

**Vektorielle Quantenkontrolle  
an Molekülen  
mit Hilfe von maßgeschneiderten  
Femtosekundenlaserpulsen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
im Fachbereich Naturwissenschaften  
der Universität Kassel

vorgelegt von  
Christian Horn

September 2007

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Naturwissenschaften der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) angenommen.

Erster Gutachter und erster Prüfer: Prof. Dr. Thomas Baumert  
Zweiter Gutachter und zweiter Prüfer: Prof. Dr. Manfred Lein  
Dritter Prüfer: Prof. Dr. René Matzdorf  
Vierter Prüfer: Prof. Dr. Arno Ehresmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen zur Beschreibung ultrakurzer Lichtpulse</b>	<b>5</b>
2.1 Ebene elektromagnetische Wellen . . . . .	5
2.2 Wechselwirkung zwischen Feld und Ladung, Dipolnäherung . . . . .	7
2.3 Beschreibung ultrakurzer Pulse . . . . .	8
2.4 Intensität und Spektrum . . . . .	12
2.5 Pulsdauer, Spektrale Breite, Gaußpuls . . . . .	13
2.6 Propagation durch lineare Medien . . . . .	14
2.7 Gaußsche Strahloptik . . . . .	18
2.8 Typische Kennzahlen für Laserpulse des verwendeten Femtosekundenlasers . . . . .	19
<b>3 Pulsformung</b>	<b>21</b>
3.1 Fouriertransformationspulsformer mit Flüssigkristall-Maske . . . . .	21
3.2 Der verwendete Phasenformer . . . . .	24
3.3 Polarisationsformung . . . . .	26
3.3.1 Funktionsprinzip . . . . .	27
3.3.2 Experimentelle Umsetzung . . . . .	28
3.3.3 Mathematische Beschreibung polarisationsgeformter Pulse . . . . .	29
<b>4 Kontrolle der Moleküldynamik von Kalium-Dimeren</b>	<b>35</b>
4.1 Einleitung . . . . .	35
4.2 $K_2$ als Modellsystem zur Untersuchung von polarisationsabhängiger Dynamik . . . . .	36
4.3 Experimenteller Aufbau . . . . .	41

4.4	Pump-Probe Experimente in unterschiedlichen Polarisationskonfigurationen . . .	42
4.4.1	Simulation der Wellenpaketdynamik . . . . .	46
4.5	Optimierung polarisationsgeformter Pulse . . . . .	51
4.6	Zusammenfassung . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Ausrichtung von Molekülen</b>	<b>57</b>
5.1	Einleitung und Stand der Wissenschaft . . . . .	58
5.2	Theoretische Grundlagen . . . . .	60
5.2.1	Der Hamilton-Operator . . . . .	60
5.2.2	Die Basis der Rotationseigenzustände . . . . .	62
5.2.3	Laser-Molekül-Wechselwirkung . . . . .	63
5.2.4	Ein skalares Maß für die molekulare Ausrichtung . . . . .	65
5.2.5	Ensemble Mittelung bei endlicher Temperatur . . . . .	66
5.2.6	Simulation . . . . .	67
5.3	Experimentelle Umsetzung . . . . .	69
5.3.1	Messprinzip . . . . .	69
5.3.2	Aufbau . . . . .	74
5.3.3	Justage und Diagnostik . . . . .	76
5.3.4	Der evolutionäre Algorithmus . . . . .	78
5.4	Optimierung der absoluten Ausrichtung . . . . .	81
5.5	Adaptive rückgekoppelte Kontrolle der Form der transienten Ausrichtung . . . . .	83
5.6	Kontrolle der Form der transienten Ausrichtung mit TOD-Pulsen . . . . .	86
5.7	Kontrolle der transienten Ausrichtung mit Pulszügen . . . . .	89
5.7.1	Doppelpulse . . . . .	90
5.7.2	Kontrolle durch eine sinusförmige Phasenmaske . . . . .	92
5.8	Zusammenfassung . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Femtosekundenlasersystem</b>	<b>103</b>
<b>B</b>	<b>Mathematische Ergänzungen</b>	<b>105</b>
B.1	Fourier-Transformation . . . . .	105
B.2	Die Matrixelemente des Interaktionsoperators . . . . .	105

B.3	Signal der homodynen Detektion der Molekülausrichtung . . . . .	107
B.4	Skalierung der Ausrichtung für schwaches Feld, effektive Intensität . . . . .	108
<b>C</b>	<b>Die LabVIEW Bibliothek „Virtual Femto Lab“ zur Simulation ultrakurzer Laserpulse</b>	<b>109</b>
C.1	Übersicht . . . . .	109
C.1.1	Datenstruktur . . . . .	110
C.2	Pulserzeugung . . . . .	111
C.2.1	Das zeitliche Raster . . . . .	111
C.2.2	Zeitliche und spektrale Einhüllende . . . . .	111
C.2.3	Programme zur Pulserzeugung . . . . .	113
C.3	Umwandlung des Datenformats . . . . .	116
C.3.1	Programme zur Änderung des zeitlichen oder spektralen Rasters . . . . .	117
C.3.2	Ausgabe des elektrischen Feldes . . . . .	118
C.3.3	Kompatibilität zu früheren Versionen der Bibliothek . . . . .	119
C.4	Spektrale Phasen- und Amplitudenmodulation . . . . .	120
C.4.1	Phasenmodulationsfunktionen . . . . .	120
C.4.2	Modifikation einer Phasenmodulation . . . . .	124
C.4.3	Amplitudenmodulation . . . . .	126
C.5	Puls-Propagation und Manipulation . . . . .	127
C.6	Pulsdiagnostik und Pulsanalyse . . . . .	128
<b>D</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>145</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>147</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>149</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Quantenmechanik ist bis heute ein faszinierendes Teilgebiet der Physik geblieben das immer wieder zum Erstaunen Anlass gibt. Letzteres um so mehr als die Folgerungen oft genauso zutreffend und präzise sind, wie sie unanschaulich und unwirklich wirken. Das in den letzten Jahren entwickelte Gebiet der Quantenkontrolle [1] entzaubert die Quantenmechanik ein kleines Stück weit. Denn es zeigt, dass es möglich ist, ein Quantensystem kohärent von einem gegebenen Quantenzustand in einen beliebigen anderen zu überführen. Dadurch ist es prinzipiell möglich, Quantensysteme deterministisch zu kontrollieren. Inzwischen haben die Methoden der Quantenkontrolle Anwendung in einer Reihe von Gebieten gefunden. Ausgangspunkt der Quantenkontrolle war der Wunsch, chemische Reaktionen selektiv zu steuern. Dies ist neben der Aufklärung des Reaktionsweges und des Reaktionsmechanismus das zentrale Ziel des innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte unglaublich schnell fortschreitenden Gebietes der Femtochemie. Der Erfolg dieses Wissenschaftszweiges äußert sich unter anderem in der Verleihung des Nobelpreises für Chemie an Ahmed Zewail im Jahr 1999.

Zum wichtigsten Werkzeug der molekularen Quantenkontrolle haben sich in den letzten Jahren geformte Femtosekundenlaserpulse [2] entwickelt. Durch die Technik der spektralen Pulsformung ist es möglich geworden, den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes des Laserpulses nach Bedarf in eine gewünschte Form zu bringen. Die hohe Komplexität molekularer Quantensysteme macht jedoch oft die analytische oder numerische ab-initio Berechnung der optimalen Pulsform zu einem gegebenen Problem unmöglich oder zumindest unpraktikabel. Als Lösung dieses Problems wurde die Verwendung eines adaptiven, rückgekoppelten Verfahrens vorgeschlagen [3]. Ein Optimierungsalgorithmus versucht direkt im Experiment durch Variation der Pulsform das gesetzte Ziel zu erreichen. Diese Idee wurde erfolgreich zur Kontrolle des molekularen Populationstransfers [4] und zur Steuerung von Reaktionskanälen [5] umgesetzt und hat sich inzwischen als Standardtechnik etabliert. Die adaptive, rückgekoppelte Kontrolle ist sehr erfolgreich darin, ein gegebenes Kontrollziel zu erreichen, zur physikalischen Analyse des Quantensystems ist sie aber oft ungeeignet. Die resultierenden optimalen Pulsformen sind überwiegend sehr komplex und es ist selten möglich, den entscheidenden Kontrollmechanismus daraus zu extrahieren. Daher ist es oft hilfreich, zusätzlich zu rückgekoppelten Verfahren auch noch Experimente ohne Rückkopplung durchzuführen, bei denen ein oder wenige Parameter variiert werden.

Die bisher durchgeführte Technik der Phasen- und Amplitudenformung ermöglicht linear pola-

risierte, geformte Laserpulse. Der elektrische Feldvektor ändert also im zeitlichen Verlauf seine Oszillationsstärke und Frequenz, nicht aber seine Richtung. In gewisser Weise ist die bisher dargestellte Kontrolle also eindimensional. Moleküle sind dagegen aufgrund ihrer räumlichen Struktur von Natur aus dreidimensionale Quantensysteme. Bei lichtinduzierten Prozessen äußert sich dies im vektoriellen Charakter der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Molekül, die durch das molekulare Übergangsdipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  und den elektrischen Feldvektor  $\mathbf{E}$  bestimmt wird. In einem Mehrphotonenprozess ist das Übergangsdipolmoment im Allgemeinen für jeden Anregungsschritt unterschiedlich ausgerichtet. Für eine optimale Kontrolle ist es also nötig, den elektrischen Feldvektor im Verlauf der Anregung passend zum Übergang, der induziert werden soll, zu orientieren. Gleichzeitig werden dadurch unerwünschte Kanäle unterdrückt, was zu einer erhöhten Selektivität der Kontrolle führt. Mit Hilfe der Technik der Polarisationsformung [6] ist es möglich, dieses Konzept zu verwirklichen. Neben der Einhüllenden und der Momentanfrequenz ist man damit nun in der Lage, den zeitlichen Verlauf des Polarisationszustandes eines Laserpulses zu steuern. Die erste Anwendung dieser Technik zur Kontrolle eines molekularen Quantensystems bildet den Schwerpunkt des ersten Teils der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4).

Die räumliche Struktur des molekularen Quantensystems kann zu besseren Kontrollmöglichkeiten verhelfen, wenn man sie entsprechend nutzt. Sie führt aber auch zum Problem der molekularen Ausrichtung. In der Gas- oder flüssigen Phase liegen Moleküle als Ensemble mit zufälliger Orientierung vor. Im Fall von Polarisationsformung ist unmittelbar klar, dass die Kontrollmöglichkeiten nur für ausgerichtete Moleküle optimal genutzt werden können. Aber auch im Fall von herkömmlicher Quantenkontrolle mit linear polarisierten Pulsen führt die Wechselwirkung in Form von  $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$  dazu, dass die Übergangsstärke je nach Molekülorientierung variiert. Durch das Ensemblemittel über alle Orientierungen werden daher viele kohärente Effekte verschwinden. Obwohl es auch in diesem Fall robuste Mechanismen der Quantenkontrolle gibt (Beispielsweise Pump-Dump Schemas [7], RAP und STIRAP [8], SPODS [9]), wird durch die nicht vorhandene Ausrichtung im Allgemeinen die Selektivität der Kontrolle stark eingeschränkt. Für eine vollständige, dreidimensionale Kontrolle ist es also nötig, die Moleküle des untersuchten Ensembles auszurichten. Neben anderen Techniken hat sich in der Gasphase die Ausrichtung durch einen kurzen, intensiven Laserpuls etabliert [10]. Im nichtresonanten Fall entsteht durch die Raman-artige Wechselwirkung mit dem Laser ein kohärentes Rotationswellenpaket, das periodisch wiederkehrende Ausrichtung zeigt. Die grundlegende Idee für die im zweiten Teil der Arbeit vorgestellten Experimente ist, dieses Rotationswellenpaket und damit die erzielte transiente Ausrichtung durch Techniken der Laserpulsformung zu manipulieren und so zu kontrollieren. Das erfolgreiche Konzept der Quantenkontrolle an Molekülen soll also von den elektronischen Niveaus und Vibrationszuständen auf die Rotationszustände übertragen werden. Im Vergleich zur Kontrolle von beispielsweise Vibrationszuständen gibt es jedoch eine Reihe von Unterschieden. Der wichtigste ist, dass bei experimentell zugänglichen Temperaturen nicht nur der Rotationsgrundzustand besetzt ist sondern das Molekülensemble ein statistisches Gemisch vieler Rotationszustände darstellt. Daher liegt das Hauptaugenmerk der vorgestellten Untersuchungen darin, zu prüfen, ob und wie weit die Kontrolle der molekularen Ausrichtung möglich ist.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert.

In Kapitel 2 werden die im Rahmen dieser Arbeit zur Beschreibung ultrakurzer Lichtpulse notwendigen Grundlagen der Femtosekundenoptik kurz vorgestellt. Das sind insbesondere der



---

zum Verständnis der spektralen Pulsformung wichtige mathematische Formalismus zur Beschreibung des elektrischen Feldverlaufs ultrakurzer Pulse, der den Zusammenhang mit der spektralen Intensität und Phase herstellt. Weiterhin werden wichtige Kenngrößen ultrakurzer Pulse definiert und andere für die weiteren Ausführungen wichtige Bereiche der Femtosekundenoptik kurz angerissen.

Aufbauend auf den mathematischen Grundlagen des vorangegangenen Kapitels behandelt Kapitel 3 die spektrale Pulsformung mit Hilfe von Flüssigkristallmodulatoren. Zunächst wird das Konzept des Fouriertransformationspulsformers in allgemeiner Form vorgestellt, um dann konkret auf die technische Realisierung des in unserer Arbeitsgruppe konstruierten Phasenformers einzugehen, der für die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente verwendet wurde. Anschließend wird in Abschnitt 3.3 die neue Technik der Polarisationsformung vorgestellt, die bei den Experimenten des Kapitels 4 zur Anwendung kam. Auf die Darlegung des Funktionsprinzips folgt die Beschreibung des Aufbaus des verwendeten Polarisationsformers. Abschließend wird in Ergänzung zum Theoriekapitel ein Formalismus zur mathematischen Beschreibung polarisationsgeformter Pulse eingeführt.

Im ersten experimentellen Teil, Kapitel 4, werden Experimente präsentiert, die zum Ziel haben, das Konzept der dreidimensionalen Quantenkontrolle zu verwirklichen. Dazu wurde in einem Molekularstrahlexperiment die Multi-Photonen-Ionisation von  $K_2$ -Dimeren durch Femtosekundenlaserpulse untersucht. Ein Pump-Probe Experiment mit unterschiedlichen Polarisationskonfigurationen des Pulspaars dient in Verbindung mit durchgeführten Molekuldynamiksimulationen dazu, die polarisationssensitive Dynamik der Ionisation von  $K_2$  herauszuarbeiten. Den Kernpunkt dieses Kapitels stellt dann die erstmalige Anwendung von Polarisationsformung zur Kontrolle eines molekularen Systems dar. Ein adaptiver, rückgekoppelter Algorithmus übernimmt die Aufgabe, den optimalen polarisationsgeformten Puls zur Maximierung des Ionensignals zu finden.

Kapitel 5 befasst sich mit der für die dreidimensionale Quantenkontrolle wichtigen Ausrichtung von Molekülen. Auf die theoretischen Grundlagen der Ausrichtung von Molekülen durch ultrakurze Laserpulse wird ausführlich eingegangen. Die anschließend vorgestellten Experimente untersuchen systematisch, ob und inwieweit die erzeugte transiente Ausrichtung durch den Einsatz von modulierten Pulsen der gezielten Kontrolle unterliegt. Die Experimente wurden an  $N_2$  und  $O_2$  bei Raumtemperatur durchgeführt. Ziel der Untersuchung waren sowohl die Optimierung der maximal erzielten Ausrichtung als auch die Kontrolle des zeitlichen Verlaufs der transienten Ausrichtung. Dabei kamen sowohl rückgekoppelte Optimierungsverfahren als auch direkte Kontrollverfahren mit wenigen Kontrollparametern zum Einsatz.

Eine kurze Zusammenfassung in Kapitel 6 beschließt den Hauptteil dieser Arbeit. Darauf folgend wird im Anhang A kurz das verwendete Lasersystem vorgestellt, während sich der Anhang B einiger mathematischer Ergänzungen widmet, auf die im Hauptteil Bezug genommen wird. Besondere Erwähnung finden soll hier abschließend Anhang C. Dieser liefert eine vollständige Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Programmbibliothek „Virtual Femto Lab“ zur Simulation von Femtosekundenlaserpulsen.



## Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen zur Beschreibung ultrakurzer Lichtpulse

In diesem Kapitel soll auf die theoretischen Grundlagen eingegangen werden, die für die gesamte vorliegende Arbeit relevant sind. Das sind insbesondere der mathematische Formalismus zur Beschreibung ultrakurzer Laserpulse. Das folgende Kapitel 3 widmet sich dann den mathematischen und experimentellen Grundlagen zur Modulation der zeitlichen Struktur von ultrakurzen Laserpulsen mit Hilfe von spektraler Pulsformung. Die physikalischen Grundlagen, die speziell für eines der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente relevant sind, werden jeweils in einem Abschnitt zu Beginn des entsprechenden Kapitels beschrieben.

Das vorliegende Kapitel beschränkt sich in seiner Darstellung der Physik ultrakurzer Lichtpulse weitestgehend auf das was in späteren Kapiteln benötigt wird, ergänzt um einige, wenige Grundlagen. Für eine ausführliche Beschreibung sei dem Leser [11; 12; 13; 14; 15] empfohlen.

### 2.1 Ebene elektromagnetische Wellen

Das elektromagnetische Feld wird durch die insgesamt sechs Komponenten der Felder  $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$  und  $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$  vollständig beschrieben, die den Maxwell-Gleichungen unterliegen [16; 17]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \tag{2.1a}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \tag{2.1b}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} \tag{2.1c}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}} \tag{2.1d}$$

wobei die Verknüpfung der beiden elektrischen Feldgrößen, der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  und der elektrischen Flußdichte  $\mathbf{D}$ , in Materie durch die dielektrische Polarisierung  $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{E})$  des Mediums gegeben ist:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \tag{2.2}$$

Analog dazu sind die beiden magnetischen Feldgrößen, die magnetische Flußdichte  $\mathbf{B}$  und die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$ , über die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  verbunden:  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ . In einfachen Fällen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Feldern:  $\mathbf{B} = \mu_0 \check{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{H}$  und  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \check{\boldsymbol{\epsilon}} \mathbf{E}$ . Die relative Permittivität  $\check{\boldsymbol{\epsilon}}$  und die Permeabilität  $\check{\boldsymbol{\mu}}$  sind dabei Eigenschaften des Mediums.

Aufgrund der durch die Maxwell-Gleichungen auferlegten Beschränkungen für  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  sind nicht alle Komponenten voneinander unabhängig und daher genügen auch die insgesamt vier Komponenten des skalaren Potentials  $\phi(\mathbf{r}, t)$  und des Vektorpotentials  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  zur Beschreibung. Die messbaren Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  folgen aus  $\mathbf{A}$  und  $\phi$  durch

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad (2.3a)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (2.3b)$$

Zur Beschreibung von Laserstrahlung sind von den vielen Lösungen der maxwellschen Gleichungen im Vakuum ( $\mathbf{P} = 0$ ,  $\mathbf{M} = 0$ ) diejenigen geeignet, die sich vorwiegend entlang einer Raumrichtung ausbreiten. Eine sehr einfache Möglichkeit zur Beschreibung elektrischer Felder stellen ebene Wellen dar

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = c \mathbf{A}'(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_n \times \mathbf{A}'(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r}). \quad (2.4b)$$

Dabei ist  $\mathbf{A}'(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r})$  eine beliebige Funktion mit

$$\mathbf{A}' \cdot \mathbf{e}_n = 0, \quad (2.5)$$

die den Verlauf des elektrischen Feldes entlang der Ausbreitungsrichtung beschreibt, die durch den Einheitsvektor  $\mathbf{e}_n$  gegeben ist.  $\mathbf{A}'$  entspricht dabei der Ableitung des Vektorpotentials nach dem Argument  $ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r}$

$$\mathbf{A}'(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r}) = \frac{\partial \mathbf{A}(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r})}{\partial (ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.6)$$

Da sich das magnetische Feld aus dem elektrischen Feld errechnen lässt, kann man auf die Behandlung von  $\mathbf{B}$  verzichten und sich auf  $\mathbf{E}(ct - \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{r})$  beschränken.

Oft ist es hilfreich, das elektrische Feld nach ebenen harmonischen Wellen zu entwickeln.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{E}(\omega) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\omega \quad (2.7a)$$

$$\mathbf{k} = \frac{c}{\omega} \mathbf{e}_n \quad (2.7b)$$

$\mathbf{E}(\omega)$  ist die Fouriertransformierte<sup>1</sup> des elektrischen Feldes an der Position  $\mathbf{r} = 0$ .

$$\mathbf{E}(\omega) = \int \mathbf{E}(\mathbf{0}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.8)$$

---

<sup>1</sup>Zur im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Definition der Fourier-Transformierten, siehe Abschnitt B.1

Da aufgrund von (2.5) das elektrische Feld senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung steht, bleiben noch zwei unabhängige kartesische Komponenten. Ergänzt man  $\mathbf{e}_n$  mit  $\boldsymbol{\epsilon}_1$  und  $\boldsymbol{\epsilon}_2$  zu einer Orthonormalbasis, kann man das elektrische Feld in zwei linear polarisierte Komponenten zerlegen:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int [\boldsymbol{\epsilon}_1 E_1(\omega) + \boldsymbol{\epsilon}_2 E_2(\omega)] e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d\omega. \quad (2.9)$$

Ist der Polarisationszustand des elektrischen Feldes zeitunabhängig, schreibt man stattdessen

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\epsilon} E(\mathbf{r}, t). \quad (2.10)$$

## 2.2 Wechselwirkung zwischen Feld und Ladung, Dipolnäherung

Der Hamilton-Operator eines Teilchens mit der Ladung  $q$  im elektrischen Feld ist gegeben durch

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (2.11)$$

Über eine unitäre Eichtransformation [18] wird daraus die in [19] zum ersten Mal beschriebene Form

$$H = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 - q \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}. \quad (2.12)$$

Die Gleichungen (2.11) und (2.12) sind physikalisch äquivalent, allerdings können sich bei störungstheoretischen Betrachtungen durchaus Unterschiede ergeben [20]. Die Frage nach der Ursache dieser Diskrepanzen und welche der beiden Formen in der Praxis die Richtige ist, wurde deshalb lange Zeit diskutiert [21; 22]. Inzwischen hat sich die Meinung durchgesetzt, dass die „ $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ “-Form (Gl. (2.12)), die der Coulomb-Eichung entspricht, in fast allen Fällen die bessere Wahl ist [21; 23].

Die weit verbreitete Dipolnäherung besteht darin, ausgehend von Gl. (2.12), die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes in der Entwicklung nach ebenen harmonischen Wellen (2.7) mit Hilfe der Näherung  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \approx 1$  zu eliminieren

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (2.13)$$

Dies ist im Fall von optischen Frequenzen eine sehr gute Näherung, da hier die Wellenlängen sehr viel größer sind als Atome oder Moleküle, mit deren Ladungsverteilungen das optische Feld wechselwirkt. Durch die Dipolnäherung lässt sich der Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators (2.12) im Fall der Wechselwirkung mit einem Elektron ( $q = -e$ ) schreiben als

$$H' = e \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu} \quad (2.14)$$

mit dem elektrischen Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{r}$ . Der Vorteil der Dipolnäherung besteht darin, dass die Matrixelemente des Wechselwirkungs-Operators  $H'_{ab} = \langle a | H' | b \rangle = -\mathbf{E}(t) \cdot \langle a | \boldsymbol{\mu} | b \rangle$  aus

den zeitunabhängigen Matrixelementen des Dipolmoments  $\mu_{ab} = \langle a|\boldsymbol{\mu}|b\rangle$  hervorgehen, die man ohne Kenntnis der Wechselwirkung vorab berechnen kann.

### 2.3 Mathematische Beschreibung der elektrischen Felder ultrakurzer Laserpulse

Im folgenden wird von einem skalaren elektrischen Feld  $E(t)$  ausgegangen. Im Fall eines linear polarisierten elektrischen Feldes ergibt sich dieses dann aus Gleichung (2.10), ansonsten repräsentiert  $E(t)$  eine der beiden Komponenten des elektrischen Feldes nach Gleichung (2.9).

Um den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes ultrakurzer Laserpulse zu beschreiben, empfiehlt es sich, die Einhüllende des Feldes getrennt von den schnellen Oszillationen der Trägerfrequenz zu beschreiben. Dies macht aus Gründen der Anschauung Sinn und vereinfacht die mathematische und numerische Behandlung der Laserpulse und der Interaktion mit Materie. Eine mathematisch eindeutige Möglichkeit, dies zu tun, geht von der Definition von

$$E^+(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{für } \omega < 0 \\ E(0)/2 & \text{für } \omega = 0 \\ E(\omega) & \text{für } \omega > 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

und

$$E^-(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & \text{für } \omega < 0 \\ E(0)/2 & \text{für } \omega = 0 \\ 0 & \text{für } \omega > 0 \end{cases} \quad (2.16)$$

aus [11; 12]. Sowohl  $E^+(\omega)$  und  $E^-(\omega)$  als auch die Fouriertransformierten  $E^+(t) = \mathcal{F}^{-1}[E^+(\omega)]$  und  $E^-(t) = \mathcal{F}^{-1}[E^-(\omega)]$  sind im Allgemeinen komplexwertig und lassen sich in eine Einhüllende (Amplitude) und Phase<sup>2</sup> zerlegen:

$$E^+(\omega) = A^+(\omega) e^{i\varphi^+(\omega)} \quad (2.17a)$$

$$E^+(t) = A^+(t) e^{i\Phi^+(t)}. \quad (2.17b)$$

Für  $E^-$  ergeben sich Gleichungen analog zu (2.17). Da  $E(t)$  jedoch reell ist, gilt  $E(\omega) = E^*(-\omega)$  und damit genügt eine der beiden durch die Gleichungen (2.15) und (2.16) definierten Funktionen aus, um das elektrische Feld zu beschreiben. Beschränkt man sich auf  $E^+$ , ergibt sich das reelle elektrische Feld aus

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t) = 2 \operatorname{Re} [E^+(t)] \quad (2.18a)$$

$$E(\omega) = E^+(\omega) + E^-(\omega) = E^+(\omega) + [E^+(-\omega)]^*. \quad (2.18b)$$

---

<sup>2</sup>Die Phase ist im Rahmen dieser Arbeit immer als das Argument einer komplexen Zahl  $\phi = \arg(z)$  definiert. Im Bereich der Kurzpulsphysik ist es teilweise auch gebräuchlich, die spektrale Phase, entgegengesetzt zur Definition der zeitlichen Phase  $\hat{\Phi}(t) = \arg(E^+(t))$ , als das negative Argument  $\hat{\varphi}(\omega) = -\arg(E^+(\omega))$  zu definieren.

Damit ergibt sich die Aufteilung des reellen elektrischen Feldes in Amplitude und Phase zu

$$E(t) = A_r(t) \cos[\Phi_r(t)], \quad (2.19)$$

mit der Phase  $\Phi_r(t) = \Phi^+(t)$  und der Amplitude  $A_r(t) = 2A^+(t)$  des reellen Feldes  $E(t)$ .

Möchte man den zeitlichen Verlauf der Phase betrachten, muss man von  $\Phi^+(t)$  noch den schnell veränderlichen Term, der durch die Trägerfrequenz  $\omega_{\text{ref}} = 2\pi \frac{c}{\lambda_{\text{ref}}}$  verursacht wird, abziehen. Man definiert also

$$\zeta(t) = \Phi^+(t) - \omega_{\text{ref}} t. \quad (2.20)$$

Die momentane Frequenz des elektrischen Feldes

$$\omega(t) = \frac{d\Phi^+}{dt} = \omega_{\text{ref}} + \frac{d\zeta}{dt} \quad (2.21)$$

ändert sich im Verlauf des Laserpulses, falls  $\ddot{\zeta}(t) \neq 0$ . Für  $\ddot{\zeta}(t) > 0$  erhöht sich die Frequenz im zeitlichen Verlauf, man spricht von einem „up-chirp“, für den umgekehrten Fall spricht man von „down-chirp“.

Zur weiteren Vereinfachung wird hier noch die komplexe Einhüllende des elektrischen Feldes

$$\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t) = A(t) e^{i\zeta(t)} \quad (2.22a)$$

$$\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(\omega) = A(\omega) e^{i\varphi(\omega)} \quad (2.22b)$$

eingeführt. Dabei ist  $A(t) = A^+(t)$  die zeitliche und  $A(\omega) = |\mathcal{F}[\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)]| = A^+(\omega + \omega_{\text{ref}})$  die spektrale Amplitude,  $\zeta(t)$  und  $\varphi(\omega) = \varphi^+(\omega + \omega_{\text{ref}})$  die zeitliche und spektrale Phase. Der Index  $\omega_{\text{ref}}$  in  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)$  und  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(\omega)$  soll dabei zum Ausdruck bringen, dass die Größen in den Gleichungen (2.22) von der Wahl von  $\omega_{\text{ref}}$  abhängen. Dies sollte immer berücksichtigt werden, wenn statt des reellen Feldes  $E(t)$  die komplexen Amplitude (2.22) betrachtet wird.

Prinzipiell ist die Wahl von  $\omega_{\text{ref}}$  beliebig. Allerdings ist aufgrund von Gleichung (2.20) klar, dass es vorteilhaft ist, für  $\omega_{\text{ref}}$  die mittlere Steigung von  $\Phi^+(t)$  zu verwenden. Dann verschwindet der Anteil der Zeitabhängigkeit von  $\zeta(t)$ , der nicht mit einer Änderung der momentanen Frequenz  $\omega(t)$  verknüpft ist. Für ein symmetrisches Spektrum  $A^2(\omega_0 + \Delta\omega) = A^2(\omega_0 - \Delta\omega)$  mit der Mittenfrequenz  $\omega_0$  ist dies äquivalent zur Wahl  $\omega_{\text{ref}} = \omega_0$ . Für asymmetrische Spektren gibt es allerdings keine eindeutige Möglichkeit zur Wahl von  $\omega_{\text{ref}}$ . Stattdessen hängt  $\omega_{\text{ref}}$  von der jeweils gewählten Definition der Mittenfrequenz ab.

Eine Zusammenfassung nützlicher Formeln zur Umrechnung der verschiedenen Darstellungen des elektrischen Feldes  $E$ ,  $E^+$  und  $\mathcal{E}$  im Zeit- und Frequenzbereich bieten die Tabellen 2.1 und 2.2.

Eine grafische Veranschaulichung der verschiedenen Darstellungen des elektrischen Feldes anhand eines Beispieldpulses zeigt Abbildung 2.1. Der praktische Nutzen der Verwendung von  $\mathcal{E}(t)$  mit der zeitlichen Phase  $\zeta(t)$  anstatt von  $E^+(t)$  mit der Phase  $\Phi^+(t)$  wird durch den Vergleich von Abbildungen 2.1e und 2.1c deutlich. Das Charakteristikum des gewählten Beispieldpulses ist eine quadratische Phasenfunktion. Diese wird in Abbildung 2.1c, bei Betrachtung von  $E^+(t)$  mit zugehöriger Phase  $\Phi^+(t)$ , durch den linearen Beitrag der Trägerfrequenz zur zeitlichen Phase verschleiert. In Abbildung 2.1e ist die quadratische Phasenfunktion von  $\mathcal{E}(t)$  hingegen klar zu erkennen. Eine quadratische Phasenfunktion entspricht einem linearen Chirp, also einer linearen Veränderung der Momentanfrequenz im zeitlichen Verlauf. Dies wird in Abbildung 2.2a dargestellt, die Momentanfrequenz wurde dabei mit Hilfe von Gleichung (2.21) berechnet.

KAPITEL 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZUR BESCHREIBUNG  
ULTRAKURZER LICHTPULSE

nach	von	$E(t)$ $A_r(t) \cos[\Phi_r(t)]$	=	$E^+(t)$ $A^+(t) e^{i\Phi^+(t)}$	=	$\mathcal{E}(t) = A(t) e^{i\zeta(t)}$
$E(t), A_r(t), \Phi_r(t)$		\		$E(t) = 2 \operatorname{Re} [E^+(t)]$ $A_r(t) = 2A^+(t)$ $\Phi_r(t) = \Phi^+(t)$		$E(t) = 2 \operatorname{Re} [\mathcal{E}(t)]$ $A_r(t) = 2A(t)$ $\Phi_r(t) = \zeta(t) + \omega_{\text{ref}} t$
$E^+(t), A^+(t), \Phi^+(t)$	über $E^+(\omega)$ nach (2.15) und Fourier-Transformation			\		$E^+(t) = \mathcal{E}(t) e^{i\omega_{\text{ref}} t}$ $A^+(t) = A(t)$ $\Phi^+(t) = \zeta(t) + \omega_{\text{ref}} t$
$\mathcal{E}(t), A(t), \zeta(t)$	über $E^+(\omega)$ nach (2.15), Fourier-Transformation und $\mathcal{E}(t) = E^+(t) e^{-i\omega_{\text{ref}} t}$			$\mathcal{E}(t) = E^+(t) e^{-i\omega_{\text{ref}} t}$ $A(t) = A^+(t)$ $\zeta(t) = \Phi^+(t) - \omega_{\text{ref}} t$		\

Tabelle 2.1: Umrechnung der verschiedenen Darstellungen des elektrischen Feldes  $E(t)$ ,  $E^+(t)$ ,  $\mathcal{E}(t)$  im Zeitbereich.

nach	von	$E(\omega)$	=	$E^+(\omega)$ $A^+(\omega) e^{i\varphi^+(\omega)}$	=	$\mathcal{E}(\omega) = A(\omega) e^{i\varphi(\omega)}$
$E(\omega)$		\		$E(\omega) = E^+(\omega) + [E^+(-\omega)]^*$		$E(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \omega_{\text{ref}}) + [\mathcal{E}(-\omega + \omega_{\text{ref}})]^*$
$E^+(\omega), A^+(\omega), \varphi^+(\omega)$	$E^+(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & \omega > 0 \\ \frac{1}{2}E(\omega) & \omega = 0 \\ 0 & \omega < 0 \end{cases}$			\		$E^+(\omega) = \mathcal{E}(\omega - \omega_{\text{ref}})$ $A^+(\omega) = A(\omega - \omega_{\text{ref}})$ $\varphi^+(\omega) = \varphi(\omega - \omega_{\text{ref}})$
$\mathcal{E}(\omega), A(\omega), \varphi(\omega)$	$\mathcal{E}(\omega - \omega_{\text{ref}}) = \begin{cases} E(\omega) & \omega > 0 \\ \frac{1}{2}E(\omega) & \omega = 0 \\ 0 & \omega < 0 \end{cases}$			$\mathcal{E}(\omega) = E^+(\omega + \omega_{\text{ref}})$ $A(\omega) = A^+(\omega + \omega_{\text{ref}})$ $\varphi(\omega) = \varphi^+(\omega + \omega_{\text{ref}})$		\

Tabelle 2.2: Umrechnung der verschiedenen Darstellungen des elektrischen Feldes  $E(\omega)$ ,  $E^+(\omega)$ ,  $\mathcal{E}(\omega)$  im Frequenzbereich.



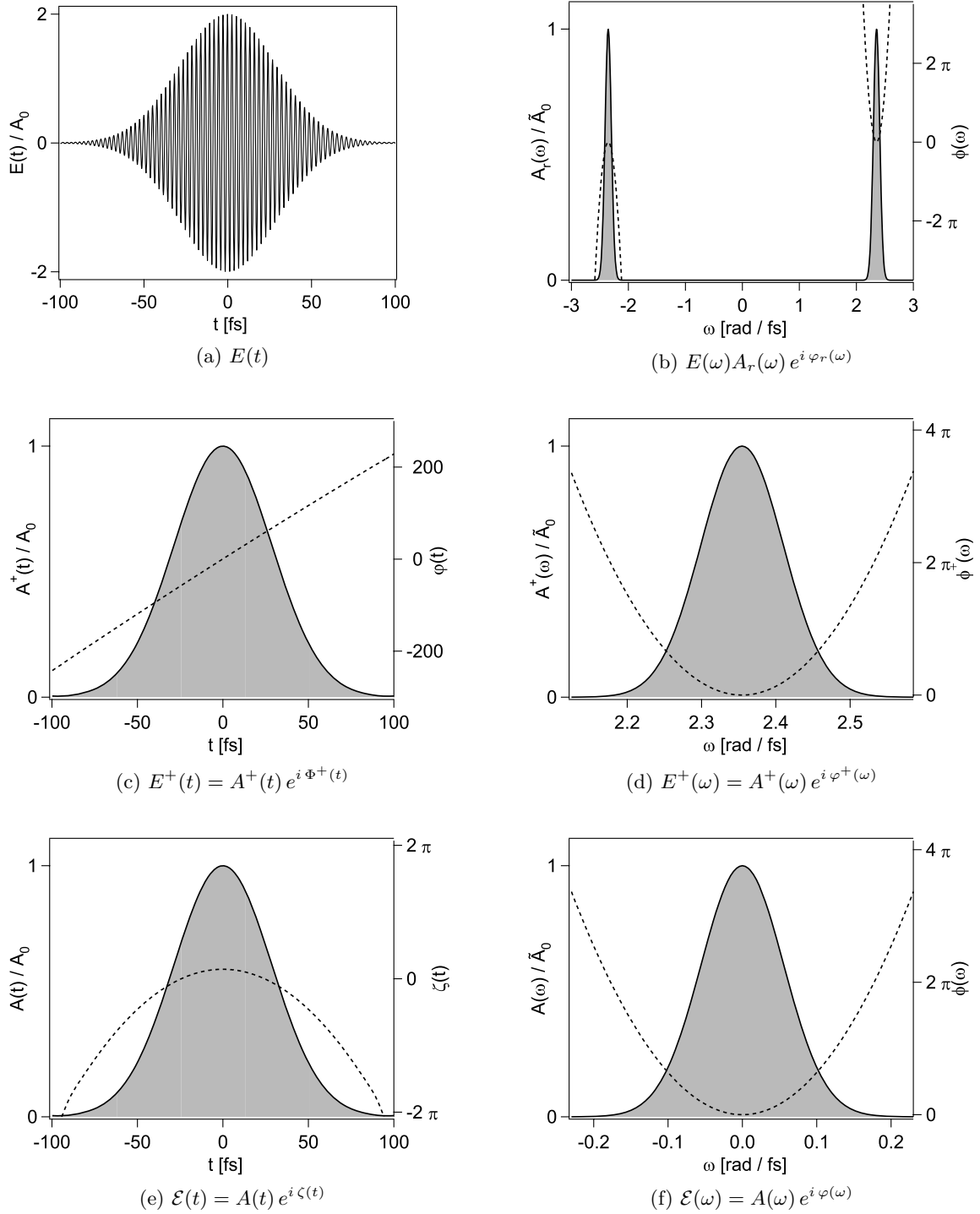


Abbildung 2.1: Veranschaulichung der verschiedenen Darstellungen des elektrischen Feldes  $E(t)$ ,  $E(\omega)$ ,  $E^+(t)$ ,  $E^+(\omega)$ ,  $\mathcal{E}(t)$  und  $\mathcal{E}(\omega)$  am Beispiel eines Pulses mit Gaußförmiger spektraler Einhüllender  $A(\omega)$  nach Gl. 2.35 ( $\Delta\omega = 4 \ln 2 / 30$  fs) und mit der spektralen Phase  $\varphi(\omega) = 200 \text{ fs}^2(\omega - \omega_0)^2$  (linearer Chirp). Alle Funktionen sind auf das Maximum der zeitlichen ( $A_0 = A(t=0)$ ) bzw. spektralen Einhüllenden  $\tilde{A}_0 = A(\omega=0)$  normiert.

