomaren Einheiten statt. Zur theoretischen Berechnung der Pump-Probe-Spektren verwendeten Andersson et al. die veröffentlichten Daten der PES von Magnier et al. [65].

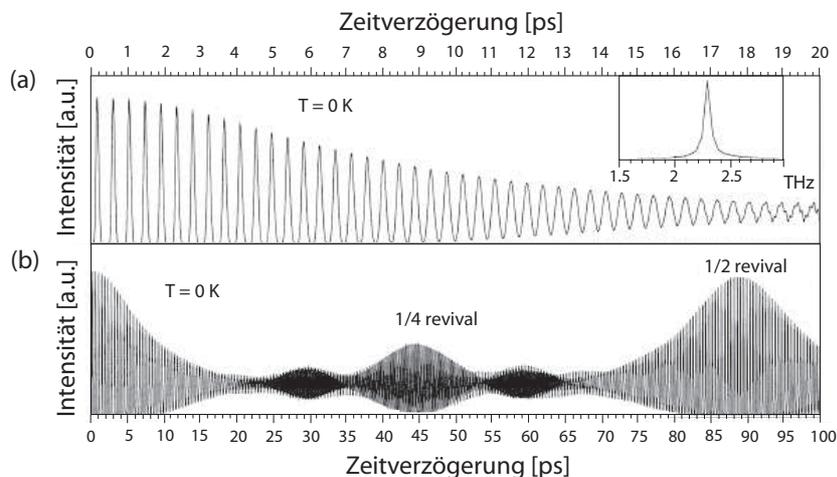


Abbildung 4.9: Bei einer Anregung mit 790 nm bei einem Kernabstand von 10 a.u. zeigt die Pump-Probe-Spektroskopie (a) des  $B(3)^1\Pi$ -Zustands eine Oszillationsperiode von 435 fs, welche auch in der verkleinert gezeigten Fouriertransformation zu sehen ist. Das gemessene Signal ist über der Zeitverzögerung des Pump- und Probepulses aufgetragen. Die gemessene Langzeitdynamik (b) zeigt eine 1/4- und eine 1/2-Wiederkehr. Das Bild ist entnommen aus [73].

Übergang	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$
	FC-Faktor [ $10^4$ ]	FC-Faktor [ $10^4$ ]
$\nu_{A(2)} = 10 \leftarrow \nu'' = 0$	839.8	822.9
$\nu_{A(2)} = 11 \leftarrow \nu'' = 0$	931.0	920.6
$\nu_{A(2)} = 12 \leftarrow \nu'' = 0$	941.5	938.7
$\nu_{A(2)} = 13 \leftarrow \nu'' = 0$	903.7	906.4

Tabelle 4.4: Die Franck-Condon-Faktoren der Anregung vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$  in die Schwingungsniveaus  $\nu' = 10-13$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials. Die Faktoren sind in  $10^4$  angegeben.

#### 4.3.2.4 Die Franck-Condon-Faktoren

Neben den Vibrationsübergängen berechnete ich die Franck-Condon-Faktoren für den ersten Anregungsschritt in das  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential und für die weitere Anregung vom elften bis dreizehnten Schwingungsniveau dieses Zustands in die höher angeregten Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$ . Der Franck-Condon-Faktor eines Übergangs bestimmt seine Übergangswahrscheinlichkeit und ist definiert als das Betragsquadrat des Überlappintegrals (s. Kapitel 3.2):

$$FC = \left| \int \Psi_a(R) \Psi_b(R) dR \right|^2 . \quad (4.4)$$

$\Psi_a$  und  $\Psi_b$  sind die Wellenfunktionen der Schwingungspakete in den im Übergang involvierten Zuständen  $a$  und  $b$ .

Die Tabelle 4.4 gibt die Franck-Condon-Faktoren beider NaK-Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  für den Übergang vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$  in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand an. Hierbei sind nur die höchsten Franck-Condon-Faktoren angegeben, die sich gerade für die Übergänge in die Schwingungsniveaus  $\nu' = 10-13$  ergeben.

Weiterführend berechnete ich die Franck-Condon-Faktoren beider Isotopomere für die Anregung ausgehend von den Schwingungsniveaus  $\nu' = 11, 12, 13$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials in die höher angeregten Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$ . Die sich aus den Rechnungen ergebenden Franck-Condon-Faktoren sind in Tab. 4.5 angegeben, wobei nur diejenigen, die mit einer Zentralwellenlänge des Lasers von  $\lambda = 770$  nm zu erreichen sind, berücksichtigt wurden.

Da ich hier nur die Franck-Condon-Faktoren für den relevanten Frequenzbereich angeben möchte und nicht alle von mir berechneten Faktoren, zeigt die Abb. 4.10 eine Darstellung aller Franck-Condon-Faktoren der Übergänge des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers ausgehend vom elften bis dreizehnten Schwingungsniveau des  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Zu erkennen ist die typische oszillatorische Struktur der Faktoren in Abhängigkeit der Schwingungsniveaus. Je höher das Schwingungsniveau des Potentials, von dem die Anregung ausgeht, liegt, desto

Übergang	$^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$	$^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$
	FC-Faktor [ $10^4$ ]	FC-Faktor [ $10^4$ ]
$\nu_{B(3)} = 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	604.7	600.2
$\nu_{B(3)} = 8 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	17.1	19.7
$\nu_{B(3)} = 9 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	497.0	493.8
$\nu_{B(3)} = 10 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	93.0	97.7
$\nu_{B(3)} = 11 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	249.7	244.9
$\nu_{B(3)} = 9 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	344.6	352.5
$\nu_{B(3)} = 10 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	111.0	106.3
$\nu_{B(3)} = 11 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	413.4	416.8
$\nu_{B(3)} = 12 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	0.8	1.2
$\nu_{B(3)} = 13 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	319.2	317.1
$\nu_{B(3)} = 10 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	460.9	459.1
$\nu_{B(3)} = 11 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	40.0	43.7
$\nu_{B(3)} = 12 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	290.9	286.2
$\nu_{B(3)} = 13 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	239.5	240.4
$\nu_{B(3)} = 14 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	17.9	17.1
$\nu_{B(3)} = 15 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	310.5	311.3
$\nu_{A(6)} = 5 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	0.49	0.49
$\nu_{A(6)} = 6 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	1.35	1.37
$\nu_{A(6)} = 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$	0.12	0.14
$\nu_{A(6)} = 6 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	0.22	0.27
$\nu_{A(6)} = 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	0.44	0.54
$\nu_{A(6)} = 8 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$	0.59	0.42
$\nu_{A(6)} = 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	0.08	0.05
$\nu_{A(6)} = 8 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	0.14	0.09
$\nu_{A(6)} = 9 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 13$	5.51	4.95

Tabelle 4.5: Franck-Condon-Faktoren der Anregung von den Schwingungsniveaus  $\nu' = 11-13$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials in die höher angeregten Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$ . Die Faktoren sind in  $10^4$  angegeben.

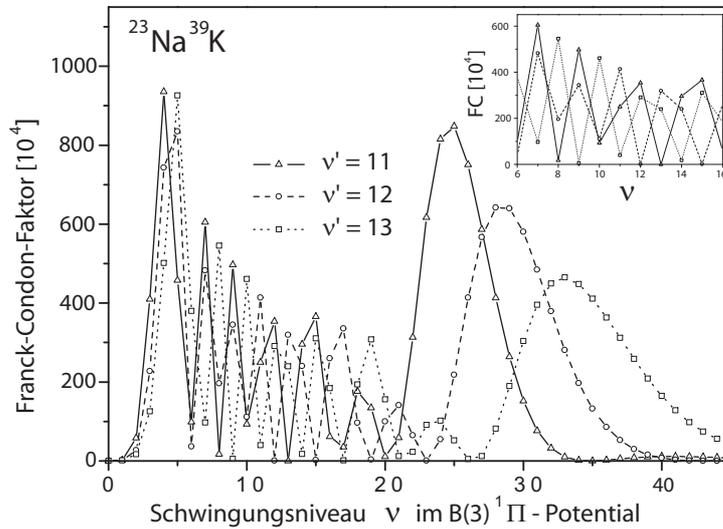


Abbildung 4.10: Die Franck-Condon-Faktoren des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers des Übergangs vom elften bis dreizehnten Schwingungsniveau des ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands zu dem höher angeregten  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Die Faktoren sind in  $10^4$  über die angeregten Vibrationsniveaus aufgetragen. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt den interessanten Bereich für die verwendete Laserwellenlänge  $\lambda = 770$  nm.

weiter sind die Franck-Condon-Faktoren nach rechts in der Abbildung verschoben, d.h. zu höher liegenden Vibrationsniveaus des angeregten Potentials. Die Amplituden der Oszillationen sind hierbei nicht gleichbleibend. Die Franck-Condon-Faktoren für die relevanten Niveaus  $\nu = 7-15$  des  $B(3)^1\Pi$ -Potentials werden in der Abbildung zusätzlich vergrößert gezeigt.

Die Faktoren für das schwerere Isotopomer  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  zeigen bei einer Auftragung über die Schwingungsniveaus eine sehr ähnliche Struktur wie die des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers. Daher gehe ich hier nicht darauf ein.

### 4.3.3 Isotopenselektive Anregung von $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ bei den Zentralwellenlängen 770 und 780 nm

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der isotopenselektiven Experimente am NaK-Dimer diskutiert. Die Experimente wurden in einem Molekularstrahl durchgeführt und die optimierten Pulse durch einen Pulsformer erzeugt. Im Unterkapitel 4.3.1 sind die experimentellen Details der durchgeführten Messungen angegeben.

Die Optimierung fand mittels eines evolutionären Algorithmus statt, wobei die Fitnessfunktion das Verhältnis der Ionensignale beider betrachteten Isotopomere  $(^{23}\text{Na}^{39}\text{K})^+ / (^{23}\text{Na}^{41}\text{K})^+$  ist. Um das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer selektiv anzuregen, bestand das Ziel des evolutionären Algorithmus darin, die gegebene Fitnessfunktion zu maximieren. Das Minimieren des Feedbacksignals zielt auf eine selektive Anregung des schwereren  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers ab. Um die Einflüsse des optimierten Pulses genauer beobachten zu können, führten wir kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulationen (s. Kapitel 2.2.2.4), wie auch reine Phasen- und reine Amplitudenoptimierungen des fs-Laserpulses durch. Aus den unterschiedlichen Optimierungsarten sowie der Verwendung von zwei unterschiedlichen Zentralwellenlängen des Anregungslasers erhoffen wir uns einen Einblick in die Ionisierungsprozesse der beiden Isotopomere.

Moleküle wurden vielfach mit unterschiedlichen Methoden (s. Kapitel 1) isotopenselektiv angeregt. Dabei war aber immer eine Vorkenntnis der betrachteten Moleküle erforderlich. Die hier beschriebene isotopenselektive Anregung durch kohärente Kontrolle ist ein neuer Ansatz mit dem großen Vorteil, dass keine Vorkenntnisse des betrachteten Moleküls notwendig sind. Der auf das beschriebene Problem optimierte Puls erreicht durch seine modulierte zeitliche und spektrale Form die verstärkte Ionisation des einen Isotopomers, während gleichzeitig das andere Isotopomer in seiner Ionisation unterdrückt wird.

Wie ein einziger geformter Puls das erreichen kann, zeigen die folgenden Experimente sowie im Anschluss daran der Vergleich mit theoretischen Rechnungen für die simultane Phasen- und Amplitudenmodulation und die reine Phasenmodulation des Laserpulses zur Maximierung des Isotopomerenverhältnisses.

#### 4.3.3.1 Kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation

Die kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation des Laserpulses zur Maximierung und Minimierung der Fitnessfunktion  $\mathfrak{R} = (^{23}\text{Na}^{39}\text{K})^+ / (^{23}\text{Na}^{41}\text{K})^+$  wurde bei zwei unterschiedlichen Zentralwellenlängen des Lasers durchgeführt. Zunächst möchte ich die Ergebnisse bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 770$  nm darstellen und diskutieren, bevor ich mich den Messungen mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm widme.

Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm

Bei kohärenten Kontrollexperimenten mittels einer adaptiven Rückkopplungsschleife ist die Konvergenz der Optimierung erreicht, wenn das Feedbacksignal sich im Laufe mehrerer Generationen nicht mehr signifikant ändert, d.h. der optimierte Laserpuls für das betrachtete System gefunden ist. Die Abb. 4.11 zeigt die Optimierungsverläufe für den mittleren Fitnesswert über die einzelnen Generationen der Optimierungen hinweg. Bei beiden Optimierungen (Maximierung und Minimierung) ist eine deutliche Änderung des Feedbacksignals im Vergleich zu dem in der Abb. 4.11 angegebenen Verhältnis der beiden Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  mit einem kurzen, unmodulierten Puls, das nahe dem natürlichen Isotopomerenverhältnis von  $\mathfrak{R}_n = 13.9^{24}$  ist, zu sehen.

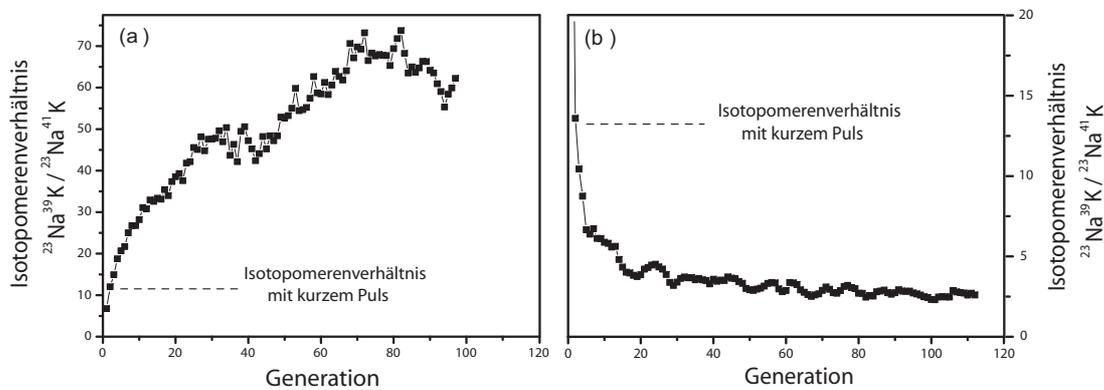


Abbildung 4.11: Die Optimierungsverläufe der Phasen- und Amplitudenmodulation mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm für die Maximierung (a) und die Minimierung (b) des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Verhältnisses zeigen eine deutliche Änderung bzgl. des Isotopomerenverhältnisses mit einem kurzen Puls. Die Optimierungen konvergieren nach ca. 90 Generationen zum Optimum.

Bei der Maximierung des Feedbacksignals steigt der Wert des Isotopomerenverhältnisses im Lauf von ca. 100 Generationen auf seinen Maximalwert an. Der Einbruch des Optimierungsverlaufs bei etwa der 85. Generation ist durch Schwankungen des Molekularstrahls zu erklären. Trotz allem liefert die hier gezeigte Maximierung ein Isotopomerenverhältnis von  $\mathfrak{R}_{max} = 60$ . Die in dieser Arbeit diskutierten Experimente wurden vielfach durchgeführt und reproduziert, wobei an dieser Stelle nur die veröffentlichten Ergebnisse mit den besten Optimierungsfaktoren gezeigt werden.

Die Minimierung bietet in diesem Fall eine etwas glattere Kurve des Optimierungsverlaufs<sup>25</sup> und findet den minimalen Wert der Fitnessfunktion nach etwa 80

<sup>24</sup>Das  $^{39}\text{K}$ -Isotop hat ein natürliches Vorkommen von 93.26 %, während das  $^{41}\text{K}$ -Isotop zu 6.73% in der Natur vorkommt (s. Kapitel 4.3.1.1).

<sup>25</sup>Der glattere Optimierungsverlauf lässt auf einen stabileren Molekularstrahl schließen.

bis 100 Generationen, wobei der Wert des Isotopomerenverhältnisses ein wenig um seinen minimalen Wert schwankt. Das Isotopomerenverhältnis gewonnen aus der Minimierung beträgt  $\mathfrak{R}_{min} = 2.4$ .

Bei der Betrachtung der optimierten Isotopomerenverhältnisse der Maximierung  $\mathfrak{R}_{max} = 60$  und der Minimierung  $\mathfrak{R}_{min} = 2.4$  ist die fast symmetrische Änderung des Isotopomerenverhältnisses zum natürlichen Verhältnis zu erkennen. Der totale Optimierungsfaktor zwischen der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses beträgt  $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl}^{770} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 25$  [74].

Die Modulation der Amplitude des Laserpulses bewirkt eine Abschwächung der Pulsleistung. Ein unmodulierter Puls besitzt eine Leistung von  $P_{kurz} = 220$  mW vor der Molekularstrahlapparatur, während die Leistungen der beiden modulierten Pulse jeweils eine sehr viel niedrigere Leistung von  $P_{max} = 82$  mW und  $P_{min} = 30$  mW besitzen. Aufgrund der deutlich geringeren Leistung der optimierten Laserpulse ist es erstaunlich, eine so sichtbare Änderung des Ionenverhältnisses der beiden Isotopomere zu beobachten. Um dies genauer zu untersuchen, bieten die Frequenzspektren<sup>26</sup> der optimierten Laserpulse viel Information. Das Ziel dieses Experiments besteht darin, mögliche unterschiedliche Anregungen der beiden Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  durch die optimierten Pulse der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses zu beobachten und zu erklären.

In Abb. 4.12 sind die aufgenommenen Spektren der optimierten Laserpulse bei einer Zentralwellenlänge von 770 nm für die Maximierung (a) und die Minimierung (b) des Isotopomerenverhältnisses zu sehen. Wie zu erkennen ist, bestehen die Spektren aus mehreren relativ scharfen Peaks unterschiedlicher Intensität. Teilweise ist die Intensität zwischen den Peaks bis auf Null abgeschwächt. Auffällig ist, dass die Peaks der Minimierung genau in die Intensitätsminima der Maximierung fallen und umgekehrt (s. gestrichelte vertikale Linien in Abb. 4.12). Die Peaks der Minimierung sind um ca.  $-8 \text{ cm}^{-1}$  zu den Peaks der Maximierung verschoben, d.h. bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses kommen andere Frequenzen zum Tragen als bei der Maximierung.

Was bedeutet es eigentlich, das Isotopomerenverhältnis  $(^{23}\text{Na}^{39}\text{K})^+ / (^{23}\text{Na}^{41}\text{K})^+$  zu maximieren? Eine Maximierung des Verhältnisses bringt eine Maximierung des Ionensignals des leichteren Isotopomers  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  mit sich, während gleichzeitig das schwerere Isotopomer  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  in seiner Anregung unterdrückt wird. Bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses ist es genau umgekehrt: Das  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomer wird verstärkt angeregt und das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer wird in seiner Ionisation so weit wie möglich unterdrückt.

Diese Art von isotopenselektiver Anregung führten wir schon am  $\text{K}_2$ -Dimer durch und beobachteten bei der Maximierung eine verstärkte Anregung des  $^{39,39}\text{K}_2$ -Isotopomers, indem im optimierten Spektrum der Maximierung nur die Frequenzen der Schwingungsübergänge dieses Isotopomers auftraten. Im Fall der Mi-

<sup>26</sup>Die Spektren wurden mit einem optischen Fiberspektrometer aufgenommen.

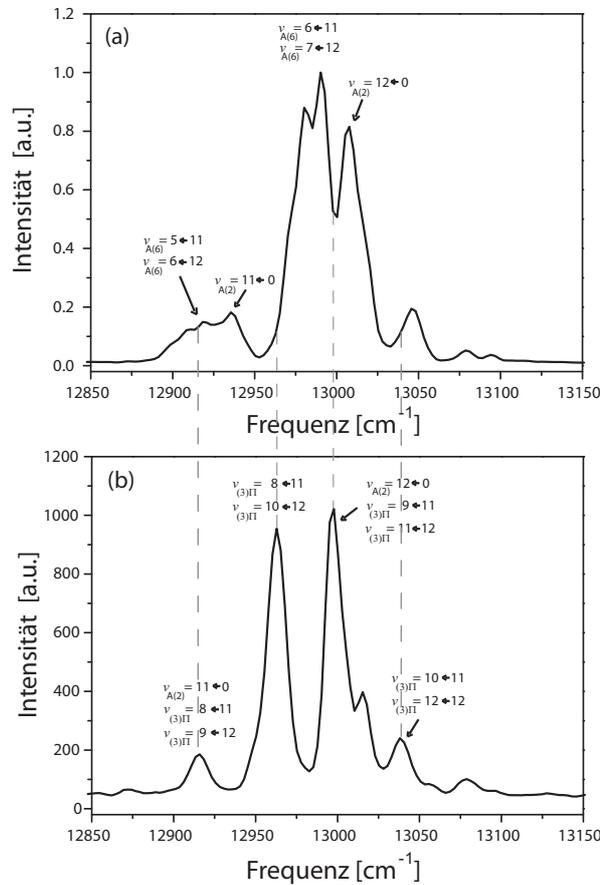


Abbildung 4.12: Die optimierten Spektren der Phasen- und Amplitudenmodulation mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm für die Maximierung (a) und die Minimierung (b) des Isotopomenverhältnisses  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  weisen mehrere scharf ausgeprägte Peaks auf. Die Frequenzen der Peaks der Maximierung liegen in Intensitätsminima der Minimierung und umgekehrt. Die Übergänge dessen Frequenzen den Peaks zugeordnet werden konnten, sind in der Abbildung gekennzeichnet.

nimierung des Isotopomenverhältnisses beobachteten wir ein Ansprechen der Schwingungsübergangsfrequenzen des anderen Isotomers  $^{39,41}\text{K}_2$  [64, 75, 76].

Um diesen Ansatz beim NaK-Dimer weiterzuverfolgen, ist ein Vergleich der in den optimierten Spektren zu sehenden Frequenzen mit den Schwingungsübergängen der beiden Isotomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  sinnvoll. Die theoretisch berechneten Frequenzen der Schwingungsübergänge sind in Kapitel 4.3.2.2 angegeben. Ein Vergleich von den Übergängen vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand ergibt folgendes: Im Spektrum der Maximierung des Isotopomenverhältnisses können zwei Peaks zu

Übergängen  $A(2)^1\Sigma^+; \nu' = 11, 12 \leftarrow X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden. Keine weiteren Frequenzen von Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers in den ersten angeregten Zustand  $A(2)^1\Sigma^+$  können in den optimierten Spektren gefunden werden. Übergangsfrequenzen des schwereren  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers liegen in Intensitätsminima des optimierten Spektrums der Maximierung.