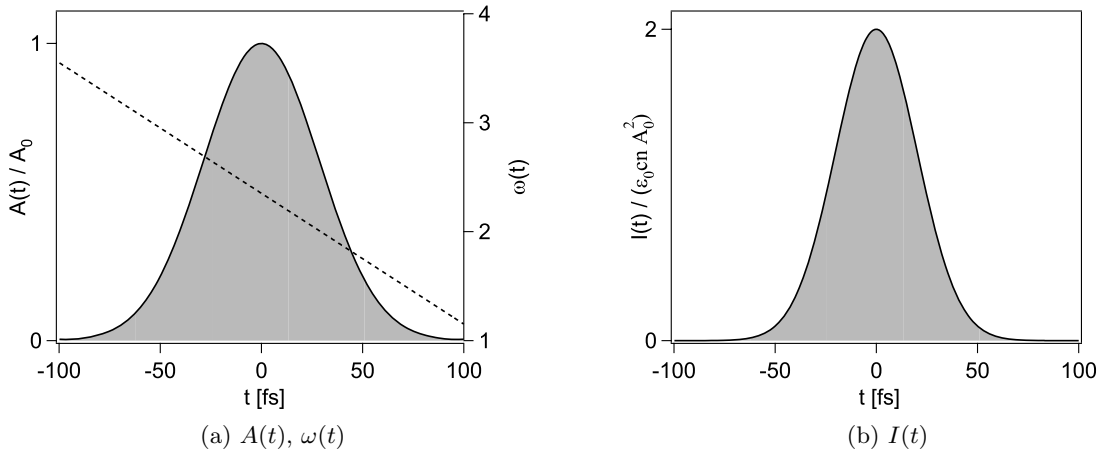


Abbildung 2.2: Instantanfrequenz und Intensität des bereits in Abbildung 2.1 vorgestellten Beispulpulses mit linearem Chirp.

## 2.4 Intensität und Spektrum

Die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes (die Hälfte der Energie steckt dabei im magnetischen Feld) ist gegeben durch [16; 17]

$$w = \varepsilon\varepsilon_0 E^2(t). \quad (2.23)$$

Die Energieflußdichte oder Intensität ist der Betrag des Poynting-Vektors und wird in der Regel als zeitliches Mittel über eine Schwingungszillation definiert [12]:

$$I(t) = |\vec{S}| = \varepsilon_0 cn \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} E^2(t') dt' = 2\varepsilon_0 cn |\mathcal{E}(t)|^2. \quad (2.24)$$

Der zeitliche Verlauf der Intensität des in Abbildung 2.1 vorgestellten Beispulpulses ist in Abbildung 2.2b dargestellt.

Die spektrale Intensität oder kurz Spektrum ist ganz analog durch

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \varepsilon_0 cn A^+(\omega)^2 = \frac{1}{\pi} \varepsilon_0 cn |\mathcal{E}(\omega - \omega_{\text{ref}})|^2 \quad (2.25)$$

gegeben. Dabei werden nur positive Frequenzen  $\omega > 0$  berücksichtigt.

Aus der Intensität lässt sich die Flächendichte der Pulsenergie

$$W(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{r}, t) dt \quad (2.26)$$

gewinnen. Aufgrund des Theorems von Parseval gilt

$$\int_0^{\infty} I(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt = W. \quad (2.27)$$

Schließlich ergibt sich die Pulsenergie aus

$$\mathcal{W} = \int_A W(\mathbf{r}) dS \quad (2.28)$$

und die momentane Leistung des Laserpulses aus

$$\mathcal{P}(t) = \frac{d\mathcal{W}}{dt} = \int_A I(\mathbf{r}, t) dS. \quad (2.29)$$

Hierbei steht  $\int_A dS$  für eine Integration über die Fläche des Pulsquerschnittes.

## 2.5 Pulsdauer, Spektrale Breite, Gaußpuls

Die Pulsdauer ist eines der wichtigsten Kriterien zur Charakterisierung von Femtosekunden-Laserpulsen. Einerseits lässt sie sich viel einfacher bestimmen als der vollständige zeitliche Verlauf der Einhüllenden und der Phase des elektrischen Feldes. Andererseits kann man über die Pulsform, also die Form des zeitlichen Verlaufs von  $A(t)$ , oft sinnvolle Annahmen machen, so dass zusammen mit der Pulsdauer der zeitliche Verlauf von  $E(t)$  bereits gut beschreiben werden kann.

Eine im mathematischen Sinne naheliegende Definition geht von der Varianz des zeitlichen Intensitätsverlaufs aus [24]<sup>3</sup>:

$$\tau_{\text{rms}} = 2\sigma = 2\sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2}. \quad (2.30)$$

Dabei ist  $\langle t^n \rangle$  das Moment  $n$ -ter Ordnung der Intensität  $I(t)$

$$\langle t^n \rangle = \int t^n I(t) dt / \int I(t) dt. \quad (2.31)$$

Sehr häufig wird als Modell für den zeitlichen Verlauf eines Laserpulses eine gaußförmige Einhüllende angenommen

$$A_G(t) = A_0 e^{-(t/\tau_G)^2}. \quad (2.32)$$

Für die rms - Pulslänge eines solchen Gaußpulses gilt

$$\tau_{\text{rms}} = \tau_G. \quad (2.33)$$

Die Definition der Pulslänge nach Gl. 2.30 wird jedoch nur selten verwendet. Stattdessen gibt man in der Femtosekunden-Optik die volle Halbwertsbreite (full-width-half-maximum: FWHM)  $\Delta t$  an. Für einen Gaußpuls ergibt diese sich aus

$$\Delta t = \sqrt{2 \ln 2} \tau_G. \quad (2.34)$$

Beide Definitionen der Pulslänge beziehen sich auf den zeitlichen Verlauf der Intensität. Der Unterschied zwischen dem zeitlichen Verlauf der Intensität und dem der Einhüllenden  $A(t)$  des Feldes lässt sich durch Vergleich der Abbildungen 2.2b und 2.2a veranschaulichen.

<sup>3</sup>In [25] und [26] wird die rms - Pulslänge abweichend hiervon durch  $\tau_{\text{rms}} = \sigma$  definiert

Ähnlich wie die Pulslänge kann man auch die spektrale Breite nach Gl. 2.30 ( $\Omega_{\text{rms}}$ ) oder über die volle Halbwertsbreite ( $\Delta\omega$ ) definieren. Durch Fourier-Transformation ergibt sich für den Gaußpuls

$$A_G(\omega) = A_0 \sqrt{\pi} \tau_G e^{-(\omega\tau_G/2)^2}, \quad (2.35)$$

was zu  $\Omega_{\text{rms}} = 2/\tau_G$  und  $\Delta\omega = 4 \ln 2 / \Delta t$  führt.

In Gleichungen äußert sich die aus der Fourieranalyse wohlbekannte Tatsache, dass die Pulsdauer und die spektrale Breite nicht unabhängig voneinander sind. Insbesondere muss ein kurzer Puls eine große spektrale Breite aufweisen. Dies kann man in Form des Bandbreitenproduktes mathematisch formulieren:

$$\Delta t \Delta\omega \geq K. \quad (2.36)$$

Der genaue Betrag der unteren Schranke  $K$  ist abhängig von der Pulsform und von der gewählten Definition der Pulslänge und spektralen Breite. Für Gaußpulse und FWHM-Breiten ist  $K = 4 \ln 2$ . Eine Zusammenstellung der Pulslängen und Bandbreitenprodukte für andere Pulsformen finden sich in [12; 24; 27] und [11].

## 2.6 Propagation durch lineare Medien

Bis zu diesem Punkt wurden die Eigenschaften und der zeitliche Verlauf von Laserpulsen im Vakuum beschrieben. Dringen elektromagnetische Wellen in ein Medium vor, muss die durch das elektrische Feld im Medium erzeugte Polarisation  $\mathbf{P}$  über Gleichung 2.2 berücksichtigt werden. Die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ist hingegen für transparente Materialien meist vernachlässigbar [17]. Im einfachsten Fall eines linearen Mediums mit instantaner Antwort auf das elektrische Feld ergibt sich  $\mathbf{P} = \tilde{\chi}\mathbf{E}$ . Dabei ist  $\tilde{\chi}$  die Suszeptibilität des Mediums. Für optische Frequenzen ist diese Näherung zu einfach, es muss stattdessen von einer frequenzabhängigen Polarisation ausgegangen werden [12; 28]:

$$\mathbf{P}_L(\omega) = \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega). \quad (2.37)$$

Gleichung 2.37 erlaubt eine frequenzabhängige Antwort des Mediums und, wenn man  $\tilde{\chi}$  als Tensor 2. Ordnung auffasst, auch die Beschreibung anisotroper Medien, beschränkt sich aber auf einen linearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der induzierten Polarisation.

Für hohe Laserintensitäten kann es zu nichtlinearen Effekten kommen. Die Antwort des Mediums auf das elektrische Feld besteht dann aus linearen und nichtlinearen Anteilen:  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{\text{NL}}$ .

$$(\mathbf{P}_{\text{NL}})_k(\omega) = \sum_{i,j,\omega',\omega''} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega,\omega',\omega'') E_i(\omega') E_j(\omega'') + \dots \quad (2.38)$$

Die Punkte in (2.38) symbolisieren dabei weitere Terme, die zu höheren Potenzen von  $E(\omega)$  proportional sind. Die in (2.38) dargestellten Terme zweiter Ordnung lassen sich dahingehend interpretieren, dass über die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  aus jeweils zwei Feldkomponenten mit den Frequenzen  $\omega'$  und  $\omega''$  eine neue Feldkomponente mit der Frequenz  $\omega$  entsteht. Dies ist die Grundlage der nichtlinearen Optik, durch die Effekte wie Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenzbildung und der elektrooptischer Effekt beschrieben werden.

Im Folgenden wird die Beschreibung von linearen optischen Elementen nach Gleichung (2.37) noch etwas vertieft. Da in diesem Fall keine neuen Frequenzen erzeugt werden, lässt sich der Effekt des Durchgangs eines Laserpulses durch ein lineares optisches Medium durch eine Übertragungsfunktion  $M(\omega)$  beschreiben [12; 29; 30]. Aus dem einfallenden elektrischen Feld  $E_{\text{ein}}^+$  wird nach Durchgang durch das optische Element das austretende elektrische Feld  $E_{\text{aus}}^+$ :

$$E_{\text{aus}}^+(\omega) = M(\omega) E_{\text{ein}}^+(\omega). \quad (2.39)$$

Auf diese Weise lassen sich einzelne Elemente wie Spiegel, Filter oder transparente Materialien, aber auch komplette optische Systeme charakterisieren. Der Multiplikation im Frequenzbereich entspricht eine Faltung im Zeitbereich [12]

$$E_{\text{aus}}^+(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') E_{\text{ein}}^+(t') dt' = E_{\text{ein}}^+(t) * M(t). \quad (2.40)$$

Die Integrationsgrenzen reflektieren dabei die Kausalität: das ausgehende elektrische Feld zur Zeit  $t$  kann nur vom eingehenden elektrischen Feld zu den Zeiten  $t' \leq t$  abhängen.

Der besseren Anschauung halber kann man die Transferfunktion wieder in einen Phasen- und einen Amplitudenanteil aufteilen.

$$M(\omega) = R_M(\omega) e^{-i\varphi_M(\omega)} \quad (2.41)$$

Die Vorzeichenkonvention für die aufgeprägte Phase  $\varphi_M$  entspricht der Definition von  $\varphi_M$  als Phasenverzögerung und ist im Bereich der Kurzpulsphysik üblich. Für passive, nichtverstärkende Medien ist  $R_M \leq 1$ . Für  $R_M(\omega) \equiv 1$  spricht man von reiner Phasenmodulation, für  $\varphi_M(\omega) \equiv 0$  von reiner Amplitudenmodulation.

In vielen Fällen ist es nützlich, die aufgeprägte Phase  $\varphi_M(\omega)$  nach Potenzen von  $\omega$  in einer Taylor-Reihe um einen Punkt  $\omega_0$  zu entwickeln.

$$\varphi_M(\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\varphi^{(j)}}{j!} (\omega - \omega_0)^j \quad (2.42)$$

Dabei sind die  $\varphi^{(j)}$  durch die Koeffizienten einer Taylor-Entwicklung gegeben:

$$\varphi^{(j)} = \left. \frac{d^j \varphi_M(\omega)}{d\omega^j} \right|_{\omega=\omega_0}. \quad (2.43)$$

Wählt man für den Entwicklungspunkt  $\omega_0$  die Zentralfrequenz des Laserpulses, haben die  $\varphi^{(j)}$  eine anschauliche Bedeutung. Besteht die aufgeprägte Phase ausschließlich aus einer Komponente der Ordnung  $j$ , so spricht man von absoluter Phase, linearer Phase, GDD-Phase und TOD-Phase für  $j = 0, 1, 2, 3$ . Diese Phasenmodulationen haben einen charakteristischen Effekt auf den zeitlichen Verlauf von  $E(t)$  [29]. Für die folgende Diskussion der Auswirkung verschiedener Phasenmodulationen wird von einem Puls ausgegangen, dessen Spektrum symmetrisch zu  $\omega_0$  liegt und dessen zeitliche und spektrale Phase vor Durchgang durch das Medium gleich Null ist:  $\varphi(\omega) \equiv 0$ ,  $\zeta(t) \equiv 0$ . Ein Beispiel für einen derartigen Puls ist in Abbildung 2.3 in zeitlicher und spektraler Darstellung aufgetragen. In Abbildung 2.4 ist jeweils die Auswirkung einer der im folgenden diskutierten Phasenfunktionen auf den zeitlichen Verlauf des Modellpulses dargestellt.

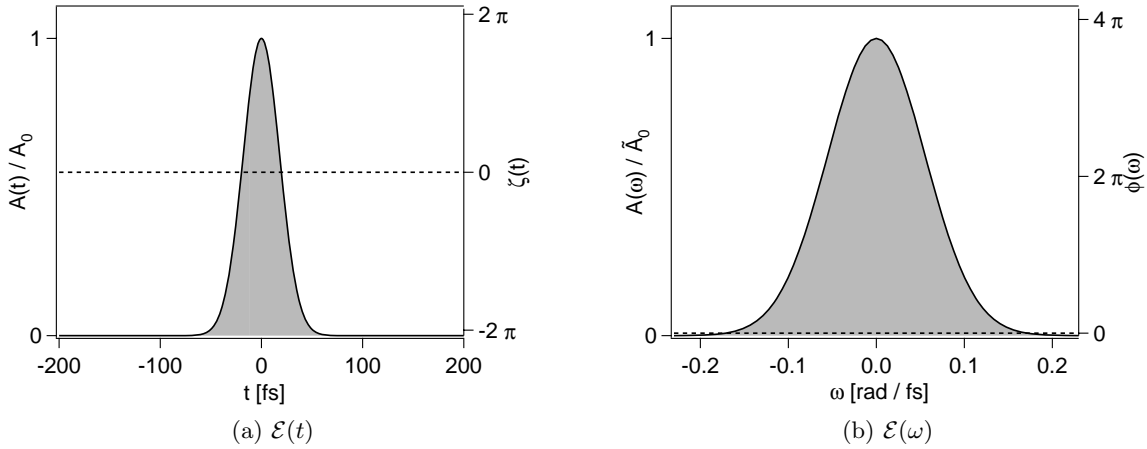


Abbildung 2.3: Zeitliche und spektrale Darstellung eines Modellpulses mit der FWHM-Pulslänge  $\Delta t = 30$  fs an dem die Auswirkung verschiedener aufgeprägter Taylor-Komponenten der Phasenfunktion demonstriert werden soll (Abbildung 2.4).

**Absolute Phase** Die absolute Phase führt zu einer zeitlichen Phase von  $\zeta(t) = -\varphi^{(0)}$ . Dadurch wird die absolute Lage der Maxima und Minima des elektrischen Feldes in Bezug auf die Einhüllende  $A(t)$  verändert. Dies spielt in der Regel nur für sehr kurze Pulse ( $\Delta t < 10$  fs) physikalisch eine Rolle [31; 32].

**Lineare Phase** führt zu einer Gruppenverzögerung (group delay, GD) um den Betrag von  $\varphi^{(1)}$ . Dadurch wird die Einhüllende des elektrischen Feldes zeitlich verzögert:  $A(t) \rightarrow A(t - \varphi^{(1)})$  (Abbildungen 2.4a und 2.4b)

**GDD-Phase** führt zu Gruppenverzögerungsdispersion (group delay dispersion, GDD). Dadurch wird die zeitliche Einhüllende des elektrischen Feldes  $A(t)$  symmetrisch verbreitert und es entsteht ein linearer Chirp  $\zeta(t) = bt$ . Ein positiver GDD-Parameter  $\varphi^{(2)}$  führt zu positivem  $b$  und damit zu up-chirp. Ein negativer GDD-Parameter führt zu down-chirp. (Abbildungen 2.4c und 2.4d)

**TOD-Phase** Eine Phase dritter Ordnung führt zu einer asymmetrischen Verbreiterung von  $A(t)$ . Es entsteht eine Reihe von Nachpulsen für positiven TOD-Parameter  $\varphi^{(3)}$  bzw. von Vorpulsen für negativen TOD-Parameter. (Abbildung 2.4e und 2.4f)

Bei der Diskussion von Materialdispersion wird statt  $\varphi_M(\omega)$  oft die Frequenzabhängigkeit der Wellenzahl  $k(\omega)$  oder die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dichte  $n(\lambda)$  herangezogen [12]. Die eingeführte Phase ergibt sich aus der Dispersionsrelation  $k(\omega)$  und der Materiallänge  $L$  durch  $\varphi_M(\omega) = k(\omega) L$ . Außerdem gilt die Beziehung  $k(\omega) = \omega n(\omega)/c$  zwischen der Wellenzahl und der optischen Dichte. Statt mit den Taylorparametern  $\varphi^{(j)}$  werden optische Materialien dann mit den entsprechenden Größen

$$k^{(j)} = \left. \frac{d^j k(\omega)}{d\omega^j} \right|_{\omega=\omega_0} \quad (2.44)$$

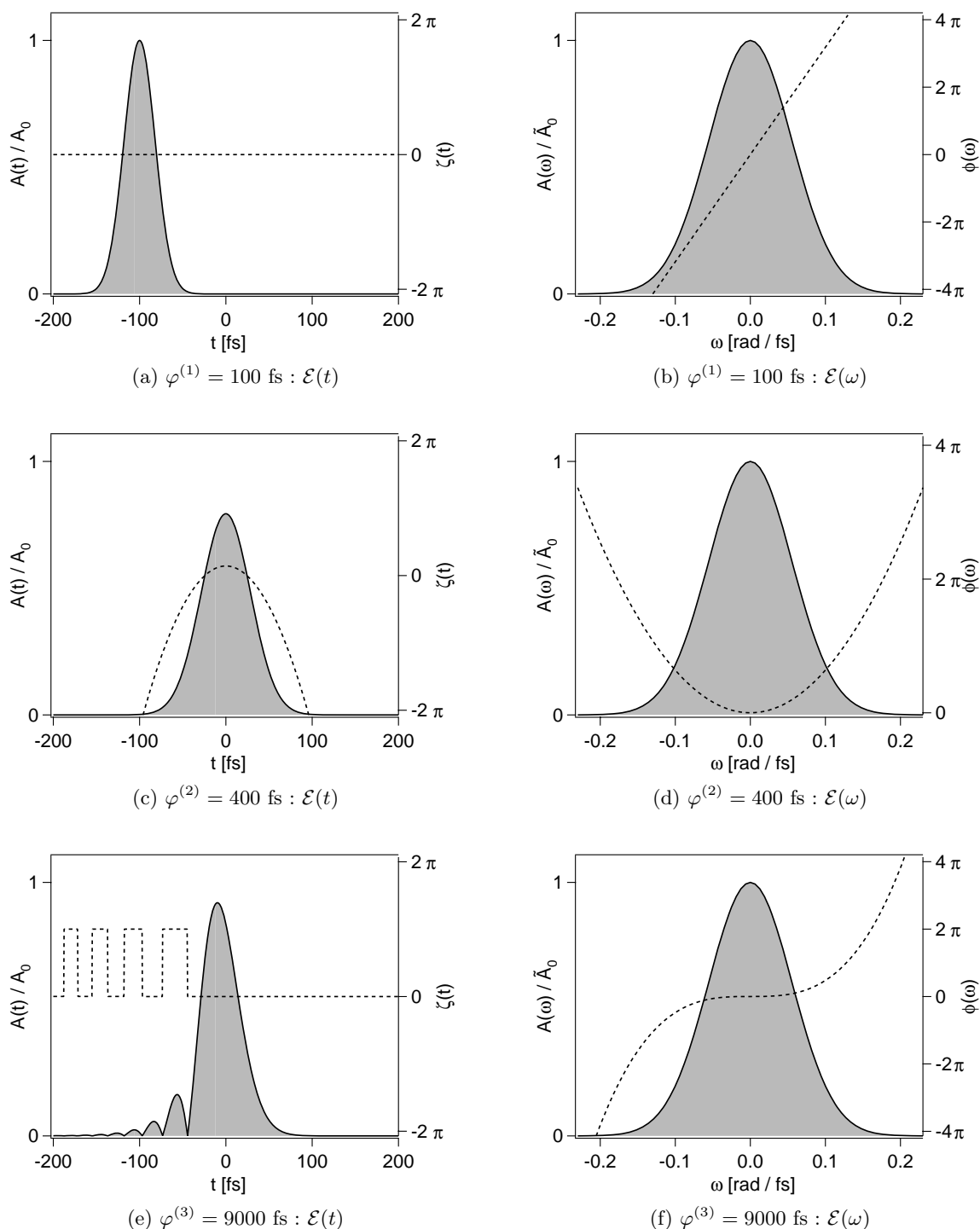


Abbildung 2.4: Auswirkung verschiedener Taylor-Komponenten der spektralen Phase auf die zeitliche Pulsform des in Abbildung 2.3 dargestellten Modellpulses. Von oben nach unten: lineare Phase, GDD-Phase, TOD-Phase. In der rechten Spalte ist die (konstante) spektrale Einhüllende  $A(\omega)$  und die dem Puls aufgeprägte spektrale Phase  $\phi(\omega)$  aufgetragen; in der linken Spalte die daraus resultierende zeitliche Einhüllende  $A(t)$  und Phase  $\zeta(t)$ .

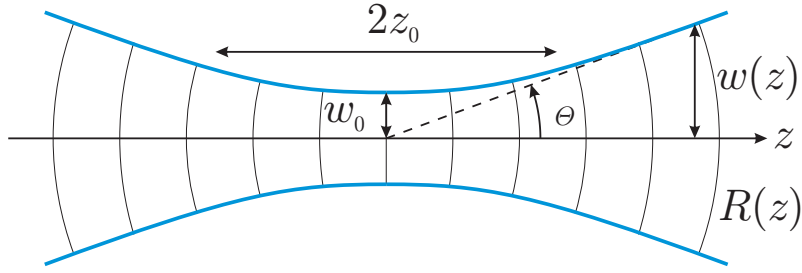


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Propagation eines Gauß-Strahls entlang der  $z$ -Achse. Dargestellt sind der Verlauf des Strahlradius  $w(z)$  und beispielhaft einige Radien der Wellenfront  $R(z)$ . Weiterhin sind der Radius der Strahltaile  $w_0$ , die Länge der Rayleighzone  $2z_0$  und der Divergenzwinkel  $\Theta$  eingezeichnet.

oder

$$\left. \frac{d^j n(\lambda)}{d\lambda^j} \right|_{\lambda=\lambda_0} \quad (2.45)$$

charakterisiert. Zur Umrechnung dieser Größen ineinander sei auf [12] verwiesen.

## 2.7 Gaußsche Strahloptik

Bis jetzt wurden unendlich ausgedehnte ebene elektromagnetische Wellen (Gleichung (2.4a)) behandelt. Zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs des Feldes eines Laserpulses sind diese einfach darzustellenden Lösungen der Wellengleichung sehr gut geeignet. Die räumliche Verteilung der Intensität eines Laserstrahls wird dadurch jedoch nicht korrekt wiedergegeben. Eine brauchbare Näherung für viele Zwecke stellen Gauß-Strahlen dar. Die Gaußsche Grund- oder TEM<sub>00</sub>-Mode lässt sich darstellen als [33]:

$$E(\rho, z, t) = A(t) \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{\rho^2}{w^2(z)}} e^{i \frac{k\rho^2}{2R(z)}} e^{i(kz - \eta(z) - \omega t)}. \quad (2.46)$$

Ein solcher Gauß-Strahl ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Gleichung (2.46) beschreibt einen axialsymmetrischen ( $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ ) Strahl der an der Position  $z = 0$  eine Strahltaile mit dem Strahlradius  $w_0$  aufweist. Im Bereich der Rayleighzone  $|z| < z_0$  ist der Strahlradius  $w(z)$  nahezu konstant. Für  $z \gg z_0$  läuft der Strahl mit der Divergenz  $\Theta = w_0/z_0$  auseinander. Der minimale Strahldurchmesser  $w_0$  und die Länge der Rayleighzone  $z_0$  sind über die Wellenlänge verknüpft:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (2.47)$$

Damit ist bei gegebener Wellenlänge das räumliche Profil des Gauß-Strahls durch einen der Parameter  $w_0$ ,  $z_0$  oder  $\Theta$  eindeutig bestimmt. Die restlichen Größen in Gleichung 2.46 ergeben sich wie folgt:



- Der Radius der Wellenfront  $R(z)$  ist gegeben durch

$$R(z) = z \left( 1 + \left( \frac{z_0}{z} \right)^2 \right) \quad (2.48)$$

- Der Strahlradius  $w(z)$  berechnet sich aus

$$w^2(z) = w_0^2 \left( 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right) \quad (2.49)$$

- Die sogenannte Gouy-Phase ergibt sich zu

$$\eta(z) = \arctan(z/z_0) \quad (2.50)$$

Die Breite des Gaußschen Strahls wird häufig statt mit  $w(z)$  durch den Strahldurchmesser

$$d(z) = \pi w(z) \quad (2.51)$$

charakterisiert [34]. Innerhalb der Scheibe mit Durchmesser  $d$  befinden sich 99% der Intensität des Laserstrahls.

Mit Hilfe der Gaußschen Strahloptik lässt sich der Fokusedurchmesser  $d_0 = d(0)$  abschätzen, der durch eine Linse oder einen Fokussierspiegel mit Brennweite  $f$  erzeugt wird. Vor der Linse sei der Laserstrahl kollimiert und habe den Strahldurchmesser  $d_f = d(f)$ . Wenn die numerische Apertur nicht zu groß ist ( $f \gg d_f$ ) folgt aus (2.49)  $d_f = \pi f w_0 / z_0$  und mit (2.47) folgt daraus für den Fokusedurchmesser

$$d_0 = \pi \frac{f \lambda}{d_f}. \quad (2.52)$$

## 2.8 Typische Kennzahlen für Laserpulse des verwendeten Femtosekundenlasers

Ein Beispiel aus dem Laboralltag soll die Bedeutung und die für das verwendete Lasersystem charakteristischen Größenordnungen der in den Abschnitten 2.4, 2.5 und 2.7 definierten Werte veranschaulichen. Die typische mittlere Ausgangsleistung des Femtosekundenlasersystems (siehe Anhang A) liegt bei  $\bar{\mathcal{P}} = 0,6$  W. Mit einer Repetitionsrate von 1 kHz ergibt sich die Pulsenergie zu  $\mathcal{W} = 0,6$  mJ.

Betrachtet man den Laserpuls auf einer Querschnittsfläche senkrecht zu seiner Ausbreitungsrichtung kann dieser unter der Annahme einer zeitlich (Gaußpuls, siehe Gleichung (2.32)) und räumlich (Gaußstrahl, siehe (2.46)) gaußförmigen Intensitätsverteilung, wie folgt modelliert werden:

$$I(r,t) = I_0 \exp \left[ -2 \frac{\rho^2}{w_0^2} \right] \exp \left[ -4 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta t^2} \right]. \quad (2.53)$$

Dabei ist die Intensitätsverteilung radialsymmetrisch und der Abstand vom Mittelpunkt des Strahlquerschnittes  $\rho$  ist durch  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$  gegeben. Für die Flächendichte der Pulsenergie ergibt sich analog

$$W(\rho) = W_0 \exp \left[ -2 \frac{\rho^2}{w_0^2} \right] \quad (2.54)$$

Der Zusammenhang zwischen Gesamtenergie und Maximalwert der Energieflächendichte folgt durch Integration über den Strahlquerschnitt:

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2}\pi w_0^2 W_0. \quad (2.55)$$

Aus dem am Ausgang des Lasersystems gemessene Strahldurchmesser von  $d_{\text{Strahl}} = \pi w_0 = 9$  mm ergibt sich für das gegebene Beispiel ein Wert  $W_{0,\text{Strahl}} = 4,7$  mJ/cm<sup>2</sup>. Aus (2.53) und (2.26) folgt für den Maximalwert der Intensität

$$W_0 = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \Delta t I_0. \quad (2.56)$$

Ein typischer Wert für die gemessene FWHM-Pulsdauer des Lasersystems ist  $\Delta t = 30$  fs. Daraus folgt eine Maximalintensität  $I_{0,\text{Strahl}} = 1,5 \cdot 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>. Für das Maximum der momentanen Leistung  $\mathcal{P}_0 = \mathcal{P}(t = 0)$  folgt aus (2.29)  $\mathcal{P}_0 = 1,9 \cdot 10^{10}$  W.

Der Maximalwert der Intensität  $I_0$  steht mit dem Maximalwert  $A_{r,0}$  der Einhüllenden  $A_r(t)$  des reellen Feldes (siehe Gl. (2.19)) über Gleichung (2.24) in folgendem Zusammenhang:

$$I_0 = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c A_{r,0}^2. \quad (2.57)$$

daraus ergibt sich ein maximales Feld von  $E_{\text{max, Strahl}} \approx A_{r,0} = 1,0$  GV/m.

Bis jetzt wurde der unfokussierte Laserstrahl betrachtet. Benutzt man, um einen relativ kleinen Fokus zu erhalten, eine Linse mit der Brennweite  $f = 50$  mm, so folgt aus (2.52) ein Fokusdurchmesser von  $d_0 = 14$  μm. Daraus folgt eine maximale Flächendichte der Energie von  $W_{0,\text{Fokus}} = 2,0 \cdot 10^3$  J/cm<sup>2</sup> und eine maximale Intensität von  $I_{0,\text{Fokus}} = 6 \cdot 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich eine maximale Feldstärke von  $E_{\text{max, Fokus}} \approx A_{r,0} = 0,7$  TV/m.

Aus der FWHM-Pulslänge von  $\Delta t = 30$  fs folgt eine rms-Pulslänge von  $\tau_{\text{rms}} = \tau_G = 25$  fs. Dies ist gleichzeitig die halbe  $1/e$ -Breite  $\tau_G$  der Einhüllenden  $A(t)$  des elektrischen Feldes (siehe Gl. (2.32)). Veranschaulicht wird dies durch einen Vergleich der Abbildungen 2.2b und 2.2a. Abschließend kann aus (2.35) die spektrale FWHM-Breite zu  $\Delta\omega = 0,09$  rad/fs bestimmt werden.

# Kapitel 3

## Pulsformung

Die Kontrolle des zeitlichen Verlaufs des elektrischen Feldes ist während der letzten Jahre zum wichtigsten Werkzeug der kohärenten Kontrolle geworden [1; 35; 36; 37]. Dieses Kapitel stellt die theoretischen und experimentellen Grundlagen der spektralen Pulsformung mit Hilfe von Flüssigkristall-Modulatoren vor. Im folgenden Abschnitt 3.1 wird zunächst allgemein das Konzept eines Fouriertransformationspulsformers dargestellt. Daran anschließend wird die technische Realisierung speziell des in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Phasenformers in Abschnitt 3.2 beschrieben. Die neue Technik der Polarisationsformung wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt.

Da die relevanten Zeitskalen der Kontrolle von beispielsweise Moleküldynamik sich im Bereich von Femtosekunden bis Pikosekunden erstrecken, ist es nicht möglich, das gewünschte Kontrollfeld durch zeitliche Modulation eines Langpuls- oder cw-Lasers direkt zu erzeugen. Stattdessen ist die grundlegende Idee der spektralen Phasenformung, dass es möglich ist, aus einem ultrakurzen Laserpuls durch eine lineare Modulation im Spektralbereich (2.39) jeden beliebigen zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes zu erzeugen, dessen spektrale Bandbreite innerhalb der des ultrakurzen Laserpulses liegt. Im Idealfall eines deltaförmigen Eingangspulses ist der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes am Ausgang durch die Fouriertransformierte  $M(t)$  der spektralen Modulationsfunktion gegeben, wie aus (2.40) sofort ersichtlich ist. Die technische Umsetzung dieses Prinzips führt zum Fouriertransformationspulsformer [2; 11].

### 3.1 Fouriertransformationspulsformer mit Flüssigkristall-Maske

Die beiden Pulsformer, die für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente zur Anwendung kamen, basieren so wie viele andere in der Literatur beschriebenen Realisierungen auf einem Nulldispersionskompressor in 4- $f$  Anordnung [38]. Abbildung 3.1 zeigt einen schematischen Aufbau eines solchen, auf einem 4- $f$  Nulldispersionskompressor basierenden Pulsformers.

Der einfallende Laserstrahl  $E_{\text{in}}^+(t)$  wird durch ein dispersives Element, ein Gitter oder ein Prisma, in seine spektralen Bestandteile aufgespalten. Diese werden durch eine Fokussierlinse oder einen Fokussierspiegel in der Fourier-Ebene scharf abgebildet. Dort liegt die Fouriertransformierte des Feldes  $E_{\text{in}}^+(\omega)$  örtlich aufgelöst vor und kann durch ein geeignetes optisches Element moduliert werden. Anschließend wird durch einen spiegelsymmetrischen Aufbau der Laserpuls

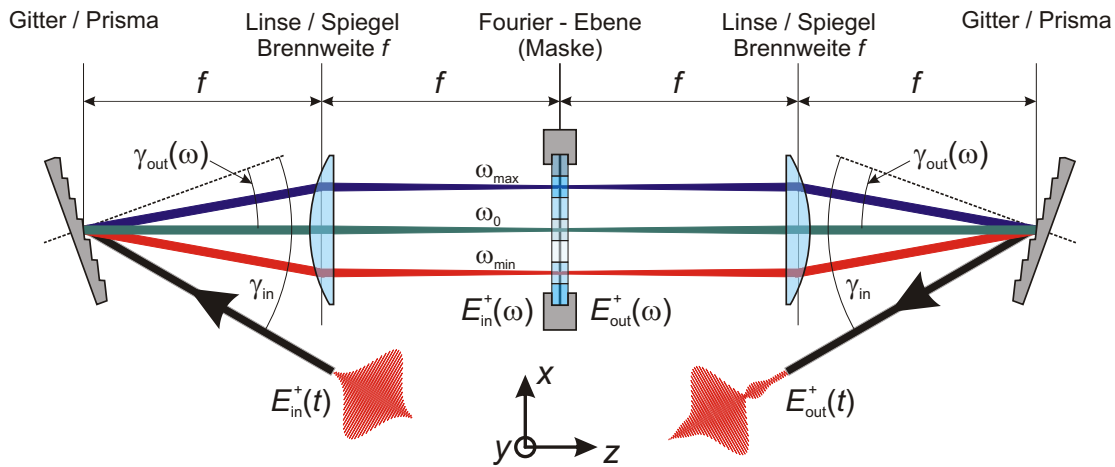


Abbildung 3.1: Schema eines auf einem Nulldispersionskompressor basierenden Pulsformers (nach [26; 39]). Durch den  $4f$  Aufbau entsteht in der Fourier-Ebene ein räumliches Abbild von  $E_{in}^+(\omega)$ . Dieses kann durch Einbringen einer Maske, z.B eines Flüssigkristall-Moduls, moduliert werden.

wieder aus seinen spektralen Bestandteilen zusammengesetzt. Ein idealer  $4-f$  Aufbau führt dabei keine weitere Phase ein, so dass der Laserpuls am Ausgang identisch zum Eingangspuls ist, wenn in der Fourier-Ebene keine Maske angelegt ist.

Bei den Pulsformern, die bei den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Experimenten zum Einsatz kamen, wurde die Phasenmaske über räumliche Flüssigkristallmodulatoren (liquid crystal - spatial light modulators: LC-SLM) realisiert. Dies ist in Fouriertransformationspulsformern der am weitest verbreitete Typ von Maske [2]. Auf andere Techniken zur Modulation von Femtosekundenpulsen, wie deformierbare Spiegel [40] oder Akusto-Optische Modulatoren [11; 35; 41] soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Den schematischen Aufbau und das Funktionsprinzip eines LC-SLM zeigt Abbildung 3.2. LC-SLMs sind den in der Unterhaltungselektronik und im Computerbereich heute weit verbreiteten LC-Displays [42] sehr ähnlich. Sie bestehen aus einer Reihe von Segmenten (Pixeln), die einzeln angesteuert werden können. Im Gegensatz zu Displays bestehen LC-SLMs in der Regel aus einer linearen Anordnung von Pixeln. Die für diese Arbeit relevanten Pulsformer haben LC-SLMs mit 128 Pixeln. Bestandteil jedes Segments ist eine nematische Flüssigkristallschicht [42], deren Moleküle senkrecht zur optischen Strahlrichtung ausgerichtet sind, wenn an den Elektroden des Segments keine Spannung anliegt. Dadurch wirkt die Flüssigkristallschicht als doppelbrechendes Element mit einer Hauptachse  $\epsilon_e$ , die parallel zur Ausrichtung der Moleküle ist. Licht, dessen Polarisationsrichtung  $\epsilon$  parallel zu  $\epsilon_e$  ist, erfährt bei Durchgang durch das Segment den außerordentlichen Brechungsindex  $n_e$ . Durch Anlegen einer Spannung<sup>1</sup> kann, wie in Abbildung 3.2 veranschaulicht, die Orientierung der Moleküle verändert werden. Dadurch verändert sich  $n_e$  als Funktion der angelegten Spannung und somit kann die Phase des trans-

<sup>1</sup>In der Praxis kommen Wechselspannungen zu Einsatz [2; 26]

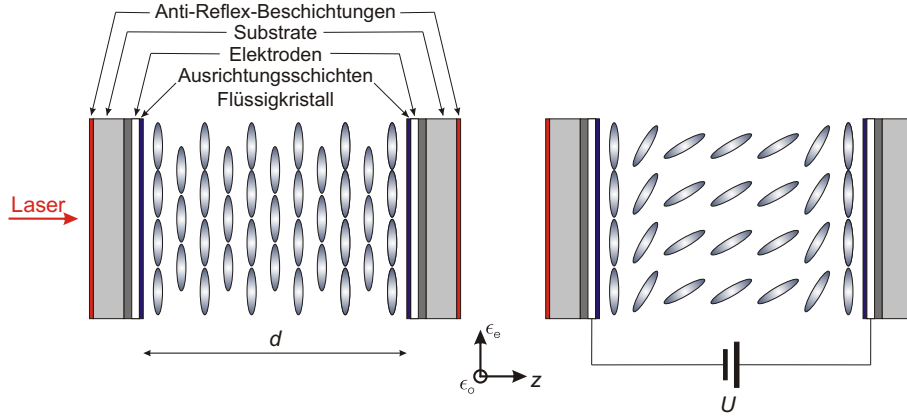


Abbildung 3.2: Funktionsweise eines Flüssigkristallmodulators (entnommen aus [26]). Die nematische Flüssigkristallschicht besteht aus ausgerichteten Molekülen und wirkt als doppelbrechendes Element mit der Hauptachse  $\epsilon_e$ . Durch Anlegen einer Spannung kippen die Moleküle und der effektive außerordentliche Brechungsindex  $n_e$  verändert sich. Dadurch ergibt sich für Licht, das in Richtung von  $\epsilon_e$  polarisiert ist, eine Phasenverzögerung, die durch die angelegte Spannung kontrolliert werden kann. Ordentliches Licht (Polarisationsrichtung parallel zu  $\epsilon_o$ ) wird davon nicht beeinflusst.

mittierten Lichtes moduliert werden. Für die Phasendifferenz gegenüber Licht der Wellenlänge  $\lambda$ , dessen Polarisationsrichtung parallel zur ordentlichen Molekülachse  $\epsilon_o$  ist, ergibt sich

$$\Delta\varphi(U,\lambda) = \frac{2\pi}{\lambda} d (n_e(U,\lambda) - n_o(\lambda)). \quad (3.1)$$

Dabei ist  $d$  die Dicke der Flüssigkristallschicht und  $U$  die angelegte Spannung.

Zu beachten ist, dass sich der ordentliche Brechungsindex  $n_o$  durch das Anlegen der Spannung nicht verändert. Licht, dessen Polarisationsrichtung parallel zu  $\epsilon_o$  ist, wird also nicht moduliert. Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass für reine Phasenformung der Laserpuls linear polarisiert sein muss und die Polarisationsrichtung in der richtigen Richtung, parallel zu  $\epsilon_e$ , orientiert sein muss. Andererseits kann diese Einschränkung auch dazu genutzt werden, durch Hintereinanderschalten zweier LC-SLMs mit gekreuzten Hauptachsen, zwei Polarisationskomponenten des Lasers unabhängig voneinander zu modulieren. Dies kann dazu benutzt werden, um Phase und Amplitude eines linear polarisierten Laserpulses unabhängig voneinander zu modulieren [43]. Alternativ dazu, können auf diese Weise auch polarisationsgeformte ultrakurze Pulse erzeugt werden, die im Abschnitt 3.3 beschrieben werden.

An dieser Stelle soll noch kurz auf zwei Einschränkungen der spektralen Pulsformung eingegangen werden. Zum einen führt die endliche Anzahl der Pixel dazu, dass nicht jede beliebige Phasenfunktion mit ausreichender Genauigkeit realisiert werden kann. Die Annäherung einer kontinuierlichen Phasenfunktion durch eine Stufenfunktion führt im Zeitbereich des elektrischen Feldes zu Diskretisierungsartefakten in Form von Vor- und Nachpulsen [44; 45]. Diese treten in periodischen Abständen  $\delta t$  vor und nach dem Hauptpuls auf. Dabei ist der zeitliche Abstand durch

$$\delta t = 2\pi/\delta\omega \quad (3.2)$$

gegeben, wobei  $\delta\omega$  die Breite des Frequenzbereichs ist, der durch einen Pixel moduliert wird. Die maximale Pulslänge des modulierten Pulses ist also auf  $\delta t/2$  beschränkt, da sich sonst der Puls und die Vor- und Nachpulse überlagern. In der Praxis ist es sinnvoll, weit unter diesem Wert zu bleiben. Man kann die Limitation durch eine diskrete Phasenmaske noch aus einem anderem Blickwinkel betrachten, indem man berücksichtigt, dass Phasen nur innerhalb eines  $2\pi$ -Intervalls eindeutig sind. Daher ist die maximale Phasendifferenz zwischen zwei Pixeln auf  $\pi$  beschränkt. Dies führt zu einer maximalen Steigung von  $\pi/\delta\omega$ , die die Phasenfunktion an einer beliebigen Stelle maximal annehmen darf, damit sie noch auf eindeutige Weise durch eine diskrete Funktion angenähert werden kann. Da eine lineare Phase (siehe Abschnitt 2.6) dieser Steigung zu einer zeitlichen Verzögerung von  $\delta t' = \pi/\delta\omega$  führt, ergibt sich wieder die gleiche Beschränkung für die maximale Pulslänge des modulierten Pulses wie oben. Eine ausführlichere Darstellung der Diskretisierungseffekte findet sich neben der bereits genannten Literatur in [39] und [26].

Ein weiterer Aspekt, der limitierend wirken kann ist, dass eine Phasenmodulation durch eine räumliche Maske immer auch eine Beugung des Lichtes bewirkt. Diese ist von der Stärke der örtlichen Variation der Phasenmaske abhängig, also von der spektralen Phasenfunktion. Diese zeitlich-örtliche Kopplung führt zu Pulsen mit „spatial chirp“: die zeitliche Struktur des Laserpulses ist für unterschiedliche Positionen innerhalb des Pulsprofils unterschiedlich. Ein gutes Design des Nulldispersionskompressor kann diesen Effekt aber weitestgehend minimieren, so dass der spatial chirp, der durch das Femtosekundenlasersystem selbst erzeugt wird, viel stärker ist, als der durch den Pulsformer zusätzlich eingeführte. Eine ausführlichere Darstellung findet sich beispielsweise in [45; 46].

## 3.2 Der verwendete Phasenformer

Der Aufbau, die Eigenschaften und die Charakterisierung des Phasenformers, der in unserer Gruppe aufgebaut wurde und bei den in Kapitel 5 beschriebenen Experimenten zur Anwendung kam, ist in [39] ausführlich beschrieben. Der zum Einsatz kommende Kompaktaufbau wurde patentiert [47], das zugrunde liegende Design in [48] veröffentlicht.

Im Vergleich zur schematischen Skizze des Aufbaus eines Nulldispersionskompressors in Abbildung 3.1 wurden zur Fokussierung der Spektralkomponenten in die Fourier-Ebene keine Linsen, sondern Fokussierspiegel verwendet, um die Materialdispersion zu minimieren [49]. Um möglichst hohe modulierte Pulsenergien zu ermöglichen und die Schadensgrenze des LC-SLMs möglichst wenig zu belasten, wurden Zylinderspiegel verwendet, die die Spektralkomponenten nur in x-Richtung fokussieren. Den schematischen Aufbau des Strahlengangs zeigt Abbildung 3.3. Der Strahl trifft nach Eingang in den Phasenformer auf ein Reflexionsgitter (*Richardson Grating* 1200 Linien/mm) in Littrow-Konfiguration (Einfallswinkel=Ausfallwinkel der 1. Beugungsordnung). Das Gitter ist leicht nach unten verkippt, so dass die erste Reflexionsordnung auf einen Zylinderspiegel ( $f = 75,7$  mm) gelenkt wird, der sich im Abstand  $f$  vom Gitter befindet. Ein Umlenkspiegel lenkt die Strahlen auf das LC-SLM, das sich in der Fourier-Ebene, im Abstand  $f$  vom Fokussierspiegel befindet. Als LC-SLM kommt ein räumlicher Flüssigkristallmodulator der Firma *Cambridge Research & Instrumentation* vom Typ *SLM-128-NIR-PHS* zum Einsatz. Nach Durchgang durch den Modulator durchläuft der Laser einen symmetrischen Aufbau, der die spektralen Komponenten wieder zu einem Puls zusammensetzt.

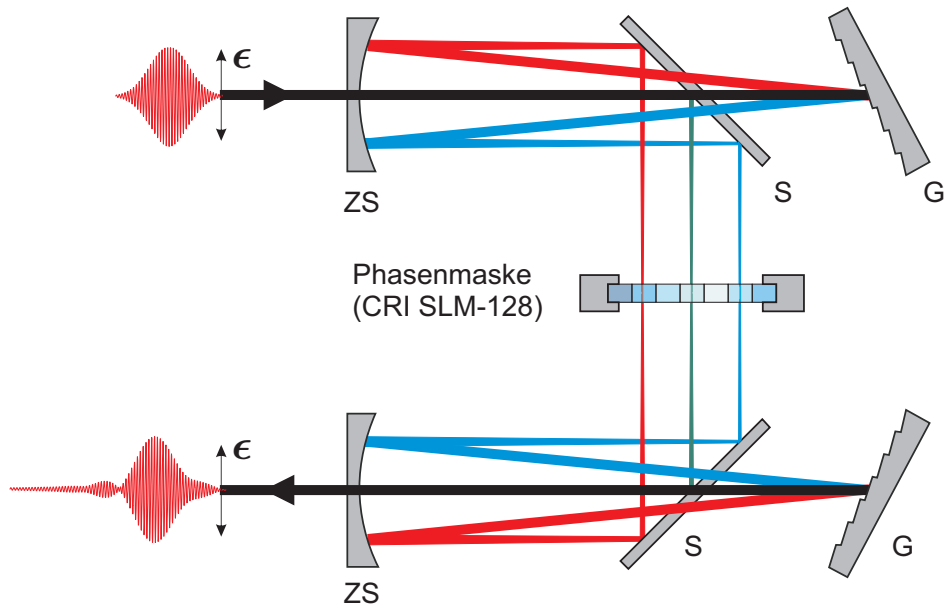


Abbildung 3.3: Strahlengang des verwendeten Phasenmodulators. **G**: Reflexionsgitter (1200 Linien/mm); **S**: Umlenkspiegel; **ZS**: Zylinderspiegel ( $f = 75,7$  mm). Die horizontale Polarisation des Laserpulses ist durch  $\epsilon$  angedeutet.

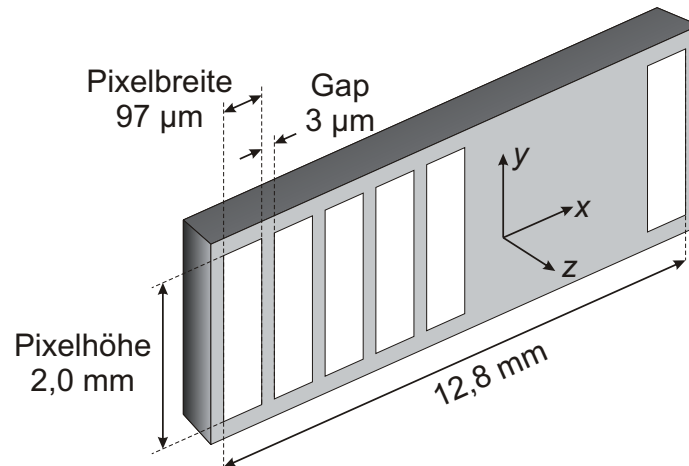


Abbildung 3.4: Abmessungen der Pixelmaske des verwendeten räumlichen Flüssigkristallmodulators vom Typ *SLM-128-NIR-PHS* der Firma CRI. Die 128 Pixel sind in 1 mm Abstand angeordnet. Zwischen der aktiven Pixelfläche befindet sich jeweils eine Lücke, durch die das Licht unmoduliert passiert.

Den Aufbau der Flüssigkristallmaske des *SLM-128-NIR-PHS* zeigt Abbildung 3.4. Die Maske besteht aus 128 Pixeln mit einer Breite von jeweils  $97\ \mu\text{m}$ , getrennt durch je einen „Lücke“ von  $3\ \mu\text{m}$ , in dem konstruktionsbedingt keine Modulation stattfinden kann. Die Hauptachse der Flüssigkristallschicht ist horizontal (Abb. 3.4: x-Richtung) ausgerichtet, so dass keine Anpassung der Polarisationsrichtung des Laserstrahls des *Femtopower Pro* nötig ist. Die Höhe der Pixel des *CRI SLM-128* beträgt 2 mm. Da in vertikaler (Abb. 3.4: y-Richtung) Richtung durch die Zylinderspiegel keine Fokussierung stattfindet, wird der Strahldurchmesser des *Femtopower Pro* vor Eingang in den Phasenmodulator angepasst. Dazu kam ein teilreflektives Galileisches Teleskop aus einer Fokussierlinse mit  $f = 250\ \text{mm}$  und einem konvexem Spiegel mit  $f = -50\ \text{mm}$  zum Einsatz. Dadurch wurde der Strahldurchmesser von etwa 9 mm vor dem Teleskop auf etwa 2 mm reduziert, so dass der Strahl in vertikaler Richtung nicht durch den LC-SLM beschnitten wird.

Die Ansteuerung des LC-SLM erfolgt durch in LabVIEW geschriebene Programmmodule. Diesen kann direkt die gewünschte Phasenmodulationsfunktion  $\varphi(\omega)$  übergeben werden. Für eine ausführliche Darstellung der verwendeten LabVIEW-Software zur Ansteuerung des LC-SLMs sowie zur Methodik für die Erstellung der verwendeten Frequenz- und Spannungseichung sei wieder auf [39] verwiesen. Eine Charakterisierung der Leistungsfähigkeit des Pulsformers mit Hilfe von FROG-Messungen geformter Pulse findet sich in [25].

### 3.3 Polarisationsformung

Mit dem bisher beschriebenen Fouriertransformationspulsformer mit einer einlagigen Flüssigkristallmaske wurde eine reine Phasenformung (siehe Abschnitt 2.6) realisiert. Für die Synthese eines völlig beliebigen, nur durch die spektrale Bandbreite des Eingangspulses limitierten Pulszuges ist eine Modulation von Phase und Amplitude nötig. Dies ist, wie bereits erwähnt, durch Hintereinanderschalten von zwei LC-SLMs möglich, deren Hauptachsen unter dem Winkel  $\pm 45^\circ$ , bezogen auf die Polarisationsrichtung des Lasers, liegen [2; 43]. Mit einem solchen doppellagigen Modulator ergibt sich noch eine andere interessante Möglichkeit, die der Polarisationsformung [6; 43; 50]. Möchte man zu einem gegebenen Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  ein völlig arbiträres elektrische Feld synthetisieren, genügt es nicht, einen linearen Laserpuls mit beliebiger Einhüllenden zu erzeugen, da zwei unabhängige Polarisationskomponenten zur Verfügung stehen (siehe (2.9)). Durch Polarisationsformung eröffnet sich die interessante Möglichkeit, Laserpulse zu erzeugen, deren Polarisationszustand sich als Funktion der Zeit auf einer Femtosekunden - Zeitskala reproduzierbar verändert. Es muss betont werden, dass dies weit über die statische Änderung des Polarisationszustandes eines Laserpulses, etwa hin zu elliptischer oder zirkularer Polariation, hinaus geht. Kann man den Polarisationszustand eines Pulses als Funktion der Zeit steuern, ist es möglich, einen Puls maßzuschneidern, der den Quantenzustand eines Moleküls steuert, indem er nicht nur zum richtigen Zeitpunkt das Molekül mit der richtigen Stärke „anstößt“, sondern auch noch in die richtige Richtung „zieht“. Im quantenmechanischen Bild bedeutet dies, dass man die vektorielle Eigenschaft der Übergangsmomente nutzen kann, um noch selektivere Kontrolle auf die Zustandsdynamik des Moleküls ausüben zu können.



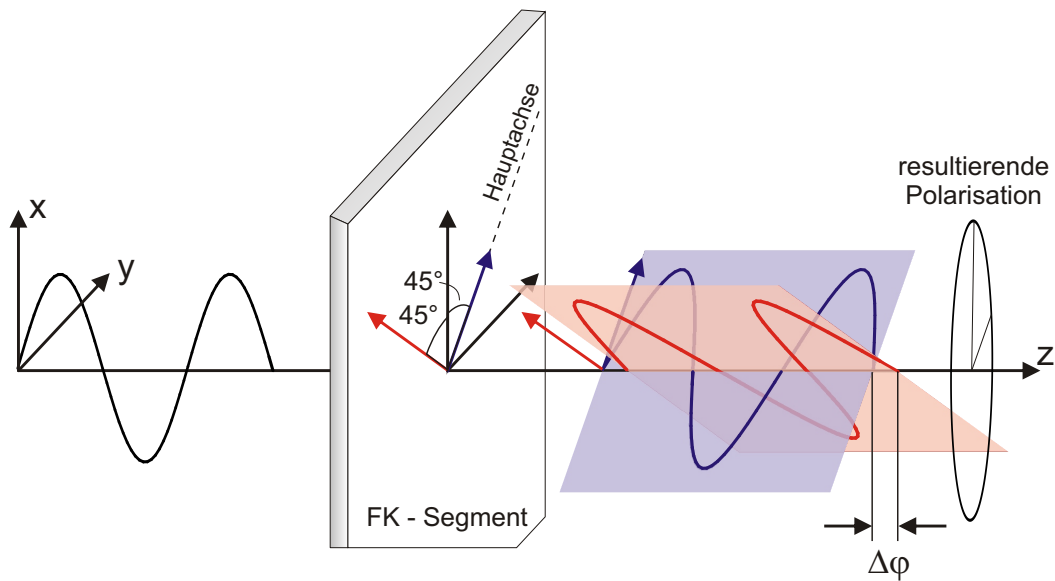


Abbildung 3.5: Kontrolle des Polarisationszustandes einer Frequenzkomponente durch ein LC-SLM Pixel, dessen Hauptachse um  $45^\circ$  gegenüber der Polarisationsrichtung gedreht ist. Die Polarisationskomponente des Lasers parallel zur Flüssigkristall-Hauptachse (**blau**) erfährt eine einstellbare Phasenverzögerung um  $\Delta\varphi$ , die andere Komponente (**rot**) bleibt davon unberührt. In Summe ergibt sich eine Veränderung des Polarisationszustandes.

### 3.3.1 Funktionsprinzip

Abbildung 3.5 zeigt, wie mit einem Flüssigkristall-Segment eines LC-SLMs der Polarisationszustand der Frequenzkomponente des Lasers geändert werden kann. Dazu muss die Hauptachse des Flüssigkristalls um den Winkel  $45^\circ$  gegenüber der Laserpolarisation geneigt sein. Das Funktionsprinzip entspricht dann dem einer Verzögerungsplatte, deren Verzögerung einstellbar ist. Die Veränderung des Polarisationszustandes durch einen einlagigen LC-SLM bewirkt aber immer auch eine Veränderung der Phase in Bezug auf die anderen Frequenzkomponenten. Durch Verwendung eines zweilagigen Modulators bzw. durch Hintereinanderschalten von zwei Modulatoren können die Phase und der Polarisationszustand unabhängig voneinander kontrolliert werden.

Die Amplitude beider Polarisationskomponenten wird durch den hier beschriebenen Aufbau eines Polarisationsformers nicht moduliert. Eine Synthese eines arbiträren elektrischen Feldes würde deshalb die separate Amplituden- und Phasenformung beider Polarisationskomponenten erfordern. Dies ist prinzipiell möglich, wenn man je einen Modulator in die Arme eines Mach-Zender Interferometers einbringt. Dies hat allerdings den Nachteil, dass dazu interferometrische Strahlstabilität über den gesamten Zeitraum der Messung garantiert werden muss [50]. Der große Vorteil des hier gewählten Aufbaus ist, dass interferometrische Stabilität zur Erzeugung der polarisationsgeformten Pulse nicht erforderlich ist. Inzwischen gibt es auch neuere Ansätze für Pulsformerdessigns [51; 52], die unabhängige Amplituden- und Phasenformung ermöglichen und ebenfalls keine interferometrische Stabilität benötigen. Diese basieren beispielsweise auf einem  $4-f$  Aufbau der zweimal durchlaufen wird, jeweils für Amplitude und Phase, oder auf einem  $8-f$  Aufbau.

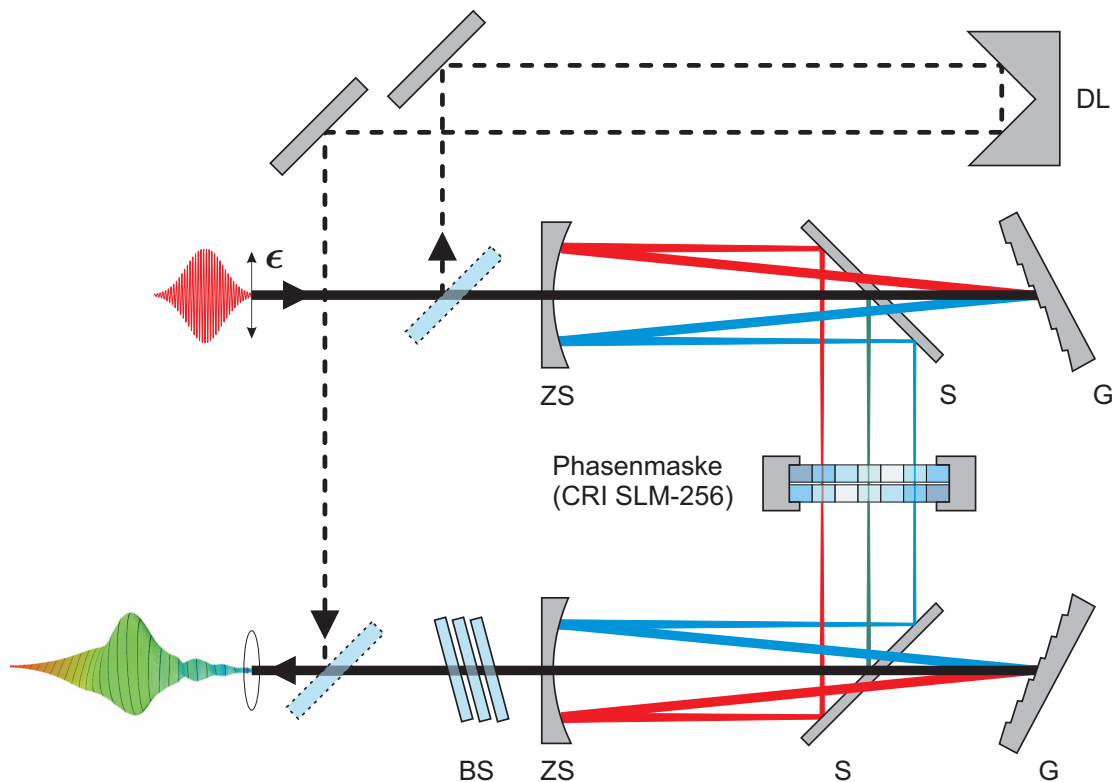


Abbildung 3.6: Strahlengang des verwendeten Polarisationsformers. Die horizontale Polarisation des Eingangspulses ist durch den Polarisationsvektor  $\epsilon$  angedeutet. **G**: Reflexionsgitter (1800 Linien/mm); **S**: Umlenkspiegel; **ZS**: Zylinderspiegel ( $f = 80$  mm); **BS**: Brewster-Stapel aus mehreren Quarzglasplättchen zum Angleichen der Intensität beider Polarisationskomponenten. Die Verkippung ist hier schematisch horizontal dargestellt. In Realität sind die Plättchen vertikal verkipp, da die Effizienz der Gitter für horizontal polarisiertes Licht schlechter als für vertikal polarisiertes ist. **DL**: Verzögerungsstrecke für einen Referenzpuls zur Messung einer SI.

### 3.3.2 Experimentelle Umsetzung

Für den Polarisationsformer kam als Maske der LC-SLM *SLM-256-NIR-PHS+AMP* der Firma *Cambridge Research & Instrumentation* zum Einsatz. Dieser ist dem bei der Phasenformung eingesetzten Maskentyp sehr ähnlich. Er besitzt ebenfalls 128 Pixel, deren Abmessungen wie in Abbildung 3.4 beschrieben sind. Statt einer Lage Flüssigkristall-Segmente besitzt dieser nun zwei, deren Hauptachsen um  $+45^\circ$  bzw.  $-45^\circ$  bezüglich der Horizontalen gedreht sind.

Abbildung 3.6 zeigt den Aufbau des verwendeten Polarisationsformers. Dieser wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Gerber unter der Führung von T. Brixner in Würzburg aufgebaut und zur Durchführung der im Kapitel 4 beschriebenen Experimente nach Kassel verbracht. Eine ausführliche Beschreibung zum verwendeten Aufbau, zur Charakterisierung und zur Theorie der Polarisationsformung findet sich daher in [50].

Der Eingangsstrahl muss wieder durch ein Teleskop auf die Höhe der Pixel des LC-SLMs an-

gepasst werden (nicht in Abb. 3.6 dargestellt). Der Aufbau des eigentlichen Pulsformers ist identisch zu dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Phasenformer. Es wurden holografische, reflektive Gitter mit 1800 Linien/mm und Zylinderspiegel mit einer Brennweite von  $f = 80$  mm verwendet. Eine Besonderheit ergibt sich aus dem Missverhältnis der Effizienz der verwendeten Gitter für beide Polarisationsrichtungen. Technisch bedingt ist es nicht möglich, Reflexionsgitter herzustellen, deren Effektivität für beide Polarisationsrichtungen annähernd gleich ist<sup>2</sup>. Um dies auszugleichen, durchläuft der Laser nach Durchgang durch den eigentlichen Polarisationsformer einen Stapel von etwa 5 Plättchen aus synthetischem Quarzglas. Diese befinden sich in Brewster-Anordnung, so dass die schwächere, vertikale Polarisationskomponente verlustfrei passieren kann. Die horizontale Polarisationskomponente wird durch die Reflexion an den Oberflächen so abgeschwächt, dass nach Durchgang durch den Brewster-Stapel beide Komponenten die selbe Intensität aufweisen. Die Einstellung der Abschwächung erfolgt durch Hinzufügen oder Weglassen von Glasplättchen, die Feineinstellung erfolgt durch leichtes Verkippen des Brewster-Stapels aus dem Brewster-Winkel.

Zur Charakterisierung der polarisationsgeformten Laserpulse kam eine Zweikanal - spektrale Interferenz (SI) zum Einsatz. Dazu kann ein Teil des Pulses vor Eingang in den Polarisationsformer durch einen teildurchlässigen Spiegel abgezweigt werden. Dieser Teil kann am Ausgang des Polarisationsformers durch einen zweiten teildurchlässigen Spiegel mit dem geformten Puls überlagert werden und dient so als Referenzpuls für die SI. Zur Messung einer Zweikanal-SI wurden sukzessive eine SI beider Polarisationskomponenten aufgenommen. Die Polarisationskomponenten wurden mit Hilfe eines polarisierenden Strahlteilerwürfels voneinander getrennt. Details zur Auswertung einer so aufgenommenen SI finden sich in [50].

Es soll hier explizit darauf hingewiesen werden, dass ein so aufgebauter Polarisationsformer auch reine Phasenformung betreiben kann. Dafür ist es lediglich nötig, auf beide Lagen des LC-SLMs dieselbe Phase anzulegen.

### 3.3.3 Mathematische Beschreibung polarisationsgeformter Pulse

Die Darstellung eines Pulses mit zeitlich veränderlichem Polarisationszustand durch zwei Polarisationskomponenten  $\mathbf{E}(t) = \epsilon_1 E_1(t) + \epsilon_2 E_2(t)$  nach Gleichung (2.9) erlaubt eine mathematisch einfache Behandlung, ist aber nicht besonders anschaulich, da der momentane Polarisationszustand nicht auf Anhieb festzustellen ist. Aus diesem Grund wurden in [50; 53] die elliptischen Pulsparameter entwickelt, die den Laserpuls durch die vier zeitabhängigen Größen Gesamtintensität, Elliptizität, Orientierungswinkel der Polarisationsellipse und einer totalen Phase beschreiben. Durch die Umrechnung der komponentenweisen Darstellung des elektrischen Feldes in die elliptischen Pulsparameter kann anschaulich dargestellt werden, wie sich der Polarisationszustand des elektrischen Feldes als Funktion der Zeit ändert.

Der folgende, kurze Abriss orientiert sich an [50] und geht von der Darstellung des elektrischen Feldes beider Polarisationskomponenten in Form der komplexen Einhüllenden  $\mathcal{E}_1(t) = A_1(t) \exp[i\zeta_1(t)]$  und  $\mathcal{E}_2(t)$  aus (siehe Abschnitt 2.3). Ändern sich die Einhüllenden  $A_1(t)$  und  $A_2(t)$  langsam, so dass sie innerhalb einer Oszillationsperiode als konstant angesehen werden

<sup>2</sup>Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Verwendung von „Volume-Phase Holographic Gratings“, speziellen Transmissionsgittern deren Effizienz für beide Polarisationskomponenten nahezu gleich gut ist und einen relativ flachen spektralen Verlauf aufweist [26].

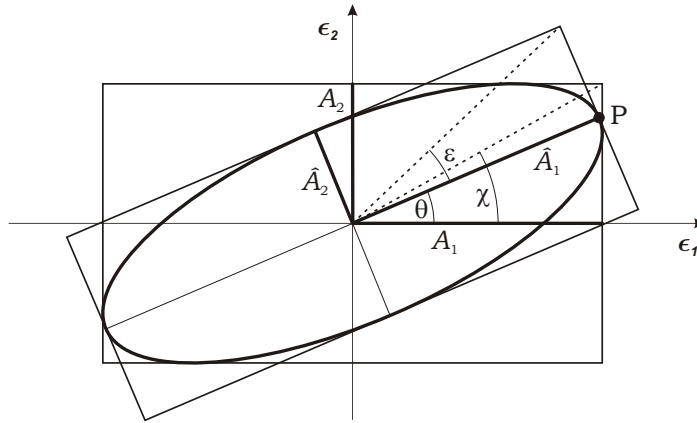


Abbildung 3.7: Die vom elektrischen Feldvektor beschriebene Polarisationsellipse.  $A_1$  und  $A_2$  sind die Momentanwerte der Einhüllenden der elektrischen Feldkomponente in Richtung von  $\epsilon_1$  bzw.  $\epsilon_2$ .  $\epsilon$ : Elliptizität;  $\theta$ : Orientierungswinkel der Polarisationsellipse; P: Apoapsis der Polarisationsellipse.

können, beschreibt der Vektor des elektrischen Feldes eine Ellipse. Diese ist in Abbildung 3.7 dargestellt, die als Grundlage für die folgende Beschreibung der elliptischen Pulsparameter dienen soll.

Die Gesamtintensität ist schlicht die Summe der Intensitäten beider Komponenten. Dies folgt aus der Orthogonalität von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ .

$$I(t) = I_1(t) + I_2(t) \quad (3.3)$$

Die Elliptizität  $\epsilon$  ist definiert als

$$\tan \epsilon = \frac{\hat{A}_2}{\hat{A}_1}. \quad (3.4)$$

In [50] wird gezeigt, dass diese durch

$$\epsilon(t) = \frac{1}{2} \arcsin [\sin(2\chi(t)) \sin(\delta(t))] \quad \in [-\pi/4, \pi/4] \quad (3.5)$$

gegeben ist. Dabei sind der Hilfswinkel  $\chi$  und die Phasendifferenz  $\delta$  durch

$$\chi(t) = \arctan(A_2(t)/A_1(t)) \quad \in [0, \pi/2] \quad (3.6)$$

$$\delta(t) = \zeta_2(t) - \zeta_1(t) \quad \in [-\pi, \pi] \quad (3.7)$$

definiert. In der Konvention von (3.5) bestimmt das Vorzeichen von  $\epsilon$  die Helizität, d.h. die Drehrichtung, mit der der elektrische Feldrichtung die Polarisationsellipse abläuft. Für  $\epsilon(t) > 0$  ist das Feld elliptisch linksdrehend polarisiert, für  $\epsilon(t) < 0$  rechtsdrehend.

Der Orientierungswinkel der Polarisationsellipse  $\theta$  kann über die Fallunterscheidung

$$\theta(t) = \begin{cases} \tilde{\theta}(t) & \in [-\pi/4, \pi/4] & \text{für } \chi \leq \pi/4 \\ \tilde{\theta}(t) + \pi/2 & \in [\pi/4, \pi/2] & \text{für } \chi \geq \pi/4 \wedge \tilde{\theta} < 0 \\ \tilde{\theta}(t) - \pi/2 & \in [-\pi/2, -\pi/4] & \text{für } \chi \geq \pi/4 \wedge \tilde{\theta} \geq 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

aus

$$\tilde{\theta}(t) = \frac{1}{2} \arctan [\tan(2\chi(t)) \cos(\delta(t))] \quad \in [-\pi/4, \pi/4] \quad (3.9)$$

erhalten werden.

Der letzte der elliptischen Pulsparameter, die totale Phase  $\bar{\zeta}$  berechnet sich wie folgt:

$$\bar{\zeta}(t) = \zeta_1(t) + \text{sign} \{ \theta(t) \varepsilon(t) \} \arccos \left\{ \sqrt{\frac{I(t)}{I_1(t)}} \cos(\theta(t)) \cos(\varepsilon(t)) \right\}. \quad (3.10)$$

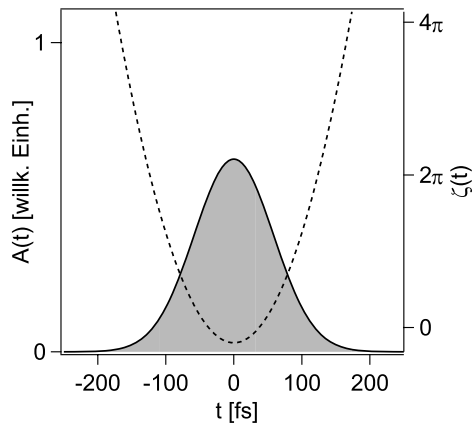
Die totale Phase beschreibt die Phase der Drehung des Vektors des elektrischen Feldes auf der Polarisationsellipse bezogen auf die Apoapsis<sup>3</sup> der Ellipse (siehe Abbildung 3.7). Die totale Phase ist so definiert, dass für  $A_1 \rightarrow 0$  gilt  $\bar{\zeta} \rightarrow \zeta_2$ . Genauso gilt für  $A_2 \rightarrow 0$ , dass  $\bar{\zeta} \rightarrow \zeta_1$ . Analog zu (2.21) lässt sich die Momentanfrequenz polarisationsgeformter Pulse definieren als

$$\omega(t) = \omega_{\text{ref}} + \frac{d\bar{\zeta}}{dt}. \quad (3.11)$$

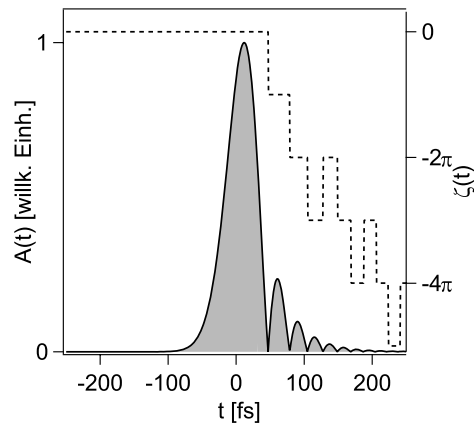
Abbildung 3.8 zeigt die Darstellung eines polarisationsgeformten Laserpulses über die elliptischen Pulsparameter im Vergleich zur komponentenweisen Beschreibung an einem Beispiel. Eine anschauliche Möglichkeit, die elliptischen Pulsparameter darzustellen, bietet eine in [6] demonstrierte Pseudo-3D Darstellung, die in Abbildung 3.9 veranschaulicht wird.

---

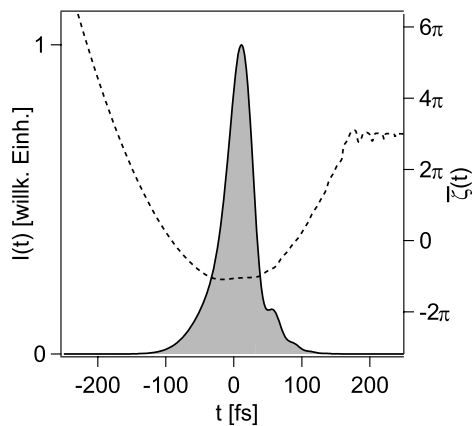
<sup>3</sup>Punkt auf der großen Hauptachse einer Ellipse



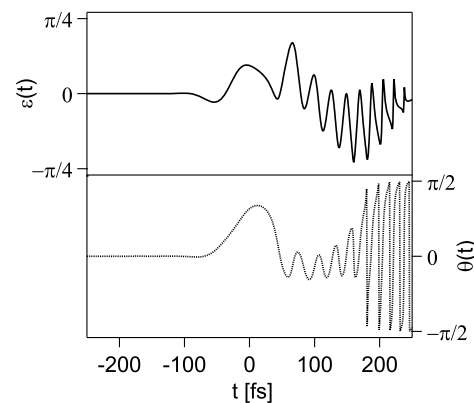
(a) Elektrische Feldkomponente  $\mathcal{E}_1(t)$  der Polarisationsrichtung  $\epsilon_1$ .



(b) Elektrische Feldkomponente  $\mathcal{E}_2(t)$  der Polarisationsrichtung  $\epsilon_2$ .



(c) Gesamtintensität  $I(t)$ , totale Phase  $\bar{\zeta}(t)$



(d) Elliptizität  $\epsilon(t)$ , Orientierungswinkel der Polarisationsellipse  $\theta(t)$

Abbildung 3.8: Vergleich der Darstellung eines polarisationsgeformten Laserpulses über komponentenweise Beschreibung (oben) und der Beschreibung mit Hilfe der elliptischen Pulsparameter (unten). Der Beispulpuls wurde erzeugt, indem ausgehend von einem bandbreitenlimitierten Puls mit einer FWHM-Pulslänge von 30 fs an die  $\epsilon_1$ -Komponente eine GDD-Phase von  $\varphi^{(2)} = 500 \text{ fs}^2$  und an die  $\epsilon_2$ -Komponente eine TOD-Phase von  $\varphi^{(3)} = 2000 \text{ fs}^3$  angelegt wurde.

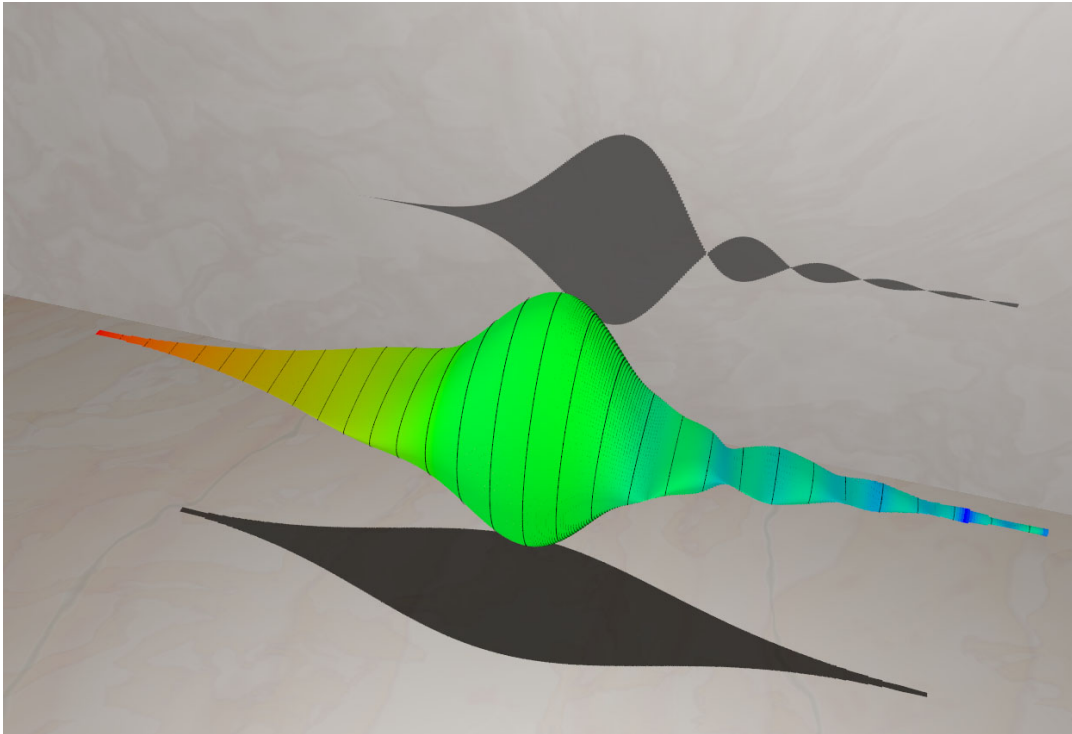


Abbildung 3.9: Darstellung eines polarisationsgeformten Pulses in Pseudo-3D-Darstellung nach [50]. Der Puls ist identisch zu dem in Abbildung 3.8 gezeigten. Die Ausbreitungsrichtung des Pulses ist von rechts nach links ( $z$ -Achse). Diese kann auch als Zeitachse aufgefasst werden, die von links (-250 fs) nach rechts (+250 fs) verläuft. Entlang dieser wurde in regelmäßigen Abständen Ellipsenscheiben gezeichnet, die den momentanen Polarisationszustand in Form der Polarisationsellipse repräsentieren. Die Farbgebung entspricht der Momentanfrequenz nach (3.11). **Grün**: Mittenfrequenz des Laserpulses; **Rot**: niedrige Frequenz; **Blau**: hohe Frequenz.





## Kapitel 4

# Kontrolle der Moleküldynamik von $K_2$ mit Hilfe von polarisationsgeformten Laserpulsen

In diesem Kapitel soll die innerhalb des Abschnitts 3.3 vorgestellte Technik der Polarisationspulsformung auf ein quantenmechanisches Modellsystem, die Photoionisation des Kaliumdimers, angewandt werden. Zum Verständnis der polarisationssensitiven Moleküldynamik des  $K_2$  wurden dazu zunächst Pump-Probe Experimente durchgeführt, bei denen die Polarisation eines Pulses variiert wurde. Anschließend wurde eine Optimierung der  $K_2$  Ionisation mit Hilfe von polarisationsgeformten Laserpulsen durchgeführt. Dabei kam ein adaptiver evolutionärer Algorithmus zum Einsatz, um die optimale Pulsform zu finden. Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse ist in [54] und [55] veröffentlicht<sup>1</sup>.

### 4.1 Einleitung

Ziel der kohärenten Kontrolle ist es, ein Quantensystem, beispielsweise ein Atom oder Molekül, von einem Ausgangszustand in einen gewünschten Endzustand zu bringen [36; 57]. Als wichtigstes Hilfsmittel hat sich dabei die Verwendung von geformten Laserpulsen erwiesen [1; 2; 35]. In der klassischen Form der Phasenformung (bzw. kombinierte Phasen- und Amplitudenformung) wird der zeitliche Verlauf der Einhüllenden und der Phase des elektrischen Feldes so an das Problem angepasst, dass das Laserfeld selektiv die gewünschten Übergänge antreibt. Der so entstandene Puls hat im Allgemeinen eine komplexe zeitliche Struktur, aber eine konstante, lineare Polarisation. Daher wird bei dieser Form der Quantenkontrolle nicht ausgenutzt, dass die durch das elektrische Feld bewirkte Kopplung zweier elektronischer Zustände durch den Term  $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$  geschieht, der das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  sowie das Übergangsdipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  als vektorielle Größen enthält. Die Orientierung des Übergangsdipolmoments ist im Allgemeinen, insbesondere bei komplexen Molekülen, für jeden Übergang verschieden. Im Rahmen einer Multi-Photon-Anregung ist es daher möglich, durch eine zeitliche Anpassung der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes an die molekulare Wellenpaketdynamik, selektiv Übergän-

---

<sup>1</sup>Siehe auch den Kommentar [56].