Jedoch stimmen die Übergänge  $A(2)^1\Sigma^+; \nu' = 11, 12 \leftarrow X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers genau überein mit Frequenzen von zwei Peaks des optimierten Spektrums der Minimierung. Die Werte der Übergangsfrequenzen sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Diese Zuordnung von Peaks des optimierten Pulses der Maximierung mit Übergangsfrequenzen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers und der Minimierung mit Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers bestätigt die Annahme, dass in den Optimierungen genau die Übergangsfrequenzen des zu optimierenden Isotopomers -  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  für die Maximierung und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  für die Minimierung - angesprochen werden, während die Frequenzen des anderen Isotopomers so weit wie möglich durch eine Abschwächung der Amplitude durch den Pulsmodulator unterdrückt werden [74].

In Abb. 4.12 sind neben diesen zugeordneten Peaks weitere zu beobachten. Ein Vergleich der Frequenzen der Peakpositionen mit den in Kapitel 4.3.2.2 berechneten Schwingungsübergängen<sup>27</sup> ergibt eine Zuordnung von weiteren Peaks in den optimierten Spektren zu Übergängen ausgehend vom ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand.

In der Maximierung können alle Peaks Übergangsfrequenzen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden, wobei die Frequenzen von Schwingungsübergängen des schwereren Isotopomers  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  in Intensitätsminima des Spektrums fallen. Dies zeugt von einer hohen Isotopenselektivität durch die optimierten Pulse, da im Spektrum der Minimierung ebenfalls nur die Frequenzen von Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers mit Peaks im Spektrum assoziiert werden können und die Übergangsfrequenzen des leichteren  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers in intensitätsschwache Bereiche des Spektrums fallen.

Im Spektrum der Maximierung können Peaks zu Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in den  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand ( $\nu_{A(6)} = 5, 6 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$  und  $\nu_{A(6)} = 6, 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$ ) zugeordnet werden. Die nominellen Werte der theoretisch berechneten Übergangsfrequenzen sind in Tab. 4.2 zu finden.

Ein signifikanter Unterschied zwischen der Minimierung und der Maximierung des Isotopomerenverhältnisses besteht darin, dass im Spektrum der Minimierung Peaks nicht zu Übergängen vom  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in das  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential zugeordnet werden können, sondern zu Schwingungsübergängen vom ersten angeregten Zustand in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential [74]. Die Frequenzen der Übergänge  $\nu_{(3)\Pi} = 7, 8, 9, 10 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$  und  $\nu_{(3)\Pi} = 9, 10, 11, 12 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$  befinden

<sup>27</sup>Die berechneten Schwingungsübergänge basieren auf den Potentialdaten von Magnier et al. [65]. Alle weiteren Schlussfolgerungen basieren auf diesen Daten.

sich gerade bei den Peakpositionen des Spektrums der Minimierung und sind in Tab. 4.3 aufgelistet.

Die durch die optimierten Spektren angesprochenen Übergänge werden zur Veranschaulichung in Abb. 4.12 gezeigt und in Tab. 4.6 werden die Frequenzen der Peaks mit den theoretisch berechneten quantitativ verglichen.

Diese Zuordnung von Übergangsfrequenzen zu Peaks der optimierten Spektren zeigt, dass beide Anregungsschritte (vom elektronischen Grundzustand in den  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand und von dort aus in die höher angeregten Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$ ) in den optimierten Spektren sichtbar werden und ein mehrstufiger Ionisationsprozess angenommen werden kann. Aus der Abb. 4.7 der Übergangsdipolmomente kann, wie schon am Ende des Kapitels 4.3.2.2 diskutiert, geschlossen werden, dass die Anregung vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - ins  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials am wahrscheinlichsten ist, sowie die Anregung zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential am ehesten am äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials geschieht.

Da im optimierten Spektrum der Maximierung nur  $A(2)^1\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$ - und  $A(6)^1\Sigma^+ \leftarrow A(2)^1\Sigma^+$ -Übergänge den Peaks zugeordnet werden können, ist aufgrund der Übergangsdipolmomente davon auszugehen, dass die zweite Anregung am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials geschieht.

Das Anregungsschema für die Minimierung des Isotopomenverhältnisses beinhaltet hingegen eine Wellenpaketpropagation im ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential mit einer weiteren Anregung ausgehend vom äußeren Umkehrpunkt in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Die vorgeschlagenen Anregungsschemata für die Maximierung und Minimierung des Isotopomenverhältnisses sind in Abb. 4.13 visualisiert. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die unterschiedliche Lage der Vibrationsniveaus der beiden Isotopomere im  $A(6)^1\Sigma^+$ - und  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Dort ist die Isotopenverschiebung der Isotopomere deutlich zu sehen, da die Schwingungsniveaus des schwereren Isotopomers  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  (gestrichelte Linien) tiefer liegen als die Niveaus des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers. Weiterhin verdeutlicht die Grafik, dass jedes zweite Schwingungsniveau des  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potentials nahe einem Vibrationsniveau des  $B(3)^1\Pi$ -Potentials liegt.

Um nicht nur die spektrale Form der optimierten Pulse zu betrachten, sondern auch die zeitliche, bieten sich die Kreuzkorrelationen und XFROGs (s. Kapitel 2.1.3) der optimierten Pulse an. In Abb. 4.14 werden diese für die Maximierung und Minimierung des Isotopomenverhältnisses bei simultaner Phasen- und Amplitudenoptimierung mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm gezeigt.

Die Pulscharakterisierungen der zeitlichen Form des optimierten Pulses zeigen für den Fall der Maximierung einen dominanten Subpuls, während der optimierte Puls für die Minimierung mehrere Subpulse ähnlicher Intensität zeigt, deren Abstände in etwa gleich sind. Die zeitliche Struktur des optimierten Pulses der Minimierung mit mehreren intensitätsstarken Subpulsen ist ein weiterer Hinweis für eine stufenweise Anregung zum ionischen Potential. Da bei dem in Abb. 4.13 vorgeschlagenen Anregungsschema für die Minimierung eine Wellen-

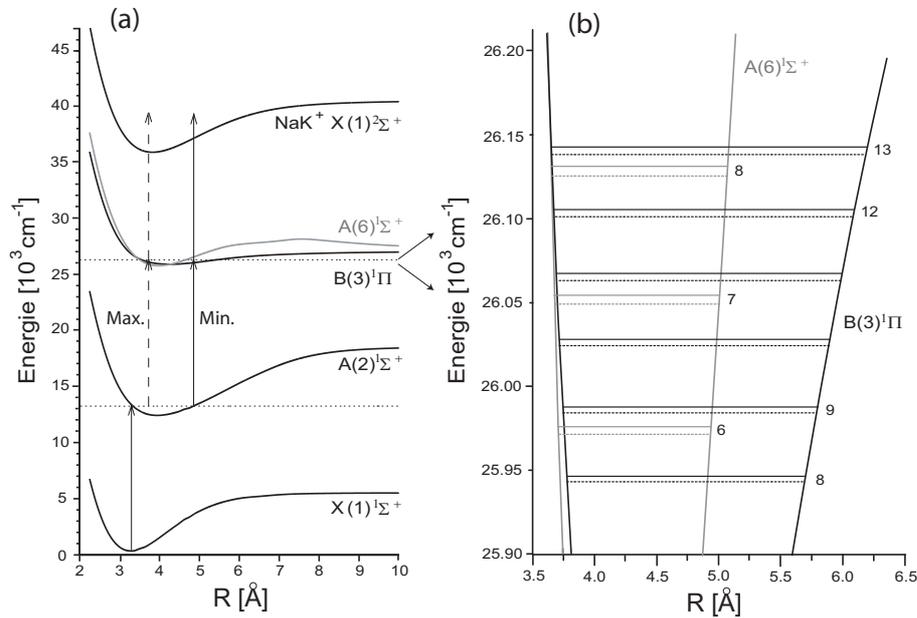


Abbildung 4.13: Das vorgeschlagene Anregungsschema (a) für die Phasen- und Amplitudenmodulation der isotopenselektiven Anregung beinhaltet für die Maximierung des Isotopomerenverhältnisses eine Anregung ausgehend vom inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials und für die Minimierung eine Anregung vom äußeren Umkehrpunkt dieses Potentials. Die Ausschnittsvergrößerung (b) zeigt die höher angeregten Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$  mit den eingezeichneten Schwingungsniveaus beider Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  (durchgezogene Linien) und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  (gestrichelte Linien). Die Energiewerte der Schwingungsniveaus stammen aus numerischen Rechnungen (s. Kapitel 4.3.2.2).

paketpropagation im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand vorgesehen ist, stimmt diese Folgerung damit überein. Teilpulse regen Population des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers in den ersten Anregungszustand an und nach einer Propagation des angeregten Wellenpakets geschieht ein Populationstransfer am äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential.

Bei der Maximierung kann aufgrund der im optimierten Spektrum gesehenen Übergangsfrequenzen von einer für den Anregungsprozess wichtigen Wellenpaketpropagation abgesehen werden, da nur ein dominanter Subpuls in der zeitlichen Struktur des optimierten Pulses zu beobachten ist. Dies stimmt insofern mit der Erklärung des Ionisationsprozesses überein, die aus dem Spektrum der Maximierung gewonnen wurde, da die Anregung ausgehend vom ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand am inneren Umkehrpunkt zum  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential geschieht, bei der eine Wellenpaketpropagation nicht unbedingt nötig ist.

Das in Abb. 4.13 vorgeschlagene Anregungsschema für die Maximierung und

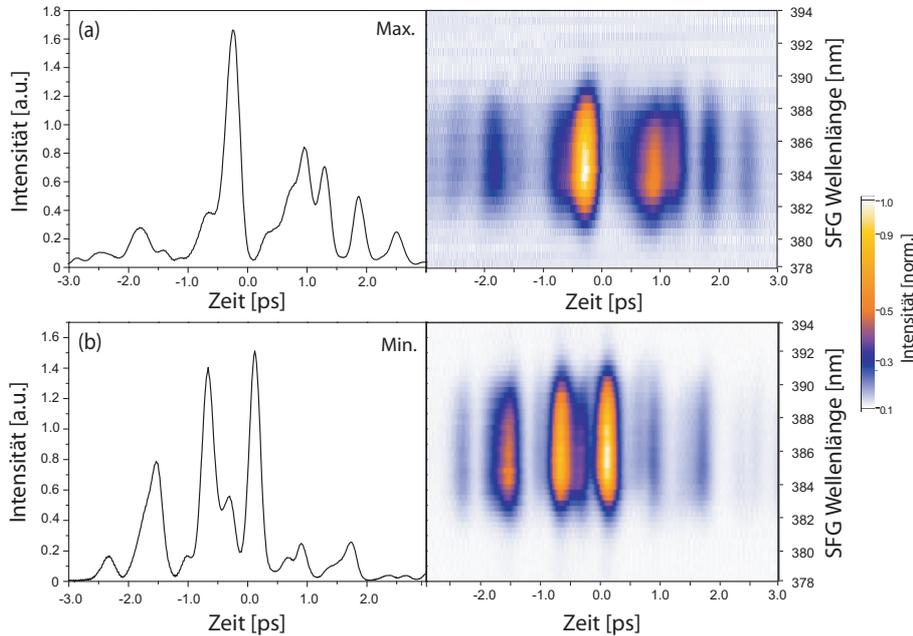


Abbildung 4.14: Die Kreuzkorrelationen und XFROGs für die Maximierung (a) und die Minimierung (b) des Isotopomerenverhältnisses bei Phasen- und Amplitudenmodulation des Pulses mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm. Die zeitliche Pulsstruktur der Maximierung zeigt einen dominanten Subpuls, während der optimierte Puls der Minimierung eine komplexere Struktur mit mehreren Subpulsen ähnlicher Intensität zeigt.

Minimierung des Isotopomerenverhältnisses lässt sich also ebenso durch die zeitliche Struktur der optimierten Pulse erklären. Es ist anzumerken, dass dieser vorgeschlagene Anregungsmechanismus allein auf den in den optimierten Spektren zugeordneten Übergangsfrequenzen beruht und bisher keinerlei theoretische Rechnungen zum Erklären des Anregungsprozesses dazugezogen wurden. Was der Vergleich dieser Messungen mit den OCT-Rechnungen ergibt, wird in Kapitel 4.3.4 ausführlich diskutiert. Des Weiteren basieren die genannten Erklärungsvorschläge auf den Schwingungsniveaus, die mit den Potentialdaten von Magnier et al. [65] berechnet wurden. Wie in Kapitel 4.3.2.2 dargestellt, ergaben die Messungen von Pashov et al. [68] einen geringfügig tieferen Energiepotentialkurvenverlauf des  $B(3)^1\Pi$ -Zustands und damit andere Energien für die Schwingungsniveaus dieses Potentials. Betrachtet man jedoch die Übergänge vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential, so stimmen diese quantitativ mit den von mir berechneten überein (s. Kapitel 4.3.2.2). Im Fall von Pashov wird jedoch ein um eins höher liegendes Schwingungsniveau angesprochen. Aufgrund der quantitativen Übereinstimmung der Schwingungsniveauübergänge von mir und Pashov et al. ist der hier vorge-

schlagene Anregungsprozess in beiden Fällen nachvollziehbar.

Trotz der sehr viel schlechteren Franck-Condon-Faktoren des  $A(6)^1\Sigma^+ \leftarrow A(2)^1\Sigma^+$ -Übergangs verglichen mit dem Übergang vom  $A(2)^1\Sigma^+$  in den  $B(3)^1\Pi$ -Zustand (s. Kapitel 4.3.2.4), ist der Umstand, dass jeder zweite Übergang des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers vom  $A(2)^1\Sigma^+$  in den  $B(3)^1\Pi$ -Zustand mit Übergängen  $A(2)^1\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+$  des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers übereinstimmt ein weiteres Argument für eine Anregung über das  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential bei der Maximierung des Isotopomenverhältnisses. Wird bei der Maximierung Population des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand transferiert, regen diese Frequenzen gleichzeitig auch schon im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential vorhandene Population<sup>28</sup> des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers in den höher angeregten  $B(3)^1\Pi$ -Zustand an. Um diesen Wellenpakettransfer des schwereren Isotopomers, der beim äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential maximal wäre, bei der Maximierung des Isotopomenverhältnisses zu unterbinden, 'wählt' der optimierte Puls der Maximierung die Anregung zum zweiten angeregten Zustand am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials. Damit wird eine optimale Anregung des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers verhindert und die Ionisation des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers kann ungehindert über das  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential ausgehend vom inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials stattfinden [74].

In Kapitel 4.3.2.2 wurde diskutiert, dass fast jeder zweite Übergang beider Isotopomere vom  $A(2)^1\Sigma^+$  ins  $B(3)^1\Pi$ -Potential einem Übergang ins  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential entspricht und dass, wenn solch eine Frequenz im optimierten Laserpuls enthalten wäre, Population in beide Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$  transferiert werden würde. Ein Vergleich der Tabellen 4.2 und 4.3 mit der Abb. 4.12 lässt erkennen, dass gerade solche Frequenzen durch die optimierten Pulse nicht angesprochen werden.

Zur theoretischen Abschätzung der gewonnenen Optimierungsfaktoren der Phasen- und Amplitudenmodulation berechnete ich die schwingungsaufgelösten Anregungen ohne Berücksichtigung der zeitlichen Entwicklung der angeregten Schwingungswellenpakete, indem ich die spektralen Pulsintensitäten der optimierten Spektren bei den berechneten Schwingungsübergängen betrachtete und in Beziehung mit den Franck-Condon-Faktoren (s. Kapitel 4.3.2.4) setzte [74]. Die Population, die aus dem Vibrationsniveau  $n$  des einen Zustands in das Vibrationsniveau  $m$  des höher angeregten Zustands angeregt wird, berechnete ich unter der Annahme, dass die Population  $N_{m,n}$  proportional zum Produkt des zum Übergang zugehörigen Franck-Condon-Faktors  $f_{m,n}$  und der spektralen Intensität  $I(\nu_{m,n})$  bei dieser Übergangsfrequenz im optimierten Spektrum ist. Die Population ergibt sich nachdem zu

---

<sup>28</sup>Der optimierte Puls der Maximierung transferiert nicht nur Population des leichteren Isotopomers  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  in den ersten angeregten Zustand, sondern auch Population des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers in das höher liegende  $B(3)^1\Pi$ -Potential, da die Frequenzen dieser Übergänge übereinstimmen.

$$N_{m,n} \propto f_{m,n} \cdot I(\nu_{m,n}) \quad . \quad (4.5)$$

Dies gilt für jeden involvierten Schwingungsübergang  $m \leftarrow n$  für beide Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ .

Die Addition über alle involvierten Übergänge  $m \leftarrow n$  und die anschließende Verhältnisbildung der für die Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  gewonnenen Summen ergibt den Selektionsfaktor

$$S_{trans} = \frac{\sum_{m,n} N_{m,n}(^{23}\text{Na}^{39}\text{K})}{\sum_{m,n} N_{m,n}(^{23}\text{Na}^{41}\text{K})} \quad . \quad (4.6)$$

Der Selektionsfaktor beruht auf den aus den optimierten Spektren abgelesenen Intensitäten  $I_{m,n}$  für die beiden Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  bei den Frequenzen der berechneten Übergänge  $m \leftarrow n$  (s. Kapitel 4.3.2.2) und den berechneten Franck-Condon-Faktoren  $f_{m,n}$  dieser Übergänge (s. Kapitel 4.3.2.4).

Diese Abschätzung beinhaltet Informationen über die im Prozess involvierten Anregungsschritte. Für den ersten Anregungsschritt  $A(2)^1\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+$  ergibt sich der Selektionsfaktor zwischen Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses zu  $S(A(2)^1\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+) = 2.4$ .

Um die gesamte Anregung ins ionische Potential abzuschätzen, nehme ich an, dass der letzte Anregungsschritt vom  $A(6)^1\Sigma^+$ - bzw.  $B(3)^1\Pi$ -Potential in den Grundzustand  $X(1)^2\Sigma^+$  des  $\text{NaK}^+$ -Ions für beide Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  gleich ist. Mit dieser Annahme kann zwischen der Maximierung und Minimierung der gesamte Selektionsfaktor berechnet werden, indem die beiden Anregungsschritte - vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$  zum  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential und von dort aus in die höher angeregten Zustände  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$  - berücksichtigt werden. Der Selektionsfaktor des gesamten Anregungsprozesses ergibt sich zu  $S_{ges} = 4$ . Der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 25 zwischen der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses zeigt eine starke Abweichung zu diesem abgeschätzten Wert, die sicherlich durch die bei der Abschätzung fehlende zeitliche Dimension zustande kommt [74] und eher einer reinen Amplitudenmodulation und nicht einer kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation entspricht.

Durch die theoretischen Rechnungen, die in Kapitel 4.3.4 diskutiert werden, wird das Optimierungsverhalten bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation ausführlich erklärt.

### Zentralwellenlänge $\lambda = 780$ nm

Die Phasen- und Amplitudenmodulation bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm ergibt einen Optimierungsfaktor zwischen Maximierung und Minimierung von  $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl}^{780} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 10.4$ . Die Maximierung trägt mit einem Isotopomerenverhältnis von  $\mathfrak{R}_{max} = 49$  und die Minimierung mit einem Verhältnis von  $\mathfrak{R}_{min} =$

4.7 bei [77]. Das Maximieren und Minimieren des Isotopomerenverhältnisses ist gut anhand der Optimierungsverläufe (s. Abb. 4.15) zu sehen. Dort sind für jede Generation der Optimierung die besten, mittleren und schlechtesten Fitnesswerte angegeben. Diese Werte ergeben sich durch die Erzeugung des geformten Pulses durch den Pulsformer, dessen Wechselwirkung mit den NaK-Dimeren und die Verhältnissbildung der Ionensignale beider Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ .

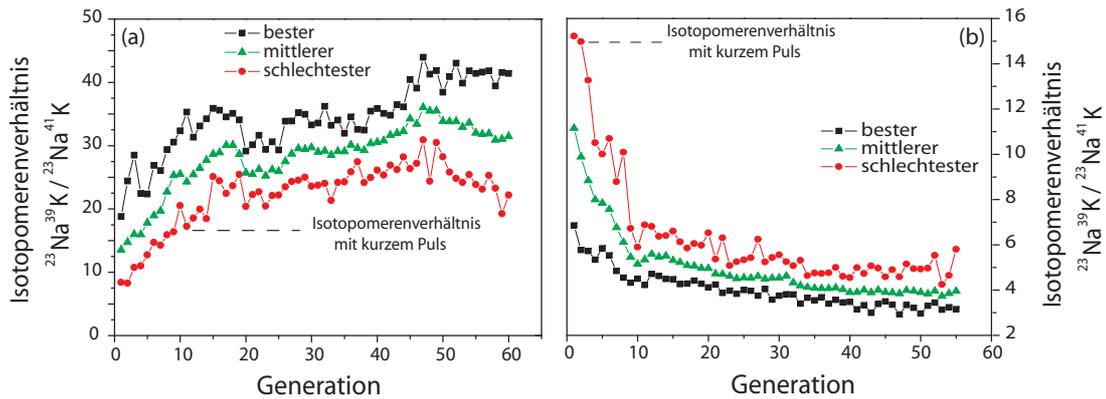


Abbildung 4.15: Die Optimierungsverläufe der Phasen- und Amplitudenmodulation mit der Anregungswellenlänge  $\lambda = 780$  nm für die Maximierung (a) und Minimierung (b) des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Verhältnisses zeigen eine deutliche Änderung des Isotopomerenverhältnisses bzgl. des Verhältnisses mit einem kurzen Puls. In den Graphen sind die besten, mittleren und schlechtesten Isotopomerenverhältnisse für jede Generation aufgetragen. Nach ca. 50 Generationen konvergieren die Optimierungen.