	Ausgangszustand			Zielzustände	
	$\nu''$	$T_{\nu''}$ [fs]	$\omega_{\nu''}$ [rad/ps]		$\nu'$
X $1\Sigma_g^+$	0	364	17,3	A $1\Sigma_u^+$	16... <b>20</b> ...24
A $1\Sigma_u^+$	16	511	12,3	2 $1\Pi_g$	20... <b>24</b> ...27
	<b>20</b>	<b>522</b>	<b>12,0</b>	2 $1\Pi_g$	26... <b>30</b> ...33
	24	533	11,8	2 $1\Pi_g$	32... <b>37</b> ...40
2 $1\Pi_g$	24	729	8,6	$K_2^+$ 2 $1\Sigma_g^+$	
	<b>30</b>	<b>805</b>	<b>7,8</b>	$K_2^+$ 2 $1\Sigma_g^+$	
	37	973	6,5	$K_2^+$ 2 $1\Sigma_g^+$	

Tabelle 4.1: Franck-Condon Analyse der Ionisation von  $K_2$ . Für jeden Schwingungszustand mit der Schwingungsquantenzahl  $\nu''$  ist die Periodendauer  $T_{\nu''}$  sowie die Frequenz  $\omega_{\nu''}$  angegeben. Unter „Zielzustände“ sind diejenigen Zustände aufgeführt, die aufgrund eines nichtverschwindenden Franck-Condon-Faktors für einen Übergang in Frage kommen. Die Schwingungsquantenzahl mit dem größten FC-Faktor ist fett gedruckt. Für Übergänge in die Zustände  $4\ 1\Sigma_g^+$  und  $5\ 1\Sigma_g^+$  verschwinden die FC-Faktoren, so dass diese Zustände bei der Ionisation im schwachen Feld keine Rolle spielen.

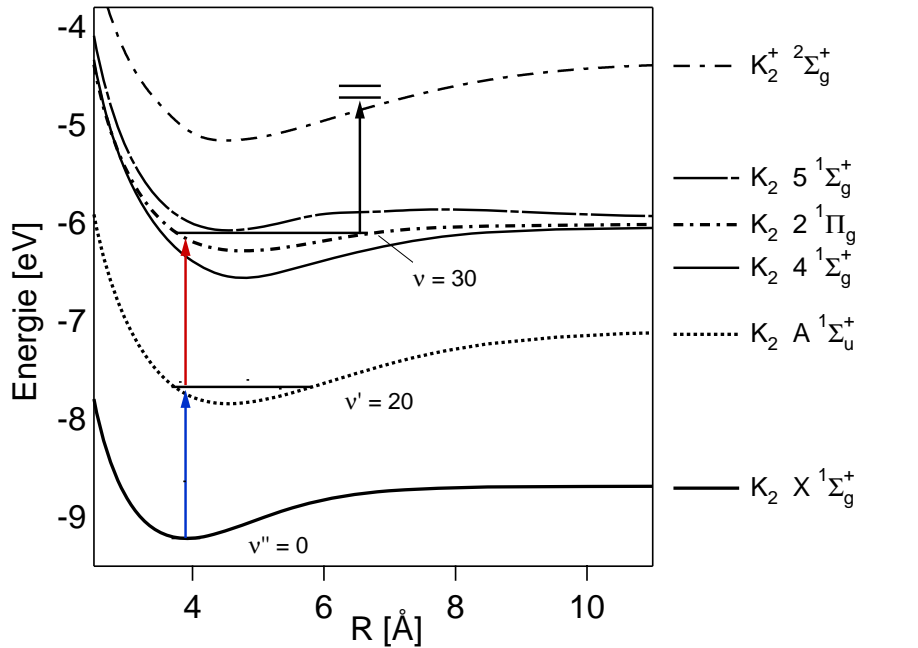
ge optimal zu treiben und andere zu unterdrücken. Die traditionelle kohärente Kontrolle mit Hilfe von linear polarisierten, geformten Pulsen versucht also ein inhärent dreidimensionales Problem mit Hilfe von eindimensionalen Kontrollparametern zu kontrollieren. Polarisationsgeformte Pulse hingegen können die räumliche Struktur eines molekularen Systems gezielt für selektivere Kontrolle nutzen und so eine „dreidimensionale“ kohärente Kontrolle verwirklichen.

Zeitabhängige Polarisationszustände wurden zur Erzeugung [58; 59] und Charakterisierung [60] von Attosekundenpulsen, zur Kontrolle von Gitterschwingungen [61] und zur selektiven Erzeugung von Enantiomeren [62; 63] vorgeschlagen. Einfache zeitabhängige Polarisationszustände, die ohne Pulsformer erzeugt werden können, wurden bereits in Experimenten an optischen [64; 65], atomaren [66] und molekularen Systemen [67] genutzt. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse [54] stellen aber zusammen mit [68] die erste Anwendung von polarisationsgeformten Pulsen zur Kontrolle eines physikalischen Quantensystems dar. Inzwischen wurden weitere Experimente mit polarisationsgeformten Laserpulsen durchgeführt [69; 70; 71].

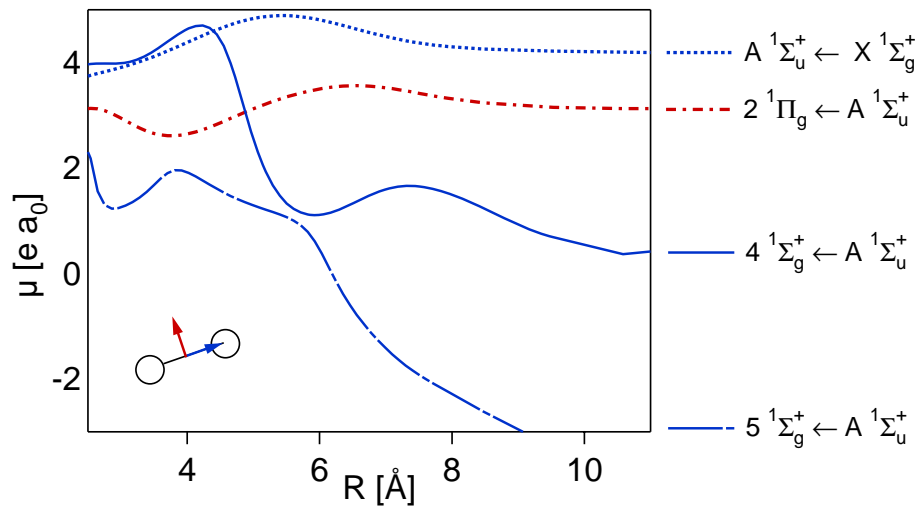
## 4.2 $K_2$ als Modellsystem zur Untersuchung von polarisationsabhängiger Dynamik

Dimere sind schon sehr früh als ideales Modellsystem zur Untersuchung der durch Femtosekundenlaser induzierten kohärenten Dynamik erkannt worden. Durch Pump-Probe Experimente lässt sich die Vibrationsdynamik direkt abbilden [72; 73; 74] und die Anregungspfade untersuchen und kontrollieren. In dieser Hinsicht wurde unter anderem  $K_2$  bereits intensiv untersucht [75; 76; 77; 78; 79; 80; 81]. Abbildung 4.1 zeigt die Potenzialkurven und die Übergangsdipolmomente einer ab-initio-Rechnung [82].

Die Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse einer Analyse der Franck-Condon-Faktoren (FCF) für eine Anregung mit Pulsen einer mittleren Wellenlänge von  $\lambda_0 = 790$  nm und einer spek-



(a) Potenzialkurven von  $K_2$



(b) Übergangsdipolmomente von  $K_2$

Abbildung 4.1: (a) Potenzialkurven [82] der relevanten elektronischen Zustände von  $K_2$  bei Anregung durch einen 30 fs Puls mit  $\lambda_0 = 790$  nm. Die Pfeile zeigen den dominanten Anregungspfad und die relevanten Schwingungsquantenzahlen. Diese wurden durch Analyse der Franck-Condon Faktoren ermittelt (siehe Tabelle 4.1) (b) Übergangsdipolmomente [82] von  $K_2$  als Funktion des Kernabstandes  $R$ . Die Richtung des Dipolmoments ist für den  $2\ ^1\Pi_g \leftarrow A\ ^1\Sigma_u^+$ -Übergang senkrecht zur Molekülachse, für alle anderen aufgeführten Übergänge zeigt das Dipolmoment in Richtung der Molekülachse. Im dominierenden Anregungspfad folgt auf einen parallelen Übergang ( $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Delta\Lambda = 0$ ) ein senkrechter Übergang ( $\Sigma - \Pi$ ,  $\Delta\Lambda = 1$ ), entsprechend liegen die Dipolmomente parallel bzw. senkrecht zur Molekülachse.

tralen Fußbreite von etwa  $\Delta\lambda \approx 100$  nm (entsprechend einer Pulslänge von  $\Delta t \approx 30$  fs und  $\Delta\omega \approx 0,09$  fs<sup>-1</sup>). Der dominierende Anregungspfad ist in Abbildung 4.1a durch Pfeile angedeutet. Er führt vom Grundzustand ( $X \ ^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu = 0$ ) über den  $A \ ^1\Sigma_u^+$ -Zustand zum elektronischen Zustand  $2 \ ^1\Pi_g$ , von wo aus die Ionisation nach  $K_2^+ \ ^2\Sigma_g^+$  erfolgt. Die Zustände  $4 \ ^1\Sigma_g^+$  und  $5 \ ^1\Sigma_g^+$  spielen im schwachen Feld keine Rolle. Im ersten Anregungsschritt ( $A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ ) dieses Anregungspfades ändert sich die Quantenzahl  $\Lambda$  nicht, die die Projektion des elektronischen Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse beschreibt. Es handelt sich daher um einen parallelen Übergang und das Übergangsdipolmoment zeigt folglich in Richtung der Molekülachse [83]. Für die folgende Anregung  $2 \ ^1\Pi_g \leftarrow A \ ^1\Sigma_u^+$  gilt  $\Delta\Lambda = 1$ , sie stellt daher einen senkrechten Übergang dar. Das dazu gehörige Dipolmoment steht senkrecht auf der Molekülachse.

Für einen optimalen Populationstransfer in den ionisierten Zustand ist es also erforderlich, dass zu den Zeiten zu denen sich aufgrund der Moleküldynamik Franck-Condon-Fenster öffnen, Laserenergie der richtigen Polarisationsrichtung zur Verfügung gestellt wird. Daher erweist sich  $K_2$  als ideales Testsystem zur Untersuchung polarisationssensitiver Dynamik und der Kontrolle mit Hilfe von polarisationsgeformten Laserpulsen. Im Experiment sind die Moleküle aber nicht oder nur schwach ausgerichtet, so dass die Verteilung der Molekülausrichtung berücksichtigt werden muss.

Im Folgenden soll durch eine grobe Abschätzung demonstriert werden, dass auch in einem isotropen Molekülensemble mit einer Verbesserung des Ionensignals gegenüber einer rein linear polarisierten Anregung gerechnet werden kann. Es wird hierbei vom einfachsten Fall, der Ionisation durch einen Doppelpuls ausgegangen. Außerdem wird nur der Ionisationspfad berücksichtigt, bei dem der erste Puls den  $A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ -Übergang treibt und der zweite Puls resonanzunterstützt von dort aus über den  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustand ionisiert. Dieser, im Folgenden A-Ionisationspfad genannte, Kanal ist aufgrund des gerichteten Übergangsdipolmomentes des  $2 \ ^1\Pi_g \leftarrow A \ ^1\Sigma_u^+$ -Übergangs sensitiv auf die Polarisationsrichtung des zweiten Laserpulses. Der andere mögliche Ionisationspfad, bei dem der erste Puls Besetzung im  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustand erzeugt und der zweite Puls das Molekül ionisiert, soll im Folgenden II-Ionisationspfad genannt werden. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass dieser nicht polarisationssensitiv ist, da die Ionisationswahrscheinlichkeit der direkten Ionisation nicht von der Polarisationsrichtung abhängt <sup>2</sup>.

Die Laserstrahlrichtung sei durch die x-Achse gegeben. Der erste Puls sei parallel zur z-Achse polarisiert, der zweite Puls parallel zur y-Achse. Im schwachen Feld  $\mathbf{E}_1$  des ersten Laserpulses gilt für die Amplitude  $c_A = \langle A|\psi\rangle$  des A-Zustandes [83; 85]

$$c_A(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\omega_{A-X} t'} \langle A|(-e\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{r})|X\rangle dt' \quad (4.1)$$

mit der Übergangsfrequenz  $\omega_{A-X} = (E_{A \ ^1\Sigma_u^+} - E_{X \ ^1\Sigma_g^+})/\hbar$  zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen. Die molekulare Dynamik soll bei der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden, so dass die Abhängigkeit von  $c_A$  vom Molekülabstand  $R$  unterdrückt wird. Das Übergangsdipolmoment ist durch

$$\boldsymbol{\mu}_{A-X} = \boldsymbol{\mu}(A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+) = -e \langle A|\mathbf{r}|X\rangle \quad (4.2)$$

<sup>2</sup>Die Ionisation ist ein komplexer Prozess bei dem auch Zwischenzustände und Resonanzen eine Rolle spielen können [84]. In diesen Fällen ist diese Annahme nicht mehr uneingeschränkt gültig.

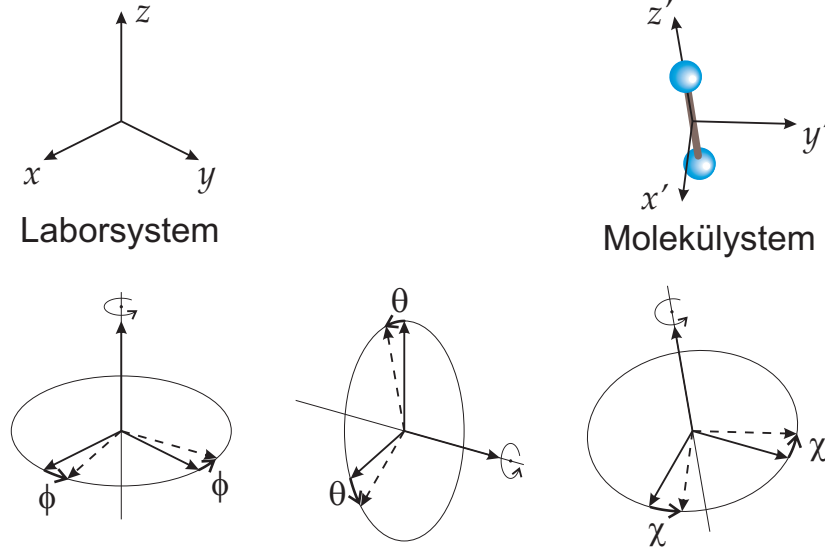


Abbildung 4.2: Transformation vom laborfesten Koordinatensystem  $x, y, z$  ins Koordinatensystem des Moleküls  $x', y', z'$  durch drei Drehungen, die durch die Euler-Winkel  $\phi, \theta, \chi$  parametrisiert sind. Die Konvention folgt [87].

gegeben. Im Rahmen der „rotating-wave-approximation“ [86] lässt sich das elektrische Feld mit der in Abschnitt 2 eingeführten Notation näherungsweise schreiben als

$$\mathbf{E}_1(t) = \epsilon_1 A_1(t) e^{i\omega_A - X t}. \quad (4.3)$$

Es folgt also für die Amplitude  $c_A^\infty$  des A-Zustandes nach Wechselwirkung mit dem ersten Laserpuls

$$c_A^\infty = \epsilon_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_{A-X} \int A_1(t) dt. \quad (4.4)$$

Im schwachen Feld kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass der erste Puls nur den Übergang  $A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$  treibt. Dann gilt für die Amplitude  $c_{II}^\infty$  des  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustandes nach Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls

$$c_{II}^\infty = (\epsilon_2 \cdot \boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A}) (\epsilon_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_{A-X}) \int A_2(t) dt \int A_1(t) dt. \quad (4.5)$$

Wenn man nun vereinfachend davon ausgeht, dass die gesamte Ionisationswahrscheinlichkeit proportional zur Endzustandsbesetzung des  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustandes ist, erhält man für das Signal  $S_I$  der Ionisation

$$S \propto \langle\langle |\epsilon_2 \cdot \boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A}|^2 |\epsilon_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_{A-X}|^2 \rangle\rangle, \quad (4.6)$$

wobei  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  die Mittelung über alle Molekülorientierungen anzeigen soll.

Beschreibt man die Molekülorientierung ( $z'$ -Richtung im molekülfesten Koordinatensystem  $x', y', z'$ ) in Bezug zum ortsfesten Koordinatensystem mit den Eulerwinkeln  $\phi, \theta, \chi$  wie in

Abbildung 4.2 gezeigt, ergibt sich [87]

$$\boldsymbol{\mu}_{A-X} = \mu_{A-X} \begin{pmatrix} \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A} = \mu_{2\Pi-A} \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \chi - \sin \phi \sin \chi \\ \sin \phi \cos \theta \cos \chi + \cos \phi \sin \chi \\ -\sin \theta \cos \chi \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

dabei wurde o.B.d.A. angenommen, dass  $\boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A}$  in  $x'$ -Richtung des molekülfesten Koordinatensystems zeigt<sup>3</sup>. Für einen Doppelpuls mit gekreuzten Polarisierungen ist nach obiger Definition des ortsfesten Koordinatensystems

$$\boldsymbol{\epsilon}_{1,\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\epsilon}_{2,\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Einsetzen von Gleichungen und (4.8) und (4.7) in Gleichung (4.6) und Ausführen der Mittelung über  $\phi$ ,  $\theta$  und  $\chi$  ergibt:

$$S_{\perp} \propto \frac{4}{15} \mu_{A-X} \mu_{2\Pi-A}. \quad (4.9)$$

Hingegen gilt für einen Doppelpuls mit parallelen Polarisierungen, der aus zwei in z-Richtung polarisierten Pulsen besteht

$$\boldsymbol{\epsilon}_{1,\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\epsilon}_{2,\parallel} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

und die Mittelung über alle Molekülorientierungen liefert ein Ionensignal

$$S_{\parallel} \propto \frac{2}{15} \mu_{A-X} \mu_{2\Pi-A}. \quad (4.11)$$

Der Vergleich von Gleichung (4.11) mit dem Ergebnis von (4.9) zeigt, dass der Doppelpuls mit gekreuzten Polarisierungen gegenüber dem Doppelpuls mit parallelen Polarisierungen auch bei isotroper Verteilung der Molekülausrichtung eine um den Fanktor zwei erhöhte Signalstärke liefert. Es ist also auch bei isotroper Molekülausrichtung mit einer erhöhten Ausbeute der Ionisation zu rechnen, wenn man die Polarisation optimal an die vektorielle Richtung der Übergangsdipolmomente anpassen kann. In obiger Abschätzung wurde allerdings der  $\Pi$ -Ionisationspfad vernachlässigt. In der Praxis wird daher die Erhöhung der Ionisationsausbeute kleiner ausfallen. Denn wie Abbildung 4.1a zeigt, ergibt einerseits die FCF-Analyse, dass der  $2 \ ^1\Pi_g \leftarrow A \ ^1\Sigma_u^+$ -Übergang bevorzugt am inneren Umkehrpunkt stattfindet. Andererseits ist aufgrund der experimentellen Ergebnisse von [81] zu erwarten, dass die Ionisation aus dem  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustand bei großen Kernabständen stattfindet. Im Fall des polarisationssensitiven A-Ionisationspfad wird durch den ersten Puls das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt des  $A \ ^1\Sigma_u^+$ -Zustands erzeugt. Eine weitere Anregung durch den zweiten Laserpuls mit gekreuzter Polarisationsrichtung kann daher erst nach einer vollen Schwingungsperiode erfolgen, wenn das Wellenpaket zum inneren Umkehrpunkt zurückkommt. Dann ist aber die Ionisationswahrscheinlichkeit niedrig. Für den  $\Pi$ -Ionisationspfad gilt hingegen, dass der erste Puls resonanzunterstützt den  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustand bevölkern kann während der zweite Puls nach einer halben

---

<sup>3</sup>Der  $2 \ ^1\Pi_g$ -Zustand ist zweifach entartet [83]. Die zugehörigen Dipolmomente sind senkrecht aufeinander und senkrecht zur Richtung der Molekülachse also im verwendeten Koordinatensystem in  $x'$  bzw.  $y'$  Richtung. Die Entartung verursacht lediglich einen konstanten Faktor 2 und wurde daher nicht berücksichtigt.

Oszillationsperiode des  $2^1\Pi_g$ -Zustands maximale Ionisationswahrscheinlichkeit hat. Insgesamt wird dadurch der  $\Pi$ -Ionisationspfad bevorzugt und kann daher nicht vernachlässigt werden.

Ungeachtet der genannten Einschränkungen lässt sich aufgrund der durchgeführten Rechnung und der Betrachtungen erwarten, dass ein optimaler zeitlicher Verlauf der Polarisation der Anregung bei  $K_2$  zu einer erhöhten Ionenausbeute führen wird. Allgemeiner ist zu erwarten, dass die Moleküldynamik von  $K_2$  abhängig vom Polarisationsverlauf der Anregung sein wird, was zusätzliche Kontrollmöglichkeiten eröffnet. Um diese Annahmen zu überprüfen wurden zunächst Pump-Probe Experimente durchgeführt und wie oben diskutiert, das Ionensignal zweier Pulse mit zueinander senkrechten Polarisierungen mit dem zweier Pulse mit parallelen Polarisierungen verglichen. Anschließend wurde die Ionisation mit Hilfe eines polarisationsgeformten Laserpuls durchgeführt, der durch den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Polarisationsformer erzeugt wurde. Zunächst sollen im folgenden Abschnitt die experimentellen Details beider Experimente vorgestellt werden.

### 4.3 Experimenteller Aufbau

Die Erzeugung des  $K_2$ -Molekularstrahls, die Interaktion mit dem Laserpuls und die anschließende Detektion der Ionenfragmente fand innerhalb der MaBoS-Apparatur unserer Arbeitsgruppe statt. Diese Anlage wird detailliert in [88] und [89] beschrieben, so dass der folgende Abschnitt sich auf das Wesentliche beschränkt.

Die Atom- und Molekularstrahlapparatur MaBoS besteht im Kern aus zwei Vakuumkammern. Zum einen der Ofenkammer, in der der Molekülstrahl erzeugt wird und einer Interaktionskammer, die auf beiden Seiten Fenster zur Einkopplung des Lasers in das Interaktionsgebiet enthält. An die Interaktionskammer schließen sich oben ein Elektronenflugzeitspektrometer und unten ein Ionenflugzeitspektrometer an. Beide Kammern sind durch einen Skimmer mit 1,5 mm Lochdurchmesser voneinander getrennt und werden differentiell gepumpt.

Die Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau der Molekularstrahlapparatur. Der Molekularstrahl wird durch die Seeded-Beam-Technik [89; 90] erzeugt. Dazu wird der Kartusche mit atomarem Kalium, die im Ofen der MaBoS auf ca. 500 °C erhitzt wird, Argon als Seedgas unter konstantem Druck von 1,5 bar zugeführt. Das Kaliumdampf-Argon Gemisch erfährt beim Austritt durch die Düse der Kartusche mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser eine Überschall-expansion, die zur Bildung von  $K_2$  Dimeren und zu einer effektiven Kühlung des Kaliums führt. Die Rotations- und Vibrationstemperatur wird in [91] für ähnlich erzeugte Kaliumdimerstrahlen mit je 80 K angegeben. Unter geeigneten experimentellen Bedingungen kann die Überschall-expansion unter Anwesenheit von Seedgas darüber hinaus zu einer partiellen Ausrichtung der Dimere im Molekularstrahl führen [10; 92; 93; 94]. Am häufigsten beschrieben wurde eine „edge-on“-Ausrichtung der Moleküle, also eine Ausrichtung des Drehimpulsvektors senkrecht zur Strahlrichtung [94; 95]. Dadurch ist die Molekülachse entsprechend häufiger parallel zur Strahlrichtung als senkrecht zur Strahlrichtung ausgerichtet. Die Art („edge-on“ oder „broad-side“) und der Grad der erreichten Ausrichtung hängen stark von den experimentellen Parametern, Düsendurchmesser, Ofentemperatur, Seedgasdruck, Position entlang des Molekularstrahls und Schwingungszustand der betrachteten Moleküle ab [93; 94]. Dadurch ist es nicht möglich, die zu erwartende Ausrichtung bei den hier gewählten experimentellen Bedingungen vorherzusagen.

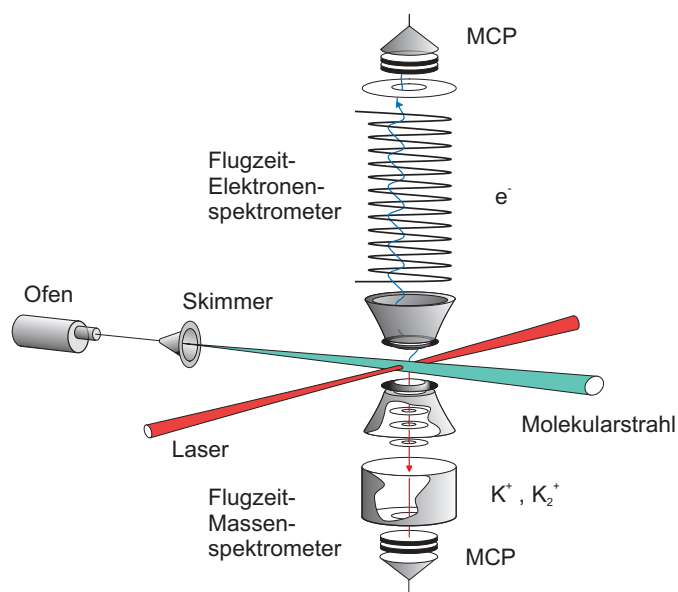


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der MaBoS. Der Molekularstrahl wird durch Erhitzen von metallischem Kalium im Ofen mit Hilfe der Seeded-Beam-Technik erzeugt. Nach Interaktion mit dem Femtosekundenlaserstrahl werden die generierten Ionen im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

In der Interaktionskammer kreuzen sich Laser- und Molekularstrahl. Ober- und unterhalb des Interaktionsgebietes befinden sich Polplatten. Die daran anliegende Spannung lenkt die entstehenden Ionen und Fragmentationen in das Flugzeitmassenspektrometer. Der Nachweis der Ionen geschieht über das von einer Micro-Channel-Plate (MCP) in Chevron Anordnung (*Burle APD 3025 12/10/12 D STD*) erzeugte elektronische Signal. Das sich über dem Interaktionsgebiet befindliche Flugzeitelektronenspektrometer wurde in den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten nicht benutzt. Auf dieses wird daher nicht weiter eingegangen werden.

#### 4.4 Pump-Probe Experimente in unterschiedlichen Polarisationskonfigurationen

Den experimentellen Aufbau zur Erzeugung eines Pump-Probe Pulspaars mit wahlweise zueinander parallelen oder senkrechten Polarisierungen zeigt Abbildung 4.4. Um eine möglichst saubere, lineare Polarisation über den gesamten Spektralbereich zu erhalten wurde zum Drehen der Polarisation des zweiten Pulses keine Verzögerungsplatte sondern ein polarisationsdrehendes Periskop verwendet. Die Verzögerung des zweiten Pulses wurde mit Hilfe eines Linearstetisches des Typs *GPM-200* der *MICOS GmbH* mit angepasstem Motor *ZSS42.5001.2E* (50 nm Auflösung, 0,2  $\mu\text{m}$  Genauigkeit) eingestellt. In beiden Armen des Interferometers befanden sich Neutralfilterräder, mit denen die Intensität angepasst werden konnte. Um den Laserstrahl mit Hilfe des Polarisationsformers modulieren zu können wurde der Strahldurchmesser durch ein 5:1 Teleskop auf  $d_f \approx 2$  mm angepasst. Das Teleskop war Teil des im folgenden Abschnitt beschriebenen Polarisationsformer-Aufbaus und wurde auch bei den Pump-Probe-Messungen



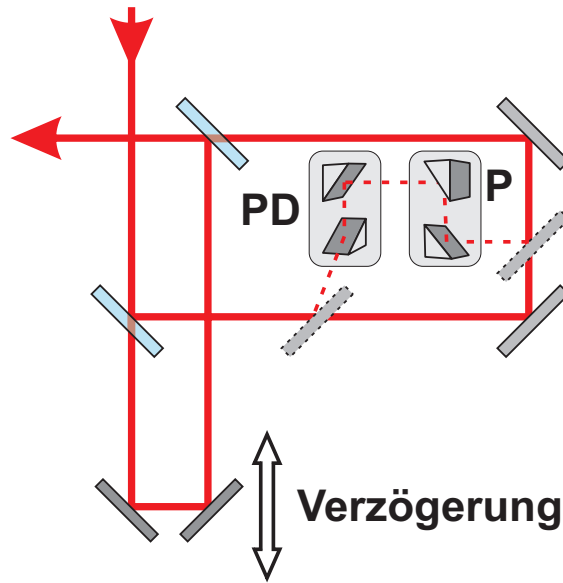


Abbildung 4.4: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung eines Pump-Probe Pulspaars mit zueinander parallelen oder senkrechten Polarisationen. Die Doppelpulse werden in einem Interferometer vom Mach-Zender Typ erzeugt. In einem Arm des Interferometers kann durch Kippspiegel ein alternativer Strahlengang gewählt werden. In diesem wird die Polarisation des Pulses durch ein polarisationsdrehendes Periskop (**PD**) um  $90^\circ$  gedreht, anschließend wird die Strahlhöhe durch ein polarisationserhaltendes Periskop (**P**) wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht.

verwendet. Der Rest des Polarisationsformer-Aufbaus wurde bei den Pump-Probe Experimenten durch zwei Klappspiegel umgangen. Sowohl der Pump als auch der Probe-Puls hatten vor dem Interaktionsgebiet eine Energie von  $\mathcal{W} = 150 \text{ nJ}$  und wurden mit einer Linse der Brennweite  $f = 500 \text{ mm}$  in die MaBoS fokussiert. Aus Gleichung (2.52) ergibt sich unter der Annahme eines gaußförmigen ( $\text{TEM}_{00}$ ) Strahlprofils ein Fokusbereich von  $d_0 \approx 0,6 \text{ mm}$ . Modelliert man den Laserpuls im Fokus näherungsweise durch eine räumlich und zeitlich gaußförmige Intensitätsverteilung (2.53) (siehe Abschnitt 2.8), ergibt sich für die Spitzenintensität  $I_0 \approx 8 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ . Die durchgeführten Simulationen (Abschnitt 4.4.1) zeigen, dass Pulse dieser Dauer und Spitzenintensität zu einer Depopulation des Grundzustandes um weniger als 10% führen, so dass Starkfeldeffekte nur einen geringen Anteil an der Dynamik haben.

Das erzeugte Ionensignal wurde elektronisch verstärkt (*Phillips Scientific 6954*) und durch ein Speicheroszilloskop vom Typ *LeCroy LC564 DL* als Funktion der Flugzeit aufgenommen. Das Speicheroszilloskop wurde so konfiguriert, dass das Signal mehrerer, typischerweise  $4 \cdot 862 = 3448$ , Laserpulse aufsummiert wurde<sup>4</sup> und dann computergesteuert ausgelesen wurde. Der selbe Computer steuert auch die Verzögerungsstrecke, so dass die Steuerung der Experimente vollständig mit Hilfe eines in LabVIEW 6.02 geschriebenen Programms ("`Lab-View\MabosMess\MM-OS_v3-Avantes.vi`") erfolgen konnte.

<sup>4</sup>Das verwendete Speicheroszilloskop kann genau 862 Spuren mit vollen 1 kHz aufnehmen, bevor diese Daten aufsummiert werden müssen, so dass eine kurze Totzeit anfällt.

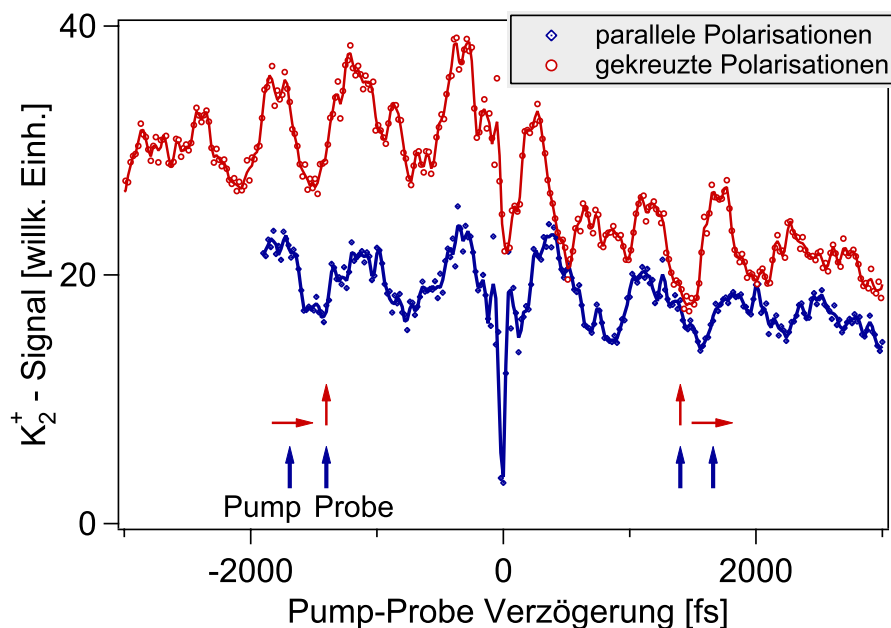


Abbildung 4.5:  $K_2^+$  Pump-Probe-Signal für parallele Polarisation (**blaue Rauten**) und für gekreuzte Polarisation (**rote Kreise**) des Pump- und Probe-Pulses. Die Polarisationsrichtung von Pump- und Probe-Puls sind jeweils durch Pfeile angedeutet. Die durchgezogenen Linien dienen der klaren Darstellung. Gekreuzte Polarisationen von Pump- und Probe-Puls führen zu einer höheren Ionenausbeute im Vergleich zu parallelen Polarisationen. Außerdem ändert sich der Verlauf der beobachteten transienten Dynamik.

Abbildung 4.5 zeigt die Ergebnisse der Pump-Probe Messung. Das  $K_2^+$  Pump-Probe-Signal für parallele Polarisationen von Pump- und Probe-Puls (Abbildung 4.5, untere Kurve) ist, da für beide die gleiche Intensität gewählt wurde, symmetrisch bezüglich des Zeitnullpunktes. In der Pump-Probe-Dynamik lässt sich klar eine einzelne dominierende Oszillationsperiode erkennen. Eine Fourieranalyse des Pump-Probe-Signals (Abbildung 4.6, fette, blaue Linie) bestätigt dies und offenbart eine Periodendauer von  $T_\nu = 750$  fs, entsprechend einer Wellenzahl von  $\Delta E_\nu = 45$  cm<sup>-1</sup>. Diese Frequenz kann einer Dynamik eines Wellenpakets im  $2^1\Pi_g$ -Zustand, das um die Schwingungsquantenzahl  $\nu \approx 26$  zentriert ist, zugeordnet werden. Die so ermittelte Schwingungsquantenzahl ist konsistent mit den Ergebnissen der Franck-Condon-Analyse (siehe Tabelle 4.1).

Für parallele Polarisationen ist also der dominante Anregungsmechanismus der, dass der Pump-Puls sowohl den  $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang, als auch den  $2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ -Übergang anregt. Der Probe-Puls ionisiert dann das Molekül, ausgehend vom  $2^1\Pi_g$ -Zustand. Dies ist der oben bereits erwähnte  $\Pi$ -Ionisationspfad. Der A-Ionisationspfad würde zu einer Wellenpaketdynamik im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand führen, was zu einem Anteil am Ionisationssignal führen würde, der eine Oszillation mit der Periodendauer  $T_\nu \approx 520$  fs (siehe Tabelle 4.1) aufweist. Das fast vollständige Fehlen dieses Frequenzanteils im Fourierpektrum des Pump-Probe-Signals bei Anregung mit parallelen Polarisationen zeigt, dass dieser Ionisationspfad durch die ungünstige relative Polarisationsrichtung beider Pulse effektiv unterdrückt wird.

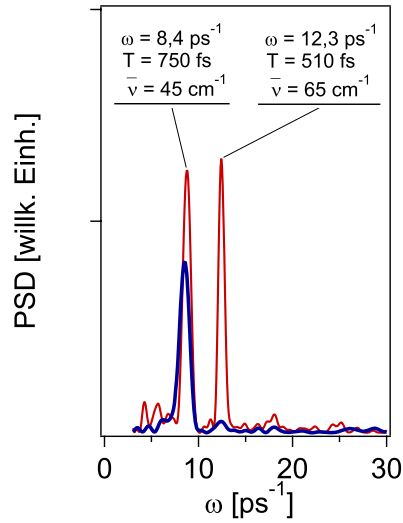


Abbildung 4.6: Intensität (PSD) der Fouriertransformierten des  $K_2^+$  Pump-Probe-Signals. **blaue, fette Linie:** parallele Polarisationen; **dünne, rote Linie:** gekreuzte Polarisationen. Für die zwei herausragenden Peaks ist jeweils neben der Frequenz  $\omega$  die entsprechende Periodendauer  $T$  und die Wellenzahl angegeben. Für parallele Polarisationen zeigt die Fourieranalyse nur einen Peak bei  $T_\nu \approx 740$  fs, der einer Dynamik im  $2^1\Pi_g$ -Zustand zuzuordnen ist. Für gekreuzte Polarisationen tritt ein weiterer Peak bei  $T_\nu \approx 510$  fs auf, der einer Wellenpaketdynamik im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand zugeschrieben werden kann

Aus der Tatsache, dass eine Dynamik des  $2^1\Pi_g$ -Zustands im  $K_2^+$ -Signal sichtbar ist, folgt unmittelbar, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit aus dem  $2^1\Pi_g$ -Zustand abhängig vom Kernabstand ist. Da das Signal für verschwindende Verzögerungszeit minimal ist und das erste Maximum etwa bei der halben Periodendauer von etwa 350 fs liegt, folgt, dass die Ionisation bevorzugt am äußeren Umkehrpunkt stattfindet. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von Nicole et. al. [81]. Im zu  $K_2$  isoelektrischen  $Na_2$  wurden durch [74] ganz ähnliche Ergebnisse erbracht. Auch dort wurde festgestellt, dass die Ionisation aus dem  $2^1\Pi_g$ -Zustand bevorzugt bei großen Kernabständen stattfindet. Als Erklärungsansatz wurde der Mechanismus einer indirekten Ionisation über einen doppelt angeregten Zwischenzustand gegeben. Sollte dies auch für  $K_2$  zutreffen, ist zu fragen, ob die Annahme einer von der Polarisationsrichtung unabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit relativiert werden muss. Da nichts über die relevanten Übergangsdipolmomente der autoionisierenden Zustände von  $K_2$  bekannt ist, wird diese Prämisse im Folgenden dennoch als Arbeitshypothese verwendet.

Das  $K_2^+$ -Signal für gekreuzte Polarisationen von Pump- und Probe-Puls zeigt eine anders gartete Dynamik als im Fall paralleler Polarisationen. Zunächst ist aus Abbildung 4.5 ersichtlich, dass die Stärke des Signals wie erwartet für gekreuzte Polarisationen signifikant höher als für parallele Polarisationen ausfällt. Weiterhin fällt auf, dass das Signal asymmetrisch bezüglich des Zeitnullpunktes ist. Da die Intensitäten von Pump- und Probe-Puls gleich waren, lässt sich daher auf eine partielle „edge-on“-Ausrichtung der  $K_2$ -Moleküle durch die Überschallexpansion schließen. Eine horizontale Ausrichtung der Molekülachse führt dazu, dass ein Pump-Probe Pulspaar mit horizontal polarisiertem Pump-Puls und vertikalem Probe-Puls optimal an die Molekülorientierung angepasst ist, während ein Pump-Probe Pulspaar mit vertikal polarisier-

tem Pump-Puls und horizontal polarisiertem Probe-Puls nicht optimal an die Übergangsdipolmomente angepasst ist.

Der zeitliche Verlauf des  $K_2^+$ -Signals als Funktion der Verzögerungszeit enthält für gekreuzte Polarisationen keine so klare Struktur wie bei paralleler Polarisationen. Die Fourieranalyse (Abbildung 4.6, dünne rote Linie) enthüllt, dass im Fall von gekreuzten Polarisationen zwei Zeitkonstanten eine dominante Rolle spielen. Neben der Dynamik im  $2^1\Pi_g$ -Zustand mit einer Periodendauer von  $T_\nu = 750$  fs gibt es noch eine weitere Komponente mit einer Periodendauer von etwa  $T_\nu \approx 510$  fs. Diese kann wie oben bereits erwähnt einer Wellenpaketdynamik A  $1\Sigma_u^+$ -Zustand und damit dem A-Ionisationspfad zugeordnet werden. Wie erwartet öffnet sich durch die gekreuzte Polarisation der beiden Laserpulse dieser zusätzliche Ionisationskanal. Der erste, parallel zur Molekülorientierung polarisierte Laserpuls treibt dabei den A  $1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang, während der zweite Puls, der senkrecht zur Molekülachse polarisiert ist, optimal an den  $2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ -Übergang angepasst ist und zusätzlich noch das Molekül ionisiert.