Um einen Einblick in den Ionisationsprozess zu erhalten, sind die Spektren der optimierten Pulse von großer Bedeutung. Die Abb. 4.16 zeigt die Spektren der Maximierung und Minimierung des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomerenverhältnisses bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm (durchgezogene Spektren), wie auch die optimierten Spektren bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 770$  nm (gestrichelte Spektren) zum späteren Vergleich der Optimierungen beider Zentralwellenlängen.

In beiden optimierten Spektren sind mehrere scharfe Peaks zu beobachten, deren Frequenzen auch bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm zu Übergängen innerhalb des Anregungsprozesses zugeordnet werden können. Die Peaks der Minimierung fallen in intensitätsschwache Bereiche der Maximierung und umgekehrt (vertikale gestrichelte Linien in Abb. 4.16). In der Maximierung stimmen Frequenzen von Übergängen ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand des leichteren Isotopomers  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  mit Peaks des Spektrums überein. Diese Schwingungsübergänge sind in Abb. 4.16 (a) in der Skala über dem Spektrum visualisiert. Alle in dem

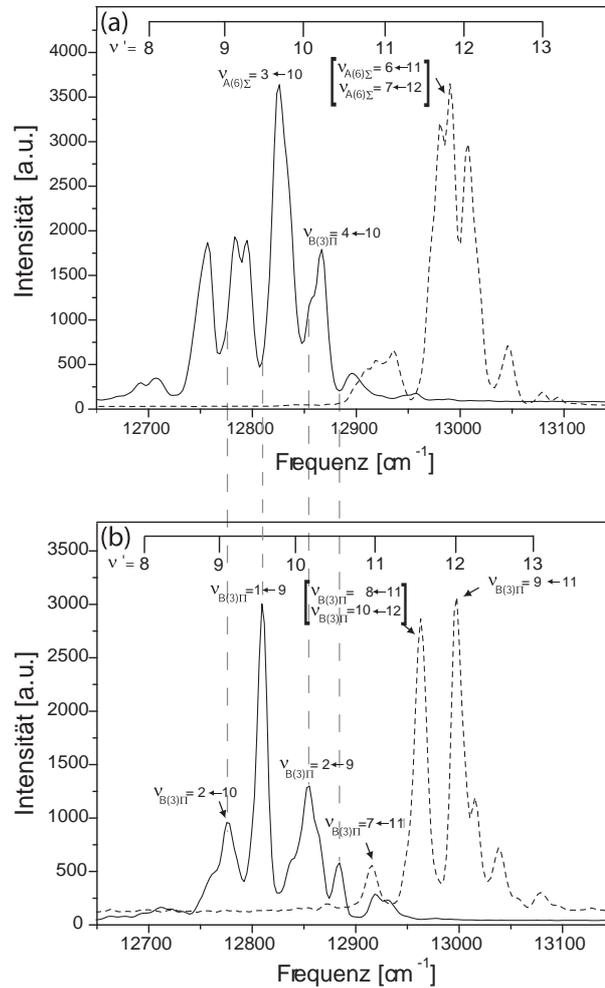


Abbildung 4.16: Die optimierten Spektren der Phasen- und Amplitudenmodulation bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780 \text{ nm}$  (durchgezogene Spektren) zeigen mehrere scharfe, deutlich voneinander abgegrenzte Peaks unterschiedlicher Intensität, wie auch die Spektren der Optimierungen mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770 \text{ nm}$  (gestrichelte Spektren). Bei der Maximierung (a) des Isotopomenverhältnisses sind bei der Skala oberhalb der Spektren die Übergänge des leichteren  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in den angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand angegeben. In der Minimierung zeigt die Skala die entsprechenden Übergänge des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers. Weitere den Peaks zugeordnete Übergänge ausgehend vom  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential sind in der Graphik notiert.

optimierten Spektrum sichtbaren Peaks können nur Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden. Der dominante spektrale Peak kann mit dem Übergang  $A(6)^1\Sigma^+; \nu = 3 \leftarrow A(2)^1\Sigma^+; \nu' = 10$  assoziiert werden. Auch eine

Übergang	Maximierung	theor. Wert des $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers	Minimierung	theor. Wert des $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers
$v'_{A(2)\Sigma} = 9 \leftarrow v''_{X(1)\Sigma} = 0$	12783	12774	12777	12768
$v'_{A(2)\Sigma} = 10 \leftarrow v''_{X(1)\Sigma} = 0$	—	12849	—	12842
$v'_{A(2)\Sigma} = 11 \leftarrow v''_{X(1)\Sigma} = 0$	12927	12927	12916	12919
$v'_{A(2)\Sigma} = 12 \leftarrow v''_{X(1)\Sigma} = 0$	13008	13004	12997	12996
$v_{A(6)\Sigma} = 3 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 10$	12826	12825	—	—
$v_{A(6)\Sigma} = 6 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 11$	12991	12987	—	—
$v_{A(6)\Sigma} = 7 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 12$	12991	12988	—	—
$v_{B(3)\Pi} = 1 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 9$	—	—	12810	12809
$v_{B(3)\Pi} = 2 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 9$	—	—	12854	12854
$v_{B(3)\Pi} = 2 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 10$	—	—	12777	12780
$v_{B(3)\Pi} = 4 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 10$	12867	12863	—	—
$v_{B(3)\Pi} = 7 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 11$	—	—	12916	12921
$v_{B(3)\Pi} = 8 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 11$	—	—	12963	12963
$v_{B(3)\Pi} = 9 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 11$	—	—	13003	13003
$v_{B(3)\Pi} = 10 \leftarrow v'_{A(2)\Sigma} = 12$	—	—	12963	12967

Tabelle 4.6: Die in Abb. 4.16 abgelesenen Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der spektralen Peaks der phasen- und amplitudenoptimierten Pulse sind in den Spalten Maximierung und Minimierung eingetragen. Diese Frequenzen können mit Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers für die Maximierung und des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers für die Minimierung assoziiert werden. Die Übergangsfrequenzen zwischen den in der Tabelle bezeichneten Schwingungsniveaus der Potentiale  $X(1)^1\Sigma^+$ ,  $A(2)^1\Sigma^+$ ,  $A(6)^1\Sigma^+$  und  $B(3)^1\Pi$  sind die in Kapitel 4.3.2.2 theoretisch berechneten.

Übergangsfrequenz zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential kann einer Peakposition zugeordnet werden ( $B(3)^1\Pi; \nu = 4 \leftarrow A(2)^1\Sigma^+; \nu' = 10$ ).

Beim optimierten Spektrum der Minimierung können die sichtbaren Peaks Übergangsfrequenzen des schwereren  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden. Die Übergänge  $A(2)^1\Sigma^+ \leftarrow X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  sind wie bei der Maximierung in der Skala oberhalb des Spektrum aufgetragen (s. Abb. 4.16 (b)). Alle Peaks des optimierten Spektrums können mit Übergängen vom ersten angeregten Zustand  $A(2)^1\Sigma^+$  zum höher angeregten  $B(3)^1\Pi$ -Potential assoziiert werden ( $\nu_{(3)\Pi} = 1, 2 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 9$  und  $\nu_{(3)\Pi} = 2 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 10$ ).

Die zu den Peaks der optimierten Spektren zugeordneten Übergänge sind in Abb. 4.16 angegeben. In der Tab. 4.6 werden die Frequenzen der spektralen Peaks der Anregungswellenlänge 770 und 780 nm mit den in Kapitel 4.3.2.2 theoretisch berechneten Schwingungsniveauübergängen zwischen den Potentialen  $X(1)^1\Sigma^+$ ,

$A(2)^1\Sigma^+$ ,  $A(6)^1\Sigma^+$  und  $B(3)^1\Pi$  angegeben. Ein Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung.

Aufgrund dieser Zuordnung von spektralen Peaks der Minimierung zu Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand und von dort zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential kann der gleiche Anregungsprozess wie bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm vorgeschlagen werden. Die Population des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers wird vom Grundzustand in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand transferiert und propagiert dort zum äußeren Umkehrpunkt, an dem ein Übergang zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential stattfindet. Die vorgeschlagene Propagation ist durch das Übergangsdipolmoment (s. Abb. 4.7) begründet. Auffallend bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses ist, dass hauptsächlich Frequenzen des zweiten Anregungsschritts im optimierten Spektrum zu sehen sind. Das ist hervorzuheben, da die Isotopenverschiebung der Anregungen vom  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in die Potentiale  $B(3)^1\Pi$  und  $A(6)^1\Sigma^+$  relativ klein ist. Wahrscheinlich benötigt der Anregungsschritt in den ersten Anregungszustand  $A(2)^1\Sigma^+$  keine hohe spektrale Intensität um Population zu transferieren.

Bei der Maximierung ist der erste Übergang zum  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential dominant im optimierten Spektrum zu sehen. Nur zwei weitere Peaks können Übergängen ausgehend vom ersten angeregten Zustand zugeordnet werden. Da, wie in Tab. 4.6 sichtbar, Peaks der Maximierung Frequenzen des Übergangs  $A(6)^1\Sigma^+ \leftarrow A(2)^1\Sigma^+$  sehr ähnlich sind, kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil der Population des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers über den höher angeregten  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand transferiert wird. Das Übergangsdipolmoment vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in den  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand ist am inneren Umkehrpunkt am größten.

Das in Abb. 4.13 vorgeschlagene Schema der isotopenselektiven Anregung von NaK kann damit ebenso bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 780$  nm verwendet werden [77].

Die zeitlichen Verläufe der optimierten Pulse sind in Abb. 4.17 dargestellt und zeigen mehrere Subpulse unterschiedlicher Intensität auf. Einige Subpulsabstände sind Vielfache der halben Oszillationsperiode von ca.  $\frac{1}{2}T_{osz} = 220$  fs des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands. Dies untermauert die vorgeschlagene stufenweise Anregung beider Isotopomere.

### Vergleich der Experimente bei den Zentralwellenlängen 770 und 780 nm

Der gesamte Optimierungsfaktor zwischen Maximierung und Minimierung  $\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}}$  ist bei der Optimierung mit 780 nm Zentralwellenlänge ( $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl}^{780} = 10.4$ ) weniger als halb so groß wie bei der Optimierung mit 770 nm als Anregungswellenlänge ( $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl}^{770} = 25$ ). Der Grund hierfür ist die schlechtere Effizienz der Anregung des NaK-Dimers mit einer Anregungsfrequenz von 780 nm. Bei dieser Zentralwellenlänge werden die Schwingungsniveaus  $\nu' = 9, 10$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials angeregt, statt der höher liegenden Vibrationsniveaus  $\nu' = 11, 12$  bei

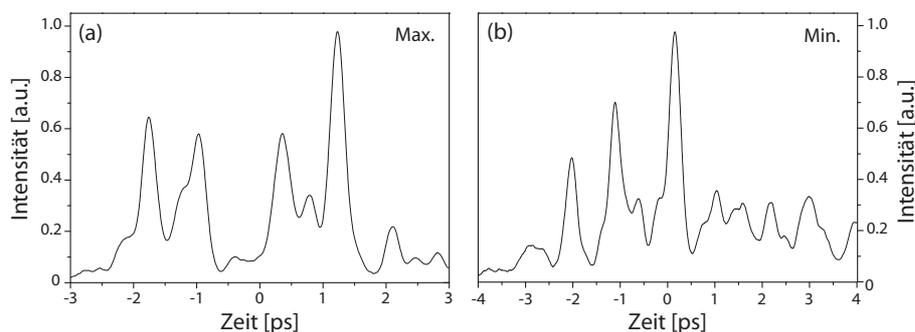


Abbildung 4.17: Die Kreuzkorrelationen der Maximierung (a) und Minimierung (b) des Isotopomerenverhältnisses bei einer Zentralwellenlänge von 780 nm bei Phasen- und Amplitudenmodulation des Pulses zeigen die zeitliche Struktur der optimierten Laserpulse. Die Pulse bestehen aus mehreren Subpulsen unterschiedlicher Intensität, deren Abstand teilweise einem Vielfachen der halben Oszillationsperiode von 220 fs im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand entspricht.

770 nm. Eine weitere Anregung ausgehend von den Schwingungsniveaus  $\nu' = 9, 10$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands transferiert Population der NaK-Isotopomere in die niedrigsten Schwingungsniveaus des  $A(2)^1\Sigma^+$ - und  $B(3)^1\Pi$ -Potentials. In den untersten Vibrationsniveaus ist aber die Isotopenverschiebung der beiden Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  so gering, dass sie durch die begrenzte Auflösung des verwendeten Pulsformers von 0.34 nm/Pixel bzw.  $5.6 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$  (s. Kapitel 4.3.1.2) fast nicht mehr sichtbar ist.

Der in Abb. 4.13 vorgeschlagene Anregungsprozess ist bei beiden Anregungswellenlängen durch die spektrale Struktur der optimierten Pulse abzuleiten. Bei beiden Anregungsfrequenzen konnten nur wenige Schlussfolgerungen aus den zeitlichen Verläufen der optimierten Pulse gezogen werden. Die spätere Beschreibung der theoretischen Rechnungen in Kapitel 4.3.4 liefert eine Erklärung der zeitlichen Struktur der optimierten Pulse und weist diese den induzierten Prozessen der isotopenselektiven Anregung zu.

Um alle experimentellen Möglichkeiten auszunutzen, wurden neben der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation auch reine Amplituden- und reine Phasenoptimierungen für beiden Anregungsfrequenzen durchgeführt. Diese Experimente sollen einen Einblick in das Zusammenspiel von Amplitude und Phase in der bereits diskutierten simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation geben. Das folgende Unterkapitel beschreibt zunächst die reine Amplitudenmodulation der Laserpulse.

### 4.3.3.2 Reine Amplitudenmodulation

Werden die Pulse durch den Pulsformer nur in ihrer Amplitude und nicht in ihrer Phase moduliert, so bedeutet das für den optimierten, geformten Puls, dass seine zeitliche Form einem ungeformten, kurzen Puls sehr ähnlich ist<sup>29</sup>. Für die isotopenselektive Anregung des NaK-Dimers wurden reine Amplitudenmodulationen durchgeführt, indem das Isotopomenverhältnis  $(^{23}\text{Na}^{39}\text{K})^+ / (^{23}\text{Na}^{41}\text{K})^+$  bei den Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm und  $\lambda = 780$  nm maximiert und minimiert wurde. Die Optimierungsverläufe dieser Messungen sind in Abb. 4.18 dargestellt und zeigen bei der reinen Amplitudenmodulation bei weitem nicht eine so starke Änderung des Isotopomenverhältnisses eines kurzen Pulses verglichen mit den Phasen- und Amplitudenoptimierungen auf.

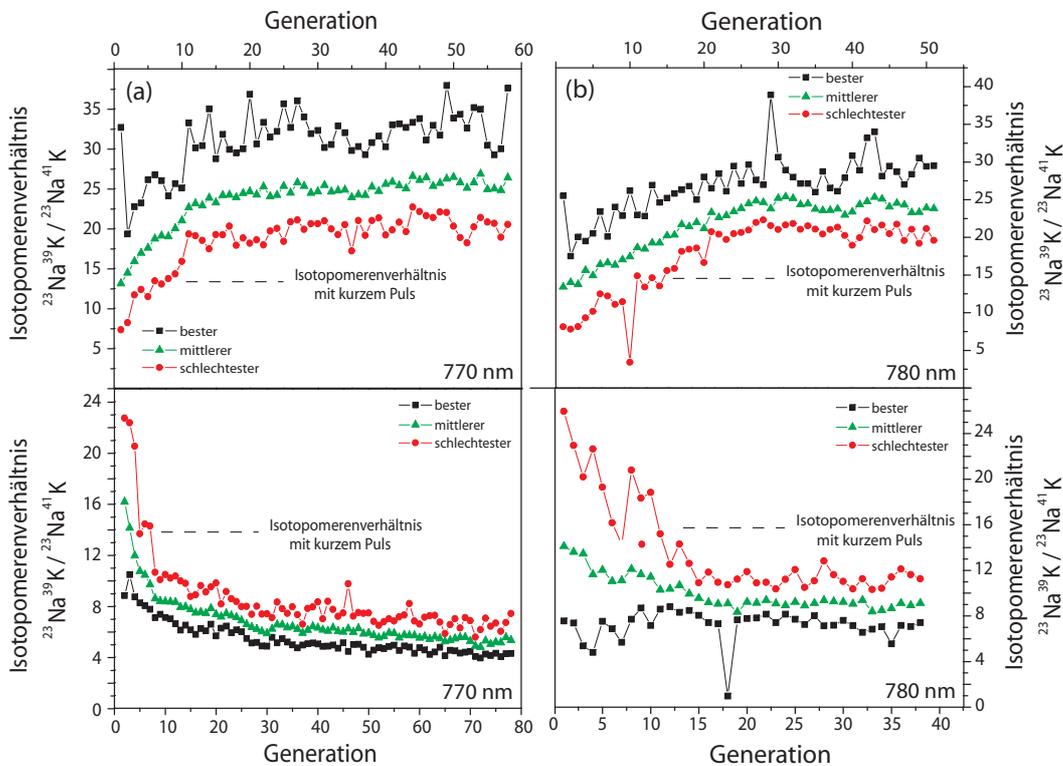


Abbildung 4.18: Die Optimierungsverläufe der reinen Amplitudenmodulation für jeweils das beste, mittlere und schlechteste Isotopomenverhältnis jeder Generation zeigen bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm (a), wie auch bei  $\lambda = 780$  nm (b), die Maximierung und Minimierung der Fitnessfunktion.

Die erhaltenen Optimierungsfaktoren zwischen Maximierung und Minimierung der beiden Anregungswellenlängen ergeben sich zu  $\mathfrak{R}_{Ampl}^{770} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 5$  und

<sup>29</sup>Die phasengelockten spektralen Komponenten superponieren miteinander.

$\mathfrak{R}_{Ampl}^{780} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 2$ . Diese im Vergleich zur kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation sehr viel schlechteren Optimierungsfaktoren kommen aufgrund der verhinderten zeitlichen Entwicklung der erzeugten Wellenpakete zustande [77]. Wegen der kurzen Wechselwirkungszeit kann das in angeregten Zuständen erzeugte Schwingungswellenpaket nicht weit von seinem Anregungspunkt weg propagieren und die erfolgenden Übergänge finden nahe des Kernabstands der Anfangsposition des Wellenpakets im elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$  statt. Trotz der fehlenden Phasenmodulation zeigen die Kreuzkorrelationen der optimierten Pulse (Abb. 4.19) neben dem Hauptpuls, der die gleiche FWHM wie der kurze, unmodulierte Puls (Abb. 4.19 (a)) besitzt, einige intensitätsschwache Nebenpulse. Diese schwachen Nebenpulse treten aufgrund der Abweichung des optimierten Spektrums von der Gauß-Form auf. Je mehr Frequenzen im Spektrum weggeschnitten werden, desto mehr Strukturen sind neben dem kurzen Puls zu sehen. Es kann nicht von einer echten Phasenmodulation gesprochen werden, was durch einen Vergleich der Kreuzkorrelationen der amplitudenoptimierten Pulse in Abb. 4.19 mit denen der Phasen- und Amplitudenmodulation (Abb. 4.17) deutlich wird.

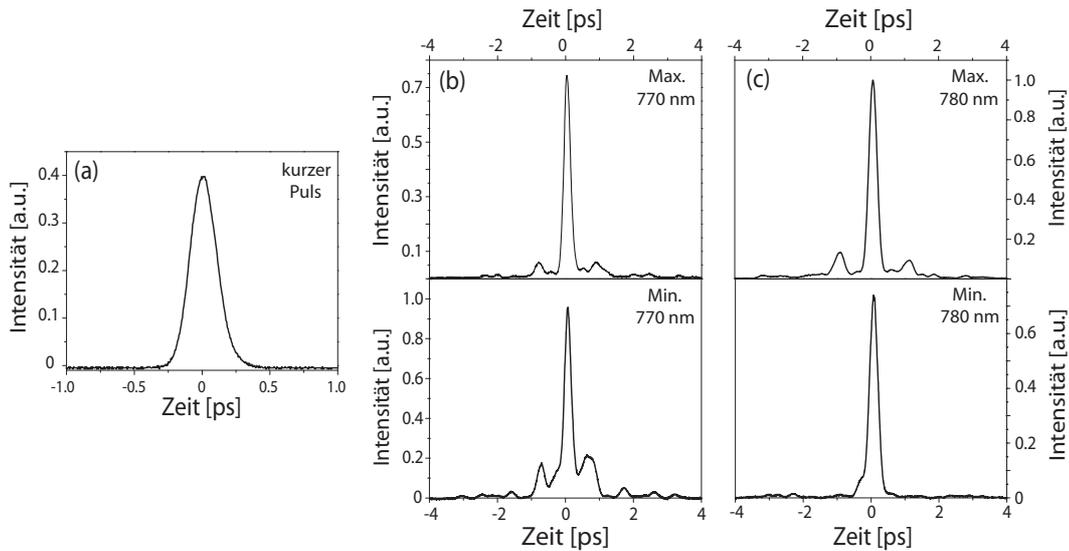


Abbildung 4.19: Die amplitudenoptimierten Pulse sind in ihrer zeitlichen Form einem kurzen, unmodulierten Puls (a) sehr ähnlich. Bei den optimierten Pulsen der Maximierung und Minimierung mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 770$  nm (b) sind neben dem kurzen Puls, der die gleiche FWHM wie der unmodulierte Puls in (a) besitzt, intensitätsschwache Nebenpulse zu erkennen. Dies ist auch in den optimierten Pulsen der Maximierung und Minimierung mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm (c) zu sehen.

Bei den Frequenzspektren der optimierten Pulse in Abb. 4.20 sind, wie bei

der Phasen- und Amplitudenmodulation, Peaks unterschiedlicher Intensität zu sehen. Bei der reinen Amplitudenmodulation sind diese jedoch etwas breiter, als bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation (s. Abb. 4.16).

In den Spektren der Maximierung des Isotopomerenverhältnisses können Peaks ausschließlich Übergangsfrequenzen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden, während die spektralen Peaks der Minimierung mit Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers assoziiert werden können.

In das Spektrum der Maximierung fallen die Übergänge vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  zu den Schwingungsniveaus  $\nu' = 9-12$  des ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands (s. Skala über den optimierten Spektren in Abb. 4.20 (a)) auf Peaks des optimierten Spektroms. Weiterhin können folgende Übergänge vom  $A(2)^1\Sigma^+$ - in den  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand Peaks zugeordnet werden:  $\nu_{A(6)} = 3 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 10$ ,  $\nu_{A(6)} = 5, 6 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$  und  $\nu_{A(6)} = 6, 7 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$ .

Bei den Spektren der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses sind die Übergänge zum  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential ausgehend vom elektronischen Grundzustand ebenso in der Skala über den Spektren angegeben (s. Abb. 4.20 (b)). Weitere Peaks der Minimierungen können mit Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers vom  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential assoziiert werden. Die Frequenzen der Schwingungsübergänge  $\nu_{(3)\Pi} = 1 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 9$ ,  $\nu_{(3)\Pi} = 2, 4 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 10$ ,  $\nu_{(3)\Pi} = 7, 8, 9, 11 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 11$  und  $\nu_{(3)\Pi} = 11, 13 \leftarrow \nu'_{A(2)} = 12$  liegen auf Peaks der minimierten Spektren und sind in Abb. 4.20 (b) angegeben.

In den Optimierungen der reinen Amplitudenmodulation beinhalten die Spektren die gleichen Anregungen wie bei der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation. Es könnte nunmehr auf den gleichen Anregungsprozess, der in Abb. 4.13 schematisiert dargestellt ist, geschlossen werden. Da aber aufgrund der fehlenden Phasenmodulation das Wellenpaket im ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in seiner Propagation gehindert ist, muss der Übergang für die Minimierung zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential ebenso nahe des inneren Umkehrpunkts des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials geschehen.

Die fehlende zeitliche Dimension der rein amplitudenmodulierten Pulse ist der Grund für die im Vergleich zur Phasen- und Amplitudenmodulation geringeren Optimierungsfaktoren. Was erstaunlich bei der Amplitudenmodulation ist, ist die große Ähnlichkeit der optimierten Spektren zur kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation [77].

#### 4.3.3.3 Reine Phasenmodulation

Die reine Phasenmodulation ergibt Optimierungsfaktoren zwischen der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses von  $\mathfrak{R}_{Ph}^{770} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 3.9$  bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 770$  nm und  $\mathfrak{R}_{Ph}^{780} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 1.6$  bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 780$  nm [77]. Die Ausbeute der reinen Phasenmodulation ist geringer als bei der Amplitudenmodulation und bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation. Dies kann auch anhand der Optimierungsverläufe

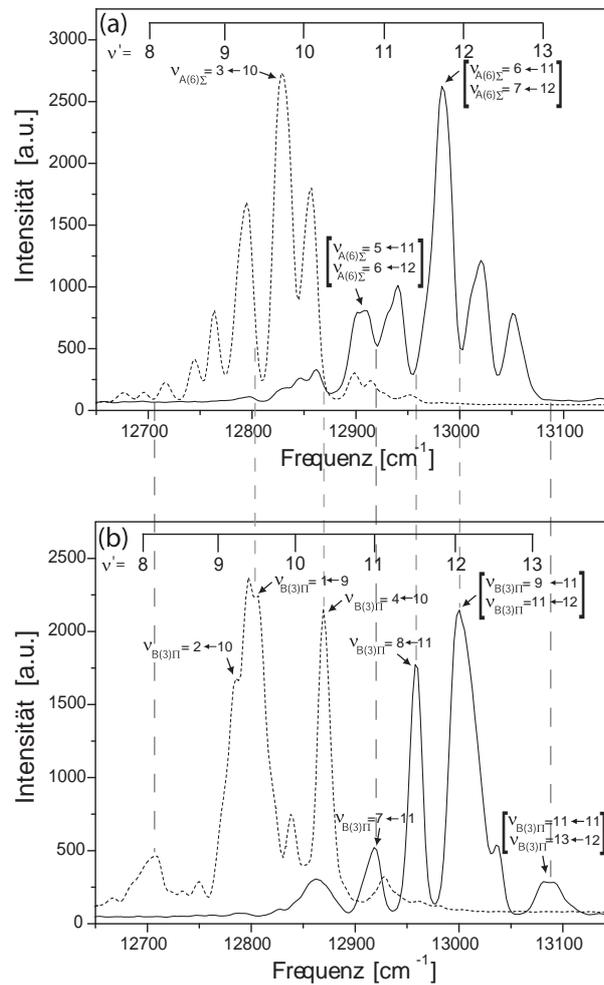


Abbildung 4.20: Die amplitudenoptimierten Spektren der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm (durchgezogene Spektren) und  $\lambda = 780$  nm (gestrichelte Spektren) zeigen mehrere deutlich voneinander abgegrenzte Peaks unterschiedlicher Intensität. Bei der Maximierung (a) des Isotopomerenverhältnisses sind bei der Skala oberhalb der Spektren die Übergänge des leichteren  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ - Isotopomers vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$  in den angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand angegeben. In der Minimierung zeigt die Skala die entsprechenden Frequenzen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ - Isotopomers. Weitere zu den Peaks zugeordnete Übergänge, ausgehend vom  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential, sind in der Graphik angegeben. Hierbei entsprechen die gekennzeichneten Peaks in der Maximierung Schwingungsübergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ - Isotopomers und in der Minimierung Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ - Isotopomers.

in Abb. 4.21 gesehen werden.

Die Änderung des Isotopomerenverhältnisses erfolgt bei der Maximierung und

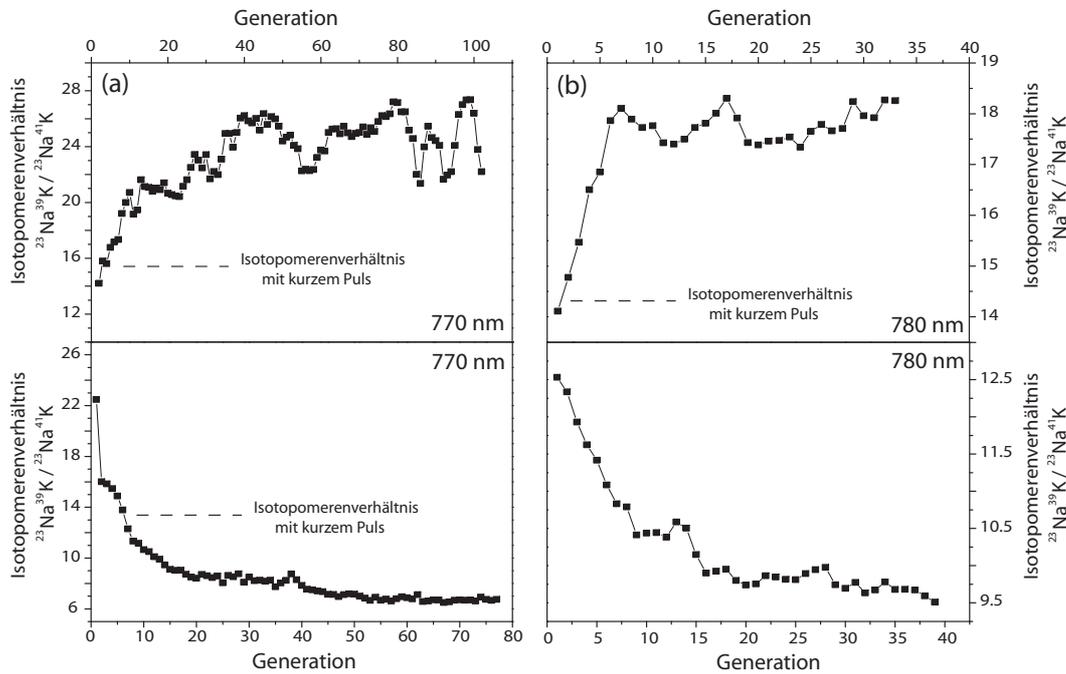


Abbildung 4.21: Die Optimierungsverläufe der reinen Phasenmodulation für das mittlere Isotopomenverhältnis jeder Generation zeigen bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm (a), wie auch bei  $\lambda = 780$  nm (b), eine Veränderung der Fitnessfunktion verglichen mit einem kurzen Puls.

Minimierung symmetrisch zum Verhältnis mit einem kurzen Puls. Es ist erstaunlich, dass relativ hohe Faktoren erzielt werden können, obwohl durch die fehlende Amplitudenmodulation die Frequenzen der einzelnen Schwingungsübergänge nicht direkt angesprochen werden können. Gerade diese waren bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation (s. Kapitel 4.3.3.1) von großer Bedeutung.

Trotz der fehlenden Amplitudenmodulation sind in den Spektren der optimierten Pulse Strukturen zu erkennen, die von dem Gauß-förmigen Frequenzspektrum eines kurzen Pulses abweichen. In Abb. 4.22 sind die Spektren der phasenoptimierten Pulse für die Maximierung und Minimierung der Zentralwellenlängen  $\lambda = 770$  nm und  $\lambda = 780$  nm gezeigt. Die spektralen Strukturen kommen aufgrund von Überlagerungen der Phasen benachbarter Pixel des Pulsmodulators zustande. Bei Phasendifferenzen von  $\pi$  wird eine destruktive Interferenz zwischen den beiden Frequenzanteilen des Pulses erreicht. Die in den optimierten Spektren in Abb. 4.22 kleinen, auf die Gauß-Form aufmodulierten Peaks können nicht wie bei der reinen Amplitudenoptimierung und der simultanen phasen- und amplitudenoptimierten Pulse Übergangsfrequenzen der beiden Isotopomere zugeordnet werden.

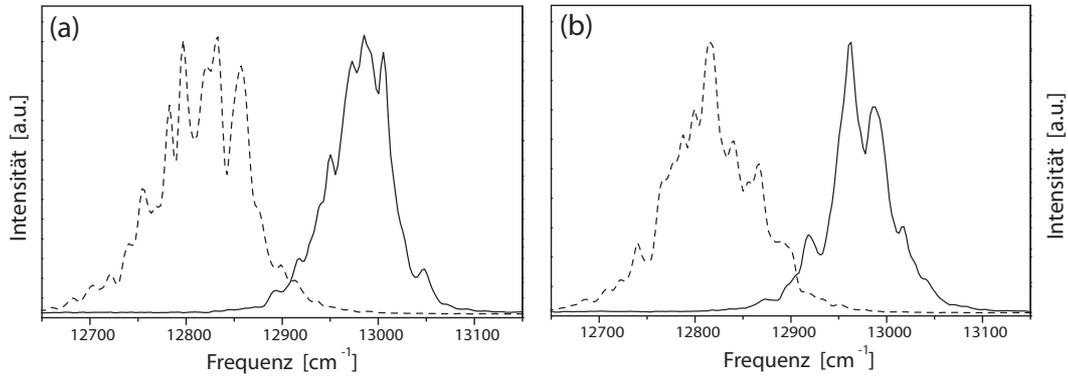


Abbildung 4.22: Die phasenoptimierten Spektren der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm (durchgezogene Spektren) und  $\lambda = 780$  nm (gestrichelte Spektren) zeigen trotz der fehlenden Amplitudenmodulation eine spektrale Struktur, die von der Gauß-Form abweicht (s. Text). (a) zeigt die optimierten Spektren der Maximierung und (b) der Minimierung.

Bei den Kreuzkorrelationen und XFROGs (s. Abb. 4.23) der phasenoptimierten Pulse ist die etwas komplexere Struktur der optimierten Pulse bei der Zentralwellenlänge  $\lambda = 780$  nm im Vergleich zur Anregungswellenlänge  $\lambda = 770$  nm zu erkennen. Es können einige Subpulsabstände mit Vielfachen der Oszillationsperiode des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands assoziiert werden (s. Abb. 4.23). Der bedeutende Beitrag der reinen Phasenmodulation - sichtbar durch seine nicht vernachlässigbaren Optimierungsfaktoren - liegt in der bedeutenden Rolle der Wellenpaketinterferenz. Die Wellenpaketinterferenzen sind unterschiedlich für die beiden im Experiment involvierten Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  und zuständig für die isotopenselektive Anregung bei der reinen Phasenmodulation [77]. Eine genauere Diskussion der Ergebnisse der isotopenselektiven Anregung mit reiner Phasenmodulation bietet das Kapitel 4.3.4, in dem die hier diskutierten Messergebnisse mit theoretischen Rechnungen verglichen werden. Diese erste theoretische Betrachtung der isotopenselektiven Anregung ist gerade für den Fall der reinen Phasenmodulation von großer Bedeutung, da aus den experimentellen Ergebnissen keine ausführliche Schlußfolgerung über den Anregungsprozess zu gewinnen ist.

Wird davon ausgegangen, dass eine kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation durch die reine Amplituden- und reine Phasenmodulation 'zusammengesetzt' werden kann, müsste das Produkt des Optimierungsfaktors der reinen Amplitudenmodulation und des Optimierungsfaktors der reinen Phasenmodulation gleich dem Optimierungsfaktor der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation sein. Ein Vergleich bei beiden Zentralwellenlängen zeigt, dass dies nicht der Fall ist. Bei  $\lambda = 770$  nm ist das Produkt  $\mathfrak{R}_{Ph} \cdot \mathfrak{R}_{Ampl} = 3.9 \cdot 5 = 19.5$  kleiner als der

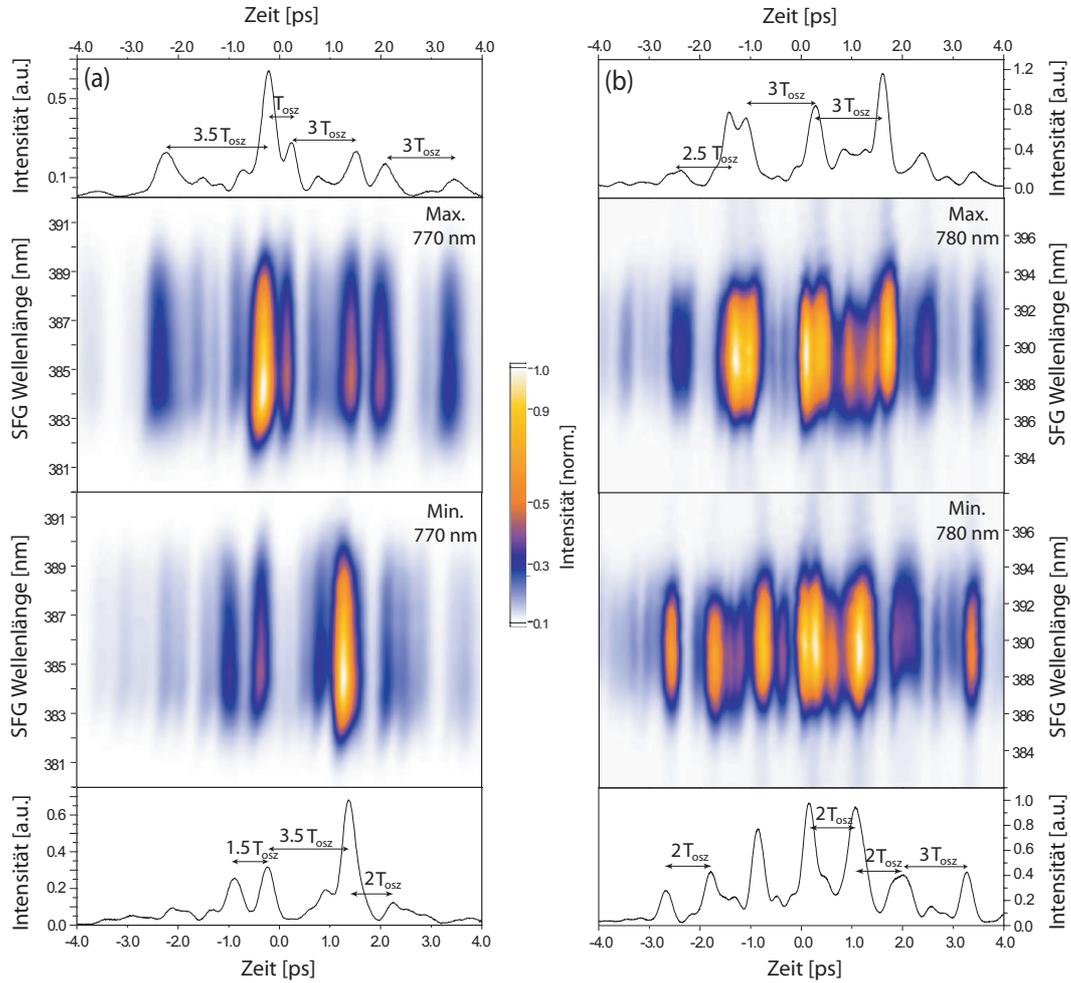


Abbildung 4.23: Die phasenoptimierten Pulse zeigen bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 780$  nm (b) eine etwas komplexere Struktur als die optimierten Pulse der Zentralwellenlänge  $\lambda = 770$  nm (a). Einige Subpulsabstände können mit Vielfachen der Oszillationsperiode  $T_{osz} = 440$  fs im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potential assoziiert werden.

Optimierungsfaktor bei Phasen- und Amplitudenmodulation von  $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl} = 25$  und bei der Anregungswellenlänge  $\lambda = 780$  nm ist der Optimierungsfaktor der Phasen- und Amplitudenmodulation  $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl} = 10.4$  auch deutlich höher als das Produkt aus Phasen- und Amplitudenmodulation  $\mathfrak{R}_{Ph} \cdot \mathfrak{R}_{Ampl} = 1.6 \cdot 2 = 3.2$ . Der Grund dieser Diskrepanz besteht in dem wichtigen Zusammenspiel von zeitlicher und spektraler Form der optimierten Pulse. Wird beides gleichzeitig optimiert, so können die spektralen Komponenten, die wichtig für den zweiten Anregungsschritt sind, zeitlich nach denen des ersten Anregungsschritts kommen. Bei simultaner Phasen- und Amplitudenmodulation werden Frequenzmuster, die

Übergängen entsprechen, zueinander verschoben und interferieren. Bei der Produktbildung der Optimierungsfaktoren für die reine Amplituden- und reine Phasenoptimierung ist dies nicht beinhaltet.

#### **4.3.4 Vergleich der experimentellen CLL-Ergebnisse mit OCT-Ergebnissen zur isotopenselektiven Anregung von NaK**

Dieses Unterkapitel diskutiert die OCT-Ergebnisse zur isotopenselektiven Anregung am NaK-Dimer. Die von der Arbeitsgruppe von Prof. Bonačić-Koutecký durchgeführten Rechnungen sind die ersten theoretischen Rechnungen zur isotopenselektiven Anregung durch fs-Laserpulse und sind für das Verständnis der phasenoptimierten Pulse von großer Bedeutung. Wie im vorangegangenen Unterkapitel gezeigt wurde, geben die experimentellen Ergebnisse der Phasenmodulation keine auf den ersten Blick erkennbare Erklärung der isotopenselektiven Anregung. Um die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Rechnungen zu vergleichen, vielmehr verstehen zu können, wurden OCT-Verfahren zur Maximierung des Isotopomerenverhältnisses mit reiner Phasenoptimierung des anregenden Laserpulses angewendet [78]. Des Weiteren führte die Arbeitsgruppe von Prof. Bonačić-Koutecký eine Phasen- und Amplitudenmaximierung des Isotopomerenverhältnisses durch, die ich in Kapitel 4.3.4.2 diskutieren werde.

##### **4.3.4.1 Reine Phasenoptimierung zur Maximierung des Isotopomerenverhältnisses $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$**

Bei einer reinen Phasenmodulation der Laserpulse war bisher die Wirkungsweise des experimentell optimierten fs-Pulses nicht klar (s. Kapitel 4.3.3.3). Daher ist ein Vergleich der OCT- und Closed Loop Learning (CLL)-Technik von großer Bedeutung, da bei der OCT eine Zuordnung der einzelnen Pulssequenzen des optimierten Pulses zu Prozessen innerhalb der Ionisation erreicht werden kann.

#### **Die Umsetzung der isotopenselektiven Anregung mit OCT**

Die isotopenselektive Anregung von NaK wurde durch OCT-Verfahren nach Kosloff et al. [46] unter vollständiger quantenmechanischer Behandlung umgesetzt. Die bei den Rechnungen verwendete Zielfunktion ist die Maximierung des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers bei gleichzeitiger Minimierung des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers [78]. Diese Zielfunktion simuliert die Maximierung des Isotopomerenverhältnisses bei den durchgeführten Experimenten.

In den folgenden Absätzen werde ich einen kurzen Abriss über die verwendete OCT-Technik, über die in [78] ausführlich berichtet wird, geben.

Der vorliegende 3-Photonen-Ionisationsprozess läuft innerhalb eines Energieintervalls von 4.83 eV ab, das durch eine Photonenenergie von 1.61 eV - ent-

sprechend 770 nm - zustände kommt. Innerhalb dieses Energieintervalls sind drei angeregte Zustände mit ein- und zweiphotonischen Anregungen des neutralen NaK-Dimers resonant: Das  $A(2)^1\Sigma^+$ -,  $B(3)^1\Pi$ - und  $A(6)^1\Sigma^+$ -Potential. Die in den OCT-Verfahren verwendeten Energiepotentialkurven sind in [67] angegeben.

Für die quantendynamische Simulation wurde die Wellenfunktion auf einem Gitter repräsentiert und eine nicht-störungstheoretische Näherung basierend auf einer Chebyshev-Polynom-Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators benutzt. In den Rechnungen wurden der Grundzustand, die drei angeregten Zustände des neutralen NaK-Dimers und eine Vielzahl kationischer Zustände, die das Kontinuum für die beiden Isotopomere imitieren soll, berücksichtigt. Die Betrachtung von unterschiedlichen Isotopomeren erweitert die vibrationelle Hamiltonmatrix, in der jedes Isotopomer als separater Block repräsentiert wird, so dass alle betrachteten elektronischen Zustände enthalten sind.

Das kationische Kontinuum wurde durch 14 diskretisierte Replika des kationischen Grundzustands mit einer Energiedifferenz von  $95\text{ cm}^{-1}$  simuliert. Die Replika befinden sich in einem Energiebereich der kinetischen Elektronenenergie von  $1075$  bis  $2310\text{ cm}^{-1}$ , der die Photoionisationsprozesse ausgehend von inneren und äußeren Umkehrpunkten der angeregten Zustände abdeckt. Insgesamt sind demnach in dem OCT-Verfahren 18 Zustände - der elektronische Grundzustand, drei angeregte Zustände und 14 Replika des kationischen Grundzustands - für jedes Isotopomer involviert. Das Übergangsdipolmoment zwischen den angeregten Zuständen des neutralen Dimers und dem Grundzustand des Kations wurde als konstanter Wert von 5 Debye angenommen und dessen Abhängigkeit vom Kernabstand als vernachlässigbar angesehen.