#### 4.4.1 Simulation der Wellenpaketdynamik

Um eine weitergehende Analyse der Pump-Probe Messungen zu ermöglichen, wurde eine Simulation der Wellenpaketdynamik der Anregung von  $K_2$  durchgeführt. Dazu wurden die in Abbildung 4.1 gezeigten und von C. Meier und F. Spiegelman berechneten [82] Potenzialkurven und Übergangsdipolmomente verwendet. Zu Details zur Berechnung der Potenziale und Momente sei auf [96] verwiesen. Experimentelle Ergebnisse bestätigen [78; 97; 98; 99], dass die Übergangsdipolmomente von Alkali-Dimeren vom Kernabstand abhängig sind, so dass dies in der Simulation berücksichtigt wurde.

Die Kernwellenfunktion  $\psi_X(R,t)$  eines elektronischen Zustands X wurde als Funktion des Kernabstands  $R$  beschrieben. Die Gesamtwellenfunktion aller berücksichtigter elektronischer Zustände lässt sich demnach als Zustandsvektor repräsentieren:

$$\Psi(R,t) = (\psi_X(R,t), \psi_A(R,t), \psi_{4\Sigma}(R,t), \psi_{2\Pi}(R,t), \psi_{5\Sigma}(R,t)). \quad (4.12)$$

Es wurde davon ausgegangen, dass sich das System vor der Wechselwirkung mit dem Laser im elektronischen Potenzial X  $1\Sigma_g^+$  im Schwingungsgrundzustand  $\psi_{X,\nu''=0}(R)$  befindet. Die Form von  $\psi_{X,\nu''=0}(R)$  wurde durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung  $H_0\psi_{X,\nu''=0}(R) = E\psi_{X,\nu''=0}(R)$  bestimmt. Der wechselwirkungsfreie Hamilton-Operator  $H_0 = T + V_X(R)$  besteht aus dem Potenzial des elektronischen Grundzustandes  $V_X(R)$  und dem kinetischen Operator der in Ortsdarstellung auf dem für  $R_i$  verwendetem Gitter als Matrix  $T_{ij} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_k \mathcal{F}_{ik}^{-1} k^2 \mathcal{F}_{kj}$  mit der effektiven Masse  $\mu$  und der Matrixdarstellung der (inversen) diskreten Fouriertransformation  $\mathcal{F}_{kj}$  ( $\mathcal{F}_{ik}^{-1}$ ) dargestellt wird.

Die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors  $\Psi(R,t)$  wurde durch sukzessive Anwendung des Zeitentwicklungsoperators

$$U(t + \Delta t, t) \approx \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} H(t + \Delta t/2) \Delta t \right] \quad (4.13)$$

im Rahmen der „split-Operator“-Methode [100; 101] durchgeführt. Der Hamilton-Operator des Systems  $H = T + V_P + V_W$  wurde dazu aufgeteilt in den kinetischen Teil  $T$ , welcher

durch Fourier-Techniken behandelt wurde und den potenziellen Anteil, der aus dem Potenzial  $V_P$  im elektronischen Potenzial  $P = 4\Sigma, 2\Pi, 5\Sigma$  und der Wechselwirkung  $V_W$  besteht. Die Wechselwirkung  $V_W$  mit dem Laser lässt sich im Rahmen der Dipolnäherung (siehe Abschnitt 2.2) durch  $V_W(t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t)$  beschreiben. Im Rahmen der „rotating-wave“-Näherung lässt sich damit der Operator der Potenziellen Energie in Matrixform durch

$$V(R,t) = \begin{pmatrix} V_X(R) & -\frac{\mathcal{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{A-X}}{2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\mathcal{E}^*(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{A-X}}{2} & V_A(R) - \hbar\omega_0 & -\frac{\mathcal{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{4\Sigma-A}}{2} & -\frac{\mathcal{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A}}{2} & -\frac{\mathcal{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{5\Sigma-A}}{2} \\ 0 & -\frac{\mathcal{E}^*(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{4\Sigma-A}}{2} & V_{4\Sigma}(R) - 2\hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\mathcal{E}^*(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{2\Pi-A}}{2} & 0 & V_{2\Pi}(R) - 2\hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & -\frac{\mathcal{E}^*(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{5\Sigma-A}}{2} & 0 & 0 & V_{5\Sigma}(R) - 2\hbar\omega_0 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

beschreiben, wobei  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_{\omega_0}(t)$  die durch (2.22) definierte komplexe Einhüllende des elektrischen Feldes ist und  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz der betrachteten Übergänge ist. In Gleichung (4.14) wurden nur Einphotonen-Übergänge berücksichtigt.

In erster Ordnung Störungstheorie ist die Wellenfunktion des ionisierten Zustandes gegeben durch [81; 102]

$$\psi_I(E,R,t) = \sum_{P=4\Sigma, 2\Pi, 5\Sigma} -i \int_{-\infty}^t dt' e^{-i(E+V_I(R)(t-t'))} \mathcal{E}(t) \mu_{I-P}(R) \psi_P(R,t). \quad (4.15)$$

dabei ist  $V_I(R)$  das Potenzial des  $K_2^+ 2\Sigma_g^+$ -Zustands und  $\mu_{I-4\Sigma}(R), \mu_{I-2\Pi}(R), \mu_{I-5\Sigma}(R)$  die Ionisations-Übergangsdipolmomente. Deren Ortsabhängigkeit wurde analog zu [81] über ein lineares Modell abgebildet. Vernachlässigt man die Interferenzen im Endzustand erhält man für das Ionensignal

$$S_{\text{Ion}} \propto \sum_{P=4\Sigma, 2\Pi, 5\Sigma} \int dt \int dr |\mathcal{E}(t) \mu_{I-P}(R)|^2 |\psi_P(R,t)|^2. \quad (4.16)$$

Die Molekülausrichtung im Molekularstrahl in Folge der Überschallexpansion wurde berücksichtigt, indem von einer Verteilung  $P(\theta)$  des Winkels  $\theta$  zwischen Molekül und z-Achse ausgegangen wurde. Da die Verteilung der Molekülausrichtung im Verwendeten Molekularstrahl unbekannt ist, wurde das gewählte  $P(\theta) \propto \cos^2(\theta)$  an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Die Simulation wurde für eine Reihe von Winkeln  $\theta$  durchgeführt und das durch  $P(\theta)$  gewichtete Mittel des Ionensignals berechnet.

Die Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis einer solchen Simulation im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. Der Signalverlauf für parallele Polarisationen der Anregungspulse in Abhängigkeit der Pump-Probe Verzögerung (Abbildung 4.7a) wird durch die Simulation hervorragend wiedergegeben, wenn für das Ionisationsmoment ein linearer Verlauf gewählt wird:  $\mu_{I-2\Pi}(R) \propto 1R + 0,5$ . Eine Analyse der Zustandsbesetzungen ergibt, dass die Zustände  $4 \ ^1\Sigma_g^+$  und  $5 \ ^1\Sigma_g^+$  für die Ionisation von  $K_2$  bei der untersuchten Anregungswellenlänge keine Rolle

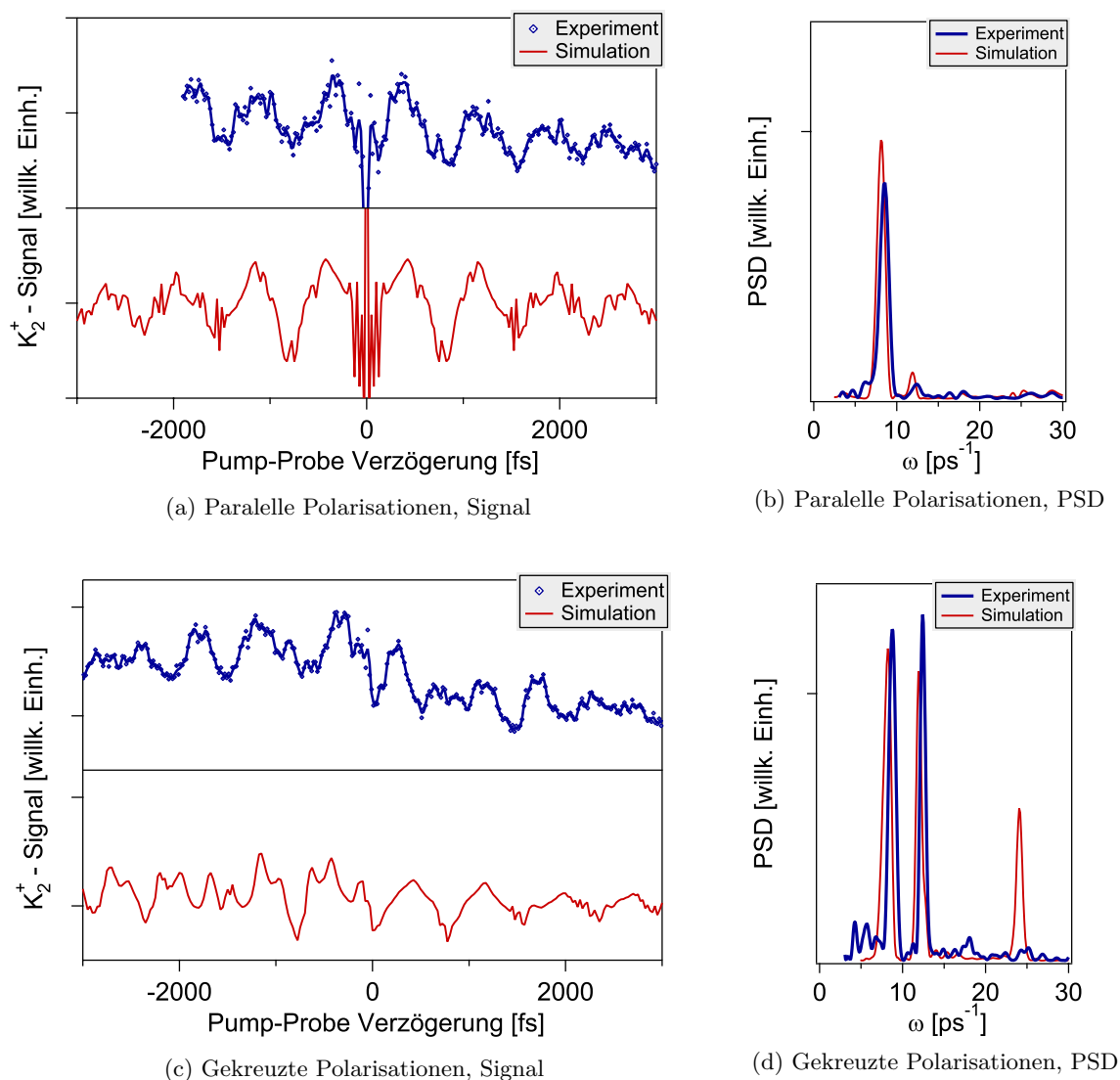


Abbildung 4.7: Vergleich der Moleküldynamiksimulation (**dünne, rote Linie**) der Ionisation von  $K_2$  mit den experimentellen Ergebnissen (**blaue Symbole**). Durch ein lineares Modell für die Abhängigkeit des Ionisationsmoments vom Kernabstand können die experimentellen Ergebnisse für parallele Polarisierungen (**a**) und die Fouriertransformierte des Signals (**b**) gut wiedergegeben werden. Für gekreuzte Polarisierungen (**c**) ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Simulation zeigt, dass sich ein zusätzlicher Ionisationspfad öffnet, der über eine Besetzung im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand verläuft. Dieser führt zu einem zusätzlichen Fourierpeak (**d**) bei einer Periodendauer von 520 fs. Im Unterschied zum Experiment zeigt die Fouriertransformierte des simulierten Signals einen weiteren Peak bei 260 fs der darauf zurückzuführen ist, dass in der Simulation die Anregung bei mittleren Kernabständen des  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustands erfolgt.

spielen, was die Ergebnisse der FCF-Analyse bestätigt. Die Fouriertransformierte des Pump-Probe-Signals (Abbildung 4.7b) zeigt erneut, dass für parallele Polarisationen die für den  $\Pi$ -Ionisationspfad charakteristische Dynamik im  $2^1\Pi_g$ -Zustand dominiert. Auffallend ist, dass der Fourier-Peak der Simulation gegenüber dem des Experimentes etwas zu kleineren Frequenzen verschoben ist. Dies ist möglicherweise auf die Näherung des realen Laserspektrums durch ein gaußförmiges Spektrum zurückzuführen. Bei gleicher zeitlicher FWHM Pulslänge ist die spektrale Breite eines Gaußpulses deutlich schmaler als die des gemessenen Spektrums.

Für gekreuzte Polarisationen (Abbildung 4.7d) lässt sich die Asymmetrie des Pump-Probe-Signals durch eine Verteilung der Molekülorientierung in Form von  $P(\theta) \propto \cos^2(\theta)$  teilweise reproduzieren. Eine noch schmalere Winkelverteilung führt jedoch zu keiner signifikant besseren Übereinstimmung. Der zeitliche Verlauf des berechneten Signals stimmt mit dem des Experiments in gewissen Charakteristika überein, eine volle Übereinstimmung ist jedoch nicht gegeben. Die Fouriertransformierte zeigt, dass der prinzipielle Mechanismus durch die Theorie dennoch reproduziert wird: für gekreuzte Polarisationen erhält man ähnlich wie im Experiment ein zusätzliches Signal bei einer Periodendauer von etwa 520 fs, das Rückschluss auf eine Dynamik im  $A^1\Sigma_u^+$ -Zustand gibt und damit den A-Ionisationspfad aufzeigt.

Innerhalb des A-Ionisationspfades findet die resonanzunterstützte Zweiphotonen-Ionisation über den  $2^1\Pi_g$ -Zustand im Rahmen der Simulation bei mittleren Kernabständen statt, so dass im Fourierpektrum des Signals ein weiterer Peak bei einer Periodendauer von ca. 260 fs auftaucht, der in der Fouriertransformierten des experimentellen Signals nicht vorhanden ist. Der Ort des Übergangs wird durch ein Zusammenspiel des Übergangsdipolmoments  $\mu_{2\Pi-A}(R)$  (siehe Abbildung 4.1b), der Franck-Condon-Faktoren des  $2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ -Übergangs, die einen Übergang bei kleinen Kernabständen begünstigen und des Übergangsmoments  $\mu_{I-2\Pi}(R)$  der Ionisation bestimmt, das eine Ionisation bei großen Kernabständen bevorzugt. Möglicherweise reicht ein einfaches lineares Modell für den Verlauf des Ionisationsmoments zu einer in dieser Hinsicht realistischen Beschreibung nicht aus. Die starke Vereinfachung des Ionisationsschrittes ist wahrscheinlich ebenso für andere Unterschiede zwischen dem experimentellen und dem simulierten zeitlichen Verlauf des Pump-Probe Signals verantwortlich. Eventuell muss doch von einer polarisationsabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit ausgegangen werden oder bei der Berechnung des Ionisationsschrittes muss die Besetzung und die Dynamik im  $K_2^+ 2\Sigma_g^+$ -Ionisationszustand mit berücksichtigt werden.

Die Abbildung 4.8 zeigt eine Analyse der Ionisationspfade für zwei ausgewählte Molekülorientierungen. Dazu wurden die Anteile des Ionisationssignals durch den  $\Pi$ -Ionisationspfad und A-Ionisationspfad getrennt berechnet. Für eine Molekülorientierung von  $\theta = 45^\circ$  (Abbildung 4.8a) bilden alle Dipolmomente  $\boldsymbol{\mu}$  mit dem Polarisationsvektoren  $\boldsymbol{\epsilon}$  sowohl von horizontaler als auch von vertikaler Polarisation einen Winkel von  $45^\circ$ . Dadurch sind beide Polarisationsrichtungen gleichwertig und naturgemäß ergibt sich kein Unterschied zwischen dem Signal für parallele und für gekreuzte Polarisationen. Wie bereits diskutiert, ist einerseits die Ionisation bei großen Kernabständen begünstigt, andererseits führt der  $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ -Übergang zu einem Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt des  $A^1\Sigma_u^+$  ( $\nu \approx 20$ ) - Zustandes und der  $2^1\Pi_g \leftarrow A^1\Sigma_u^+$ -Übergang findet ebenfalls bevorzugt bei kleinen Kernabständen statt. Dadurch wird, wie in Abbildung 4.8a zu sehen, der A-Ionisationspfad gegenüber dem  $\Pi$ -Ionisationspfad weitestgehend unterdrückt. Das Gesamtsignal in Abbildung 4.8a ist nicht die Summe der Signale aus dem A-Ionisationspfad und dem  $\Pi$ -Ionisationspfad, da es einerseits zu Interferenzeffekten zwischen den Pfaden kommt und andererseits noch die direkte Dreiphotonen-Ionisation durch

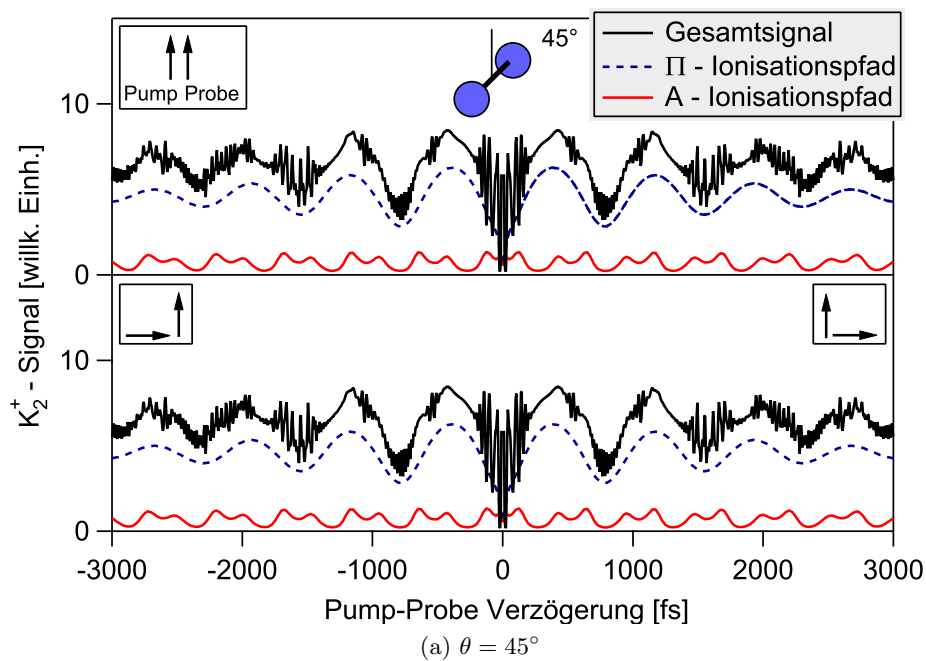
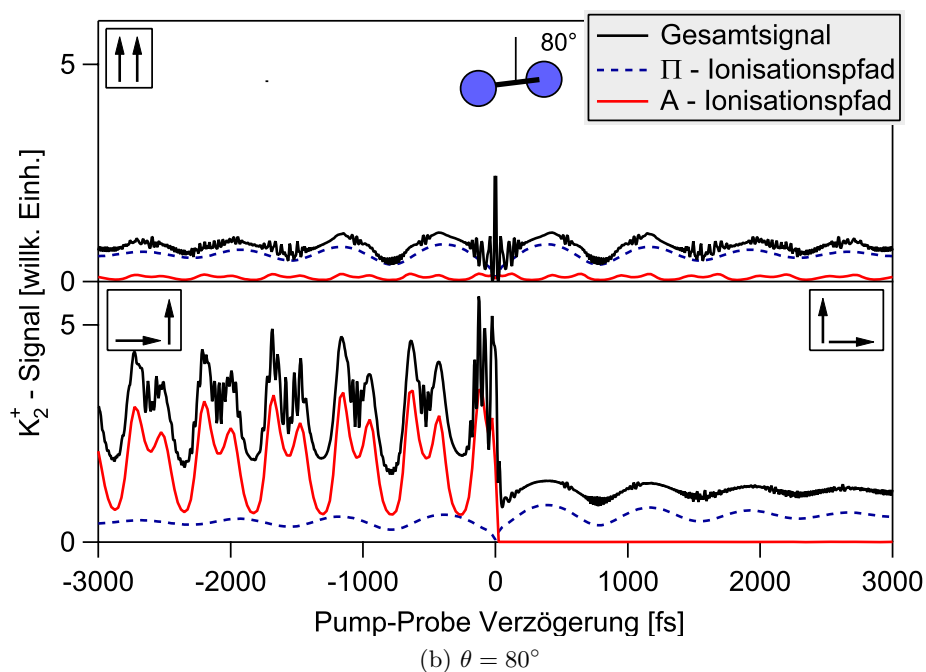

 (a)  $\theta = 45^\circ$ 

 (b)  $\theta = 80^\circ$ 

Abbildung 4.8: Analyse der Ionisationspfade für zwei ausgewählte Molekülorientierungen. (a)  $\theta = 45^\circ$ , (b)  $\theta = 80^\circ$ . Gezeigt ist jeweils das Gesamtsignal der Ionisation (**fette, schwarze Linie**) sowie die Anteile durch den  $\Pi$ -Ionisationspfad (**gestrichelte, blaue Linie**) und den A-Ionisationspfad (**dünne, rote Linie**) jeweils für einen Doppelpuls mit parallelen Polarisationen (**obere Teilgraphen**) und mit gekreuzten Polarisationen (**untere Teilgraphen**).



einen der beiden Pulse möglich ist, die zu einem konstanten Anteil am Pump-Probe-Signal führt. Dennoch überwiegt für  $\theta = 45^\circ$  im Gesamtsignal klar eine einzelne Oszillation mit der Periodendauer  $T_\nu \approx 760$  fs die auf den II-Ionisationspfad zurückzuführen ist.

Im ausgerichteten Molekularstrahl dominieren Moleküle, die senkrecht zur Vertikalen, also mit  $\theta > 45^\circ$ , ausgerichtet sind. In Abbildung 4.8b sind die Ergebnisse einer Analyse der Ionisationspfade für  $\theta = 80^\circ$  dargestellt. Für parallele Polarisationen (Abb. 4.8b, oberer Teil) ist das Dipolmoment  $\mu_{A-X}$  des  $A \ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow X \ ^1\Sigma_g^+$ -Übergangs nahezu senkrecht zum Polarisationsvektor der Laserpulse, so dass ein effektiver Übergang nicht stattfinden kann. Insgesamt ist das zeitabhängige Signal dadurch viel kleiner als für  $\theta = 45^\circ$ . Aus denselben Gründen wie oben diskutiert dominiert auch hier der II-Ionisationspfad. Im Gesamtsignal ist deshalb weiterhin die Periodendauer  $T_\nu \approx 760$  fs beherrschend. Im Fall von gekreuzten Polarisationen muss zwischen vertikal polarisiertem Pump-Puls und horizontal polarisiertem Probe-Puls einerseits und horizontal polarisiertem Pump-Puls und vertikal polarisiertem Probe-Puls andererseits unterschieden werden. Im ersten Fall (Abb. 4.8b, unterer Teil,  $t > 0$ ) wird der A-Ionisationspfad doppelt unterdrückt, da beide Dipolübergangsmomente  $\mu_{A-X}$  und  $\mu_{\Pi-A}$  jeweils nahezu senkrecht zum jeweiligen Polarisationsvektor orientiert sind. Das Signal aufgrund des II-Ionisationspfades ist hingegen identisch wie bei parallelen Polarisationen, da der II-Ionisationspfad nicht sensitiv auf die Polarisationsrichtung des Pump-Pulses ist. Dadurch dominiert auch hier der II-Ionisationspfad und das Gesamtsignal ist gering. Für horizontal polarisiertem Pump-Puls und vertikal polarisiertem Probe-Puls Abb. 4.8b, unterer Teil,  $t < 0$ ) ist der Polarisationsvektor des Pump-Pulses nahezu parallel zu  $\mu_{A-X}$ , während der des Probe-Pulses nahezu parallel zu  $\mu_{\Pi-A}$  ist. Dies unterstützt den A-Ionisationspfad, der im Vergleich zur Situation bei parallelen Polarisationen ein etwa um den Faktor  $(\mu_{\Pi-A} \cdot \epsilon_{1,\perp} / \mu_{\Pi-A} \cdot \epsilon_{1,\parallel})^2 = (\cos(10^\circ) / \cos(80^\circ))^2 \approx 32$  größeres Signal liefert. Dadurch ist in diesem Fall der A-Zustand im Gesamtsignal dominant. Auch hier ist gut die Periodenverdopplung des  $T_\nu \approx 520$  fs Signals zu sehen, die dadurch verursacht wird, dass der Ionisationsschritt des A-Ionisationspfades in der Simulation bei mittleren Kernabständen stattfindet.

Das experimentelle Gesamtsignal ergibt sich als Ensemblemittel über alle Molekülorientierungen. Im Fall von parallelen Polarisationen dominiert so eine einzelne Dynamik das Gesamtsignal. Im Fall von gekreuzten Polarisationen ergibt sich eine Mischung aus der Dynamik des II-Ionisationspfades und des A-Ionisationspfades.

Insgesamt gesehen kann die polarisationssensitive Dynamik der Ionisation von  $K_2$ , auch durch die Ergebnisse der Simulation, gut verstanden werden. Im Folgenden soll es nun darum gehen, die Ionisation mit komplexen, polarisationsgeformten Pulsformen zu optimieren.

## 4.5 Optimierung polarisationsgeformter Pulse

Im letzten Abschnitt wurde am Beispiel von Doppelpulsen gezeigt, dass sowohl die Anregungsdynamik als auch die Ionisationsausbeute von  $K_2$  sensitiv auf die Polarisations-eigenschaften des verwendeten Laserlichtes ist. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit es möglich ist, die Ionisation von  $K_2$  durch polarisationsgeformte Pulse noch weiter zu optimieren. Durch Verwendung der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Technik können Pulse erzeugt werden, deren Polarisationszustand im Verlauf des Laserpulses auf komplexe Weise variiert und die so flexibel an die Aufgabenstellung, hier die Ionisation von  $K_2$ -Dimeren, angepasst werden können.

Da entscheidende experimentelle Parameter wie die Rotationstemperatur und Ausrichtung der Moleküle nicht genau bekannt sind, kommt eine ab-initio Berechnung der optimalen Pulsform nicht in Frage. Statt dessen wurde ein evolutionärer Algorithmus angewandt, der die optimale Pulsform iterativ durch das Experiment bestimmt.

Der Aufbau des verwendeten Polarisationsformers ist im Abschnitt 3.3 beschrieben. Nach Durchlaufen des Pulsformers wird der Laserstrahl mit einer Linse der Brennweite  $f = 500$  mm in das Interaktionsgebiet der MaBoS fokussiert. Die Pulsenergie, gemessen unmittelbar vor dem Eingangsfenster der MaBoS, wurde auf  $\mathcal{W} = 360$  nJ eingestellt. Die Pulsenergie ist also vergleichbar mit der Gesamtenergie der Doppelpulssequenz, die bei den Pump-Probe-Experimenten zum Einsatz kam. Dies stellt sicher, dass das für die Effektivität des evolutionären Algorithmus wichtige Signal-Rauschverhältnis auch bei ungünstigen Pulsformen noch akzeptabel ist. Für bandbreitenlimitierte Pulse mit flacher Phase ergibt sich daraus eine Maximalintensität von  $I_0 \approx 2 \cdot 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>.

Das erzeugte Ionensignal wird wieder elektronisch verstärkt (*Phillips Scientific 6954*), dann aber über einen Boxcar-Verstärker (*Stanford Research Systems, Gated Integrator & Boxcar Integrator Model SR250*), dessen Zeitfenster auf das  $K_2^+$ -Signal eingestellt wurde, aufintegriert. Das Programm zur Durchführung des evolutionären Algorithmus wurde ebenfalls in LabVIEW 6.02 realisiert ("`K2_Würzburg_Kollaboration\Messprog\Pulseshaper\Shaper_Control.llb\DISPLAY8 - Evolutionärer Algorithmus(Parallele Ausführung).vi`"). Dieses steuerte den Phasenmodulator *SLM-256-NIR-PHS+AMP* der Firma *Cambridge Research & Instrumentation* an und nahm das Signal des Boxcar-Verstärkers über eine Datenerfassungskarte vom Typ *National Instruments PCI-6034E* auf.

Der verwendete evolutionäre Algorithmus ist in [103] beschrieben und folgt weitgehend dem Konzept der Evolutionsstrategie [104]. Jeder Puls wird durch die Phasen charakterisiert, die an die Pixel der beiden Displays angelegt wurde. Dabei wurden jeweils zwei benachbarte Pixel mit der selben Phase belegt (binning), so dass sich die Anzahl der Parameter pro Puls auf insgesamt 128 reduziert. Jede Generation bestand aus  $N = 50$  Pulsformen, die in der ersten Generation zufällig gewählt wurden. Die folgenden Generationen wurden erzeugt, indem die erfolgreichsten Pulsformen der letzten Generation übernommen wurden und neue Pulsformen erstellt wurden, die mit Hilfe von Mutation und Kreuzung aus den erfolgreichen Pulsformen der vorhergehenden Generation erzeugt wurden. Nähere Details zum Prinzip eines evolutionären Algorithmus finden sich im Abschnitt 5.3.4 bei der Beschreibung des Optimierungsalgorithmus der bei den dort beschriebenen Experimenten zum Einsatz kam.

Die Fitness ist das Maß für den Erfolg jeder erzeugten Pulsform. Um Schwankungen der experimentellen Parameter auszugleichen, wurde für diese nicht das absolute  $K_2^+$ -Ionensignal verwendet, sondern die relative Verbesserung gegenüber dem Ionensignal eines ungeformten Pulses, das in jeder Generation nochmals gemessen wurde.

Um die Optimierungseffekte, die erst durch eine Anpassung des zeitlichen Verlaufs des Polarisationsvektors ermöglicht werden, von solchen zu unterscheiden, die auch durch reine Phasenmodulation möglich sind, wurden zwei Optimierungen parallel durchgeführt, indem nach jeder Generation zwischen den beiden Optimierungen gewechselt wurde. Neben der Optimierung des  $K_2^+$ -Ionensignals durch Polarisationsformung wurde eine zweite Optimierung durchgeführt, bei der lediglich Phasenformung eingesetzt wurde. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, kann mit Hilfe des Polarisationsformers reine Phasenformung realisiert werden, indem auf beide

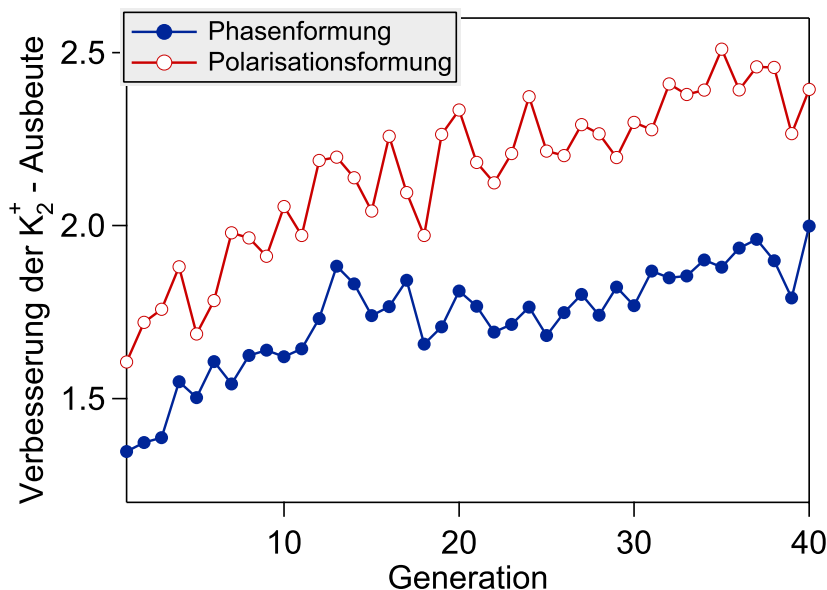


Abbildung 4.9: Optimierung des  $K_2^+$ -Ionensignals mit Hilfe von Phasen- bzw. Polarisationsgeformten Laserpulsen. **leere, rote Symbole:** Polarisationsformung; **gefüllte, blaue Symbole:** Phasenformung. Aufgetragen ist das relative Ionensignal, bezogen auf einen ungeformten Puls, im Mittel der besten 10 Pulsformen innerhalb einer Generation.

Lagen des zweilagigen LC-SLMs dieselbe Phasenmaske angelegt wird. Bei der Optimierung mit Phasenmodulation wurde auf binning verzichtet und die volle Anzahl von 128 Pixeln benutzt. Dadurch ist die Anzahl von Parametern für beide Optimierungen gleich. Außerdem wurden, damit für beide Optimierungen dieselben experimentellen Voraussetzungen gelten, beide Optimierungen parallel durchgeführt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Ergebnisse beider Optimierungen direkt vergleichbar sind.

Die Abbildung 4.9 zeigt das Resultat dieser Optimierungen, zum einen mit Polarisations- und Phasenformung (obere/rote Kurve), zum anderen mit reiner Phasenformung (untere/blaue Kurve). Im Verlauf der Optimierung mit reiner Phasenmodulation gelingt es dem evolutiven Algorithmus, den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes so an die induzierte Moleküldynamik und die für die elektronischen Übergänge relevanten Franck-Condon-Fenster anzupassen, dass eine Steigerung der Ionenausbeute um einen Faktor 2 gegenüber ungeformten, kurzen Pulsen erreicht werden kann. Durch Ausnutzen der zusätzlichen Freiheitsgrade, die durch Polarisationsformung zugänglich sind, lässt sich dieser Faktor jedoch noch signifikant steigern, wie Abbildung 4.9 zeigt. Es gelingt dem Optimierungsalgorithmus also, Pulsformen zu finden, deren zeitlicher Verlauf des Polarisationsvektors in einer Art und Weise optimal an das Problem der Ionisation von  $K_2$  angepasst ist, die die Möglichkeiten reiner Phasenformung übersteigt.

Wie Abbildung 4.10 zeigt, hat der beste der durch die Optimierung erzeugten Pulse eine sehr komplexe zeitliche Struktur, sowohl die Einhüllende des elektrischen Feldes, als auch den Polarisationszustand betreffend. Hierbei zeigt sich ein häufiges Problem in Bezug auf die Interpretation von Ergebnissen von Optimierungsverfahren. Es ist nicht klar, welche der komplexen Strukturen für den Ionisationsmechanismus des optimalen Pulses wirklich nötig sind, welche

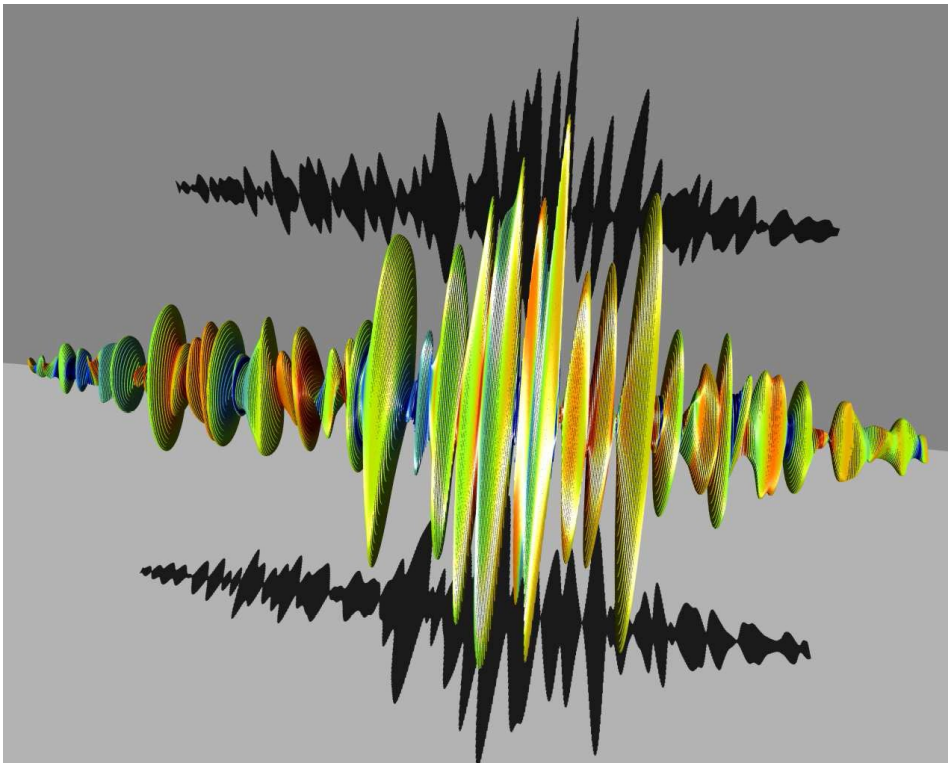


Abbildung 4.10: Darstellung des optimalen polarisationsgeformten Pulses der in Abbildung 4.9 gezeigten Optimierung in Pseudo-3D-Darstellung (siehe Abschnitt 3.3.3). Die Zeitachse verläuft von links (-1,5 ps) nach rechts (+1,5 ps). Die Farbgebung entspricht der Momentanfrequenz. **Grün**: Mittenfrequenz des Laserpulses; **Rot**: niedrigere Frequenz; **Blau**: höhere Frequenz.

nur unwesentliche Verbesserungen mit sich bringen, oder welche sogar überflüssig sind oder gar schaden. Da für die Optimierung nur begrenzt Zeit zur Verfügung steht und die Messung der Ionisationsrate mit experimentellen Unsicherheiten verbunden ist, ist auch nicht davon auszugehen, dass das globale Optimum des Suchraumes erreicht wurde. Daher ist eine Interpretation der gefundenen Pulsform schwierig.

Die wichtigste Erkenntnis der Optimierung mit polarisationsgeformten Laserpulsen ist aber die, dass es tatsächlich möglich ist, die vektorielle Natur der Laser-Molekül-Wechselwirkung mit Hilfe der Polarisationsformung und der sich damit neu ergebenden Freiheitsgrade, zu einer besseren Kontrolle der molekularen Dynamik zu nutzen.

## 4.6 Zusammenfassung

Durch die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente konnte gezeigt werden, dass die Möglichkeiten der kohärenten Kontrolle durch die Nutzung von polarisationsgeformten Laserpulsen signifikant erweitert werden können. Durch die Nutzung der vektoriellen Eigenschaften des Laserfeldes und der Laser-Molekül-Wechselwirkung kann die Wechselwirkung optimal an die räumliche Struktur eines molekularen Systems angepasst werden.

Es wurde dargelegt, dass  $K_2$  ein ideales Testsystem für polarisationssensitive Dynamik ist. Durch ein einfaches Modell wurde demonstriert, dass auch im Falle einer isotropen Verteilung der Molekülorientierung ein zeitabhängiger Polarisationszustand zu einer besseren Kontrolle der Ionisationsausbeute führen kann.

Durch Pump-Probe Experimente mit paralleler und gekreuzter Polarisation von Pump- und Probe-Puls wurde demonstriert, dass die Dynamik von  $K_2$  polarisationssensitiv ist und die Verwendung eines Pulspaars mit zueinander senkrechten Polarisationen einen zusätzlichen Ionisationskanal eröffnet. Numerische Simulationen bestätigen diesen Mechanismus und können die experimentellen Ergebnisse weitestgehend reproduzieren.

Eine Optimierung der Ionisationsausbeute an  $K_2$  wurde mit polarisationsgeformten und mit phasengeformten Pulsen durch einen adaptiven, evolutionären Algorithmus durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass polarisationsgeformte Pulse durch die Ausnutzung des Vektorcharakters der für die Wechselwirkung entscheidenden Größen eine bessere Kontrolle ermöglichen und zu einer höheren Ionenausbeute führen als rein phasengeformte Pulse.