Das Target-Funktional (s. [78]) beinhaltet den Erwartungswert des Target-Operators und die Randbedingungen, dass die Wellenfunktion die zeitabhängige Schrödingergleichung erfüllt und die Energie des Laserfelds limitiert ist. Mit diesen beiden Bedingungen können die in der Rechnung enthaltenen Lagrange-Multiplikatoren assoziiert werden.

Zur Optimierung des Laserpulses wurde der Krotov-Algorithmus [79] genutzt.

### OCT-Ergebnisse der reinen Phasenmodulation ausgehend von einem Gauß-Puls

In dem veröffentlichten Vergleich von Theorie und Experiment der isotopenselektiven Anregung [78] sind zwei Fälle des OCT-Verfahrens zur Phasenmodulation gezeigt. Zum einen eine Optimierung ausgehend von einem Gauß-Puls und zum anderen ausgehend vom experimentell optimierten Puls. Das folgende Unterkapitel zeigt die OCT-Ergebnisse ausgehend vom experimentell optimierten Puls, wobei das Optimierungsverfahren nach drei Generationen abgebrochen wurde. Das Ergebnis des vollständigen OCT-Verfahrens ausgehend vom experimentell optimierten Puls möchte ich an dieser Stelle nicht diskutieren, da es dem Fall

ausgehend von einem Gauß-Puls sehr ähnlich ist und keine neuen Erkenntnisse vermittelt. Jedoch ist zur Überprüfung der Robustheit der angewendeten OCT-Technik dieser Vergleich von Bedeutung [78].

Die Abb. 4.24 (a) zeigt die zeitliche Form des bekannten experimentell optimierten Pulses der reinen Phasenoptimierung bei  $\lambda = 770$  nm (rot) und des optimierten Pulses der OCT-Simulation (blau).

Die zeitliche Form des Pulses zeigt in den CLL- und OCT-Optimierungen eine relativ einfache Charakteristik. Der experimentelle Puls besteht aus zwei dominanten Subpulsen und bei dem theoretisch optimierten Puls ist ein zu dieser Struktur zusätzlicher dominanter Subpuls zu späterer Zeit zu beobachten. Im Teilbild (b) der Abb. 4.24 sind die Snapshots der Wellenpaketdynamik beider Isotopomere abgebildet, und (c) zeigt die zeitabhängige Besetzung der involvierten Zustände. Die Snapshots und die Besetzung der Zustände dienen zur Illustration der Dynamik innerhalb des Ionisationsprozesses und der für die isotopenselektive Anregung wichtige Mechanismus kann daraus abgeleitet werden. Die Teilbilder (b) und (c) folgen aus dem theoretisch optimierten Puls.

Die drei dominanten Subpulse  $P_3$ ,  $P_4$  und  $P_5$  des theoretisch optimierten Pulses können durch die Snapshots in ihrer Bedeutung für den Ionisationsprozess erklärt werden. Nach der Population des ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands durch die kleinen Subpulse zeitlich vor  $P_3$ , populiert dieser Subpuls den kationischen Zustand mit dem  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer in einem direkten 2-Photonen-Prozess (s. Abb. 4.24 (b) oben links). Die Ionisation findet am äußeren Umkehrpunkt statt aufgrund des dort größeren Dipolmoments zwischen dem ersten und zweiten angeregten Zustand im Gegensatz zum inneren Umkehrpunkt. Zu diesem Zeitpunkt  $t_{P_3} = -200$  fs ist das  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomer an der Besetzung des kationischen Grundzustands nur gering beteiligt, da sich das Wellenpaket mehr am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands befindet und somit weniger effizient photoionisiert wird. Dagegen befindet sich das Wellenpaket des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zum Zeitpunkt  $t_{P_3}$  am äußeren Umkehrpunkt und kann effizient in den kationischen Grundzustand transferiert werden [78].

Die Propagationsunterschiede der Wellenpakete der beiden Dimere im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand resultiert aus der unterschiedlichen Dephasierung aufgrund der verschiedenen Vibrationsniveaufrequenzen. Zum Zeitpunkt des Subpulses  $P_3$  wird die Propagation des Wellenpakets des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers zum inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials durch den Populationstransfer vom elektronischen Grundzustand beschleunigt. Die Folge ist eine verringerte Population des  $B(3)^1\Pi$ -Zustands und des kationischen Grundzustands. Diese Wellenpaketdynamik steht im Kontrast zur Wellenpaketpropagation des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zur Zeit  $t_{P_3}$ .

Nach ca. 460 fs, die in etwa einer Oszillationsperiode im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand entsprechen, transferiert der Subpuls  $P_4$  Population des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers vom Grundzustand in den ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand.  $P_4$  leitet einen sequentiellen Anregungsprozess ein, trägt jedoch nicht substantiell zur Population des kationischen Zustands bei.

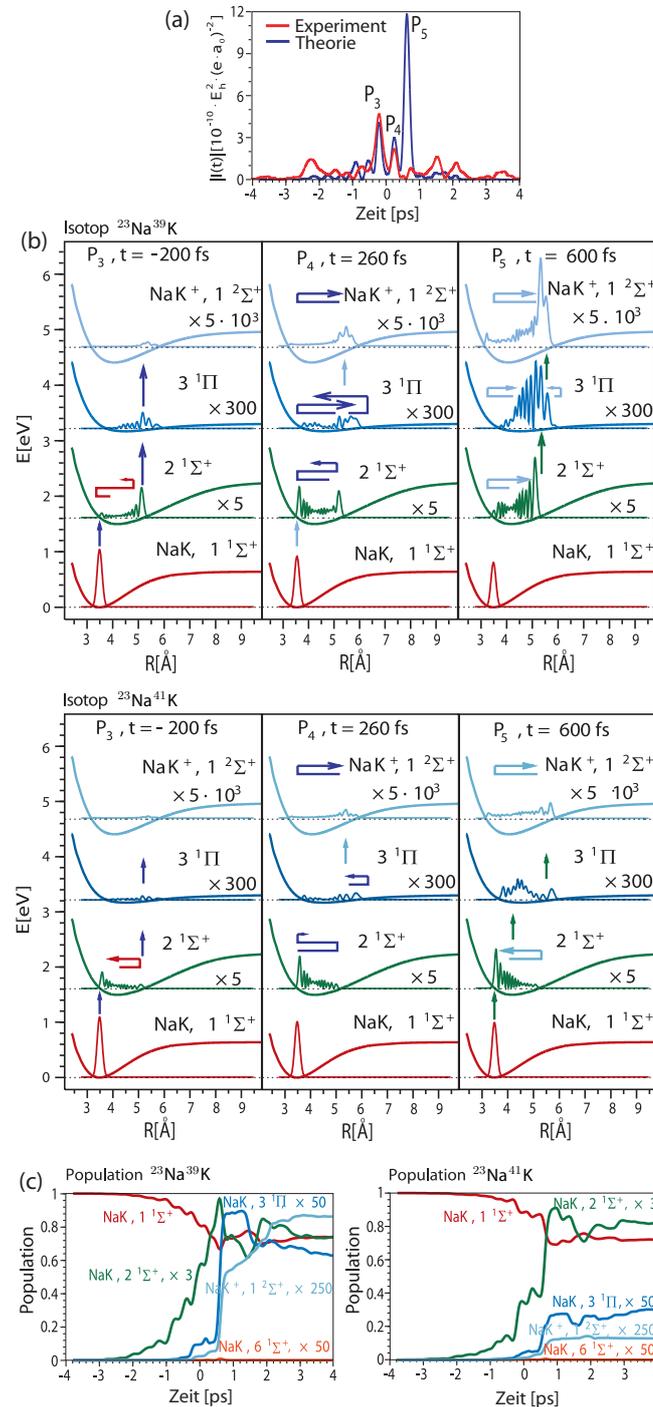


Abbildung 4.24: Das Teilbild (a) zeigt den Vergleich der phasenoptimierten Pulse des Experiments (CLL) und der Theorie (OCT) ausgehend von einem Gauß-Puls. Der theoretisch optimierte Puls zeigt zusätzlich den dominanten Subpuls  $P_5$ . (b) veranschaulicht in Snapshots die Wellenpaketpropagation und -transfers beider Isotopomere für den theoretisch gewonnenen Puls, und in (c) sind die Besetzungen der involvierten Potentialkurven zeitlich aufgelöst.

Der in der OCT auftretende Subpuls  $P_5$  regt das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer durch einen 2-Photonen-Prozess stark in den kationischen Zustand an. Dabei wird die Wellenpaketpropagation am äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands durch folgende Prozesse verlangsamt: Die Population und Depopulation des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands findet am inneren Umkehrpunkt zur Zeit des Beginns des Subpulses  $P_5$  statt. Dadurch befindet sich das Wellenpaket länger am äußeren Umkehrpunkt und bietet einen effizienten Transfer zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential und zum kationischen Grundzustand zu späteren Teilen des  $P_5$ -Subpulses an.

Die Rolle der einzelnen Subpulse ist ebenfalls gut in der Abb. 4.24 (c) des Populationentransfers zu erkennen. Zusätzlich zu dem zur Population des kationischen Zustands wichtigen Subpuls  $P_5$  tragen die weiteren kleineren Subpulse zu 39 % mit einphotonischen Anregungen zum Ionisationsprozess des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers bei.

Der experimentell gewonnene optimierte Puls ist weniger effizient als der theoretisch optimierte Puls ( $\approx 2$  zu  $\approx 8$  bei OCT), welches an dem fehlenden Subpuls  $P_5$  liegt, der für einen effizienten 2-Photonen-Prozess sorgt. Der im Experiment gewonnene optimierte Puls besteht aus zwei dominanten Subpulsen, deren Abstände jedoch vergleichbar mit den Subpulsabstände des theoretisch optimierten Pulses sind.

Die Hauptursache für die isotopenselektive Anregung des NaK-Dimers ist, dass zu den Zeitpunkten der dominanten Subpulse  $P_3$ ,  $P_4$  und  $P_5$  sich das Wellenpaket des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers am äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials befindet, während sich das Wellenpaket des  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomers zu diesen Zeitpunkten im inneren Umkehrpunkt befindet und somit nicht so effektiv wie das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer angeregt werden kann [78].

### **OCT-Ergebnisse der reinen Phasenmodulation ausgehend vom experimentell optimierten Puls**

Neben dem durchgeführten OCT-Verfahren der reinen Phasenmodulation des Pulses wurde zum umfassenden Verständnis des experimentell optimierten Pulses von der Arbeitsgruppe von Prof. Bonačić-Koutecký eine Optimierung, ausgehend vom experimentell optimierten Puls, gestartet und nach schon drei Generationen abgebrochen [78]. Der resultierende Puls ist nahezu identisch mit dem experimentellen Puls, wie die Abb. 4.25 (a) zeigt, und kann zur vollständigen Erklärung des Photoionisationsprozesses induziert durch den experimentell optimierten Puls dienen. Der durch die OCT erhaltene Optimierungsfaktor von  $\approx 3$  ist nahe dem experimentellen Faktor von  $\approx 2$ , welches zeigt, dass bei der Rechnung die Parameter gut an die experimentellen Bedingungen angepasst wurden [78]. Die volle, bis zur Konvergenz geführte, Optimierung ausgehend vom experimentell optimierten Puls zeigt einen zum Experiment zusätzlichen Subpuls. Dies konnte ebenfalls bei dem OCT-Verfahren ausgehend von einem Gauß-Puls beobachtet werden (s. Abb. 4.24).

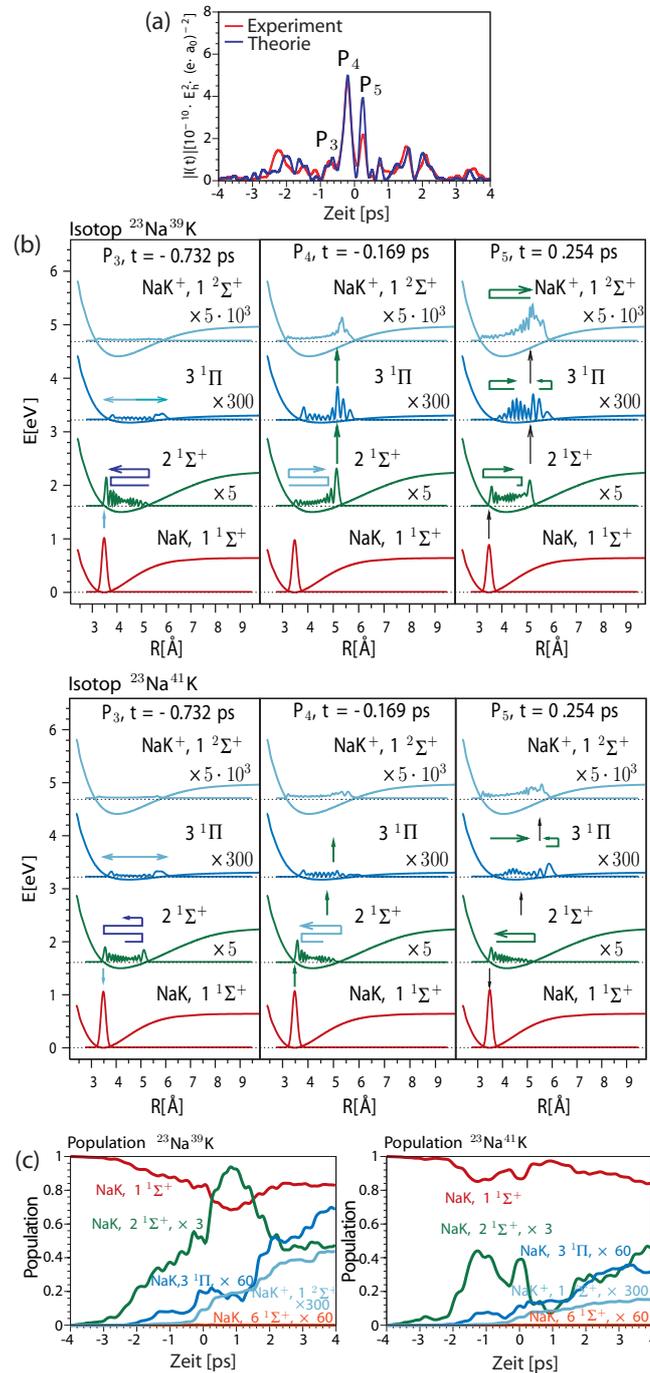


Abbildung 4.25: Das Teilbild (a) zeigt den Vergleich der optimierten Pulse des Experiments (CLL) und der Theorie (OCT). Das OCT-Verfahren ging vom experimentell optimierten Puls aus und wurde nach drei Generationen abgebrochen. Der theoretisch optimierte Puls ist fast identisch mit dem experimentell optimierten. (b) veranschaulicht in Snapshots die Wellenpaketpropagation und -transfers beider Isotopomere, und in (c) sind die Besetzungen der involvierten Zustände zeitlich aufgelöst.

In Abb. 4.25 sind neben der zeitlichen Struktur der Pulse die Snapshots der Wellenpaketdynamiken beider Isotopomere in Teilbild (b) gezeigt und die zeitlich aufgelösten Besetzungen der im Prozess involvierten Zustände in Teilbild (c).

Diese nach drei Generationen abgebrochene OCT-Optimierung, ausgehend vom experimentell optimierten Puls, ist für ein vollständiges Verständnis des durchgeführten Experiments von großer Bedeutung, da anhand der Snapshots und der Zustandsbesetzungen auf den isotopenselektiven Prozess geschlußfolgert werden kann, was anhand der alleinigen experimentellen Pulse nicht möglich war (s. Kapitel 4.3.3.3).

Die Snapshots (Abb. 4.25 (b)) zeigen eine unterschiedliche Wellenpaketpropagation der beiden Isotopomere im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand aufgrund der photoinduzierten Dephasierung. Diese wird durch den Subpuls  $P_3$  und frühere Subpulse induziert und führt zu einer Population des kationischen Zustands mit dem  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer durch den Subpuls  $P_4$ . Das  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ -Isotopomer wird hingegen durch diesen Subpuls deutlich ineffizienter in den kationischen Zustand transferiert, da dessen Wellenpaket sich mehr am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands befindet. Die Ionisation findet jedoch aufgrund des Übergangsdipolmoments am äußeren Umkehrpunkt statt - analog zu der schon beschriebenen vollständigen OCT-Optimierung ausgehend von einem Gauß-förmigen Puls. Dieser Umstand zeigt, dass die isotopomerenspezifische Beschleunigung des Wellenpakets gefolgt von der Ionisation am äußeren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials verantwortlich für die isotopenselektive Anregung des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers ist [78].

Die selektive Phasenoptimierung der Ionisation des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers ist generell abhängig von der unterschiedlichen Wellenpaketdynamik der beiden Isotopomere im angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand. Der optimierte Puls induziert Dephasierungen der erzeugten Wellenpakete, die durch unterschiedliche räumliche Lokalisierungen der Wellenpakete der beiden Isotopomere zutage treten. Diese unterschiedliche räumliche Lokalisierung erlaubt die isotopenselektive Anregung, da wegen des Übergangsdipolmoments nur am äußeren Umkehrpunkt des ersten angeregten Zustands eine effektive Ionisation möglich ist. Die für diesen Prozess notwendigen Subpulse sind im experimentell optimierten Puls vorhanden und werden durch den im OCT-optimierten Puls durch den zusätzlichen Subpuls  $P_5$  (s. Abb. 4.24) nur verstärkt.

#### 4.3.4.2 Kombinierte Phasen- und Amplitudenoptimierung zur Maximierung des Isotopomerenverhältnisses $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}/^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$

Die Ergebnisse der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation zeigen eine komplexere Pulsstruktur als bei der reinen Phasenmodulation. Die Abb. 4.26 zeigt den experimentell optimierten fs-Laserpuls im Vergleich zum optimierten Puls des OCT-Verfahrens ausgehend von einem Gauß-Puls. Von der Arbeitsgruppe von

Prof. Bonačić-Koutecký wurde auch eine Phasen- und Amplitudenoptimierung, ausgehend vom experimentell optimierten Puls, durchgeführt, die ich an dieser Stelle jedoch nicht diskutieren werde. Die Optimierungen zeigen die Konsistenz der OCT-Ergebnisse ausgehend von unterschiedlichen Anfangsbedingungen [78].

Da neben der zeitlichen Form des Pulses auch dessen Amplitude optimiert wurde, zeigt das Teilbild (a) der Abb. 4.26 ebenso das Energiespektrum des experimentell und theoretisch optimierten Pulses. Das Energiespektrum enthält weitere Informationen über den Anregungsmechanismus, da es eine Zuordnung von Schwingungsniveaus erlaubt, die durch den optimierten Puls besetzt werden.

Das Teilbild (b) zeigt analog zu den oben gezeigten Abbildungen die Snapshots von den Wellenpaketpropagationen beider Isotopomere in den involvierten Zuständen. Trotz der in Abb. 4.26 (a) gesehenen komplexeren Pulsstruktur ist der in den Snapshots veranschaulichte Mechanismus der isotopenselektiven Anregung der gleiche, der schon für die reine Phasenoptimierung beschrieben wurde. Die Dephasierung der Wellenpakete der Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$ , die zu einem quasi-stationären Verhalten des Wellenpakets des schwereren Isotopomers am inneren Umkehrpunkt des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands führt, ist im Anregungsprozess dominant. Der Subpuls  $P_8$  und die beiden folgenden Subpulse sind verantwortlich für die optimale Wellenpaketpräparation des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers im  $B(3)^1\Pi$ -Potential. Die kontinuierliche Population des kationischen Zustands durch ein- und zweiphotonische Prozesse durch den Subpuls  $P_{11}$  ergibt einen Optimierungsfaktor von 11 [78].

Eine Analyse der schwingungsaufgelösten Populationen<sup>30</sup> zeigt eine dominante Population der vibronischen Eigenzustände des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustands für das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer. Fast die gesamte Population des ersten angeregten Zustands ist im elften und zwölften Vibrationsniveau enthalten. Dieser Umstand ist ebenso in den zeitaufgelösten Besetzungen der im Prozess involvierten Zustände in Abb. 4.26 (c) zu erkennen.

Ein Vergleich der Energiespektren des experimentell und theoretisch optimierten Pulses (Abb. 4.26 (a) rechts) zeigt viele Übereinstimmungen. Die unterhalb der Spektren sichtbaren vertikalen grünen Linien entsprechen den Übergängen des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in die Schwingungsniveaus  $\nu' = 11, 12, 13$  des  $A(2)^1\Sigma^+$ -Potentials. Die türkisfarbenen Linien visualisieren die Übergangsfrequenzen vom ersten angeregten Zustand in das  $B(3)^1\Pi$ -Potential.

Der Peak bei  $12920\text{ cm}^{-1}$  des optimierten Energiespektrums kann den Frequenzen der Übergänge  $B(3)^1\Pi; \nu = 7 \leftarrow \nu' = 11$  und  $B(3)^1\Pi; \nu = 9 \leftarrow \nu' = 12$  des  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomers zugeordnet werden. Ebenso kann der Peak bei  $12995\text{ cm}^{-1}$  mit Übergängen ( $B(3)^1\Pi; \nu = 9 \leftarrow \nu' = 11$  und  $B(3)^1\Pi; \nu = 11 \leftarrow \nu' = 12$ ) dieses Isotopomers assoziiert werden. Die schwingungsaufgelöste Besetzung der Zustände zeigt, dass fast die gesamte Population des  $B(3)^1\Pi$ -Potentials in den

<sup>30</sup>Diese werden hier nicht gezeigt.