## Kapitel 5

# Ausrichtung von Molekülen durch ultrakurze Laserpulse

In Kapitel 4 wurde bereits auf die Vektoreigenschaft der Laser-Molekül-Wechselwirkung eingegangen, die aus dem Wechselwirkungsterm  $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$  folgt. Die dreidimensionale räumliche Struktur des Moleküls wurde in Verbindung mit polarisationsgeformten Laserpulsen zu einer optimalen Kontrolle der Molekülionisation genutzt. In Abschnitt 4.2 wurde einerseits gezeigt, dass auch im Fall isotroper Molekülorientierung eine Verbesserung möglich ist, andererseits aber auch, dass die Kontrollmöglichkeiten für ausgerichtete Moleküle noch deutlich besser sind. In dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen experimentellen Aufbau wurde eine teilweise Ausrichtung der Moleküle durch eine Überschall-expansion mit Hilfe der Seeded-Beam-Technik erzeugt. Molekülausrichtung kann ebenfalls durch die Wechselwirkung des Molekülensembles mit einem kurzen, intensiven Laserpuls erzeugt werden [10; 105; 106]. Im vorliegenden Kapitel soll nun zum ersten Mal systematisch untersucht werden, inwiefern die auf diese Weise erzeugte molekulare Ausrichtung durch die Verwendung von phasengeformten Laserpulsen optimiert und kontrolliert werden kann. Nach einer Einführung in die Thematik der Molekülausrichtung durch Laserpulse und den Stand der Wissenschaft in Abschnitt 5.1 werden in Abschnitt 5.2 zunächst die theoretischen Grundlagen dargestellt. Das zur Messung der Molekülausrichtung verwendete Messprinzip, der verwendete experimentelle Aufbau sowie die Grundlagen des für die Optimierung verwendeten evolutionären Algorithmus werden in Abschnitt 5.3 vorgestellt. Naheliegender ist es, zunächst zu versuchen, mit optimal geformten Pulsen die erzielte Ausrichtung zu maximieren (Abschnitt 5.4). Als nächster Schritt wurde der zeitliche Verlauf der erzielten Molekülausrichtung mit Hilfe von optimal angepassten Pulsformen manipuliert (Abschnitt 5.5). Als entscheidender Kontrollparameter erwies sich dabei die Verwendung von Pulsen mit asymmetrischer spektraler Phase, was durch die Demonstration eines Einparameter-Kontrollschemas unter Verwendung von Pulsen mit kubischer Phase verifiziert wurde (Abschnitt 5.6). Abschließend wird die Kontrollmöglichkeit des zeitlichen Verlaufs der erzeugten Molekülausrichtung durch die Verwendung von Pulszügen untersucht (Abschnitt 5.7).

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden in Teilen in [107], [108] und [109] publiziert.

## 5.1 Einleitung und Stand der Wissenschaft

Die Möglichkeit zur Orientierung beziehungsweise Ausrichtung<sup>1</sup> von Molekülen in der Gasphase ist im Gebiet der Quantenkontrolle von Molekülen von doppeltem Interesse. Einerseits ist eine vollständige Kontrolle der Moleküldynamik und der elektronischen Zustände von Molekülen nur möglich, wenn es gelingt, die Moleküle in einer definierten Orientierung zu präparieren. Der andere wichtige Aspekt der Molekülausrichtung ist der, dass ein Molekül mit definierter Ausrichtung quantenmechanisch ein Wellenpaket im Raum der Rotationseigenzustände darstellt. Daher ist die Erzeugung, das Studium und die Kontrolle von Rotationswellenpaketen verbunden mit der Ausrichtung von Molekülen und umgekehrt. Genau wie im Fall der internen Freiheitsgrade der Molekülvibration lassen sich Übergänge in den Rotationsniveaus optisch induzieren und die (zeitliche) Dynamik der erzeugten Wellenpakete lässt Rückschlüsse auf die beteiligten energetischen Niveaus zu.

Es gibt aber wichtige Unterschiede im Vergleich zur Situation bei der Anregung und Untersuchung von Vibrationsdynamik. Ein wesentlicher besteht darin, dass in experimentell zugänglichen Temperaturbereichen nicht nur der Grundzustand der Rotationsniveaus bevölkert ist. In der Regel ist es auch experimentell nicht möglich, den Ausgangszustand des molekularen Quantensystems im Rotations-Grundzustand zu präparieren. Bei endlicher Temperatur liegt also immer ein statistisches Gemisch, ein Ensemble von Rotationsquantenzuständen vor. Daher stellt sich die grundsätzliche Frage, inwieweit die Mechanismen zur Kontrolle von Schwingungsdynamik mit Hilfe von geformten Laserpulsen auch zur Kontrolle der Rotationsdynamik Anwendung finden können. Dies soll im Rahmen dieses Kapitels der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

Natürlich beschränkt sich die Bedeutung der Möglichkeit zur gezielten Ausrichtung oder Orientierung von Molekülen nicht auf die Quantenkontrolle mit Laserpulsen. Weitere Anwendungen stellen beispielsweise die Untersuchung von Reaktionsdynamik, nichtlineare Optik, die Untersuchung von Elektron-Molekül Stößen und vieles mehr dar. Deshalb wurden schon früh Methoden entwickelt, die es ermöglichen, Molekülausrichtung herbeizuführen [10]. Ein Beispiel ist die bereits in Kapitel 4 erwähnte Ausrichtung in einem Molekülstrahl, der eine Überschallexpansion unter Anwesenheit eines Seedgases erfährt [94; 95; 110]. Eine naheliegende Methode zur Orientierung von Molekülen mit permanentem Dipolmoment stellt das Einbringen in ein starkes elektrisches Feld dar [111]. Da die Polarisierbarkeit  $\hat{\alpha}$  [83] praktisch aller Moleküle anisotrop ist, reicht prinzipiell auch das induzierte Dipolmoment  $\mathbf{P} = \hat{\alpha}\mathbf{E}$  aus, um das Molekül im Feld auszurichten. Im Labor erzeugbare statische Felder sind allerdings zu schwach für eine effektive Ausrichtung unpolarer Moleküle. Diese kann aber durch die starken optischen Felder eines Lasers erreicht werden. Durch das Wechselfeld wird zwar der Effekt der Orientierung durch das permanente Dipolmoment unterdrückt, da das durch das induzierte Dipolmoment auf das Molekül wirkende Drehmoment  $\mathbf{M} = \mathbf{P} \times \mathbf{E} = (\hat{\alpha}\mathbf{E}) \times \mathbf{E}$  aber unabhängig von der Feldrichtung ist, ist eine Ausrichtung des Moleküls auch über Wechselfelder möglich. Ist die Pulsdauer lang

---

<sup>1</sup>Sind die Moleküle innerhalb eines Ensembles parallel zu einer raumfesten Achse angeordnet, spricht man von **Ausrichtung**. Sind zusätzlich die Moleküle entlang dieser Achse in die selbe Richtung orientiert, so spricht man von **Orientierung**. Der verbleibende Freiheitsgrad, die Rotation des Moleküls um die ausgerichtete Achse, bleibt davon unberührt. Für die vollständige, dreidimensionale Kontrolle der räumlichen Orientierung des Moleküls muss auch dieser Winkel fixiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden homonukleare zweiatomige Moleküle untersucht, für die es keinen Unterschied zwischen Ausrichtung, Orientierung und dreidimensionaler Orientierung gibt.



im Vergleich zur Rotationsperiode des Moleküls, was typischerweise für Nanosekundenlaser der Fall ist, so hält die Ausrichtung an, solange der Laserpuls anhält. Nach Ende des Laserpulses ist die Molekülausrichtung wieder isotrop verteilt. Diese **adiabatische Ausrichtung** [10] von Molekülen ist bereits seit einiger Zeit experimentell demonstriert, hat aber den Nachteil, dass alle Untersuchungen am ausgerichteten Molekül während des starken elektromagnetischen Wechselfeldes stattfinden müssen, dass die Ergebnisse z.B. über dynamische Stark-Shifts verfälschen kann. Im Gegensatz dazu erzeugt ein, im Vergleich zur Rotationsperiode des Moleküls, sehr kurzer Laserpuls ein Rotationswellenpaket, das zu einer Ausrichtung unmittelbar nach dem Laserpuls führt. Diese Molekülausrichtung verschwindet bedingt durch Dephasierung des Wellenpakets kurz darauf um in regelmäßigen Zeitabständen wieder aufzutauchen und zu verschwinden. Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Rotationswellenpaketdynamik die durch die **impulshafte Ausrichtung** [105] von Molekülen mittels ultrakurzer Laserpulse erzeugt wird, werden im folgenden Abschnitt 5.2 diskutiert.

Rotationswellenpakete wurden experimentell über optische Raman-Prozesse schon erzeugt und untersucht (Heritage und Gustafson, 1975 [112]), lange bevor realisiert wurde, dass auf diese Weise eine makroskopische Ausrichtung des Molekülensembles möglich ist. Mitte der achtziger Jahre wurde es durch die von Baskin, Felker und Zewail [113; 114; 115; 116] entwickelte „rotational coherence spectroscopy“ (RCS) möglich, über die Untersuchung der zeitlichen Dynamik eines Rotationswellenpakets Informationen über die Energieniveaus der Rotation und damit der Struktur des Moleküls zu erlangen. Im ursprünglichen Versuchsschema wird das Wellenpaket in einem elektronisch angeregten Zustand erzeugt. Später wurde diese Idee auf die Anregung eines Wellenpakets im Grundzustand über Raman-Prozesse übertragen. Diese Abart von RCS wurde von Morgen et. al. [117; 118] „Raman-induced polarization spectroscopy“ (RIPS) getauft und ist analog zur Methode von Heritage und Gustafson. Erst kurz darauf wurde von Friedrich und Herschbach [105] im nichtresonanten Fall und von Seideman [106] für die resonante Anregung theoretisch vorhergesagt, dass es möglich ist, mit Hilfe von intensiven, kurzen Laserpulsen Moleküle auszurichten. Dies wurde inzwischen in zahlreichen Experimenten untersucht [119; 120; 121; 122]. Benutzt man, wie Renard et. al. [122] den Kerr-Effekt des ausgerichteten Molekülensembles als Mittel zum Nachweis der Ausrichtung, erhält man ein Versuchsschema, das wiederum analog zu RIPS ist. Einen der Schwerpunkte bei der Untersuchung der Ausrichtung von Molekülen durch kurze Laserpulse bildet in letzter Zeit die Optimierung und Kontrolle der transienten Molekülausrichtung durch Doppelpulse oder Pulssequenzen [123; 124; 125; 126; 127; 128; 129]. Geformte Pulse waren bis jetzt nur ansatzweise Gegenstand von Untersuchungen. In [130] wurde die transiente Ausrichtung untersucht, die von einem 125 ps Laserpuls erzeugt wurde, der auf dem Maximum seiner Intensität durch einen Plasma-Shutter unterbrochen wurde. In [127; 131] wurde eine spezielle Phasenmaske dazu verwendet, die zeitliche Struktur der transienten Ausrichtung zu beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit [107; 108; 109] wurde nun zum ersten Mal versucht, systematisch zu untersuchen, ob und inwieweit die transiente Molekülausrichtung durch geformte Puls optimiert und kontrolliert werden kann. Dazu wurde zum ersten Mal ein evolutionärer Algorithmus dazu eingesetzt, die erzeugte Ausrichtung zu optimieren (Abschnitt 5.4) und den zeitlichen Verlauf derselben zu kontrollieren (Abschnitt 5.5).

## 5.2 Theoretische Grundlagen

In der Regel wird für die theoretische Beschreibung der molekularen Ausrichtung durch ultrakurze Laserpulse ein semiklassisches Modell<sup>2</sup> verwendet [105; 132]. Dabei wird die Deformation der Elektronenhülle des Moleküls durch das elektrische Feld mit Hilfe der Polarisierbarkeit  $\check{\alpha}$  klassisch beschrieben. Das dadurch entstehende elektrische Dipolmoment führt zu einer Ausrichtung des Moleküls im Feld welche quantenmechanisch behandelt wird. Besonders sinnvoll ist dieses Modell im Fall einer nichtresonanten Anregung. Seideman [133; 134] behandelt hingegen den Fall einer resonanten Anregung vollständig quantenmechanisch. Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Rosca-Pruna und Vrakking [135]. Darüber hinaus gibt es auch vollständig klassische Rechnungen [136], die naturgemäß nur Teilaspekte der Kurzpuls - Ausrichtung erklären können und auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

### 5.2.1 Der Hamilton-Operator

Im semiklassischen Modell lässt sich der Hamilton-Operator eines als starr angenommenen Moleküls in einem elektromagnetischen Feld schreiben als [105]

$$H = H_{\text{rot}} - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{2} \mathbf{E}^T \check{\alpha} \mathbf{E}. \quad (5.1)$$

Dabei ist  $H_{\text{rot}}$  die Rotations-Anteil des Hamilton-Operators des Moleküls,  $\boldsymbol{\mu}$  das permanente Dipolmoment und  $\check{\alpha}$  der Polarisierbarkeitstensor des Moleküls.

Für die Ergebnisse dieser Arbeit sind die Eigenschaften linearer Moleküle ohne permanentes Dipolmoment relevant. Damit entfällt der zweite Term in (5.1). In der Näherung eines starren Moleküls mit der Rotationskonstante  $B_e$  gilt dann für den ersten Term, der Rotationsenergie [83],

$$H_{\text{rot}} = B_e \mathbf{J}^2. \quad (5.2)$$

Der dritte Term in Gleichung (5.1), der Wechselwirkungs - Anteil des Hamilton-Operators, kann für ein lineares Molekül in Abhängigkeit von  $\theta$ , dem Winkel zwischen der Molekülachse und der Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes, geschrieben werden [105]

$$H_{\alpha} = -\frac{1}{2} E^2 \left( \alpha_{\parallel} \cos^2 \theta + \alpha_{\perp} \sin^2 \theta \right). \quad (5.3)$$

Dabei ist  $\alpha_{\parallel}$  die Polarisierbarkeit des Moleküls entlang der Molekülachse,  $\alpha_{\perp}$  ist die Polarisierbarkeit senkrecht zur Molekülachse. In der Regel gilt  $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ . Die Abbildung 5.1 veranschaulicht die Induktion eines elektrischen Dipolmomentes im Fall eines linearen Moleküls durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$ .

Die molekulare Polarisierbarkeit  $\alpha$  ist prinzipiell eine Funktion der Frequenz  $\nu$  des anregenden elektrischen Feldes. In der Regel sind experimentell [137; 138] oder theoretisch [139] ermittelte

---

<sup>2</sup>Mit dem Begriff „semiklassisch“ wird häufig speziell die Behandlung der Licht-Materie Interaktion mit Hilfe von skalaren oder vektoriellen Feldern, ohne Berücksichtigung der Feldquantisierung, bezeichnet. Hier soll der Begriff allgemeiner gefasst sein und zum Ausdruck bringen, dass die Gesamtenergie des Systems erst klassisch und phänomenologisch hergeleitet wird und dann nur ein Teil davon, die Abhängigkeit von der Molekülorientierung  $\theta$ , quantenmechanisch behandelt wird.

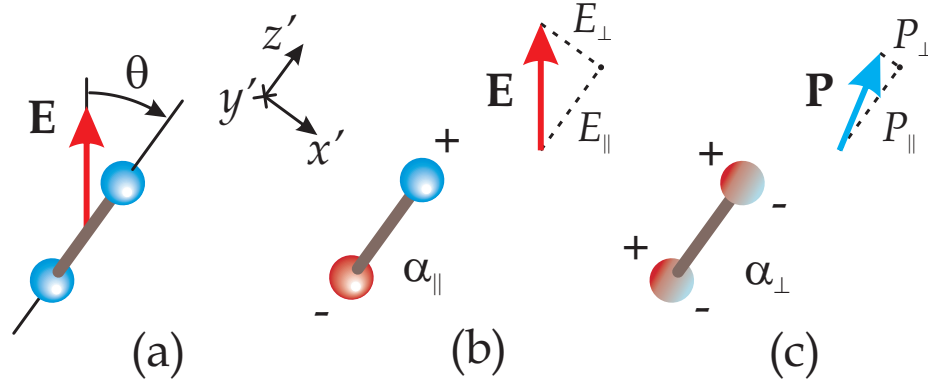


Abbildung 5.1: Induktion eines Dipolmomentes durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  im Fall eines linearen Moleküls. (a) Der Winkel  $\theta$  beschreibt die Molekülausrichtung als Winkel zwischen der Molekülachse und der Polarisationsrichtung des linear polarisierten elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$ , das im Molekülsystem als  $\mathbf{E} = (E_{\perp}, 0, E_{\parallel})$  geschrieben werden kann. (b) Die Komponente von  $\mathbf{E}$  parallel zur Molekülachse  $E_{\parallel}$  erzeugt eine Polarisation  $P_{\parallel} = \alpha_{\parallel} E_{\parallel}$ . (c) Entsprechend erzeugt die Feldkomponente senkrecht zur Molekülachse die Polarisation  $P_{\perp} = \alpha_{\perp} E_{\perp}$ . Da i.A.  $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$  ist das induzierte Gesamtdipolmoment  $\mathbf{P} = (P_{\perp}, 0, P_{\parallel})$  nicht parallel zu  $\mathbf{E}$  und das Molekül erfährt ein Drehmoment  $\mathbf{M} = \mathbf{P} \times \mathbf{E}$ , das das Molekül ausrichtet.

Werte nur für die statische Polarisierbarkeit ( $\nu = 0$ ) bekannt. Ist die Frequenz  $\nu$  des elektrischen Feldes nichtresonant und sehr viel kleiner als die Frequenzen aller elektrischen Anregungen, so verhält sich die Elektronenhülle adiabatisch und man kann für  $\alpha$  in (5.3) den Wert der statischen Polarisierbarkeit anwenden.

Ist die Anregungsfrequenz andererseits sehr viel größer als die Frequenzen aller relevanten Übergänge innerhalb der Rotationsniveaus<sup>3</sup>, so kann man die Wechselwirkung über eine Schwingungsperiode des Feldes mitteln, um die schnellen Oszillationen von  $E(t)$  zu eliminieren. Dies ergibt einen zusätzlichen Faktor  $1/2$  und man kann Gleichung (5.3) als Funktion der Einhüllenden  $A(t)$  des elektrischen Feldes<sup>4</sup> auszudrücken

$$H_{\alpha} = -A^2(t)\Delta\alpha \cos^2 \theta. \quad (5.4)$$

In Gleichung (5.4) wurde  $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$  benutzt, um den Hamilton-Operator in Abhängigkeit von  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  zu schreiben. Außerdem wurde der Term  $A^2(t)\alpha_{\perp}$  unterdrückt, da er unabhängig von  $\theta$  ist und somit die Dynamik nicht beeinflusst.

Insgesamt kann man für den Hamilton-Operator eines rotierenden linearen Moleküls, dessen Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld über seine Polarisierbarkeit gegeben ist, schreiben

$$H = B_e \mathbf{J}^2 - A^2(t)\Delta\alpha \cos^2 \theta. \quad (5.5)$$

<sup>3</sup>Dazu muss  $\nu \gg 1/T_{\text{rot}}$ , wobei  $T_{\text{rot}}$  die Zeitskala der Molekülrotation ist. Siehe dazu Gl. (5.10) und die Diskussion in Abschnitt 5.2.2. Für optische und nahinfrarote Anregungsfrequenzen ist diese Bedingung sehr gut erfüllt.

<sup>4</sup>Man beachte, dass  $A(t) = |\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)|$  die Einhüllende von  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)$  ist. Die Einhüllende von  $E(t)$  ist durch  $A_r(t) = 2A(t)$  gegeben. Siehe Abschnitt 2.3.

### 5.2.2 Die Basis der Rotationseigenzustände

In der Näherung eines starren Moleküls besteht der Hamilton-Operator der Rotation (5.2) nur aus einem Term der das Quadrat des Drehimpulsoperators enthält. Die Eigenzustände des wechselwirkungsfreien Systems sind damit die Drehimpuls-Eigenzustände  $|J, M\rangle$  mit den Quantenzahlen  $J$  und  $M$  und

$$\mathbf{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1) |J, M\rangle \quad (5.6a)$$

$$\mathbf{J}_z |J, M\rangle = M |J, M\rangle. \quad (5.6b)$$

In Ortsdarstellung sind diese durch die Kugelflächenfunktionen gegeben

$$\langle \theta, \phi | J, M \rangle = Y_{J, M}(\theta, \phi). \quad (5.7)$$

In der Basis der Drehimpuls-Eigenzustände ist der Hamilton-Operator  $H_{\text{rot}}$  also diagonal mit den Diagonalelementen  $E_J = B_e J(J+1)$ . Berücksichtigt man, ausgehend von der Näherung eines starren Moleküls, auch noch die Rotations-Vibrations Kopplung mit Hilfe von Störungstheorie bis zur ersten Ordnung, so erhält man [140]

$$E_J = B_v J(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (5.8)$$

$B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2})$  beschreibt die Änderung der Kernabstände und damit  $B$  in Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl  $v$  durch die Molekülkonstante  $\alpha$ <sup>5</sup>, der zweite Term ist die Zentrifugal - Korrektur mit der Dehnungskonstante  $D$ . Da bei Raumtemperatur alle betrachteten Moleküle im Grundzustand der Vibration vorliegen<sup>6</sup>, wird im Folgenden von  $B = B_0$  ausgegangen.

Verschwindet die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, d.h. nach Durchgang des ausrichtenden Laserpulses, ist die zeitliche Entwicklung eines Rotationswellenpakets  $|\psi\rangle$  aus Drehimpuls-Eigenzuständen gegeben durch

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{J, M} c_{J, M} e^{-iE_J t/\hbar} |J, M\rangle. \quad (5.9)$$

Dabei sind  $c_{J, M}$  die Entwicklungskoeffizienten des Wellenpakets nach den Drehimpuls-Eigenzuständen bezogen auf die Zeit  $t = 0$ .

Aus (5.8) und (5.9) geht hervor, dass die aufsummierten Phasen der Eigenzustände  $\varphi_J(t) = E_J t/\hbar$  nach der Zeit

$$T_{\text{rot}} = \pi\hbar/B_0 \quad (5.10)$$

ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  sind, wenn man von der, für kleine  $J$  meist vernachlässigbaren, Zentrifugal-Korrektur absieht:

$$\varphi_J(T_{\text{rot}}) = \pi J(J+1). \quad (5.11)$$

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion (5.9) und damit die Rotations-Dynamik sind also (nahezu) periodisch mit der Periodendauer  $T_{\text{rot}}$ .

<sup>5</sup>nicht zu verwechseln mit der molekularen Polarisierbarkeit  $\alpha$

<sup>6</sup>Die Besetzung des ersten angeregten Zustands von  $N_2$  bei Raumtemperatur ist  $P_{v=1, T=300 \text{ K}} \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$

Aus (5.7) lässt sich die Ortsdarstellung der Wellenfunktion  $\langle \theta, \phi | \psi(t) \rangle$  aus der Darstellung in der Basis der Rotationszustände durch

$$\langle \theta, \phi | \psi \rangle (t) = \sum_{J,M} c_{J,M} e^{-iE_J t/\hbar} Y_{J,M}(\theta, \phi) \quad (5.12)$$

gewinnen. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Molekülorientierung kann dann durch

$$p(\theta, \phi)(t) = |\langle \theta, \phi | \psi \rangle (t)|^2 \quad (5.13)$$

erhalten werden.

### 5.2.3 Laser-Molekül-Wechselwirkung

Um die Molekülausrichtung im Raum der Drehimpuls-Eigenzustände betrachten zu können, benötigt man noch die Matrixelemente  $\langle J_2, M_2 | \cos^2 \theta | J_1, M_1 \rangle$  die den Hamilton-Operator der Wechselwirkung (5.4) bestimmen. Im Abschnitt B.2 des Anhangs dieser Arbeit wird gezeigt, dass die einzigen nichtverschwindenden Matrixelemente durch

$$\Theta_{J,J,M} = \langle J, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)} \quad (5.14a)$$

$$\Theta_{J,J+2,M} = \langle J, M | \cos^2 \theta | J+2, M \rangle = \frac{\sqrt{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}}{(2J+3)\sqrt{(2J+1)(2J+5)}} \quad (5.14b)$$

$$\Theta_{J+2,J,M} = \langle J+2, M | \cos^2 \theta | J, M \rangle = \langle J, M | \cos^2 \theta | J+2, M \rangle \quad (5.14c)$$

gegeben sind. In (5.14) äußert sich die Raman-Symmetrie der Wechselwirkung  $H_\alpha$  durch die Auswahlregeln  $\Delta M = 0$  und  $\Delta J = 0, \pm 2$ . Zustände mit unterschiedlichem  $M$  werden durch die Wechselwirkung also nicht gekoppelt und außerdem zerfällt das System in Zustände mit geradem und mit ungeradem  $J$ .

Aus diesen Auswahlregeln wird außerdem klar, dass ein linear polarisierter Laserpuls bevorzugt Zustände besetzt, die entlang der Polarisationsrichtung ausgerichtet sind. Dazu ist es wichtig zu beachten, dass, wegen  $\Delta M = 0$ , ausgehend von einem Drehimpuls-Eigenzustand  $|J_0, M_0\rangle$  die Quantenzahl  $J$  der durch die Wechselwirkung besetzten Zustände zwar nach unten durch  $J \geq |M_0|$  beschränkt ist, nicht jedoch nach oben. Dies führt dazu, dass nach der Wechselwirkung bevorzugt Zustände mit  $J > M/2$  besetzt sind. Diese sind für  $J \rightarrow \infty$  immer stärker entlang der z-Richtung ausgerichtet was durch Abbildung 5.2 veranschaulicht wird. Dieser Effekt ist unabhängig von den relativen Phasen der Anteile des entstandenen Wellenpakets, damit auch zeitlich unveränderlich, und wird daher auch inkohärente Ausrichtung genannt. Allerdings ist die maximal erzielbare Ausrichtung eines reinen  $|J, M\rangle$  Zustandes durch die Unschärferelation begrenzt und viel kleiner als die maximale Ausrichtung, die das erzeugte kohärente Wellenpaket zeigen kann [106].

Ist das Molekül anfangs in einem reinen Rotations-Eigenzustand

$$|\psi_{J_0, M_0}(t = -\infty)\rangle = |J_0, M_0\rangle \quad (5.15)$$

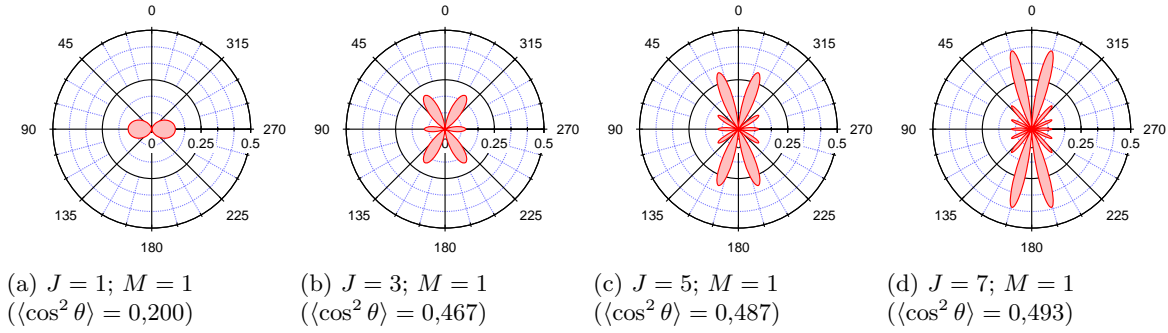


Abbildung 5.2: Beispiele für Drehimpuls-Eigenfunktionen zur Demonstration der inkohärenten Ausrichtung. Bei konstantem  $M$  sind die Eigenzustände für steigendes  $J$  zunehmend entlang der  $z$ -Achse ausgerichtet. Dargestellt ist jeweils  $p(\theta, \phi = 0) = |Y_{L,M}(\theta, \phi = 0)|^2$  in Polardarstellung. Die volle dreidimensionale Funktion ist rotationssymmetrisch bzgl. der  $z$ -Achse. Zur Bedeutung von  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  als Maß für die Ausrichtung siehe Kapitel 5.2.4.

präpariert, koppelt die Interaktion mit dem Laserpuls diesen Zustand nur an seine übernächsten Nachbarzustände  $|J_0 \pm 2, M_0\rangle$ . Ist die Laserenergie allerdings groß genug, kann über sukzessive Besetzung weiterer Zustände eine ganze „Leiter“ von Rotationszuständen  $|J_0 \pm 2n, M_0\rangle$  besetzt werden. Die Rotations-Leiter wird nach oben durch die Pulsenergie begrenzt und dadurch, dass ein bleibender Populationstransfer zwischen  $|J, M\rangle$  und  $|J \pm 2, M\rangle$  nur zustande kommt, wenn die Pulsdauer  $\tau$  des Lasers kürzer ist, als die Zeitskalen  $2\pi/\omega_J$  der Schwebungsfrequenzen

$$\omega_J = (E_{J+2} - E_J)/\hbar \quad (5.16)$$

der beteiligten Zustände. Gilt für die Pulslänge nicht wenigstens  $\tau \ll T_{\text{rot}}$ , kommt kein bleibender Populationstransfer zustande und die Molekülausrichtung verschwindet nach Ende des Laserpulses wieder. Dies entspricht der adiabatischen Molekül-Ausrichtung [10] und ist äquivalent zur Ausrichtung von Molekülen mit permanentem Dipolmoment in statischen Feldern (siehe Abschnitt 5.1).

Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.3 die Zustandsbesetzung der Drehimpuls-Eigenzustände während der Interaktion mit einem 30 fs Laserpuls für zwei verschiedene maximale Feldintensitäten  $I_0$ . Für  $I_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (Abbildung 5.3a) werden, ausgehend von dem im Beispiel gewählten Startzustand  $|J_0 = 4, M_0 = 1\rangle$ , fast ausschließlich die Zustände  $|J = 2, M = 1\rangle$  und  $|J = 6, M = 1\rangle$  bevölkert, die aufgrund der Wechselwirkung mit der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 2$  direkt mit dem Ausgangszustand gekoppelt sind. Für  $I_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  (Abbildung 5.3b) erzeugt die Wechselwirkung durch sukzessive Besetzung weiterer Zustände ein breites Rotationswellenpaket, das Anteile von  $J = 2$  bis  $J = 22$  hat. Da  $M$  wegen der Auswahlregel  $\Delta M = 0$  konstant bleibt und die Bedingung  $J \geq M$  erfüllt sein muss, kann ein Zustand mit  $J = 0$  nicht erreicht werden. Die Details der Simulation mit der dieses und die folgenden Beispiele berechnet wurden, werden im Kapitel 5.2.6 näher beschrieben.

### 5.2.4 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ als skalares Maß für die molekulare Ausrichtung

In vielen Fällen ist es praktisch, statt der vollen winkelabhängigen Wellenfunktion  $\langle \theta, \phi | \psi(t) \rangle$  (siehe Gleichung (5.12)) ein skalares Maß für die Ausrichtung zu besitzen. Geeignet hierfür ist [105; 122]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \langle \psi(t) | \cos^2 \theta | \psi(t) \rangle. \quad (5.17)$$

Für eine isotrope Winkelverteilung der Molekülachse gilt  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , für  $\langle \cos^2 \theta \rangle > 1/3$  ist das Molekül vorwiegend entlang der z-Achse ausgerichtet und im Fall von  $\langle \cos^2 \theta \rangle < 1/3$  ist die Molekülachse vorwiegend parallel zur xy-Ebene orientiert. Letzteres soll im Folgenden mit dem Begriff **antiparallele Ausrichtung** bezeichnet werden<sup>7</sup>. Die Größe  $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$  ist also ein Maß dafür, wie stark die Winkelverteilung der Molekülachse vom isotropen Fall abweicht. Im Folgenden ist immer, wenn von einem Maß für die Ausrichtung oder eine Größe der Ausrichtung die Rede ist,  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  gemeint.

Die Matrixelemente  $\langle J_2, M_2 | \cos^2 \theta | J_1, M_1 \rangle$  sind bereits vom Wechselwirkungsterm des Hamilton-Operators (5.5) bekannt. Aus diesen (siehe Gleichung (5.14)) ergibt sich [121]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \sum_{J,M} |c_{J,M}|^2 \Theta_{J,J,M} + |c_{J,M}| |c_{J+2,M}| \Theta_{J,J+2,M} \cos[\omega_J t + \varphi_{J,J+2,M}], \quad (5.18)$$

wobei  $\varphi_{J,J+2,M} = \arg(c_{J+2,M}^* c_{J,M})$  die Phasendifferenz der Zustandsbesetzung der Zustände  $|J, M\rangle$  und  $|J+2, M\rangle$  zur Zeit  $t = 0$  ist. Aus (5.18) geht hervor, dass zur Ausrichtung zwei Anteile beitragen. Ein zeitunabhängiger Teil ist abhängig von der Besetzung  $|c_{J,M}|^2$  der Rotations-Eigenzustände. Dieser Anteil ist verantwortlich für den Effekt der inkohärenten Ausrichtung und hat in der Regel einen Wert nahe dem isotropen Fall  $1/3$ . Der andere, zeitabhängige Anteil enthält oszillierende Komponenten mit den Schwebungsfrequenzen  $\omega_J = (E_{J+2} - E_J)/\hbar$ .

Im Folgenden soll hier die zeitliche Entwicklung der Molekülausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0} (t)$  eines Systems beispielhaft dargestellt werden, das sich vor der Wechselwirkung mit dem Laser in einem reinen Rotations-Eigenzustand befunden hat

$$\langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0} (t) = \langle \psi_{J_0, M_0}(t) | \cos^2 \theta | \psi_{J_0, M_0}(t) \rangle. \quad (5.19)$$

Abbildung 5.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ausrichtung für  $N_2$ -Moleküle nach der Interaktion mit einem Laserpuls für diesen Fall. Der zeitliche Verlauf der Molekülausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle (t)$  ist, genau wie der des Gesamtwellenpaketes an sich, quasi-periodisch mit der Rotations-Periodendauer  $T_{\text{rot}} = 8,38$  ps. Bei der Simulation für Abbildung 5.4 wurde eine mittlere Pulsenergie gewählt, die nur wenige Leiterzustände um  $J = J_0$  besetzt. Daher dominieren in der Rotationsdynamik hauptsächlich die Frequenzkomponenten  $\omega_{J_0} = B_0(4J_0 + 6)$  und  $\omega_{J_0-2} = B_0(4J_0 - 2)$ , letzteres für den Fall dass  $J_0 \geq 2$ .

Abgesehen von dieser ausgeprägten J-Abhängigkeit der Ausrichtung, die durch die wechselwirkungsfreie Dynamik (5.9) vorgegeben ist, wird in Abbildung 5.4 auch der Einfluß von  $M_0$  auf die durch den Laser erzeugte Endbesetzung deutlich. Das Übergangsmoment (5.14b) ist maximal für  $M = 0$  und sinkt für  $|M| \rightarrow J$  auf einen sehr kleinen Wert, so dass die Erzeugung eines Rotationswellenpaketes durch den Laser sehr ineffizient wird.

<sup>7</sup>Im englischen Sprachgebrauch spricht man von „antialignment“ [121] oder „planar delocalization“ [122], letzteres, weil die Molekülachse innerhalb der xy-Ebene delokalisiert ist.

### 5.2.5 Ensemble Mittelung bei endlicher Temperatur

Bisher wurde davon ausgegangen, dass sich die Moleküle vor der Wechselwirkung in einem wohldefinierten Rotations-Eigenzustand befinden. Die Präparation eines quantenmechanischen Systems in einem reinen Zustand ermöglicht das Studium von quantenmechanischen Effekten in „Reinform“. Das heißt das Verhalten des Systems ist unbeeinflusst durch Durchschnittsbildung im Ensemble, was subtile Effekte verwischen oder gar völlig zum Verschwinden bringen kann. Beim Studium von elektronischen Übergängen oder von Vibrationsdynamik ist dies meist möglich, da hier die relevanten Energiedifferenzen im Bereich von eV bzw 100 meV deutlich über  $k_B T$  liegen und daher bei Raumtemperatur fast ausschließlich der Grundzustand besetzt ist. Die Energieniveaus von Rotationszuständen sind aber so niedrig, dass dies selbst für sehr kalte Molekularstrahlen von wenigen Kelvin Temperatur und auch für sehr große Moleküle nicht gegeben ist. Experimentell hat man es also immer mit einem thermischen Ensemble zu tun. Die Besetzung des Zustandes  $|J, M\rangle$  ergibt sich aus der Boltzmann-Statistik durch

$$p(J, M) = g_J e^{\frac{E_J}{k_B T}} / Z. \quad (5.20)$$

Dabei ist  $Z = Z(k_B T)$  die Zustandssumme. Homonukleare Moleküle müssen eine Gesamtwellenfunktion besitzen, die bezüglich des Austauschs der Kerne eine gerade Symmetrie aufweisen, falls der Kernspin ganzzahlig ist. Für halbzahlige Kernspins muss die Gesamtwellenfunktion ungerade sein. Bei vorgegebener Symmetrie des elektrischen Grundzustandes und der Wellenfunktion des Kernspins sind nur entweder gerade oder ungerade  $J$  erlaubt. Die Multiplizität  $g_J$  der möglichen Kernspin-Wellenfunktionen zu gegebenem  $J$  hat dadurch Einfluß auf die Verteilung  $p(J, M)$  der Rotationszustände.

Sauerstoff  $^{16}_8\text{O}$  hat einen Kernspin  $I = 0$  und der elektronische Grundzustand hat die Symmetrie  $^3\Sigma_g^-$  ist also ungerade. Die Kernspin-Wellenfunktion des Moleküls ist eine Konstante, hat also eine gerade Symmetrie, daher sind nur ungerade Rotations-Wellenfunktionen erlaubt, d.h. nur ungerade  $J$ .

$$g_J(\text{O}_2) = \begin{cases} 0 & \text{für gerades } J \\ 1 & \text{für ungerades } J \end{cases} \quad (5.21)$$

Stickstoff  $^{14}_7\text{N}$  hat hingegen den Kernspin  $I = 1$ , der elektrische Grundzustand hat die Symmetrie  $^1\Sigma_g^+$  und ist damit gerade. Dadurch ergibt sich eine völlig andere Situation: die symmetrischen Kernspin-Wellenfunktionen  $|\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|\downarrow\downarrow\rangle$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$  ermöglichen gerades  $J$ , die antisymmetrische Funktion  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  ermöglicht ungerades  $J$ . Daher gilt:

$$g_J(\text{N}_2) = \begin{cases} 3 & \text{für gerades } J \\ 1 & \text{für ungerades } J \end{cases} \quad (5.22)$$

Abbildung 5.5 zeigt die sich daraus ergebenden Boltzmann-Verteilungen  $p(J) = (2J+1)p(J, M)$  für  $^{16}_8\text{O}$  und  $^{14}_7\text{N}$  bei Raumtemperatur.

Die in einem thermischen Ensemble für die Molekülausrichtung charakteristische Größe ist  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ , das Ensemble-Mittel von  $\langle \cos^2 \theta \rangle$

$$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle(t) = \sum_{J_0, M_0} p(J_0, M_0) \langle \cos^2 \theta \rangle_{J_0, M_0}(t) \quad (5.23)$$



Den Effekt der Ensemble-Mittelung auf die Dynamik der Molekülausrichtung zeigt Abbildung 5.6 an den Beispielen  $O_2$  und  $N_2$ . Die schnellen Oszillationen von  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  verschwinden und die mittlere Ausrichtung der Moleküle weicht nur zu gewissen Zeiten deutlich vom isotropen Wert  $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle = 1/3$  ab. Bemerkenswert ist, dass die vom Laser initial erzeugte Ausrichtung erst zeitlich verzögert auftritt. Dieser Zustand hält aber nur wenige 10 fs lang, dephasiert dann und die Moleküle sind im Mittel wieder nahezu ungeordnet. Der Wert von  $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle$  ist aber auch dann etwas größer als  $1/3$ , es besteht also weiterhin eine zeitlich konstante, aber betragsmäßig sehr viel kleinere mittlere Ausrichtung. Diese kann durch den bereits erwähnten Effekt der inkohärenten Ausrichtung erklärt werden.

Zu den Zeiten  $t_n = n T_{\text{rot}}/4$  kommt es wieder zu deutlichen Ausrichtungseffekten. Während dieser Rekurrenzen der Ausrichtung tritt, anders als für die initial erzeugte Ausrichtung unmittelbar nach dem Laserpuls, in kurzer zeitlicher Abfolge sowohl der Fall von paralleler Ausrichtung als auch der von antiparalleler Ausrichtung auf. Die gesamte feldfreie Dynamik ist, genau wie die Dynamik der reinen Zustände, nahezu periodisch mit der Periodendauer  $T_{\text{rot}}$ .