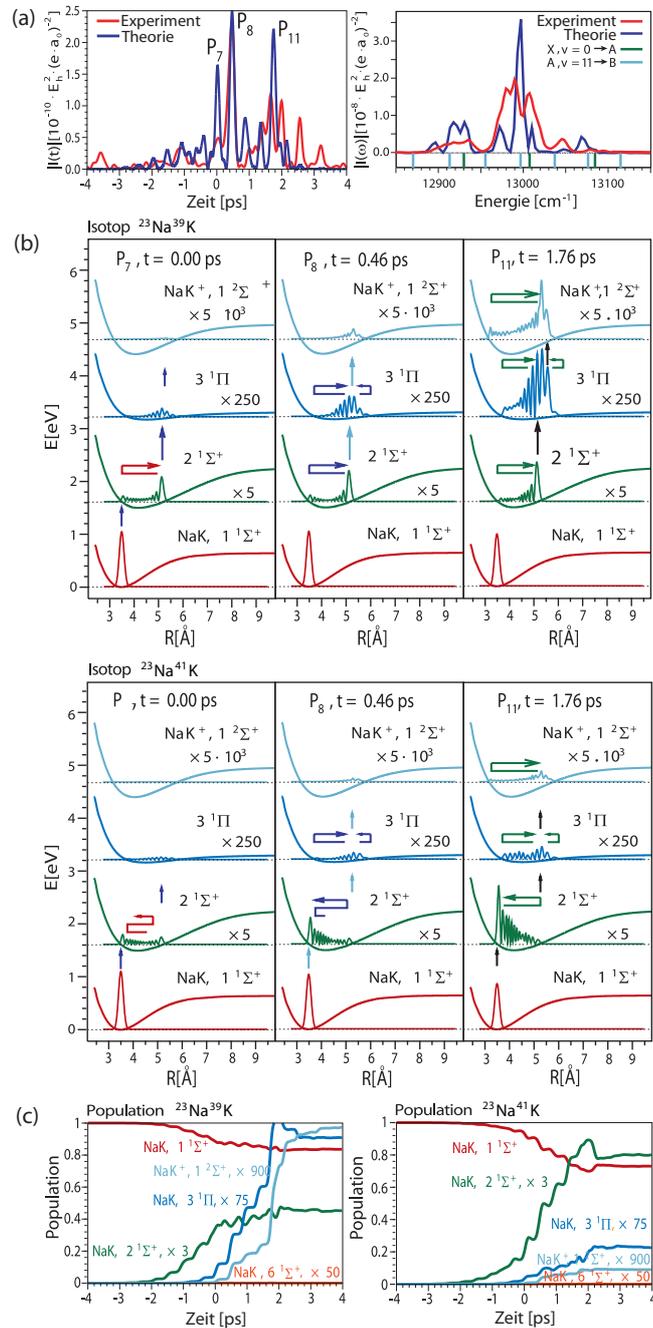


Abbildung 4.26: Das Teilbild (a) zeigt den Vergleich der optimierten Pulse des Experiments (CLL) und der Theorie (OCT) bei Phasen- und Amplitudenmodulation des Pulses. Links ist der zeitliche Verlauf der optimierten Pulse und rechts sind die Energiespektren zu sehen. (b) veranschaulicht in Snapshots die Wellenpaketpropagation und -transfers beider Isotopomere für den theoretisch gewonnenen Puls und in (c) sind die Besetzungen der involvierten Potentialkurven zeitlich aufgelöst.

Schwingungsniveaus  $\nu = 7, 9, 11$  enthalten ist [78].

Der Umstand, dass Übergänge des einen Isotopomers vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand mit Übergängen des anderen Isotopomers vom ersten angeregten  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in den  $B(3)^1\Pi$ -Zustand entsprechen, führte in den experimentellen Veröffentlichungen zu der Schlußfolgerung, dass das  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$ -Isotopomer über den  $A(6)^1\Sigma^+$ -Zustand photoionisiert wird. Dies wurde durch das experimentelle Spektrum, das intensitätsstarke Peaks bei Frequenzen dieser Übergänge zeigt, bestärkt. Jedoch wird für den theoretisch optimierten Puls der Übergang zum  $B(3)^1\Pi$ -Potential durch die Franck-Condon-Faktoren favorisiert und die Isotopomerenselektion geschieht hauptsächlich durch die Dephasierung im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand.

Die Analyse der Dynamik des Ionisationsprozesses durch OCT-Ergebnisse erlaubte eine Identifizierung der zugrunde liegenden Prozesse der isotopenselektiven Anregung. Der Vergleich von Theorie und Experiment gestattete eine direkte Zuweisung der Prozesse zu denen des experimentellen Pulses. Ein Hauptverdienst der theoretischen Betrachtung ist die Zuweisung der Pulsstrukturen der phasenoptimierten Pulse zu Ionisationsprozessen, die durch die alleinige experimentelle Arbeit nicht möglich war. Die theoretisch optimierten Pulse zeigen die Bedeutung der Dephasierung der Wellenpaket beider Isotopomere  $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$  und  $^{23}\text{Na}^{41}\text{K}$  im  $A(2)^1\Sigma^+$ -Zustand für die isotopenselektive Anregung. Des Weiteren erlauben die phasen- und amplitudenoptimierten Pulse einen Rückschluß auf einen Zusammenhang zwischen den spektralen Komponenten des Pulses und dem Adressieren von isotopenspezifischen Vibrationsniveaus durch den anregenden Laserpuls.



## 4.4 Isotopenselektive Anregung von KRb

Nachstehend stelle ich meine Ergebnisse der isotopenselektiven Anregung des KRb-Dimers dar. Die Vorgehensweise des Experiments entspricht der beim NaK-Dimer (s. Kapitel 4.3.1) und behandelt die Maximierung und Minimierung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Verhältnisses mittels simultaner und unabhängiger Phasen- und Amplitudenmodulation des anregenden fs-Laserpulses. Bei den durchgeführten Experimenten wurde mit einer Zentralwellenlänge von 840 nm gearbeitet; die genaue experimentelle Umsetzung beschreibt das folgende Unterkapitel.

### 4.4.1 Die experimentellen Gegebenheiten

Dieses Unterkapitel soll einen detaillierten Einblick in die experimentelle Umsetzung der isotopenselektiven Anregung von KRb geben. Einen Molekularstrahl aus KRb-Dimeren herzustellen ist experimentell gesehen nicht so unkompliziert wie bei den NaK-Clustern, welches an der Beschaffenheit der Alkalimetalle liegt. Die Verwirklichung der KRb-Dimer-Herstellung im Molekularstrahl soll das folgende Unterkapitel nahebringen. Im Anschluss daran stelle ich das verwendete Lasersystem und den in diesem Experiment genutzten Pulsformer vor, welche sich vom NaK-Experiment unterscheiden.

#### 4.4.1.1 Der KRb-Molekularstrahl

Die weitaus größere experimentelle Herausforderung eines KRb-Molekularstrahls verglichen mit einem NaK-Strahl liegt u.a. an der schwierigeren Präparation, da Rubidium relativ leicht entzündbar ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die Temperaturregelung beim Erhitzen des Materials. Werden die Alkalimetalle zu schnell erhitzt, wird eventuell kein Molekularstrahl gebildet, stattdessen spritzt das gesamte KRb-Material als Flüssigkeitsstrahl sichtbar aus der Düse und überzieht den Skimmer. Abgesehen von diesen Unwägbarkeiten der KRb-Molekularstrahlerzeugung, sind die im folgenden Absatz aufgezählten Parameter am geeignetsten, um einen Molekularstrahl mit hauptsächlich Dimeren zu erzeugen.

Die ideale Ofentemperatur liegt bei 300 °C, wobei die an der Düse herrschende Temperatur um ca. 150 °C höher ist. Das Argon-Trägergas wird mit einem Druck von 2 bar in die Ofenkartusche eingelassen und führt die erzeugten Cluster zunächst durch eine Düse mit einem Durchmesser von 80  $\mu\text{m}$ , bevor sie nach dem Durchtritt des Skimmers von 1 mm Durchmesser die Detektionskammer erreichen. Dort wechselwirken sie mit den Laserpulsen und werden mit dem QMS nachgewiesen, wobei das Ionensignal durch das SEV verstärkt wird (s. Kapitel 4.2).

Die typische Massenverteilung in einem mit diesen Parametern erzeugten KRb-Molekularstrahl ist in Abb. 4.27 zu sehen. Neben den Isotopomeren des KRb-Dimers,  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ ,  $^{126}\text{KRb}$  - bestehend aus  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$  - und

$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$	$^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$	$^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$	$^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$
67.3 %	26.0 %	4.9 %	1.9 %

Tabelle 4.7: Die vier Isotopomere des KRb-Dimers mit den Prozentangaben ihres natürlichen Vorkommens. Die Daten stammen aus [80].

$^{41}\text{K}^{87}\text{Rb}$ , sind die homonuklearen Dimere beider Alkalimetalle im Strahl vorhanden. Die Prozentangaben der natürlichen Vorkommen der vier KRb-Isotopomere sind in Tab. 4.7 angegeben. Aus diesen Daten [80] ergibt sich das natürliche Verhältnis von  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$  zu 2.17:1. Dieses Verhältnis ist in dem Massenspektrum (Abb. 4.27), aufgenommen mit einem kurzen Puls bei einer Zentralwellenlänge von 840 nm, wiederzufinden.

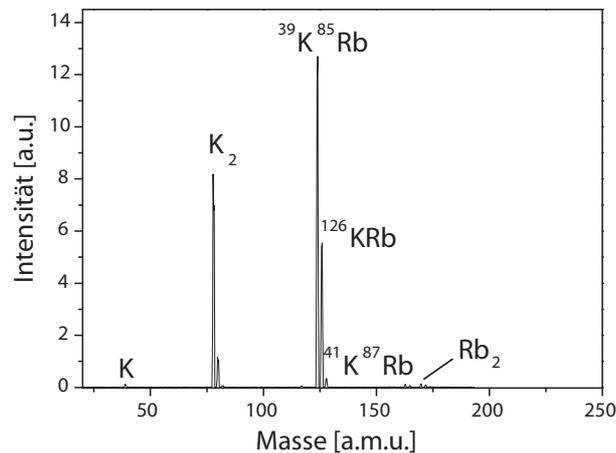


Abbildung 4.27: Das Massenspektrum des erzeugten KRb-Molekularstrahls zeigt die KRb-Isotopomere mit den atomaren Massen 124, 126 und 128 amu, wie auch die beiden homonuklearen Dimere. Das Massenspektrum wurde mit einer Zentralwellenlänge von 840 nm aufgenommen.

Bei der Molekularstrahlpräparation wurden beide Alkalimetalle separat in den Ofen gefüllt. Die Durchmischung der Alkalimetalle<sup>31</sup> war jedoch gewährleistet, da Rubidium schon bei niedrigen Temperaturen flüssig wird.

#### 4.4.1.2 Verwendetes Lasersystem und Pulsformer

Beim KRb-Molekularstrahlexperiment wurde ein für unser Labor neues Lasersystem zur isotopenselektiven Anregung genutzt. Der fs-Oszillator<sup>32</sup> verfügt über

<sup>31</sup>Es wurden die Alkalimetalle der Firma ABCR GmbH & Co. KG aus Karlsruhe verwendet, die sich mit einer Reinheit von 99.9+ % in Argonatmosphäre befinden.

<sup>32</sup>Mira Seed Laser; Coherent Laser Group

einen Laseroutput mit spektral breiteren Pulsen und wird durch einen cw-Laser<sup>33</sup> der Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm gepumpt. Der Pumplaser ist ein Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser [81] und verfügt über eine maximale Leistung von 5 W. Der Pumplaserstrahl mit einem Durchmesser von 2.25 mm und einer vertikalen, linearen Polarisation wird in den Ti:Saphir-Kristall des fs-Oszillators fokussiert und erzeugt dort eine hohe Besetzungsinversion.

In dem Ti:Saphir-Oszillator geschieht eine passive Modenkopplung durch den Kerr-Linsen-Effekt (s. Kapitel 2.1.1) und die fs-Laserpulse werden mit einer Repetitionsrate von 76 MHz erzeugt. Die Leistung des fs-Oszillators ist größer als 250 mW und die Zentralwellenlänge kann im Bereich von 780 bis 840 nm mittels eines doppelbrechenden Filters verändert werden. Die Spezifikation gibt eine maximale Halbwertsbreite (FWHM) von 25 bis 60 nm mit einer Pulsdauer von ca. 25 fs an [14]. Dieser bei den KRB-Experimenten verwendete Ti:Saphir-Oszillator erzeugt spektral breitere und zeitlich kürzere Pulse als der Tsunami, der bei den NaK-Experimenten verwendet wurde. Des Weiteren besitzt der hier verwendete fs-Oszillator eine höhere Pulsstabilität.

Die KRB-Experimente wurden bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 840$  nm mit einer FWHM von  $\Delta\lambda = 30$  nm durchgeführt. Die fs-Pulse besitzen eine Energie von 6.8 nJ/Puls.

Um die große spektrale Bandbreite des Ti:Saphir-Lasers ausnutzen zu können, verwendeten wir einen Pulsmodulator mit zwei 640 Pixel-Arrays zum Formen der Phase und Amplitude des Laserpulses. Bei diesem Flüssigkristallmodulator<sup>34</sup> [82] ist die spektrale Auflösung und die Modulationstiefe höher als bei dem SLM-256-Pulsmodulator mit zwei Arrays à 128 Pixel. Dieser Umstand begünstigt schärfere Peaks in den modulierten Spektren, die Erzeugung größerer Chirps, und der Puls kann zeitlich länger auseinandergezogen werden. Der 640-Pixel-Modulator verfügt über eine maximale Phasenretardierung von  $3\pi$  und kann die Amplitude bis auf 3 % der Maximalintensität abschwächen. Die einzelnen Pixel sind 98  $\mu\text{m}$  breit und 5 mm hoch. Der Abstand zweier Pixel beträgt 2  $\mu\text{m}$ . Diese Werte bedingen die Gesamtbreite der Flüssigkristallmasken von 64 mm.

Der spektrale Arbeitsbereich des Modulators ist 488 bis 900 nm und die Flüssigkristalle können mit einer Maximalspannung von 10 V mit einer Reaktionszeit von 35 ms gedreht werden. Die Spannung wird mit einer 12-bit-Auflösung über einen RS-322-Port oder ein USB-Interface angelegt [82].

Bei dem Aufbau des Pulsformers wurden Gitter mit 2000 Linien/mm und Zylinderlinsen mit einer Brennweite von 250 mm verwendet. Bei einer Zentralwellenlänge von 840 nm führt das zu einer spektralen Auflösung von 0.13 nm/Pixel bzw. 1.84  $\text{cm}^{-1}$ /Pixel. Die Abb. 4.28 zeigt die Auflösung des verwendeten Pulsformers durch ein gemessenes Spektrum mit nur einem geöffnetem Pixel. Die Amplitude der verbleibenden 639 Pixel wurde bei dieser Messung maximal abge-

<sup>33</sup>Verdi V-5; Coherent Laser Group

<sup>34</sup>SLM-640; Cambridge Research and Instrumentation (CRI, Inc.); Woburn, MA, U.S.A.

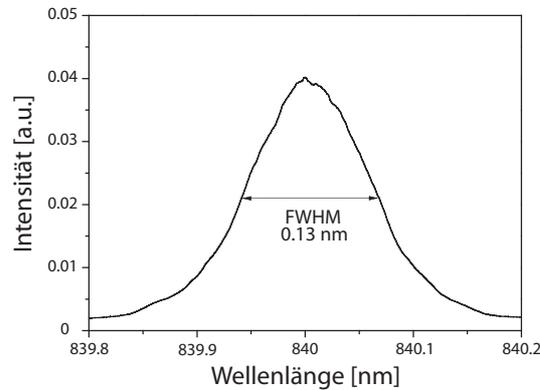


Abbildung 4.28: Das Spektrum nur eines geöffneten Pixels der insgesamt 640 Pixel des Pulsmodulators zeigt die Auflösung des verwendeten Pulsformers von 0.13 nm/Pixel.

schwächt. Die im Null-Dispersions-Aufbau verwendeten Gitter haben die maximale Anzahl von Strichen/mm, die kommerziell erwerbbar sind. Der Pulsformer mit  $1.84 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$  hat die höchste Auflösung, die je für ein kohärentes Kontrollexperiment verwendet wurde.

## 4.4.2 Das KRb-Dimer

Bei einer Anregung mit einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 840 \text{ nm}$  des Lasers befinden sich nur bestimmte Zustände des KRb-Dimers in dem energetischen Bereich von ein- und zweiphotonischen Anregungen. Da bei einem Molekularstrahl experiment davon ausgegangen werden kann, dass der Anfangszustand der Dimere das niedrigste Vibrationsniveau des elektronischen Grundzustands ist, werden an dieser Stelle die im Ionisationsprozess involvierten Energiepotentialkurven (EPS) durch ein- und zweiphotonische Anregungen des KRb-Dimers vorgestellt. Des Weiteren beschreibe ich die Ergebnisse meiner Berechnungen der Schwingungsniveaus der von im Prozess involvierten EPS sowie die berechneten vibrationellen Übergänge einer einphotonischen Anregung ausgehend vom elektronischen Grundzustand.

### 4.4.2.1 Energiepotentialkurven des KRb-Dimers

Die Abb. 4.29 zeigt ein Schema der EPS, die mit einer Anregungswellenlänge von 840 nm erreicht werden können. Die EPS des neutralen KRb-Dimers stammen aus einer persönlichen Mitteilung von Prof. Gwang-Hi Jeung und wurden mit Hilfe von ab initio Rechnungen gewonnen. In der Veröffentlichung von Prof. Gwang-Hi Jeung und Mitarbeitern [83] wird die verwendete Rechenmethode vorgestellt und

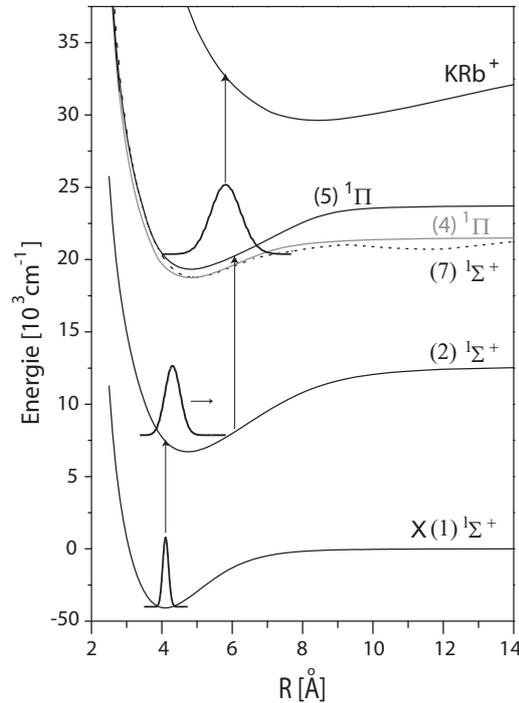


Abbildung 4.29: Das EPS-Schema für KRb bei einer Anregung mit der Zentralwellenlänge  $\lambda = 840$  nm ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$ , zeigt, dass mit resonanten Prozessen die angeregten Zustände  $(2)^1\Sigma^+$ ,  $(7)^1\Sigma^+$ ,  $(4)^1\Pi$  und  $(5)^1\Pi$  erreicht werden können. Die EPS stammen bis auf das kationische Grundzustandspotential von Prof. Gwang-Hi Jeung und sind in [83] veröffentlicht.

die berechneten EPS gezeigt.

Wird das Dimer vom elektronischen Grundzustand mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 840$  nm angeregt, wird Population in den ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand transferiert. Nach einer möglichen Propagation in diesem Zustand kann das Wellenpaket über resonante Prozesse in den kationischen Grundzustand überführt werden. Die Zentralwellenlänge  $\lambda = 840$  nm bietet eine resonante Anregung über drei Zustände in den kationischen Grundzustand an: Den  $(7)^1\Sigma^+$ -,  $(4)^1\Pi$ - und  $(5)^1\Pi$ -Zustand (s. Abb. 4.29).

#### 4.4.2.2 Die vibrationellen Übergänge

Durch das numerische Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (4.1) gewann ich die Schwingungsniveaus des KRb-Dimers für den elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+$  und den ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand.

	<sup>39</sup> K <sup>85</sup> Rb	<sup>39</sup> K <sup>87</sup> Rb	<sup>41</sup> K <sup>85</sup> Rb	<sup>41</sup> K <sup>87</sup> Rb
$m_r$ [ $10^{-27}$ kg]	44.6025	44.9273	46.1455	46.4932
$E_{\nu''=0}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-4051.2669	-4051.40473	-4051.91233	-4052.04888

Tabelle 4.8: Für alle vier Isotopomere des KRb-Dimers sind die reduzierten Massen und die niedrigsten Eigenzustände des elektronischen Grundzustands in Wellenzahlen - gewonnen aus der numerischen Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (4.1) - angegeben.

Übergänge	<sup>39</sup> K <sup>85</sup> Rb	<sup>39</sup> K <sup>87</sup> Rb	<sup>41</sup> K <sup>85</sup> Rb	<sup>41</sup> K <sup>87</sup> Rb
$\nu'_{(2)\Sigma} = 16 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11688.60	11685.50	11674.11	11671.04
$\nu'_{(2)\Sigma} = 17 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11742.55	11739.28	11727.21	11723.96
$\nu'_{(2)\Sigma} = 18 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11796.28	11792.82	11780.09	11776.67
$\nu'_{(2)\Sigma} = 19 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11849.77	11846.14	11832.76	11829.15
$\nu'_{(2)\Sigma} = 20 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11903.04	11899.23	11885.20	11881.42
$\nu'_{(2)\Sigma} = 21 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	11956.08	11952.10	11937.42	11933.46
$\nu'_{(2)\Sigma} = 22 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12008.89	12004.74	11989.42	11985.29
$\nu'_{(2)\Sigma} = 23 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12061.48	12057.15	12041.20	12036.90
$\nu'_{(2)\Sigma} = 24 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	12113.84	12109.34	12092.76	12088.29

Tabelle 4.9: Die Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Übergänge vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in die Vibrationsniveaus  $\nu' = 16-24$  des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands. Die Werte sind aus der numerischen Berechnung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung gewonnen und basieren auf den Potentialdaten von [83].

Die verwendete Methode ist in Kapitel 4.3.2.2 ausführlich beschrieben und die Tab. 4.8 enthält die in den Rechnungen verwendeten reduzierten Massen  $m_r$  der vier KRb-Isotopomere: <sup>39</sup>K<sup>85</sup>Rb, <sup>39</sup>K<sup>87</sup>Rb, <sup>41</sup>K<sup>85</sup>Rb und <sup>41</sup>K<sup>87</sup>Rb. Die untere Zeile der Tab. 4.8 enthält die Energieeigenwerte des untersten Vibrationsniveaus  $\nu'' = 0$  des elektronischen Grundzustands, numerisch berechnet aus Glg. (4.1). Die angegebenen Energien [ $\text{cm}^{-1}$ ] sind die absoluten Energien der Eigenzustände der vier Isotopomere im elektronischen Grundzustands (abgebildet in Abb. 4.29).