Die Struktur dieser Ausrichtungs-Rekurrenzen ist, wie Abbildung 5.6 demonstriert, abhängig vom relativen Anteil gerader und ungerader  $J$  und damit vom Kernspin. Zum Zeitpunkt  $\tau_{1/2} = T_{\text{rot}}/2$  folgt aus (5.8) und (5.18), dass, unabhängig von  $J$ , die Phase der Schwebung  $\omega_J \tau_{1/2} = \pi$  ist, so dass der zeitliche variable Anteil von  $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle$  zu den Zeiten der Halb-Rekurrenz  $(n + \frac{1}{2}) T_{\text{rot}}$  genau den negativen Betrag wie zum Zeitpunkt  $n T_{\text{rot}}$  hat. Zur Zeit  $T_{\text{rot}}/4$  ist die Phase  $\omega_J T_{\text{rot}}/4 = -\pi/2$  für gerade  $J$  und  $\omega_J T_{\text{rot}}/4 = +\pi/2$  für ungerade  $J$ . Dadurch heben sich die Effekte exakt auf, falls in der ursprünglichen Besetzung gerade und ungerade  $J$  gleich häufig vertreten waren. Im Fall von  $^{16}O_2$  sind nur ungerade  $J$  besetzt, so dass die Viertel-Rekurrenzen zu den Zeiten  $(\frac{1}{4} + \frac{n}{2}) T_{\text{rot}}$  mit der selben Stärke auftreten wie die Halb-Rekurrenzen. Bei der Ausrichtungs-Dynamik von  $^{14}N_2$  sind Viertel-Rekurrenzen vorhanden, aber entsprechend dem Verhältnis von geraden zu ungeraden  $J$  nur etwa halb so stark ausgeprägt.

Möchte man die volle Winkelverteilung  $p(\theta, \phi)$  der Molekülausrichtung betrachten, muss für diese ebenfalls die Ensemble-Mittelung durchgeführt werden:

$$p(\theta, \phi)(t) = \sum_{J_0, M_0} p(J_0, M_0) |\langle \theta, \phi | \psi_{J_0, M_0} \rangle(t)|^2. \quad (5.24)$$

In Abbildung 5.7 werden einige Momentaufnahmen der Winkelverteilung für den bereits in Abbildung 5.6b gezeigten Fall der Ausrichtung von  $N_2$  durch einen ultrakurzen Puls bei Raumtemperatur gezeigt. Die Parameter des Laserpulses wurden wieder identisch wie bei den Abbildungen 5.4 und 5.6 gewählt.

### 5.2.6 Simulation

Die Simulation der Ausrichtungs-Dynamik wurde im Raum der Drehimpuls-Eigenzustände  $|J, M\rangle$  durchgeführt. Um die numerische Stabilität zu erhöhen wurde die Berechnung im quantenmechanischen Wechselwirkungsbild durchgeführt

$$|\psi_{J_0, M_0}(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} H_{\text{rot}} t} |\psi_{J_0, M_0}(t)\rangle \quad (5.25a)$$

$$H_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H_{\text{rot}} t} H_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} H_{\text{rot}} t} \quad (5.25b)$$

Dadurch wird gleichzeitig die Berechnung der Dynamik nach dem Laserpuls überflüssig.

Die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion  $|\psi_{J_0, M_0}(t)\rangle_I$ , die sich vor der Wechselwirkung mit dem Laser im Eigenzustand  $|J_0, M_0\rangle$  befand, wurde durch sukzessives Anwenden des Zeitentwicklungsoperators für kleine Zeitdifferenzen  $\Delta t$

$$U_I(t + \Delta t, t) \approx \exp\left[-\frac{i}{\hbar} H_I(t + \Delta t/2) \Delta t\right] \quad (5.26)$$

auf den Zustandsvektor  $c_J(t) = \langle J, M_0 | \psi_{J_0, M_0}(t) \rangle_I$

$$c_J(t + \Delta t) = \sum_{J'} U_{J, J'}(t) c_{J'}(t) \quad (5.27)$$

numerisch ermittelt. In der Simulation wurde für  $H_\alpha$  die Form (5.4) und die Matrixdarstellung von  $\cos^2 \theta$  (5.14) verwendet. Für  $H_{\text{rot}}$  wurde die Form (5.8) verwendet, die die Zentrifugal-korrektur enthält.

Um die zeitabhängige Molekülausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  zu ermitteln wurde dann wieder die Matrix (5.14) benutzt. Alternativ dazu kann mit Hilfe von Gleichung (5.12) auch eine winkelabhängige Ortsdarstellung der Wellenfunktion gewonnen werden

$$\langle \theta, \phi | \psi_{J_0, M_0} \rangle(t) = \sum_J e^{\frac{i}{\hbar} E_J t} c_J(t) Y_{J, M_0}(\theta, \phi) \quad (5.28)$$

Zur Berücksichtigung einer endlichen Temperatur wurde diese Berechnung für jedes  $J_0$  und  $M_0$ , innerhalb der Boltzmann-Verteilung (5.20) durchgeführt und anschließend das Ensemble-Mittel  $\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle$  durch Gleichung (5.23) berechnet. Eine Winkelverteilung für die Molekülachse innerhalb des Ensembles kann über Gleichung (5.24) erhalten werden.

Für die Simulation wurden folgende Molekülkonstanten verwendet:

$^{16}_8\text{O}_2$ :

- $B_0 = 1,4297 \text{ cm}^{-1}$  (berechnet aus  $B_e = 1,4376766 \text{ cm}^{-1}$  [141; 142] und  $\alpha_e = 0,0159 \text{ cm}^{-1}$  [142])
- $\Delta\alpha = 1,07 \text{ \AA}^3$  (berechnet aus  $\bar{\alpha} = 1,562 \text{ \AA}^3$  [137; 138],  $f_1 = 0,2570$  und  $f_2 = 0,4860$  [139])<sup>8</sup>

$^{14}_7\text{N}_2$ :

- $B_0 = 1,98958 \text{ cm}^{-1}$  (berechnet aus  $B_e = 1,99824 \text{ cm}^{-1}$  und  $\alpha_e = 0,017318 \text{ cm}^{-1}$ ) [142]
- $\Delta\alpha = 1,00 \text{ \AA}^3$  (berechnet aus  $\bar{\alpha} = 1,91 \text{ \AA}^3$ ,  $f_1 = 0,2750$  und  $f_2 = 0,4500$ ) [139]

Dabei sind  $\bar{\alpha} = \frac{1}{3}\alpha_{\parallel} + \frac{2}{3}\alpha_{\perp}$  die mittlere Polarisierbarkeit für ein zufällig orientiertes, isotropes Gas und  $f_1 = \frac{1}{3}\frac{\alpha_{\perp}}{\bar{\alpha}}$ ,  $f_2 = \frac{1}{3}\frac{\alpha_{\parallel}}{\bar{\alpha}}$  die in [139] verwendeten relativen Polarisierbarkeiten.

---

<sup>8</sup>Aufgrund der großen Abweichung des theoretisch berechneten Wertes von  $\bar{\alpha}$  in [139] von experimentellen Werten, wurde für  $\bar{\alpha}$  der Wert aus [137] verwendet.

## 5.3 Experimentelle Umsetzung

### 5.3.1 Messprinzip

Im Folgenden soll kurz das Messprinzip der Experimente zur Messung der Ausrichtungsdynamik von  $N_2$  und  $O_2$  vorgestellt werden. Die Details der experimentellen Umsetzung werden im folgenden Kapitel 5.3.2 dargelegt.

Zur Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Ausrichtung kam ein Pump-Probe Schema zur Anwendung das zuerst von Lin, Heritage und Gustafson beschrieben und angewandt wurde [112; 143]. Im Fokus des Pump-Pulses wird durch die im Kapitel 5.2 beschriebene Raman-Wechselwirkung ein Ensemble von ausgerichteten Molekülen erzeugt. In Analogie zum Kerr-Effekt erzeugt die Ausrichtung der Moleküle eine Anisotropie der Suszeptibilität  $\chi$  und damit des Brechungsindex. Diese wird mit Hilfe eines zeitlich verzögerten Probe-Pulses in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz  $t$  gemessen. Nach Durchlauf durch das doppelbrechende Medium der ausgerichteten Moleküle ist der ursprünglich linear polarisierte Probe-Puls leicht elliptisch polarisiert. Die Polarisationskomponente des Probe-Pulses senkrecht zu dessen ursprünglicher Polarisationsrichtung (vor Durchlauf durch das Wechselwirkungsgebiet) kann durch einen Polarisator gefiltert und dann detektiert werden.

Damit basiert die Messmethodik auf der engen Verbindung der mikroskopischen Polarisierbarkeit  $\check{\alpha}$  und der linearen Suszeptibilität  $\check{\chi}$  [143]. Es gilt

$$\check{\chi} = n \langle\langle \check{\alpha} \rangle\rangle, \quad (5.29)$$

wobei  $\langle\langle \ \ \rangle\rangle$ , die Mittelung über die Ausrichtung aller im untersuchten Volumen befindlichen Moleküle symbolisiert und  $n$  die Anzahldichte der Moleküle ist. Im Anhang B.3 wird gezeigt, dass das Signal, das mit dieser Methode gewonnen wird, als

$$S_{\text{homodyn}} \propto \int E_{\text{Pr}}^2(t) \left( \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle - \frac{1}{3} \right)^2 dt \quad (5.30)$$

geschrieben werden kann [122]. Dabei ist  $E_{\text{Pr}}(t)$  das elektrische Feld des Probe-Pulses. Man erhält also mit dem Messsignal eine Größe, die die Abweichung der mittleren Molekülausrichtung direkt widerspiegelt. Aufgrund des Quadrates in (5.30) geht aber die Information darüber verloren, ob eine oblate ( $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle < 1/3$ ) oder eine prolata ( $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle > 1/3$ ) Verteilung der Molekülausrichtung vorliegt. Dieser Nachteil der homodynen Messmethode lässt sich durch Einführen eines Lokaloszillators beheben. Ist beispielsweise der Analysator nicht genau senkrecht zur Polarisationsrichtung des Probe-Pulses orientiert, wird dieser durch den Analysator nicht vollständig geblockt und man erhält als Messsignal [122]

$$S_{\text{heterodyn}} \propto \int E_{\text{Pr}}^2(t) \left( \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle - \frac{1}{3} + C \right)^2 dt. \quad (5.31)$$

Für genügend großes  $C$  bildet  $S_{\text{heterodyn}}$  den Verlauf von  $\langle\langle \alpha \rangle\rangle(t)$  ab. Diesem Vorteil der heterodynen Detektion steht entgegen, dass das Messsignal gegen ein Untergrund gemessen werden muss, was die Anforderungen an die Stabilität der Messapparatur erhöht.

Abbildung 5.8 zeigt berechnete Signale für die homodyne und heterodyne Messung der Ausrichtung von  $N_2$  durch einen ultrakurzen Laserpuls. Die verwendeten Parameter sind identisch wie bei der in Abbildung 5.6b gezeigten Ausrichtungsdynamik.

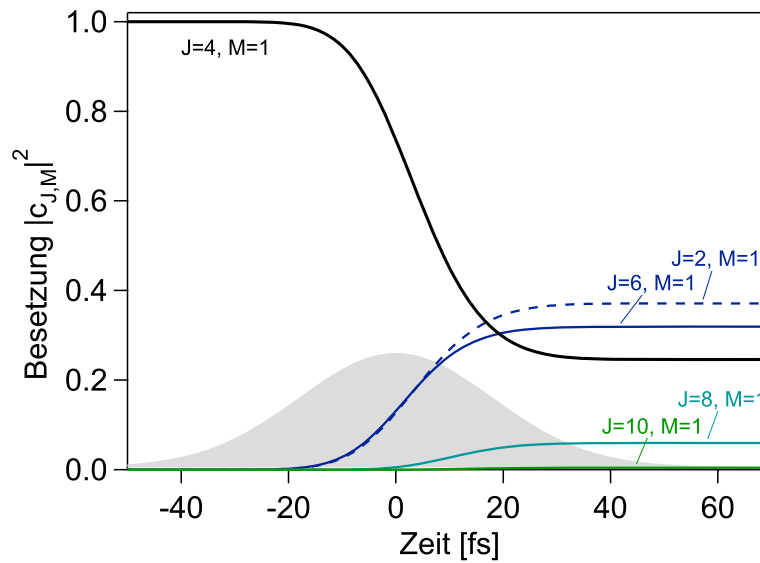
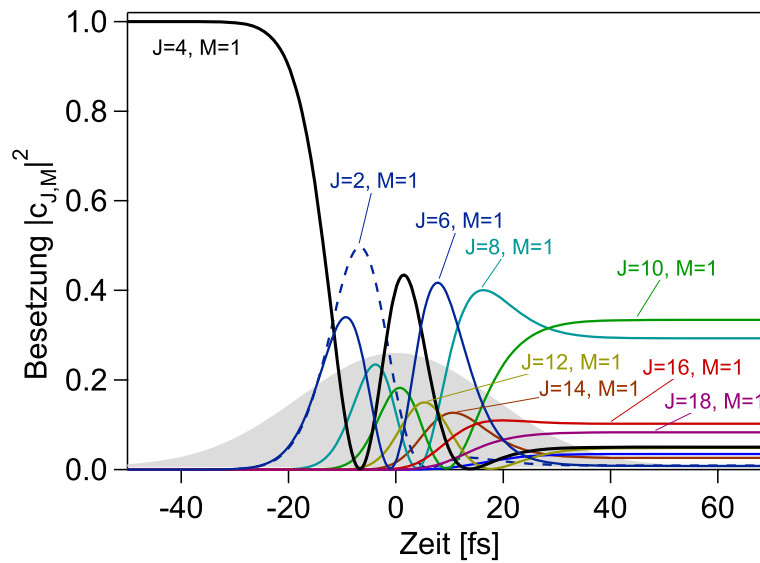

 (a)  $I_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 

 (b)  $I_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ 

Abbildung 5.3: Zustandsbesetzung der Drehimpuls-Eigenzustände während der Wechselwirkung eines  $\text{N}_2$ -Moleküls durch einen Laserpuls der Pulsdauer  $\Delta t = 30 \text{ fs}$ . Im gezeigten Beispiel befindet sich das Molekül vor der Wechselwirkung im Drehimpuls-Eigenzustand  $|J_0 = 4, M_0 = 1\rangle$ . Die Wechselwirkung erzeugt aufgrund der Auswahlregeln  $\Delta M = 0$  und  $\Delta J = \pm 2$  ein Rotationswellenpaket durch sukzessive Besetzung von Zuständen mit geradem  $J$  und mit  $M = M_0$ . **(a)** Bei mittlerer Intensität werden fast ausschließlich die Zustände besetzt, die durch die Wechselwirkung direkt an den Ausgangszustand gekoppelt sind. **(b)** Bei höherer Intensität wird ein breites Wellenpaket erzeugt. Der zeitliche Verlauf der Einhüllenden  $A(t)$  des Feldes des anregenden Laserpulses ist jeweils grau hinterlegt angedeutet.

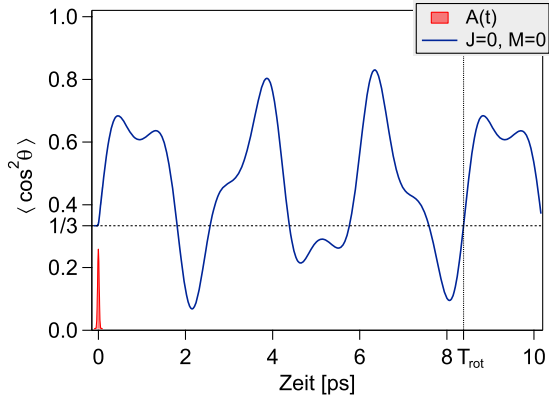
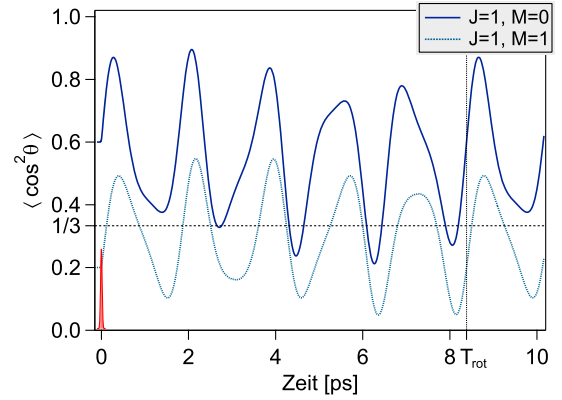
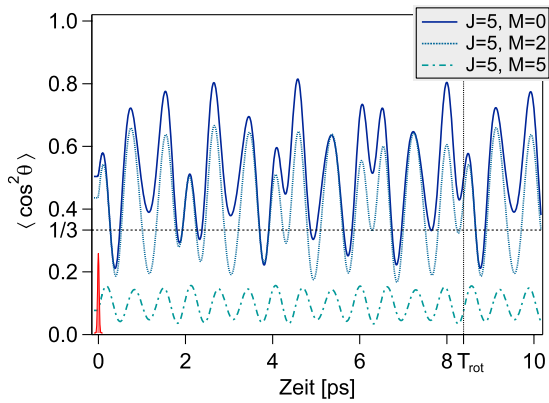
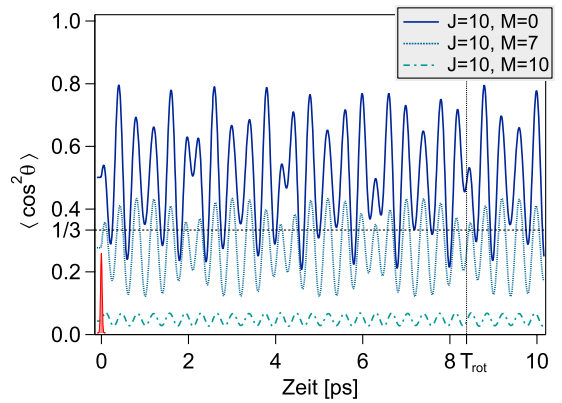

 (a)  $J_0 = 0; M_0 = 0$ 

 (b)  $J_0 = 1; M_0 = 0$  und  $M_0 = 1$ . Die Rotationsdynamik für  $M_0 = -1$  ist identisch mit der für  $M_0 = 1$ .

 (c)  $J_0 = 5; M_0 = 0, 2, 5$ 

 (d)  $J_0 = 10; M_0 = 0, 7, 10$ 

Abbildung 5.4: Ausrichtung von molekularem Stickstoff  $\text{N}_2$  durch einen ultrakurzen Laserpuls für den hypothetischen Fall, dass die Moleküle vor der Wechselwirkung im Zustand  $|J_0, M_0\rangle$  präpariert sind. Die Ausrichtung erfolgt durch einen Laserpuls der Intensität  $I = 1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  und einer Pulsdauer von 30 fs. Die Pulslänge des Laserpulses ist jeweils durch Auftragung der Einhüllenden  $A(t)$  des Feldes angedeutet. Durch die Wechselwirkung mit dem Laser entsteht ein Rotationswellenpaket, das sich nach der Wechselwirkung frei entwickelt. Die wechselwirkungsfreie Dynamik ist quasi-periodisch mit der Periodendauer  $T_{\text{rot}} = 8,38 \text{ ps}$ .

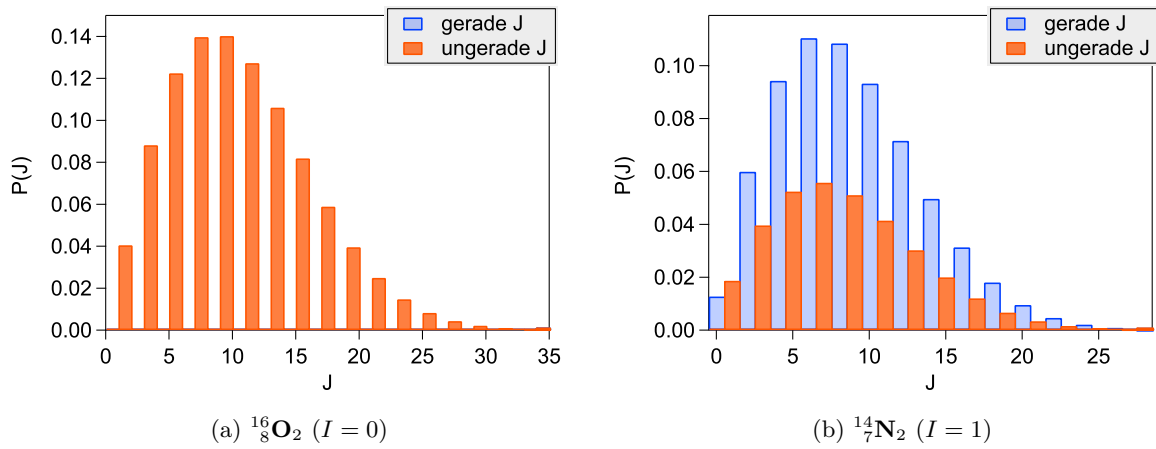


Abbildung 5.5: Thermische Verteilung der Zustandsbesetzung  $p(J) = (2J + 1)p(J, M)$  der Rotationsniveaus  $J$  bei Raumtemperatur ( $T = 300$  K). Der Kernspin hat entscheidenden Einfluß auf die Besetzung der Rotationsniveaus und damit auf die Rotationsdynamik.

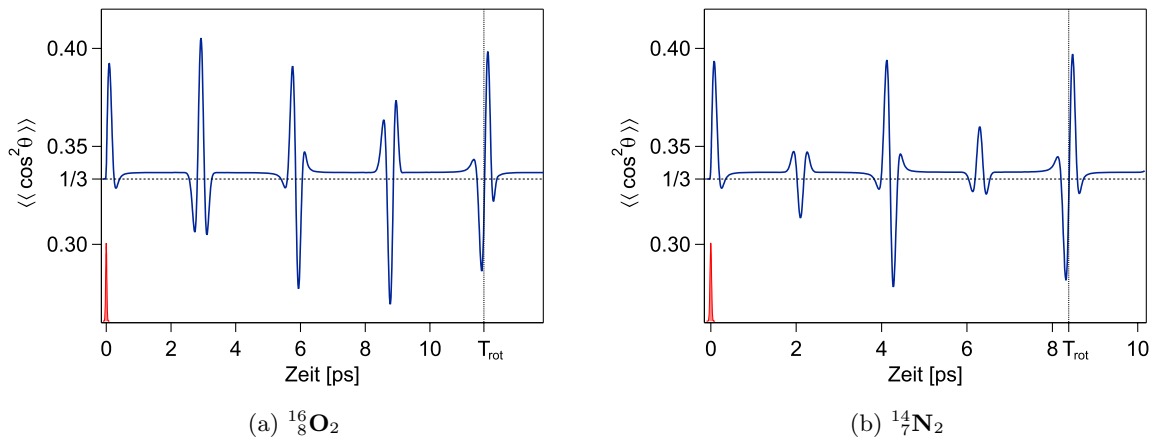


Abbildung 5.6: Thermisch gemittelte, effektive Rotationsdynamik für  $T = 300$  K. Die Parameter des Laser Pulses sind die selben wie in Abb. 5.4. Eine vom isotropen Wert  $1/3$  nennenswert verschiedene Ausrichtung ist nur während der Rekurrenzen der Ausrichtungsdynamik zu den Zeiten  $t = nT_{\text{rot}}/4$  zu beobachten. (a):  $^{16}_8\text{O}_2$  ( $T_{\text{rot}} = 11,7$  ps); (b):  $^{14}_7\text{N}_2$  ( $T_{\text{rot}} = 8,38$  ps). Durch den inkohärenten Anteil der Ausrichtung, der nur von der Zustandsbesetzung, aber nicht von den Phasen abhängig ist (siehe Abschnitt 5.2.3) ist die Verteilung der Molekülachsen auch zwischen der Rekurrenzen nicht isotrop, sondern leicht ausgerichtet.

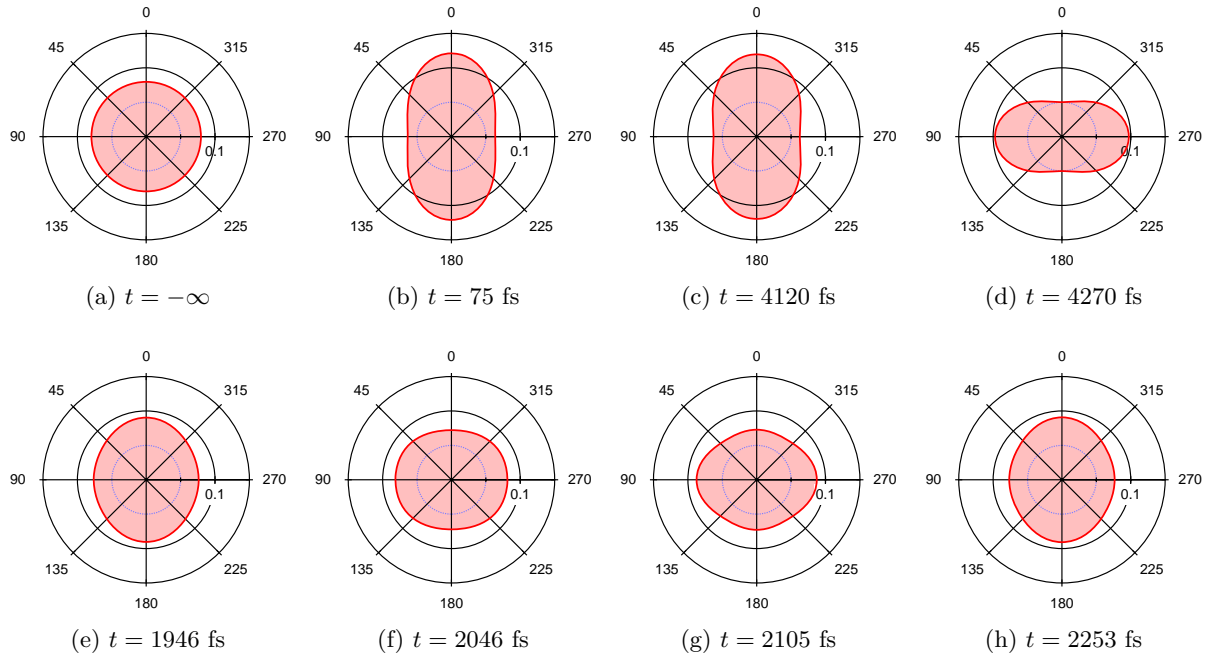


Abbildung 5.7: Momentaufnahmen der Winkelverteilung  $p(\theta, \phi)(t)$  der Molekülausrichtung für die in Abb. 5.6 dargestellte Ausrichtungsdynamik von  $N_2$ . Gezeigt ist jeweils  $p(\theta, \phi = 0)(t)$ . Die volle Funktion ist rotationssymmetrisch zur Z-Achse. (a) Vor der Interaktion mit dem Laser; (b) Initiale Ausrichtung kurz nach dem Laserpuls; (c) und (d) Parallele und antiparallele Ausrichtung während der Halb-Rekurrenz; (e)-(h) Beispiele für die Winkelverteilung während der Viertel-Rekurrenz. Innerhalb der Rekurrenzen findet eine sehr schnelle Dynamik statt: die Molekülausrichtung ändert sich innerhalb weniger 10 fs.

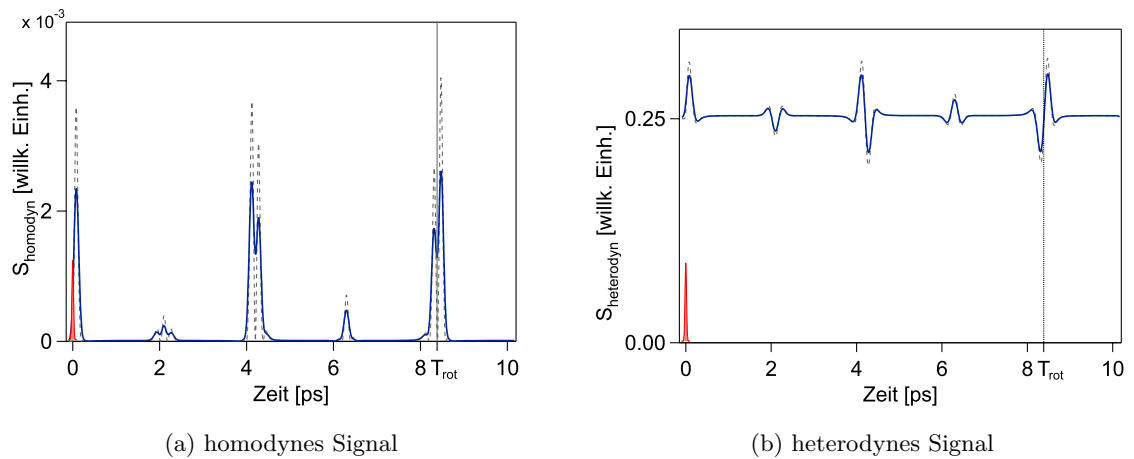


Abbildung 5.8: Simuliertes homodynes (a) und heterodynes ( $C = 0,5$ ) (b) Messsignal für die in Abbildung 5.6b gezeigte Rotationsdynamik der Ausrichtung von Stickstoff. Das Signal wurde nach (5.30) bzw. (5.31) berechnet. **Gestrichelte, graue Linie:** Ohne Berücksichtigung der Verbreiterung durch die endliche Pulslänge des Probe-Pulses. **Dicke, blaue Linie:** Unter Annahme eines Probe-Pulses mit einer FWHM-Pulslänge von  $\Delta t_{\text{PR}} = 100$  fs.

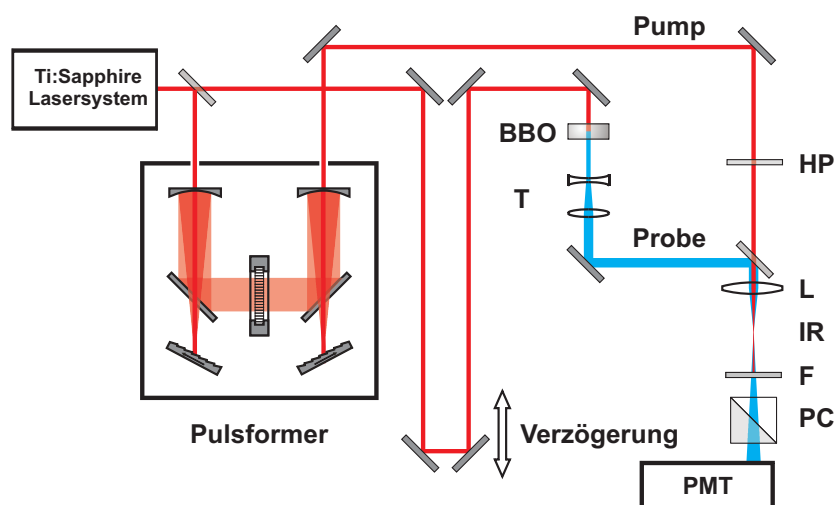


Abbildung 5.9: Schema des experimentellen Aufbaus. **BBO**: SHG - Kristall (Beta-Barium-Borat); **T**: Teleskop (1:2) zur Vergrößerung des Strahldurchmessers des Probe Pulses; **LP**:  $\lambda/2$  - Plättchen; dieses rotiert die Polarisation des Pump Pulses um  $45^\circ$ ; **L**: Fokussierlinse; **IR**: Wechselwirkungsbereich; **F**: Filter zur Absorption des Pump Lichtes; **PC**: Würfel-Polarisator; **PMT**: Photomultiplier.

### 5.3.2 Aufbau

Einen schematischen Abriss des experimentellen Aufbaus zeigt Abbildung 5.9. Für die Beschreibung des Femtosekundenlasersystems unserer Arbeitsgruppe soll wieder auf Anhang A verwiesen werden. Der vom Lasersystem erzeugte Femtosekunden-Laserstrahl (1 kHz Repetitionsrate, 30 fs Pulsdauer), hat nach der für die Nutzung des Phasenmodulators notwendigen Strahlanpassung durch ein Teleskop einen Strahldurchmesser von 2-3 mm. Der Laserstrahl wird zunächst durch einen 50%-Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Nur einer der beiden Arme durchläuft anschließend den kompakten SLM-128 Pulsformeraufbau [39] in dem die Phase der späteren Pump-Pulse moduliert wird. Dieser Pulsformer basiert auf einem Flüssigkristall-Lichtmodulator *SLM-128-NIR-PHS* von *Cambridge Research & Instrumentation* und ermöglicht reine Phasenmodulation mit Hilfe einer Maske aus 128 Pixeln. Etwas näher wird dieser Phasenmoduloraufbau in Kapitel 3.2 beschrieben. Für eine ausführliche Darstellung wird auf die Literatur verwiesen [39; 47; 48]. Die in [39] abgeschätzte Schadensgrenze für die verwendeten Pulsparameter beträgt 300 mW. Um ausreichend Sicherheit zu haben, wurde mit einer Leistung von maximal 100 mW vor Eingang des Phasenmodulator gearbeitet, entsprechend einer Pulsenergie von  $100 \mu\text{J}$ . Aufgrund der begrenzten Transmission des Phasenmoduloraufbaus stehen somit maximal etwa  $40 \mu\text{J}$  Pulsenergie der Pump-Pulse für das Experiment zur Verfügung. Nach Durchlauf durch den Phasenmodulator wird die Polarisationsrichtung der Pump-Pulse mit Hilfe einer  $\lambda/2$  - Verzögerungsplatte (*B. Halle Nachfl.  $\lambda/2$  750-850 nmachr. L*) um  $45^\circ$  gedreht.

Im anderen Arm, den der Probe-Puls durchläuft, wurde die zeitliche Verzögerung in einer Verzögerungsstrecke durch den computergesteuerten Linearsteltisch *LS-110* ( $0,2 \mu\text{m}$  Auflösung;  $1 \mu\text{m}$  Genauigkeit) der *MICOS GmbH* eingestellt. Der Laserstrahl durchlief anschließend einen



Beta-Barium-Borat (BBO) Kristall von 100  $\mu\text{m}$  Dicke. Dabei wurde ein Teil der Laserenergie durch Frequenzkonversion in Laserpulse der Zentralwellenlänge 395 nm übergeführt. Aufgrund des geringen Strahldurchmessers und der geringen für die Pump-Pulse benötigte Pulsenergie, wurde der Laserstrahl dazu nicht fokussiert. Der Probe-Laserstrahl wurde anschließend mit Hilfe eines Teleskops bestehend aus einer Zerstreuungslinse ( $f = -50$  mm) und einer Fokussierlinse ( $f = 100$  mm) aufgeweitet und mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels (*Linos*, hochreflektiv bei 400 nm; hohe Transmission bei 800nm) mit dem Pump-Laserstrahl kollinear zur Überlappung gebracht. Letzterer eliminiert auch den größten Teil des Infrarotanteils des Probe-Pulses.

Die beiden vereinigten Laserstrahlen wurden anschließend durch eine Linse aus synthetischem Quarzglas ( $f = 100$  mm) fokussiert. Im Fokus befand sich Raumluft, so dass in unseren Experimenten die Ausrichtungsdynamik an einem Gemisch aus Stickstoff ( $^{14}_7\text{N}_2$ , 78 %) und Sauerstoff ( $^{16}_8\text{O}_2$ , 21 %) bei Raumtemperatur ( $T \approx 300$  K) untersucht wurde. Mit Hilfe der in Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Methode wurde der Durchmesser des Pump-Pulses im Fokus zu 75  $\mu\text{m}$  bestimmt. Aufgrund des größeren Ausgangsdurchmessers ist der Fokus des Probe-Pulses kleiner (50  $\mu\text{m}$ ), was sicherstellt, dass nur die intensivsten Teile des Pump-Strahldurchmessers zum Signal beitragen. Dadurch wurde die Mittelung über verschiedene Intensitätsanteile des Pump-Pulses im Probenvolumen minimiert.

Nachdem die Laserstrahlen den Fokus durchlaufen haben, absorbiert ein Farbfilter (*Schott BG39*) den Pump-Puls vollständig. Anschließend wird durch einen polarisierenden Strahlteilerwürfel (*Linos Art. No. 335631* 340-440 nm), der in Sperrrichtung orientiert ist, die Polarisationskomponente des Probe-Pulses herausgefiltert, die durch das ausgerichtete Molekülenensemble induziert wurde. Diese Komponente wird in einem Photomultiplier des Typs *AMKO Mod. 08-515* detektiert. Die sich ergebenden Signale wurden mit Hilfe eines Boxcar-Integrators (*Stanford Research Systems, Gated Integrator & Boxcar Integrator Model SR250*) aufsummiert und das Signal mit Hilfe einer Datenerfassungskarte *National Instruments PCI-6034E* computergesteuert als Funktion der Pump-Probe Verzögerung aufgezeichnet.

Die Steuerung des Experimentes wurde durch ein in *LabView 6.02* geschriebenes Messprogramm vorgenommen ("`Lab-View\Horn\Alignment\Measure1.20.vi`" bzw. "`Lab-View\Horn\Alignment\ Evolution\Alignment Evolution Poly.vi`"). Dadurch war es möglich, das Anlegen der Phasenmasken am Pulsformer, die Steuerung der Verzögerungstrecke und das Auslesen des aufsummierten Messsignals zentral und automatisiert durch einen Rechner durchzuführen.

Abbildung 5.10 zeigt die so gemessene transiente Molekülausrichtung in heterodyner Messung für einen Laserpuls ohne zusätzlich angelegte Phase. Die ebenfalls gezeigten Ergebnisse einer Simulation mit der in Abschnitt 5.2.6 beschriebenen Methode stimmt hervorragend mit dem Experiment überein. Dabei wurde die Ausrichtung für  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  getrennt berechnet und anschließend das zu erwartende homodyne Signal nach Gleichung (5.30) ermittelt. Der Probe-Puls wurde dabei mit einer gaußförmigen zeitlichen Einhüllenden mit der FWHM-Pulslänge  $\Delta t_{\text{Pr}}$  modelliert. Das Gesamtsignal ergibt sich aus

$$S_{\text{homodyn}} \propto S_{\text{homodyn}}^{(\text{N}_2)} + A S_{\text{homodyn}}^{(\text{O}_2)} + C. \quad (5.32)$$

Die Parameter  $A$  und  $C$  und die Pulslänge des Probe-Pulses wurden an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment ergab sich für  $A = 1$  und

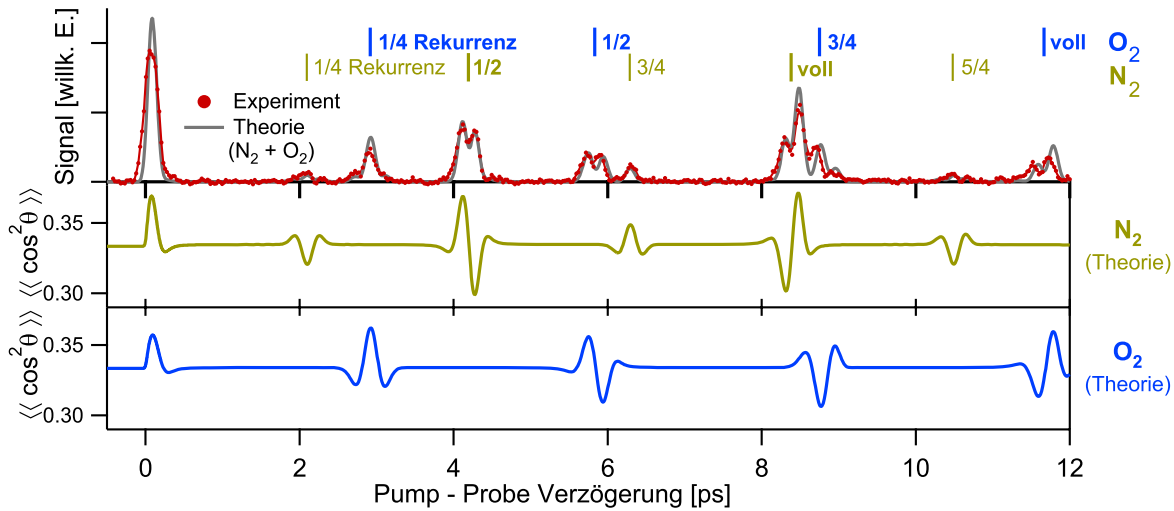


Abbildung 5.10: Ausrichtung von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  durch einen ultrakurzen, bandbreitenlimitierten Laserpuls mit der FWHM-Pulslänge von 30 fs und einer Spitzenintensität von  $I_{\text{eff}} \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ . Vergleich zwischen experimenteller Messung und Simulation. **Oben:** Homodynes Messsignal (Linie und Symbole) und Simulation (graue Linie) eines, mit der in Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2 beschriebenen Methodik durchgeführten, Experiments. Die einzelnen Signalmaxima sind den Rekurrenzen von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  zugeordnet. **Mitte und unten:** Simulierte Molekülausrichtung  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$  von  $\text{N}_2$  (**mitte**) und  $\text{O}_2$  (**unten**) für die im Experiment verwendeten Parameter.

$\Delta t_{\text{Pr}} = 100 \text{ fs}$ . Durch die Simulation können die Anteile von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  am Ausrichtungssignal eindeutig zugeordnet werden<sup>9</sup>. Außerdem kann durch die Simulation zwischen Signalen von paralleler Ausrichtung und antiparalleler Ausrichtung unterschieden werden.