Für die Zentralwellenlänge  $\lambda = 840$  nm mit einer Bandbreite von  $\Delta\lambda = 30$  nm können ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  die Vibrationsniveaus  $\nu' = 16-24$  des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands besetzt werden. Die Übergangsfrequenzen zu diesen Schwingungsniveaus sind für alle vier Isotopomere in Tab. 4.9 angegeben. Die berechneten Schwingungsniveaus basieren auf den EPS-Daten von Jeung und Mitarbeitern [83], die ich zum Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (4.1) verwendete.

Übergänge	Verschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Verschiebung [ $\text{cm}^{-1}$ ]
	$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb} - ^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$	$^{39}\text{K}^{85}\text{Rb} - ^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$
$\nu'_{(2)\Sigma} = 16 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.09	14.49
$\nu'_{(2)\Sigma} = 17 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.27	15.34
$\nu'_{(2)\Sigma} = 18 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.45	16.18
$\nu'_{(2)\Sigma} = 19 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.63	17.02
$\nu'_{(2)\Sigma} = 20 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.81	17.85
$\nu'_{(2)\Sigma} = 21 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	3.98	18.67
$\nu'_{(2)\Sigma} = 22 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	4.16	19.48
$\nu'_{(2)\Sigma} = 23 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	4.33	20.28
$\nu'_{(2)\Sigma} = 24 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$	4.50	21.08

Tabelle 4.10: Die Isotopenverschiebungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Übergänge  $(2)^1\Sigma^+; \nu' = 16-24 \leftarrow X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  zwischen dem  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer und den Isotopomeren  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ .

Um die Isotopenverschiebungen der angegebenen Übergänge des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers zu den  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomeren  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$  vergleichen zu können, sind diese in Tab. 4.10 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die Isotopenverschiebungen zwischen dem  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ - und dem  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer ca. vier mal größer ist, als die Verschiebung zum  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomer. So beträgt die Isotopenverschiebung z.B. beim Übergang  $\nu'_{(2)\Sigma} = 20 \leftarrow \nu''_{X(1)} = 0$  zwischen  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$  und  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$   $3.81 \text{ cm}^{-1}$ , während er zwischen den Isotopomeren  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$   $17.85 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Jeung und Mitarbeiter gaben in ihrer Veröffentlichung [83] die spektroskopischen Molekülkonstanten der KRb-Zustände an. Aus den angegebenen Konstanten<sup>35</sup> kann die Oszillationsperiode im 20. Vibrationsniveau des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands durch die Gleichung

$$T_{osz}^{\nu} = \frac{1}{\omega_e (1 - (\nu + \frac{1}{2}) x_e)} \quad (4.7)$$

mit der Anharmonizitätskonstante

$$x_e = \frac{\hbar \omega_e}{4D_e} \quad (4.8)$$

zu  $T_{osz}^{\nu'=20} = 579.7 \text{ fs}$  berechnet werden. Ein sich im 20.ten Vibrationsniveau des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands befindendes Wellenpaket würde eine volle Propagation vom inneren Umkehrpunkt zum äußeren und wieder zum inneren Umkehrpunkt also in ca. 580 fs vollziehen.

<sup>35</sup>Für das  $(2)^1\Sigma^+$ -Potential wurden die KRb-Molekülkonstanten zu  $\omega_e = 58 \text{ cm}^{-1}$  für die klassische Schwingungsfrequenz und für die Dissoziationsenergie zu  $D_e = 0.74 \text{ eV}$  angegeben.

### 4.4.3 Isotopenselektive Anregung von $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$

In diesem Unterkapitel stelle ich die Ergebnisse der isotopenselektiven Anregung mittels kohärenter Kontrolle am KRb-Dimer vor. Die Experimente zeichnen sich durch die hohe spektrale Auflösung des verwendeten Pulsformers von  $1.84 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$  aus. Eine so hohe Auflösung wurde bis zum Zeitpunkt dieses Experiments noch nie für ein kohärentes Kontrollexperiment verwendet und bietet bei einer isotopenselektiven Anregung eine optimale Ausnutzung des Adressierens von vibrationellen Übergängen innerhalb des Ionisationsprozesses (Amplitudenmodulation) sowie eine optimale Beeinflussung der Wellenpaketdephasierung in angeregten Zuständen durch photonische Prozesse, induziert durch den anregenden fs-Laserpuls (Phasenmodulation).

Zur Untersuchung der isotopenselektiven Anregung von KRb wurde das Verhältnis der beiden leichteren Isotopomere  $(^{124}\text{KRb})^+ / (^{126}\text{KRb})^+$  als Fitness-Funktion des Optimierungsalgorithmus (s. Kapitel 4.1.1) verwendet und durch simultane und unabhängige Phasen- und Amplitudenmodulation maximiert und minimiert. Die Experimente fanden im Molekularstrahl statt, wobei die Masse 124 amu eindeutig mit dem Isotopomer  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$  identifiziert werden kann, während die atomare Masse 126 amu zwei Isotopomeren des KRb-Dimers entspricht:  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ . Die folgenden Unterkapitel bringen die gewonnenen Ergebnisse der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation und der reinen Phasen- und reinen Amplitudenmodulation des anregenden fs-Laserpulses näher.

Bislang wurde KRb selten für Molekularstrahlexperimente verwendet, was möglicherweise an der komplizierteren Handhabung liegt. 2001 führten Lee und Mitarbeiter resonante 2-Photonen-Ionisationsexperimente mit einem Farbstofflaser der Wellenlänge  $\lambda = 530 \text{ nm}$  in einem gepulsten Molekularstrahl durch [80].

#### 4.4.3.1 Kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation

Die kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation des anregenden Laserpulses birgt eine Formung der zeitlichen Struktur des Pulses mit gleichzeitiger Modulation seines Spektrums in sich. Die beiden Optimierungen - die Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses - ergeben einen Gesamtfaktor von  $\mathfrak{R}_{Ph \& \text{Ampl}} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 7$ , zu dem die Maximierung mit einem Verhältnis von  $\mathfrak{R}_{max} = 6.03$  beiträgt und die Minimierung das Isotopomerenverhältnis zu  $\mathfrak{R}_{min} = 0.83$  optimiert. Bei der Maximierung wird das leichtere  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer in seiner Ionisation durch den geformten Puls unterstützt und gleichzeitig die Dimere der atomaren Masse 126 amu an einer effektiven Ionisation gehindert [84]. Die Minimierung hat genau die umgekehrte Unterstützung bzw. Unterdrückung der Isotopomerenionisation zum Ziel. Die optimierten Verhältnisse der Maximierung und Minimierung liegen symmetrisch um das natürliche  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnis von  $\mathfrak{R}_n = 2.17$  (s. Kapitel 4.4.1.1). Dieses Verhalten ist

in den Optimierungsverläufen der Maximierung (a) und der Minimierung (b) in Abb. 4.30 gut zu erkennen. Das Isotopomerenverhältnis des besten, mittleren und schlechtesten Fitness-Werts jeder Generation entwickelt sich symmetrisch zum natürlichen Verhältnis in Richtung des optimierten Wertes.

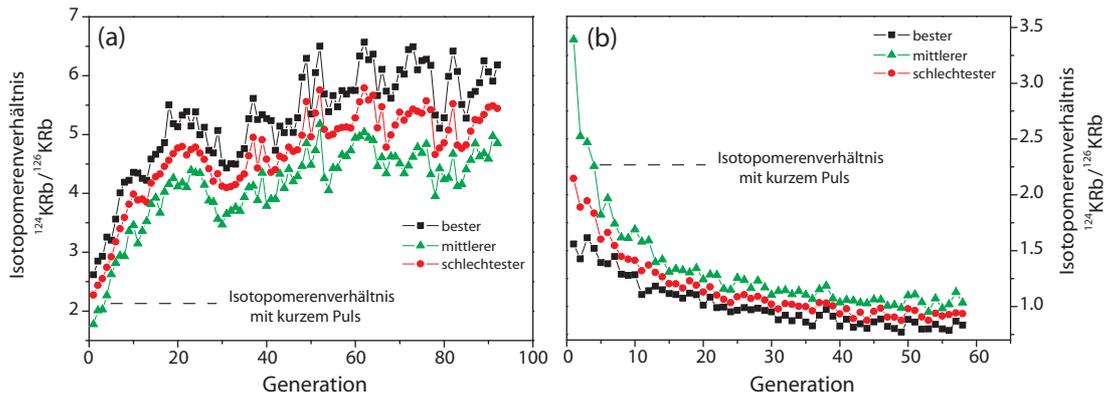


Abbildung 4.30: Die Optimierungsverläufe der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$  mit simultaner Phasen- und Amplitudenmodulation des anregenden Laserpulses der Zentralwellenlänge  $\lambda = 840$  nm zeigen eine symmetrische Veränderung bzgl. des natürlichen Verhältnisses gemessen mit einem kurzen, ungeformten Puls.

Die Überlegungen in Kapitel 4.4.2 ergaben einen möglichen Ionisationsprozess ausgehend vom Anfangszustand der im Molekularstrahl erzeugten KRb-Dimere, des untersten Vibrationsniveaus des elektronischen Grundzustands  $X(1)^1\Sigma^+$ ;  $\nu'' = 0$ , zum angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand. Das  $(2)^1\Sigma^+$ -Potential liegt resonant zum elektronischen Grundzustand bei der verwendeten Anregungswellenlänge von  $\lambda = 840$  nm. Ein weiterer einphotonischer Prozess kann die dort vorhandene Population in die höher angeregten Zustände  $(7)^1\Sigma^+$ ,  $(4)^1\Pi$  und  $(5)^1\Pi$  transferieren, von denen durch ein weiteres Photon der Grundzustand des Kations resonant erreicht werden kann. Die Abb. 4.29 zeigt das Energiepotentialschema des KRb-Dimers mit einer Anregungswellenlänge von 840 nm.

Ob dieser vorgeschlagene Ionisationsprozess in den durchgeführten Experimenten realisiert wird, können die Spektren der optimierten Pulse zeigen. Diese bestehen, wie die Abb. 4.31 zeigt, aus einer Mehrzahl scharfer Peaks, bedingt durch die hohe spektrale Auflösung des verwendeten Pulsformers und die große spektrale Bandbreite der Laserpulse des fs-Oszillators.

Die Amplitudenmuster des Flüssigkristallarrays beider optimierter Pulse sind in den Spektren grau hinterlegt. Zu bemerken ist, dass die Spektren nicht die hohe Auflösung der Amplitudenmuster widerspiegeln, da das zur Messung der optimierten Spektren verwendete Spektrometer keine genügend hohe Auflösung besaß. Um Zuordnungen von spektralen Peaks zu Übergängen zwischen Vibra-

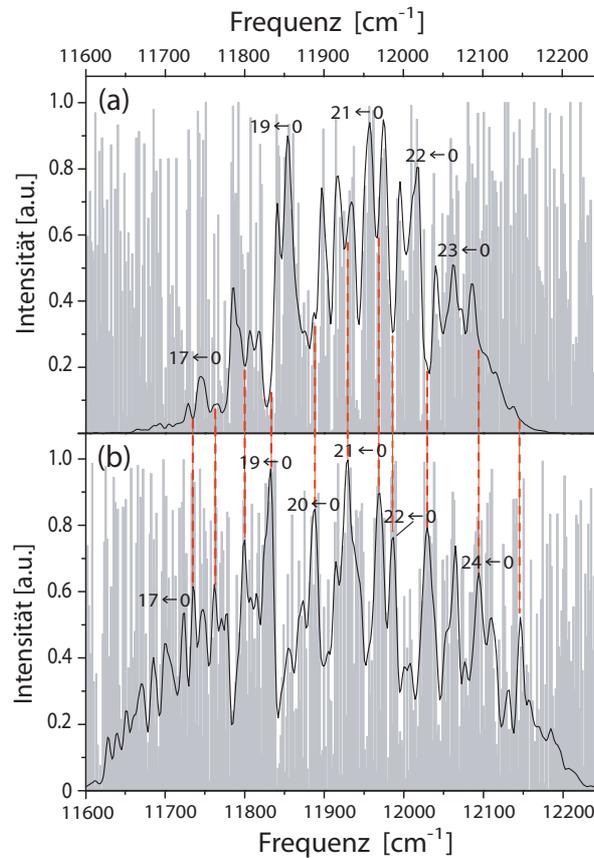


Abbildung 4.31: Die Maximierung (a) und Minimierung (b) der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation zeigen über einen großen Frequenzbereich eine Vielzahl scharfer Peaks, die teilweise zu Übergängen ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in den ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand zugeordnet werden können (Angaben im Bild). In der Maximierung (a) sind Frequenzen der Übergänge des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers Peaks zugeordnet und in der Minimierung Übergangsfrequenzen des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers. Die grau hinterlegten Amplitudenmuster zeigen eine höhere Auflösung als die aufgenommenen Spektren (s. Text) und ergeben sich zu diesem nach Multiplikation mit der spektralen Gauß-Form eines unmodulierten Pulses.

tionsniveaus beteiligter Zustände zu treffen, sind die Spektren jedoch genügend hoch aufgelöst. Dem Experiment ist die geringere Auflösung der gezeigten Spektren nicht abträglich, da die Moleküle mit der hohen spektralen Auflösung - gegeben durch den verwendeten Pulsformer - wechselwirken. Werden die Amplitudenmuster der optimierten Spektren mit dem spektralen Gauß-Profil eines unmodulierten Pulses multipliziert, ergeben sie die spektrale Form des optimierten Pulses. Zur Formung von scharfen spektralen Peaks wird die Amplitude bei bei-

den Optimierungen sogar im intensitätsstärksten Bereich der Mitte der Spektren auf den minimal erreichbaren Wert von 3 % der Maximalintensität abgeschwächt. Die in den optimierten Spektren zu sehenden Peaks können nun mit Übergängen innerhalb des vorgeschlagenen Ionisationsprozesses (s. Abb. 4.29) assoziiert werden.

Im optimierten Spektrum der Maximierung des Isotopomerenverhältnisses in Abb. 4.31 (a) können Peaks zu Übergängen des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers zugeordnet werden. Die Frequenzen der Übergänge vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  zu den Vibrationsniveaus  $\nu' = 17, 19, 21, 22, 23$  des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands fallen genau auf Intensitätsmaxima des optimierten Spektrums, während die Übergangsfrequenzen beider schwereren Isotopomere  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$  in intensitätsschwache Bereiche des Spektrums fallen [84]. Die Frequenzwerte der Übergänge vom elektronischen Grundzustand in den angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand sind für alle Isotopomere in Tab. 4.9 angegeben.

Im Spektrum der Maximierung sind deutlich mehr als die zugeordneten Peaks zu sehen, die zu Übergängen ausgehend vom  $(2)^1\Sigma^+$ -Potential beitragen könnten. Leider kann aber keine weitere Aussage getroffen werden, da bei einer Anregung ausgehend vom  $(2)^1\Sigma^+$ -Potential drei Zustände des KRb-Dimers zum Ionisationsprozess beitragen können: Das  $(7)^1\Sigma^-$ -,  $(4)^1\Pi$ - und  $(5)^1\Pi$ -Potential. Die Berechnung der Übergänge von den Vibrationsniveaus  $\nu' = 17-23$  des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands in Schwingungsniveaus dieser drei höher angeregten Zustände würde keine eindeutige Zuordnung nur aufgrund der Frequenzen zu Peaks im optimierten Spektrum erlauben, da die Übergangsfrequenzen teilweise quantitativ übereinstimmen würden.

Bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses kann angenommen werden, dass Peaks des optimierten Spektrums in Abb. 4.31 (b) mit Frequenzen von Übergängen des schwereren  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomers übereinstimmen. Da zwei Isotopomere ( $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$  und  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ ) diese atomare Masse besitzen, ist die Frage, ob das optimierte Spektrum eine eindeutige Zuordnung zu dem bei der Minimierung beitragenden Isotopomers erlaubt. Aufgrund der mehr als vierfach größeren Häufigkeit des  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomers bzgl. des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers sollte die Ionisationswahrscheinlichkeit des  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomers bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses höher sein. Jedoch zeigt ein Vergleich von den Frequenzen der Übergänge zu Vibrationsniveaus des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands ausgehend vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  des  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomers mit den Peaks im optimierten Spektrum der Minimierung keine Übereinstimmung. Alle Frequenzen liegen nahe den Intensitätsminima des Pulsspektrums. Dieser Umstand begünstigt nicht den Beitrag des  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomers zur Minimierung des Isotopomerenverhältnisses.

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass hauptsächlich das  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses beiträgt, obwohl es nur 4.9 % der KRb-Dimere im Molekularstrahl ausmacht. Ein Vergleich von spektralen Peaks der Minimierung mit Übergangsfrequenzen des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers

zeigt jedoch eine Übereinstimmung. Die Frequenzen der Übergänge  $(2)^1\Sigma^+; \nu' = 17, 19, 20, 21, 22, 24 \leftarrow X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  fallen direkt auf Peaks des Spektrums [84]. Die Frequenzwerte dieser Übergänge sind in Tab. 4.9 angegeben.

Der Grund für die mögliche Assoziation von spektralen Peaks mit Übergangsfrequenzen des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers und nicht des  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomers kann die größere Isotopenverschiebung zwischen dem leichteren  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer und dem  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer sein. Dieser ist ca. viermal so groß wie für das  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomer und beträgt bei den durch das optimierte Spektrum angesprochenen Vibrationsniveaus  $15\text{-}21\text{ cm}^{-1}$  (s. Tab. 4.10).

Hervorzuheben ist, dass die durchgeführte isotopenselektive Anregung des KRb-Dimers bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses eine Zuordnung des beitragenden schwereren Isotopomer der atomaren Masse 126 amu zum  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer erlaubt. Vor der Durchführung des Experiments wurde das andere Isotopomer der Masse 126 amu bei der Minimierung - wegen seiner größeren Häufigkeit im Molekularstrahl - favorisiert. Würde neben dem  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer auch das  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomer gleichwertig zur Optimierung beitragen, wäre ein höherer Optimierungsfaktor eventuell möglich.

Die Abb. 4.31 (b) zeigt weitere Peaks neben den zugeordneten Peaks zu Übergängen des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers zum ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand. Diese lassen eine weitere einphotonische Anregung vom  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand in die höher angeregten Zustände vermuten. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Übergängen ist jedoch an dieser Stelle keine Zuordnung zu Peaks des optimierten Spektrums möglich.

In den Pulsspektren der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses ist die Isotopenselektivität der Optimierungen deutlich zu erkennen, da die Peaks der Minimierung in Intensitätsminima der Maximierung fallen und umgekehrt. Dies ist in der Abb. 4.31 durch die roten getrichelten Linien angedeutet.

Die Optimierungsfaktoren und die spektralen Formen der optimierten Pulse sind für mehrere Optimierungsläufe konstant, wobei die zeitlichen Verläufe der optimierten Pulse geringfügig differieren. Das kann daran liegen, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen unterschiedliche zeitliche Verläufe der optimierten Pulse so geringe Unterschiede im Isotopomerenverhältnis liefern, dass diese nicht unterschieden werden können. Die zeitlichen Verläufe der Maximierung (a) und Minimierung (b) der Phasen- und Amplitudenmodulation zeigt die Abb. 4.32 durch die aufgenommenen Kreuzkorrelationen und XFROGs der optimierten Pulse. Die Pulslängen der optimierten Pulse erstrecken sich über mehr als 30 ps und beinhalten eine Vielzahl von Subpuls unterschiedlicher Intensität.

Eine Analyse der Subpulsabstände zeigt eine Häufung von Abständen bei Vielfachen der halben Oszillationsperiode von  $\frac{1}{2}T_{osz} = 290\text{ fs}$  im 20.ten Vibrationsniveau des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands [84]. Das gibt einen Hinweis auf eine Wellenpaketpropagation im  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand mit einer anschließenden Anregung zu den höher angeregten Zuständen und von dort ins Grundzustandspotential des

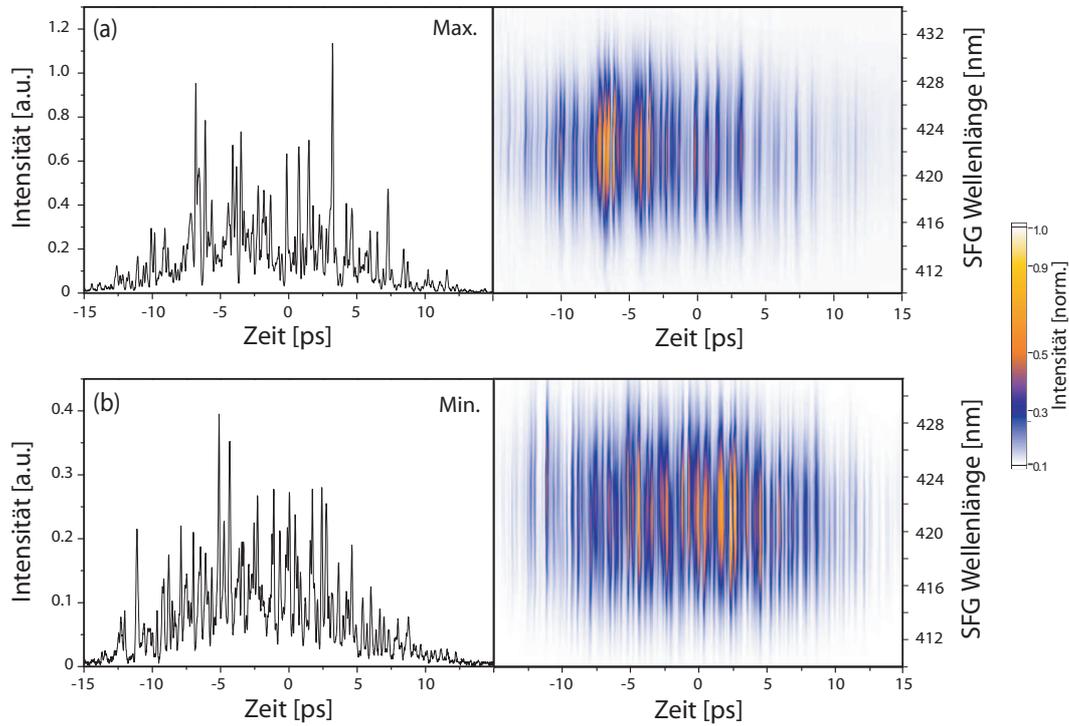


Abbildung 4.32: Die Kreuzkorrelationen und XFROGs der Maximierung (a) und Minimierung (b) der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation zeigen eine Vielzahl von Subpulsen über einen Bereich von -15 bis 15 ps.

$\text{KRb}^+$ -Dimers. Eine tiefere Analyse der Kreuzkorrelationen ist nicht möglich, da die große Anzahl von Subpulsen eine Vielzahl von Erklärungsmöglichkeiten offen lässt.

Die Phasen- und Amplitudenmodulation der anregenden fs-Pulse ermöglicht einen Einblick in die isotopenselektive Anregung des  $\text{KRb}$ -Dimers. Die Maximierung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnisses zeigt durch die spektrale Struktur des optimierten Pulses eine eindeutige Zuordnung von spektralen Peaks zu Übergängen vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Zustand des leichteren  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers. Die Minimierung des Isotopomerenverhältnisses zeigt die deutlich stärkere Beteiligung des weniger im Molekularstrahl vorhandenen  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers durch die Zuordnung von Übergangsfrequenzen dieses Isotopomers zu spektralen Peaks des optimierten Pulses. Durch die komplexe zeitliche Struktur der optimierten Pulse wird die Dephasierung der Wellenpakete der involvierten Isotopomere optimierungsorientiert unterstützt und die stufenweise Anregung zum ionischen Grundzustandspotential verdeutlicht. Das in Abb. 4.29 vorgeschlagene Anregungsschema wird durch die Optimierungen bestätigt.

### 4.4.3.2 Reine Amplitudenmodulation

Bei einer reinen Amplitudenmodulation der anregenden fs-Laserpulse erzielt die isotopenselektive Anregung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnisses einen Gesamtfaktor von  $\mathfrak{R}_{Ampl} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 3$  zwischen Maximierung und Minimierung [84]. Dieser Faktor ist mehr als halb so klein wie bei der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation, was an der verhinderten zeitlichen Formung der optimierten Pulse liegt. Trotz allem ist der erreichte Optimierungsfaktor für rein amplitudenoptimierte Pulse bemerkenswert. In Abb. 4.33 sind die Optimierungsverläufe der Maximierung und Minimierung des Isotopomerenverhältnisses gezeigt.

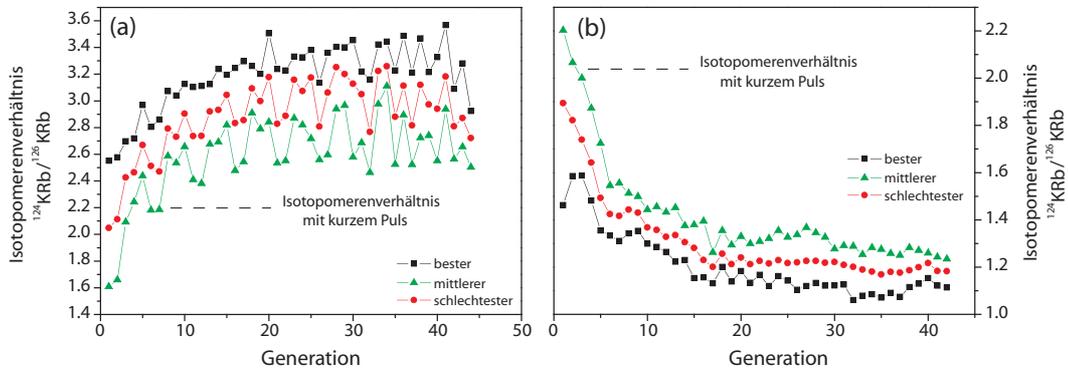


Abbildung 4.33: Die Teilbilder zeigen die Optimierungsverläufe der Maximierung (a) und Minimierung (b) der reinen Amplitudenmodulation des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnisses. Es sind für jede Generation der Optimierungen jeweils der beste, mittlere und schlechteste Fitness-Wert gezeigt.

Die Maximierung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Verhältnisses optimiert das natürliche Verhältnis  $\mathfrak{R}_n = 2.17$  auf  $\mathfrak{R}_{max} = 3.48$ , während das Teilbild (b) die Minimierung des Isotopomerenverhältnisses zu  $\mathfrak{R}_{min} = 1.17$  zeigt. Die Optimierungen verlaufen symmetrisch zum natürlichen Isotopomerenverhältnis, welches durch einen kurzen, ungeformten Puls erzielt wird. Die Abb. 4.33 zeigt für jede Generation der Optimierungen jeweils den besten, mittleren und schlechtesten Fitness-Wert.

Die Spektren der beiden optimierten Pulse sind in Abb. 4.34 gezeigt. Wie bei der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation sind in den rein amplitudenoptimierten Spektren eine Vielzahl scharfer Peaks zu erkennen. Die roten vertikalen Linien deuten an, dass die Peaks der Minimierung in intensitätsschwache Bereiche des Spektrums der Maximierung fallen und umgekehrt. Dieser Umstand ist allein verantwortlich für die isotopenselektiven Anregung, da keine Phasenmodulation der Pulse stattfindet.

Im Spektrum der Maximierung (Abb. 4.34 (a)) können, wie bei dem vorangegangenen Fall der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation, Peaks

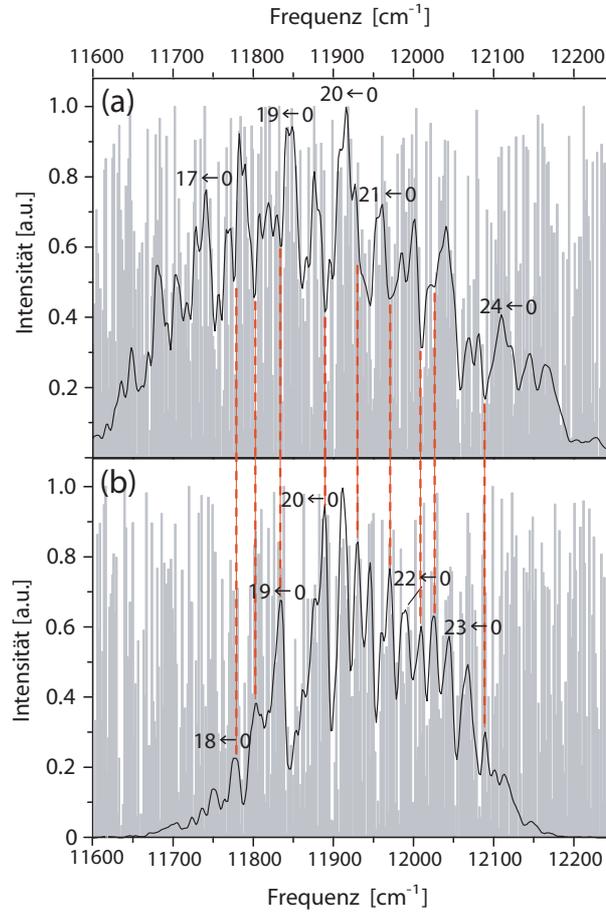


Abbildung 4.34: Die rein amplitudenoptimierten Spektren der Maximierung (a) und Minimierung (b) zeigen eine Vielzahl scharfer Peaks unterschiedlicher Intensitäten. Die roten vertikalen Linien deuten an, dass die Peaks der Minimierung in Minima des optimierten Spektrums der Maximierung fallen und umgekehrt. Die Peaks, die in der Maximierung mit Übergängen des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers und in der Minimierung mit Übergängen des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers assoziiert werden können, sind in den Graphen beschriftet. Die Amplitudenmuster des Pulsmodulators sind in den Spektren grau hinterlegt.

mit Übergangsfrequenzen des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers vom elektronischen Grundzustand  $X(1)^1\Sigma^+; \nu'' = 0$  in den ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand assoziiert werden. Durch den einphotonischen Anregungsprozess werden die Vibrationsniveaus  $\nu' = 17, 19, 20, 21, 24$  des angeregten Zustands populierte [84]. Die bei der Population der Schwingungsniveaus angesprochenen Übergangsfrequenzen sind in Tab. 4.9 angegeben. Eine Zuordnung von weiteren Peaks zu der nächsten Anregungsstufe ist leider, wie bei dem schon diskutierten Fall der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation, nicht möglich.

Bei der Minimierung des Isotopomerenverhältnisses werden durch die Peaks des optimierten Spektrums (s. Abb. 4.34 (b)) Übergänge des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers angesprochen. Die Übergangsfrequenzen des anderen Isotopomers der atomaren Masse 126 amu - das  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomer - fallen in intensitätsschwache Bereiche des optimierten Spektrums. Bei der reinen Amplitudenmodulation geschieht die isotopenselektive Anregung also wie bei der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation hauptsächlich durch das  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer. Die Schwingungsniveaus  $\nu' = 18, 19, 20, 22, 23$  des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands werden durch Peaks des optimierten Spektrums der Minimierung mit einem Wellenpaket des  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers populiert [84]. Die Frequenzwerte dieser Übergänge sind in Tab. 4.9 zu finden.

In Abb. 4.34 sind bei beiden optimierten Spektren, ebenso wie bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation, die Muster des Pulsmodulatorarrays zum Formen der Amplitude grau hinterlegt. Die Multiplikation des Amplitudenmusters mit der spektralen Gauß-Form eines unmodulierten Pulses ergibt die optimierten Spektren unter Berücksichtigung der geringeren Auflösung des verwendeten Spektrometers.

Das Optimierungsverhalten bei reiner Amplitudenmodulation der anregenden fs-Laserpulse ist dem der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation sehr ähnlich. In den Spektren der Maximierung und Minimierung können Peaks zu Übergängen vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand zugeordnet werden. Weiterhin zeigt das optimierte Spektrum der Minimierung, dass hauptsächlich das  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomer zur Optimierung beiträgt und nicht das  $^{39}\text{K}^{87}\text{Rb}$ -Isotopomer. Der Unterschied zwischen den beiden Optimierungsarten ist die fehlende zeitliche Formung des fs-Pulses bei reiner Amplitudenmodulation. Die Länge der optimierten Pulse entspricht der eines ungeformten, kurzen Pulses und eine Wellenpaketpropagation in den angeregten Zuständen ist nicht möglich. Der Ionisationsprozess findet als ein resonanter 3-Photonen-Prozess in den ionischen Grundzustand des KRb-Dimers ohne Zeitevolution statt. Die Kreuzkorrelationen der rein amplitudenoptimierten Pulse werden an dieser Stelle nicht gezeigt, da sie keine neuen Erkenntnisse bringen und einem kurzen Puls ähneln, wie bei der reinen Amplitudenmodulation der isotopenselektiven Anregung von NaK in Kapitel 4.3.3.2 gezeigt wurde. Die ineffizientere Ionisation der reinen Amplitudenmodulation verglichen mit der kombinierten Phasen- und Amplitudenoptimierung demonstriert die Relevanz der Phasenmodulation. Diese soll im folgenden Kapitel ohne gleichzeitige Amplitudenmodulation vorgestellt werden.

#### 4.4.3.3 Reine Phasenmodulation

Die reine Phasenmodulation der anregenden fs-Pulse erzielte bei der Maximierung ein Isotopomerenverhältnis von  $\mathfrak{R}_{max} = 2.69$  und bei der Minimierung von  $\mathfrak{R}_{min} = 1.6$ . Diese Werte liegen, wie in den Optimierungsverläufen in Abb. 4.35

zu erkennen ist, symmetrisch zum natürlichen Isotopomerenverhältnis gewonnen durch einen kurzen Puls.

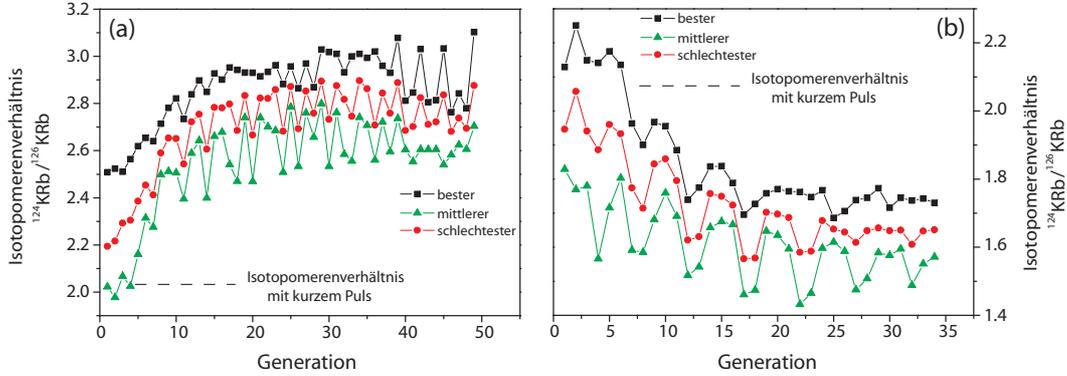


Abbildung 4.35: Die Teilbilder zeigen die Optimierungsverläufe der Maximierung (a) und Minimierung (b) der reinen Phasenmodulation des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnisses. Für jede Generation der Optimierungen ist jeweils der beste, mittlere und schlechteste Fitness-Wert gezeigt.

Der Gesamtfaktor der reinen Phasenmodulation ergibt sich zu  $\mathfrak{R}_{Ph} = \frac{\mathfrak{R}_{max}}{\mathfrak{R}_{min}} = 1.7$  und ist deutlich geringer als bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation [84]. Die schwächere Optimierung bei rein phasenmodulierten Pulsen ist in Abb. 4.35 durch die geringere Optimierungshöhe gut zu erkennen. Der Grund ist das fehlende Adressieren bestimmter Übergangsfrequenzen innerhalb des Ionisationsprozesses durch die unmodulierte Amplitude der Laserpulse. Die einzelnen Vibrationsniveaus des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands können ohne Modulation des Laserspektrums nicht direkt angesprochen werden und die isotopenselektive Anregung muss sich allein durch die Dephasierung der Wellenpakete der involvierten Isotopomere in den angeregten Zuständen herausbilden. Trotzdem ist es möglich, einen Optimierungsfaktor von  $\mathfrak{R}_{Ph} = 1.7$  zwischen Maximierung und Minimierung durch reine Phasenmodulation des Pulses zu erhalten [84].

Die Kreuzkorrelationen und XFROGs der optimierten Pulse sind in Abb. 4.36 dargestellt. Im Teilbild (a) sind die zeitlichen Pulsformen der Maximierung und in (b) die der Minimierung zu sehen. Die von -15 bis 15 ps langen Pulse demonstrieren die Fähigkeit des 640-Pixel-Modulators. Ein Vergleich mit den Kreuzkorrelationen gewonnen durch den kleineren SLM-256-Pulsmodulator beim NaK-Experiment (s. Kapitel 4.3.3.3) zeigt, dass sie bei weitem nicht eine solche Vielzahl von Subpulsen enthalten. Des Weiteren können die Pulse durch den SLM-640-Pulsmodulator viel länger gestreckt werden.

Diese Tatsache vereinfacht die Analyse der zeitlichen Pulsstruktur nicht, die schon beim NaK-Experiment einer theoretischer Betrachtung bedurfte. Eine Aussage kann aber über die Subpulsabstände getroffen werden, die sich bei Vielfachen

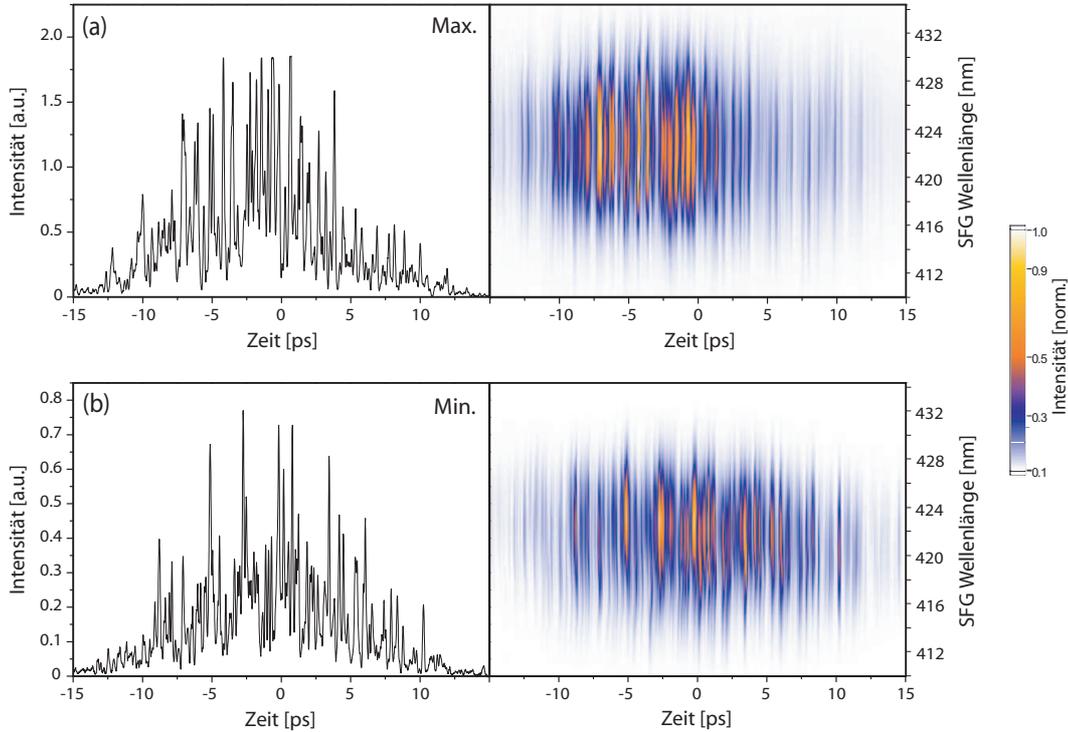


Abbildung 4.36: Die Kreuzkorrelationen und XFROGs der Maximierung (a) und Minimierung (b) der reinen Phasenmodulation zeigen eine Vielzahl von Subpulsen über einen Bereich von -15 bis 15 ps.

der halben Oszillationsperiode im 20.ten Vibrationsniveau des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands ( $\frac{1}{2}T_{osz} = 290$  fs) häufen [84].

Die optimierten Pulsformen der reinen Phasenmodulation beinhalten, wie bei der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation, über 50 Oszillationsperioden im ersten angeregten Zustand. Das im  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand erzeugte Wellenpaket kann in seiner Propagation also mehrfach zu seinem Anregungspunkt innerhalb des anregenden Pulses zurückkehren und eine konstruktive bzw. destruktive Interferenz, abhängig von der Phasendifferenz, der Subpulse erreichen. Im Fall der Maximierung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomerenverhältnisses ist das Ziel des evolutionären Algorithmus, konstruktive Interferenzen für das Wellenpaket des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -Isotopomers zu erreichen und gleichzeitig destruktive Interferenzen für die  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomere zu erzielen. Nicht nur die möglichen Wellenpaketinterferenzen im ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustand können hierbei ausgenutzt werden, sondern ebenfalls in den mit der Anregungswellenlänge resonant liegenden höher angeregten Potentialen  $(7)^1\Sigma^+$ ,  $(4)^1\Pi$  und  $(5)^1\Pi$ . Die Minimierung hat den umgekehrten Fall zum Ziel, so dass konstruktive Interferenzen für die schwereren  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomere stattfinden, während gleichzeitig die Ionisation des  $^{39}\text{K}^{85}\text{Rb}$ -

Isotopomern durch destruktive Interferenz gehindert wird [84].

Bei der reinen Phasenmodulation ist leider keine Aufschlüsselung des zur Optimierung beitragenden schwereren  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomers, wie für die beiden vorangegangenen Optimierungsfälle, möglich.

Die gezeigte isotopenselektive Anregung des KRb-Dimers ist das erste kohärente Kontrollexperiment mit der extrem hohen spektralen Auflösung von  $1.84\text{ cm}^{-1}$ /Pixel. Die kombinierte Phasen- und Amplitudenmodulation, wie auch die reine Amplitudenmodulation, zeigten ein direktes Adressieren von Übergängen zu Vibrationsniveaus des ersten angeregten  $(2)^1\Sigma^+$ -Zustands. Aus den jeweiligen Minimierungen des Isotopomenverhältnisses wurde es möglich, die isotopische Zusammensetzung des hauptsächlich zur Optimierung beitragenden  $^{126}\text{KRb}$ -Isotopomers zu  $^{41}\text{K}^{85}\text{Rb}$  zu bestimmen. Die zeitlichen Strukturen der in der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation und auch der rein phasenmodulierten Pulse zeigen die Fähigkeit des verwendeten Pulsformers zur Streckung der fs-Laserpulse auf einen 30 ps langen Bereich. Durch diese lange Wechselwirkungszeit können die Dephasierungseffekte der Wellenpakete optimal ausgenutzt werden.

Eine Kombination der reinen Phasenmodulation mit der reinen Amplitudenmodulation des Isotopomenverhältnisses würde auch beim KRb-Dimer nicht das Ergebnis einer kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation ermöglichen. Die Multiplikation der Optimierungsfaktoren der reinen Phasenmodulation und der reinen Amplitudenmodulation ergibt einen Faktor zwischen Minimierung und Maximierung des  $^{124}\text{KRb}/^{126}\text{KRb}$ -Isotopomenverhältnisses von  $\mathfrak{R}_{Ph} \cdot \mathfrak{R}_{Ampl} = 1.7 \cdot 3 = 5.1$ . Dies ist weitaus kleiner als die Optimierungsausbeute der simultanen Phasen- und Amplitudenmodulation von  $\mathfrak{R}_{Ph \& Ampl} = 7$  zwischen Maximierung und Minimierung des Isotopomenverhältnisses. Wie auch bei dem NaK-Experiment zeigt dies die Fähigkeit der kombinierten Phasen- und Amplitudenmodulation, in der das Adressieren von Übergangsfrequenzen in den optimierten Spektren mit der Wellenpaketdephasierung optimal zusammenspielt.