### 5.3.3 Justage und Diagnostik

Der Pump-Strahl wurde nach Durchgang durch den Phasenmodulator, vor dem eigentlichen Versuchsaufbau, mit Hilfe eines GRENOUILLE (*Swamp Optics UPM 8-20*) charakterisiert. Der Prismenkompressor des Femtosekunden-Verstärkersystems wurde so eingestellt, dass die Pulslänge minimiert wurde. Ein Teil der Optiken im Strahlengang des Pump-Strahles wurden dabei nicht berücksichtigt (Verzögerungsplatte, dichroitischer Spiegel, Fokussierlinse). Zum Ausgleich wurde bei der Pulscharakterisierung eine Glasplatte aus synthetischem Quarz äquivalenter Dicke (1 cm) in den Strahlengang gebracht. Auf diese Weise wurde die FWHM - Pulslänge des Probe-Pulses zu  $\Delta t = 30 \pm 5 \text{ fs}$  bestimmt. Wie aus Abbildung 5.11 hervorgeht, hat der Femtosekunden-Laserpuls einen kleinen Anteil an unkompensierter Restphase dritter und vierter Ordnung.

Zur Bestimmung des Zeitnullpunktes der Verzögerung zwischen der Probe-Pulse und der

<sup>9</sup>Für den Faktor  $A$ , der das quantitative Verhältnis der Signale von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  wiedergibt, ergab sich bei allen Messungen reproduzierbar der Wert  $A = 1$ . Es ist nicht klar, warum das relative Mengenverhältnis von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  in Luft hier scheinbar keine Rolle spielt. Nach (B.19) ist das Messsignal noch proportional zu  $\Delta\alpha$ , was aber kaum eine Rolle spielt, da dieser Wert für  $\text{N}_2$  ( $\Delta\alpha = 1,00 \text{ \AA}^3$ ) und  $\text{O}_2$  ( $\Delta\alpha = 1,07 \text{ \AA}^3$ ) fast gleich ist (siehe Abschnitt 5.2.6).

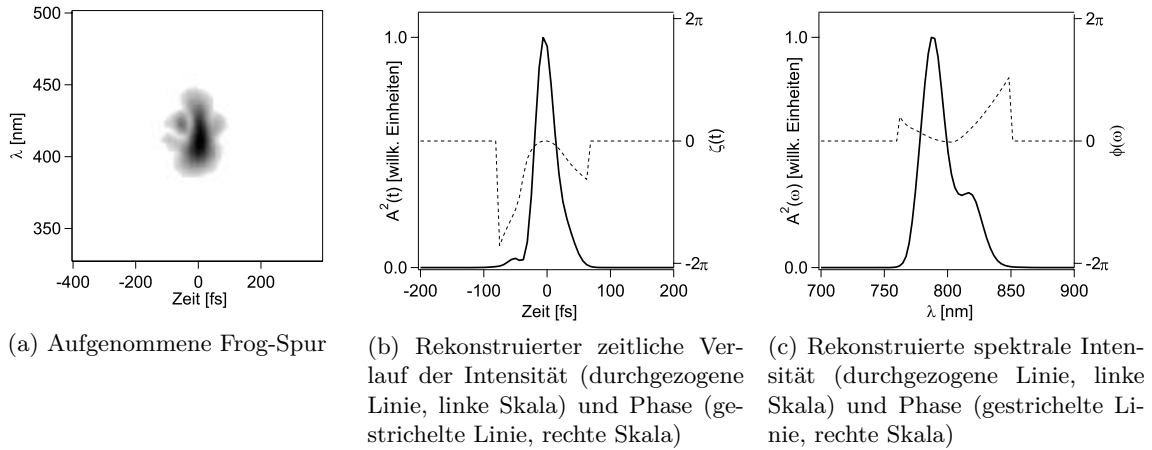


Abbildung 5.11: Charakterisierung der Pump-Pulse mit Hilfe eines GRENOUILLE

Pump-Pulse, die durch die Tatsache erschwert wird, dass Pump- und Probe-Strahl verschiedene Wellenlängen haben, kamen verschiedene Methoden zur Anwendung. Nachdem der Überlapp zwischen Pump- und Probe-Strahl durch Einbringen einer  $100\ \mu\text{m}$  Lochblende in die Fokusregion sichergestellt wurde, und die Länge der beiden Arme grob vorjustiert wurde, wurde ein Glasplättchen mit  $1\ \text{mm}$  Dicke in den Fokus des Pump-Strahles gebracht. Die Intensität des Pump-Strahls wurde so eingestellt, dass sich im Glas ein Plasma bildet. Der Nullpunkt kann daraufhin durch die Streuung der Probe-Pulse am Plasma gefunden werden. Die genaue Position des Nullpunktes wurde dann durch nachträglichen Vergleich mit der Simulation ermittelt.

Zur Messung der Fokusgrößen des Pump- und Probe-Pulses wurde der Bildsensor einer *Philips ToUcam Pro* PC-Kamera (ohne Objektiv) in den Fokus des Laserstrahls gebracht. Die Intensität der Laserstrahlen wurde mit Hilfe von mehreren Neutralfiltern, mit einer optischen Dichte von insgesamt etwa OD 9, abgeschwächt um den Kamerasensor nicht zu beschädigen. An die gemessene Intensitätsverteilung im Fokus wurde eine Gaußfunktion (vgl. Gl. (2.46)) angepasst. Zusammen mit der Größe eines Sensorpixels, die nach Angaben des Herstellers  $5,6\ \mu\text{m}$  [144] beträgt, wurde so für den Fokusdurchmesser  $d_0 = \pi w_0$  des Pump-Strahles ein Wert von  $d_0 = 75 \pm 13\ \mu\text{m}$  und für den Probe-Strahl ein Durchmesser von  $d_0 = 50 \pm 13\ \mu\text{m}$  ermittelt. Nimmt man Gleichung (2.52) aus der Gaußschen Strahloptik zu Grunde, so erhält man für den Pump-Puls einen Fokusdurchmesser von  $124\ \mu\text{m}$  und für den Probe-Puls von  $31\ \mu\text{m}$ . Dies kann immer noch als akzeptable Übereinstimmung mit der direkten Messung gesehen werden. Die Diskrepanz erklärt sich dadurch, dass die räumliche Mode der Femtosekundenlaserpulse nach Durchgang durch den Phasenmodulator nicht mehr in guter Näherung durch eine  $\text{TEM}_{00}$  Gaußmode beschrieben werden kann. Die direkte Messung mit Hilfe der Kamera sollte daher die zuverlässigeren Werte liefern.

Unter Verwendung der Ergebnisse aus Abschnitt 2.8 ergibt sich aus der bei den Ausrichtungsexperimenten verwendeten Energie eines Einzelpulses von  $W = 28\ \mu\text{J}$  für die Spitzenintensität  $I_0 \approx 1 \cdot 10^{14}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Berücksichtigt man die durch die endliche Größe des Probe-Strahls verursachte Faltung des Messsignals ergibt sich wie im Abschnitt B.4 des Anhangs gezeigt, eine effektive Intensität der Pump-Pulse von  $I_{\text{eff}} \approx 7 \cdot 10^{13}\ \text{W}/\text{cm}^2$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Intensität von  $I_{\text{sim}} = 5 \cdot 10^{13}\ \text{W}/\text{cm}^2$ , bei der sich in den Simulationen die

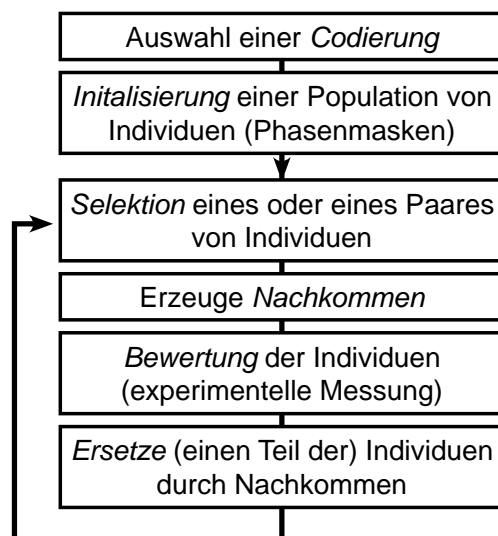


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der grundlegenden Elemente eines genetischen Algorithmus (frei nach [145]). Für die Anwendung zur Kontrolle der Molekülausrichtung mit Hilfe von geformten Laserpulsen entspricht ein Individuum einer Phasenmaske, die über eine geeignete Codierung, z.B. über Koeffizienten einer Taylor-Entwicklung, definiert ist. Die Bewertung eines Individuums besteht aus der experimentellen Messung und der daraus folgenden Bestimmung der *Fitness* unter Berücksichtigung einer Zielvorgabe.

größte Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Die Linearität des *AMKO*-Photomultipliers im verwendeten Intensitätsbereich und bei der verwendeten Probe-Wellenlänge wurde von uns stichprobenhaft untersucht, indem der Pump-Strahl geblockt wurde und der Analysator leicht verstellt wurde, um einen Teil des Probe-Strahls in den Detektor gelangen zu lassen. Durch Abschwächer wurde die Leistung des Probe-Strahls variiert und vor Durchgang durch den Analysator mit Hilfe eines Leistungsmessgerätes aufgenommen und mit dem Signalverlauf des Photomultipliers verglichen. Es ergab sich im untersuchten Bereich keine signifikante Abweichung von einem linearen Verlauf. Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des verwendeten Detektors finden sich in [25].

### 5.3.4 Der evolutionäre Algorithmus

In diesem Abschnitt soll kurz der evolutionäre Algorithmus vorgestellt werden, der bei den Versuchen mit adaptiver rückgekoppelter Optimierung der Molekülausrichtung verwendet wurde. Dieser wurde in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und unterscheidet sich in vielen Details von dem in Würzburg entwickelten Algorithmus, der bei der Polarisationskontrolle von  $K_2$  verwendet wurde.

Grundlage bildet der *GENITOR* - Algorithmus, der von D. Whitley entwickelt wurde [146]. Dieser stellt eine von vielen Varianten eines genetische Algorithmus (GA) dar [147; 148]. Den

prinzipiellen Ablauf eines genetischen Algorithmus zeigt Abbildung 5.12. Der *GENITOR* - Algorithmus unterscheidet sich in zwei wesentlichen Punkten von einem klassischen GA. Zum einen wird pro Iteration nur ein einziger Nachkomme erzeugt und sofort in die Population eingefügt. Es gibt also keine Generationen wie in einem klassischen GA, stattdessen gehört *GENITOR* zur Klasse der steady-state Algorithmen. Dies hat in der experimentellen Praxis große Vorteile, da die zur Bestimmung der Fitness notwendige experimentelle Messung der bei weitem zeitaufwändigste Vorgang ist. Durch die gewählte Vorgehensweise ist sichergestellt, dass die durch eine einzige Messung gewonnene Information sofort bei Erzeugung weiterer Nachfahren berücksichtigt wird und nicht erst in der nächsten Generation. Der zweite Unterschied zum klassischen GA besteht darin, dass bei der Selektion nicht die eigentliche Fitness ausschlaggebend ist, sondern der Fitness-Rang eines Individuums. Dies hat den Vorteil, dass die Selektion auch dann zuverlässig funktioniert, wenn die Fitness-Unterschiede der Individuen sehr klein oder sehr groß sind.

Wie alle GA verwendet der *GENITOR*-Algorithmus eine binäre Representation der Codierung. Im Unterschied dazu wurde bei dem in Kassel entwickelten Algorithmus jedoch eine Representation als Vektor aus reellen Zahlen<sup>10</sup>, im Folgenden *Gene* genannt, gewählt. Insofern kann man den verwendeten Algorithmus als einen Hybrid aus einem GA und einer Evolutionsstrategie [104; 148] bezeichnen. Vom Typ der Evolutionsstrategien ist auch das verwendete Konzept der adaptiven Schrittweitensteuerung entlehnt.

Im Folgenden sollen die in Abbildung 5.12 aufgeschlüsselten Teilschritte in der Realisierung, die bei dem in Kassel entwickelten Algorithmus gewählt wurde, dargestellt werden.

### Codierung

Für die Codierung der Phasenmasken wurden die ersten sechs Terme  $\phi_n$  einer Taylorentwicklung der spektralen Phase gewählt.

$$\varphi(\omega) = \sum_{n \in \{1, \dots, 6\}} \frac{\phi_n}{n!} (\omega - \omega_0)^n \quad (5.33)$$

Da die verschiedenen Terme nicht gleichwertig sind, wurde für jeden der sechs Parameter ein eigener Wertebereich gewählt ( $|\phi_1| < 50$ ,  $|\phi_2| < 4\,000$ ,  $|\phi_3| < 120\,000$ ,  $|\phi_4| < 2\,400\,000$ ,  $|\phi_5| < 12\,000\,000$ ,  $|\phi_6| < 72\,000\,000$ ).

Alternativ dazu wurde auch eine freie Optimierung getestet, bei der die eingestellte Phase jedes der 128 Pixel der Phasenmaske durch ein eigenes Gen repräsentiert wird. Es zeigte sich jedoch, dass die Beschränkung auf wenige Parameter die Konvergenz erheblich beschleunigt und Vorteil eines größeren Suchraums der freien Optimierung aufgrund der beschränkten Zeit nicht zum tragen kommt.

### Initialisierung

Zu Beginn wurden 50 Individuen mit innerhalb des gewählten Wertebereichs zufälligen Genen generiert. Die Fitness aller Individuen wurde durch Messung der transienten Molekülausrichtung und unter Anwendung der vorgegebenen Fitnessfunktion ermittelt. Zusätzlich wurde die Fitness eines Laserpulses ohne angelegte Phasenmodulation ermittelt.

<sup>10</sup>Dies können direkt die an den Pixeln des Phasenmodulators angelegten Spannungen oder eine geeignete Parametrisierung derselben sein, beispielsweise die Koeffizienten einer Taylorreihe.

### Selektion

Die Selektion eines Individuums erfolgte abhängig von seinem Fitness-Rang  $R$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$p(R) = \alpha^R / Z. \quad (5.34)$$

Dabei ist  $Z = \sum \alpha^R$  und es wurde  $\alpha = 0,97$  verwendet. Der Fitness-Rang  $R$  eines Individuums ergibt sich als die Position des Individuums innerhalb einer nach der Fitness sortierten Liste aller Individuen. Je nachdem, welcher Operator (s.u.) zur Erzeugung eines Nachkommens zufällig ausgewählt wurde, wurden auf obige Weise ein<sup>11</sup> oder zwei Individuen als Eltern ermittelt.

### Erzeugung eines Nachkommens

Es wurde pro Iterationsschritt immer nur ein Nachkomme erzeugt. Dabei wurde einer der folgenden Operatoren verwendet:

- **uniform crossover:** Für jedes Gen des Nachkommen wurde zufällig ( $p_x = 0,5$ ) entschieden, von welchem der beiden Eltern es übernommen wird.
- **Mittelwertbildung:** Ein Gen des Nachkommen wurde jeweils aus dem Mittelwert der Werte des Gens beider Eltern gebildet.
- **Mutation:** Mit der Mutationswahrscheinlichkeit von  $p_M = 0,2$  wurde ein Gen des Nachkommen zufällig (gleichverteilt aus dem Wertebereich des Gens) gewählt, ansonsten vom Elter unverändert übernommen.
- **Big creep:** Mit der Wahrscheinlichkeit  $p_C = 0,1$  wurde ein Gen des Elter modifiziert, indem ein Betrag, der zufällig aus dem Intervall  $[-C, C]$  ( $C=300$ ) bestimmt wird, addiert wurde. Ansonsten wurde das Gen vom Elter unverändert übernommen.
- **Small creep:** Analog wie beim „big creep“, aber mit  $p_c = 0,1$  und  $c=100$ .

Die Wahrscheinlichkeiten, mit denen einer der Operatoren zur Erzeugung des Nachkommen herangezogen wurde, waren zu Beginn für alle Operatoren gleich. Diese Operatorwahrscheinlichkeiten wurden im Verlauf der Optimierung adaptiv angepasst. Erzeugte ein Operator Nachkommen, deren Fitness überdurchschnittlich hoch war, wurde dieser Operator in Zukunft bevorzugt ausgewählt.

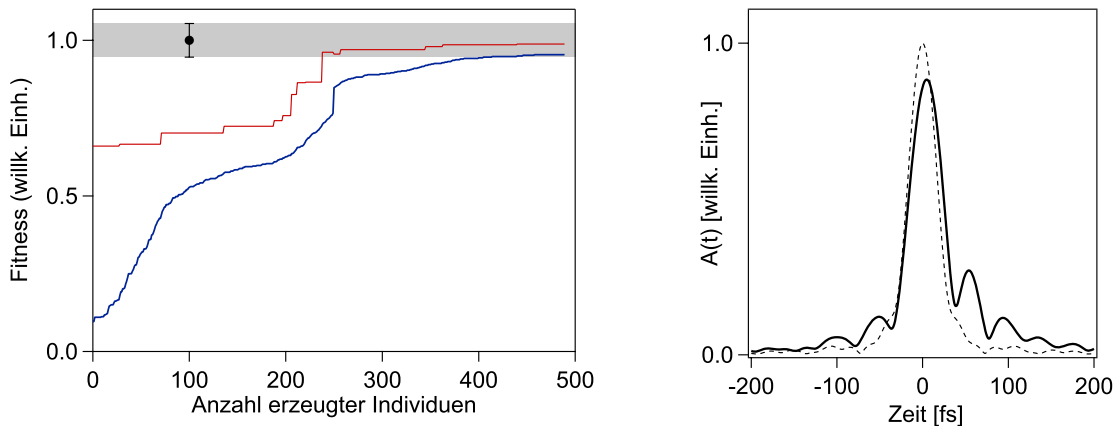
### Bewertung

In der Regel wurde nur das soeben neu erzeugte Individuum bewertet, also eine Messung der Ausrichtungs-Transiente vorgenommen. Nach jeweils 250 neu erzeugten Individuen wurde allerdings geprüft, ob sich die Fitness eines Laserpulses ohne Phasenmodulation seit Beginn der Messung signifikant geändert hat. Falls dies der Fall war, wurde dies als Indiz für eine Drift der Laserparameter, insbesondere der Intensität, interpretiert und alle Individuen wurden nochmals neu bewertet.

### Einfügen des neuen Individuums

---

<sup>11</sup>In der Genetik spricht man in diesem Fall von einem Elter, entgegen dem sonstigem Sprachgebrauch von „Eltern“ als Pluraletantum.



(a) Entwicklung der Absolutgröße der Molekülausrichtung im Verlauf der Evolution. **fett, blau:** Mittel aller Individuen, **dünn, rot:** Bestes Individuum. Ebenfalls eingezeichnet ist die durch einen Puls mit flacher Phase erreichte Fitness und deren Schwankungsbreite

(b) **durchgezogene Linie:** Zeitlicher Verlauf der Einhüllenden  $A(t)$  des besten Pulses der sich aus der Evolution ergab. Berechnet aus dem gemessenen Spektrum und der durch das beste Individuum angelegten Phase. **gestrichelt:** Pulsform eines Pulses ohne angelegte Phase.

Abbildung 5.13: Optimierung des maximalen Werts der Ausrichtung von  $N_2$  während des Half-Revivals mit Hilfe eines evolutionären Algorithmus. Der optimale Wert der Evolution erreicht den eines Pulses ohne angelegte Phase und die optimale Pulsform ist von der eines bandbreitenlimitierten Pulses nicht signifikant unterschiedlich.

Der neu erzeugte Nachkomme wurde entsprechend seines Fitness-Ranges in die Population eingefügt. Das Individuum mit der schlechtesten Fitness wurde aus der Population entfernt.

## 5.4 Optimierung der absoluten Ausrichtung

Im Hinblick auf die Relevanz der dynamischen Molekülausrichtung mit Femtosekunden-Laserpulsen zur Erzeugung eines ausgerichteten Molekülensembles, das für weitergehende Versuche verwendet werden soll, stellt sich die Frage, inwieweit man die Ausrichtung bei gegebener Pulsenergie oder maximaler Pulsintensität optimieren kann. Ziel ist es also, eine möglichst schmale Verteilung der Molekülausrichtung im Ensemble zu erhalten, gleichbedeutend mit möglichst großem  $\langle\langle \cos \theta \rangle\rangle$ . Ob dabei die gegebene Pulsenergie oder eine maximale Pulsintensität limitierend ist, hängt davon ab, ob bei gegebener Versuchsanordnung eine Pulsintensität erreicht werden kann, bei der neben der Molekülausrichtung auch Ionisation oder andere, destruktive Kanäle eine Rolle spielen. In diesem Fall weisen eine Reihe von experimentellen und theoretischen Ergebnissen ([125; 129; 149; 150]) darauf hin, dass die durch die einsetzende Ionisation gegebene Grenze für die erzielte Ausrichtung durch den Einsatz von Pulssequenzen übertroffen werden kann.

Spielt Ionisation hingegen keine Rolle bleibt die Frage, ob bei gegebener Pulsenergie der kürzest mögliche Laserpuls das am stärksten ausgerichtete Molekülensemble erzeugt. Theoretische

Studien [123; 151] legen nahe, dass zumindest für den Fall verschwindender Temperatur Pulssequenzen ebenfalls einen Vorteil bringen. Bis dato liegen nur wenige Beispiele für experimentelle Ergebnisse bei endlicher Temperatur vor [124; 125]. Diese beschränken sich auf die Untersuchung von Doppelpulsen und die Ergebnisse lassen noch keinen eindeutigen Schluss zu.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente benutzen den im vorangegangenen Abschnitt 5.3.4 vorgestellten evolutionären Algorithmus um die durch einen Laserpuls mit gegebener Pulsenergie erzeugte Absolutgröße der mittleren Molekülausrichtung zu optimieren. Als Fitnessfunktion diente das Maximum des im Bereich der Halb-Rekurrenz von  $N_2$  erzeugte Messsignal. Für jede zu untersuchende Phasenmaske wurde eine Pump-Probe Messung im Intervall zwischen 3,9 ps und 4,2 ps durchgeführt. Der Vorteil des gewählten Intervalls der transienten Ausrichtung ist, dass in diesem Bereich keine Rekurrenzen von  $O_2$  liegen, so dass ausschließlich die Dynamik von  $N_2$  untersucht wird. Da die Messung in homodyner (siehe Gl. (5.30)) Konfiguration durchgeführt wurde, fand keine Unterscheidung zwischen einer Optimierung der parallelen oder der antiparallelen Ausrichtung statt. Es zeigte sich jedoch, dass durch die Pulse mit der größten Fitness parallele als auch antiparallele Ausrichtung in gleichem Maße optimiert wurde. Die angelegte Phasenmaske wurde wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben, durch die ersten sechs Koeffizienten einer Taylorentwicklung der spektralen Phase parametrisiert. Die Optimierung wurde mehrfach durchgeführt um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen und um die Gefahr zu minimieren, dass lediglich ein lokales Optimum gefunden wurde.

Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse eines repräsentativen Verlaufs der Optimierung. Wie in Abb. 5.13a ersichtlich, nähert sich sowohl die Fitness des jeweils besten Pulses als auch die mittlere Fitness im Verlauf der Evolution dem entsprechenden Wert eines Pulses mit flacher Phase an, dieser wurde jedoch nicht übertroffen. Um zu überprüfen, ob das Ergebnis der Optimierung ein Puls ist, der signifikant von einem bandbreitenlimitierten Puls abweicht, ist in Abbildung 5.13b der zeitliche Verlauf eines Pulses mit flacher Phase und die des besten Pulses der Optimierung aufgetragen. Da die Pulsformen dieses und anderer Pulsformen mit hoher Fitness sich nicht signifikant von der eines Pulses mit flacher Phase unterscheiden, kann man schließen, dass der evolutionäre Algorithmus den bandbreitenlimitierten Puls mit flacher Phase als Lösung für das gegebene Optimierungsproblem gefunden hat.

Auch wenn die Optimierung mehrfach mit identischem Resultat durchgeführt wurde, ist dies natürlich kein letztendlicher Beweis, dass es nicht doch eine spezielle Pulsform oder eine Pulssequenz gibt, die eine effektivere Ausrichtung der Moleküle bewirkt als ein bandbreitenlimitierter Puls. Dennoch ist klar, dass mit Hilfe eines evolutionären Algorithmus ein weit größerer Bereich von möglichen Pulsen untersucht wird, als bei einem Einparameter-Kontrollschema. Daher kann man davon ausgehen, dass das Ergebnis, dass bei gleicher Energie die kürzesten Pulse am effektivsten zur Molekülausrichtung geeignet sind, solange die Ionisation keine Rolle spielt, recht allgemein gültig ist. Die Ergebnisse von Renard et al. [127], die in einem ähnlichen Regime wie die hier beschriebenen Experimente durchgeführt wurden, bestätigen das hier erhaltene Ergebnis. Dagegen deuten die Ergebnisse von Bisgaard et al. [125] an, dass bei weit stärkeren erreichten Ausrichtungen ( $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle \approx 0,65$ ) Sättigungseffekte auftreten, die durch die Verwendung von Puls paaren teilweise umgangen werden können. Letzteres wird durch die Simulationsergebnisse von Hertz et al. [152] bestätigt, in denen, ähnlich zu dem hier dargestellten Experiment, die Ausrichtung von  $O_2$  bei einer niedrigen Temperatur von  $T = 60$  K durch einen evolutionären Algorithmus optimiert wurde. Bei den in dieser Simulation angenommenen Parametern treten stark ausgerichtete Molekülembles mit  $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle \approx 0,9$  auf



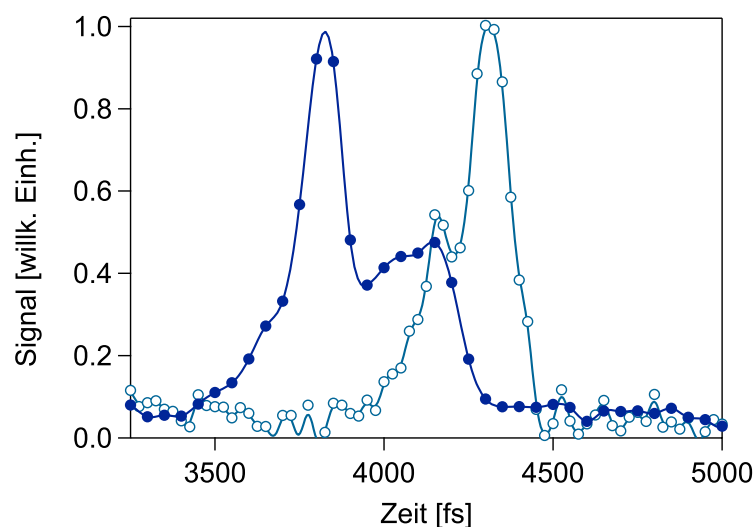


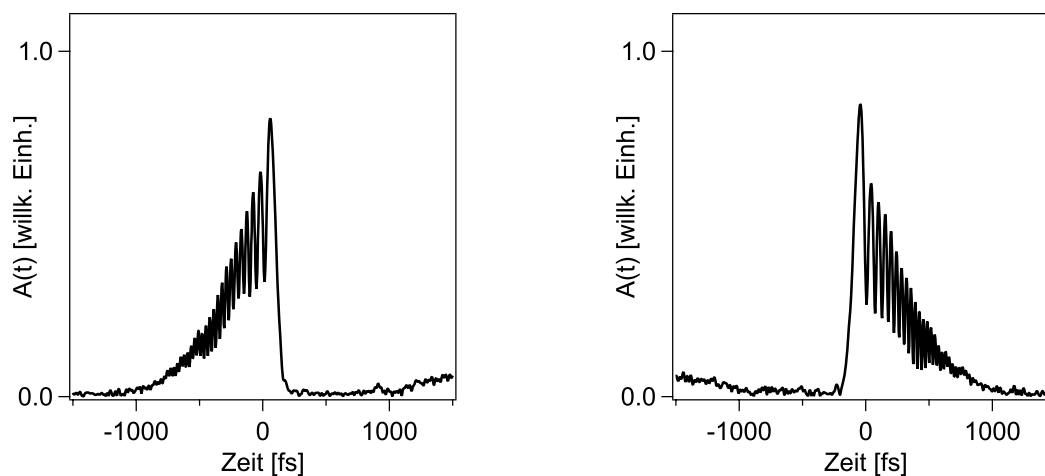
Abbildung 5.14: Kontrolle des relativen Verhältnisses des Signals für parallele und antiparallele Ausrichtung. Signal der transienten Ausrichtung für die jeweils besten Pulsformen als Ergebnis der Optimierung des Verhältnisses von paralleler zu antiparalleler (**gefüllte Symbole**) und antiparalleler zu paralleler (**leere Symbole**) Ausrichtung. Die durchgezogenen Linien dienen der klareren Darstellung.

und der optimale Puls ist **nicht** durch den bandbreitenlimitierten Puls gegeben.

## 5.5 Adaptive rückgekoppelte Kontrolle der Form der transienten Ausrichtung

Nachdem der letzte Abschnitt speziell die Kontrollierbarkeit der maximal möglichen Ausrichtung zum Inhalt hatte, soll das Untersuchungsgebiet dieses und der folgenden Abschnitte viel allgemeiner der Einfluss der Pulsform auf die gesamte zeitliche Struktur der transienten Ausrichtung und damit deren Kontrollierbarkeit sein. Dies ist von theoretischem Interesse, da so geklärt werden kann, wie viel Kontrolle im Falle eines thermischen Ensemble möglich ist, hat aber auch praktische Anwendungen, beispielsweise zur zeitlichen Phasenformung und Puls-kompression von Laserpulsen deren Wellenlänge die Anwendung herkömmlicher Methoden zur Pulsformung unmöglich macht[153; 154; 155].

Um die Auswertung zu erleichtern, konzentrierte sich die Untersuchung wieder auf den Bereich der Halb-Rekurrenz von  $N_2$  zwischen 3,9 ps und 4,2 ps. Die beiden Spitzen des homodynen Signals in diesem Intervall entsprechen einem Zustand mit paralleler bzw. antiparalleler Molekülausrichtung. Um zu überprüfen, ob die zeitliche Struktur der Molekülausrichtung kontrolliert werden kann, wurde wieder ein evolutionärer Algorithmus eingesetzt, dessen Fitnessfunktion diesmal durch den Quotienten der beiden im betrachteten Intervall gegebenen Signalthöhen der parallelen bzw. antiparallelen Molekülausrichtung vorgegeben wurde:  $F = S_{\perp}/S_{\parallel}$  bzw.  $\tilde{F} = S_{\parallel}/S_{\perp}$ . Für ungeformte Pulse mit flacher Phase gilt für Pulse der untersuchten Intensität



(a) Optimierung des Verhältnisses von paralleler zu antiparalleler Ausrichtung.

(b) Optimierung des Verhältnisses von antiparalleler zu paralleler Ausrichtung.

Abbildung 5.15: Kontrolle des relativen Verhältnisses des Signals für parallele und antiparallele Ausrichtung. Repräsentative Beispiele für Pulsformen mit hoher Fitness. Der zeitliche Verlauf der Einhüllenden des el. Feldes wurde aus dem gemessenen Spektrum und der angelegten Phase berechnet.

$F \approx \tilde{F} \approx 1$ . Alle anderen experimentellen Parameter waren wie in Abschnitt 5.4.

Wie Abbildung 5.14 zeigt, konnte der evolutionäre Algorithmus für beide Fitness-Ziele geeignete Pulsformen finden, die den zeitlichen Verlauf der transienten Ausrichtung in die vorgegebene Richtung beeinflussen konnten. Durch die jeweils besten gefundenen Pulsformen konnte eine Überhöhung von  $F \approx 2$  ( $\tilde{F} \approx 2$ ) der Signalstärke der antiparallelen (parallelen) Ausrichtung gegen der der parallelen (antiparallelen) erreicht werden.

Eine Analyse der durch den Algorithmus gefundenen besten Pulsformen ergab, dass das vorgegebene Ziel durch eine Vielzahl von spektralen Phasenmasken und Pulsformen erreicht werden konnte. Abbildungen 5.15 zeigt für jede der beiden Optimierungen ein Beispiel des zeitlichen Verlaufs des Laserpulses das repräsentativ für eine ganze Klasse von erfolgreichen Pulsformen ist. Auffallend ist die starke Asymmetrie des zeitlichen Verlaufs der Einhüllenden der elektrischen Felder. Diese auffallende Gemeinsamkeit des allergrößten Teils aller erzeugten Pulsformen mit hoher Fitness bei gleichzeitig starker Variabilität in Details des zeitlichen Verlaufs lässt den Schluss zu, dass die Asymmetrie des Pulsverlaufs das entscheidende Kriterium der Kontrolle ist. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Experimente mit Pulsen kubischer spektraler Phase (TOD-Phase) durchgeführt, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden sollen.

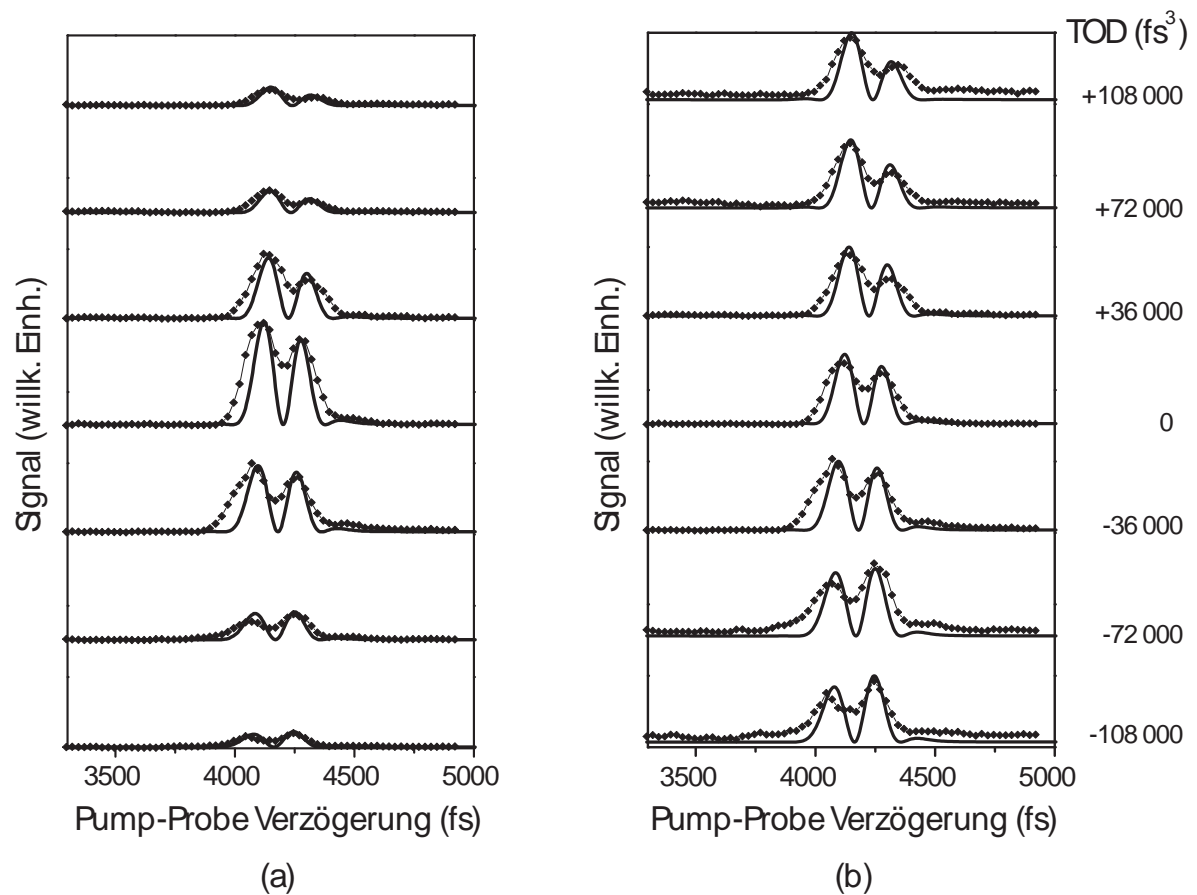


Abbildung 5.16: Kontrolle der relativen Intensität der Signale der parallelen und antiparallelen Ausrichtung während der Halb-Rekurrenz von  $N_2$  durch TOD geformte Pulse. **Symbole** Experimentelle Ergebnisse. **Linien** Simulation. Durch Variation des TOD Phasenparameters  $\phi_3$  von  $-108\,000$  bis  $108\,000\text{ fs}^3$  kann das Verhältnis der Signalstärken von paralleler zu antiparalleler Ausrichtung im Bereich von 1:2 bis zu 2:1 kontrolliert werden. Die Höhe der Kurven wurde jeweils separat an das Experiment angepasst. **(a)** Unskalierte Ergebnisse. **(b)** Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Kurven auf die gleiche Höhe normiert.

## 5.6 Kontrolle der Form der transienten Ausrichtung mit TOD-Pulsen

In der Entwicklung der spektralen Phase nach Taylor-Koeffizienten, ist die kubische Phase, die Dispersion dritter Ordnung (TOD = third-order-dispersion) entspricht, die niedrigste Ordnung, die Pulse mit asymmetrischem zeitlichen Verlauf erzeugt (siehe Abschnitt 2.6)

$$\varphi_M(\omega) = \frac{\phi_3}{6} (\omega - \omega_0)^3. \quad (5.35)$$

Um die Eignung von TOD-Pulsen für ein Einparameter-Kontrollschema zur Kontrolle der transienten Ausrichtung zu testen, wurden Pulse erzeugt, die mit einer kubischen Phasenmaske nach Gleichung (5.35) geformt wurden. Entsprechend der Zentralwellenlänge des Lasers wurde  $\omega_0 = 2,38 \text{ fs}^{-1}$  gewählt. Der TOD-Parameter wurde im Bereich von  $-108\,000 \text{ fs}^3$  bis  $108\,000 \text{ fs}^3$  in Schritten von  $36\,000 \text{ fs}^3$  variiert und jeweils das Signal der transienten Ausrichtung im Bereich der Halb-Rekurrenz von  $\text{N}_2$  aufgenommen.

In Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt. Durch die angelegten Phasenmasken lässt sich das Verhältnis der Signalhöhe der parallelen zu der der antiparallelen Molekülausrichtung kontinuierlich im Bereich von etwa 2:1 bis hin zu 1:2 kontrollieren. Pulse mit TOD-Phase erfüllen also dasselbe Ziel, wie die im Zuge der Optimierung im vorangegangenen Abschnitt 5.5 gefundenen Pulsformen. Zu beachten ist, dass, wie bei der Optimierung, die Kontrolle des Verhältnisses der Signalhöhen die maximale Signalhöhe reduziert. Pulse mit dem höchsten TOD Parameter  $\phi_3 = 108\,000$  erzeugen ein Signal, das gegenüber dem eines bandbreitenlimitierten Puls auf etwa 15 % abgesunken ist. Zusammen mit den Ergebnissen der Abschnitte 5.4 und 5.5 lässt sich damit folgern, dass die zeitliche Struktur der transienten Molekülausrichtung durch phasengeformte Pulse kontrolliert werden kann, aber auf Kosten der maximalen Größe der Ausrichtung.

Ebenfalls in Abbildung 5.16 sind die Ergebnisse einer numerischen Simulation der Molekülausrichtung mit Hilfe der in Abschnitt 5.2.6 beschriebenen Methoden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Form der transienten Ausrichtung mit den experimentellen Daten. Die relativen Höhen der Signale für verschiedene TOD Parameter wird allerdings nicht korrekt wiedergegeben. Die Simulation ergibt für den TOD Parameter  $\phi_3 = 108\,000$  ein gegenüber einem Puls mit flacher Phase nur auf 35 % abgesunkenes Signal. In Abbildung 5.16 ist die Höhe der theoretischen Kurven deshalb jeweils an das Experiment angepasst worden, um die gute Übereinstimmung in der Form der Transiente zu betonen.

Unsere Experimente wurden durchgehend bei Raumtemperatur durchgeführt. In diesem Zusammenhang stellt sich die wichtige Frage, wie die Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung durch die Temperatur beeinflusst wird. Einerseits ist zu erwarten, dass bei tieferen Temperaturen viele kohärenten Effekte, die durch die Ensemble-Mittelung (Abschnitt 5.2.5) verwischt werden, kontrollierbar sind, andererseits entsteht die zeitliche Struktur der transienten Ausrichtung, so wie sie bei Raumtemperatur beobachtbar ist, erst durch das Ensemble-Mittel bei endlicher Temperatur. Die Temperatur ist auch, zusammen mit der Laserintensität, mitbestimmend für die Anzahl der besetzten Rotationsniveaus. Die Stärke der Ausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$  und damit die Signalstärke sinken wiederum rapide mit steigender Temperatur.

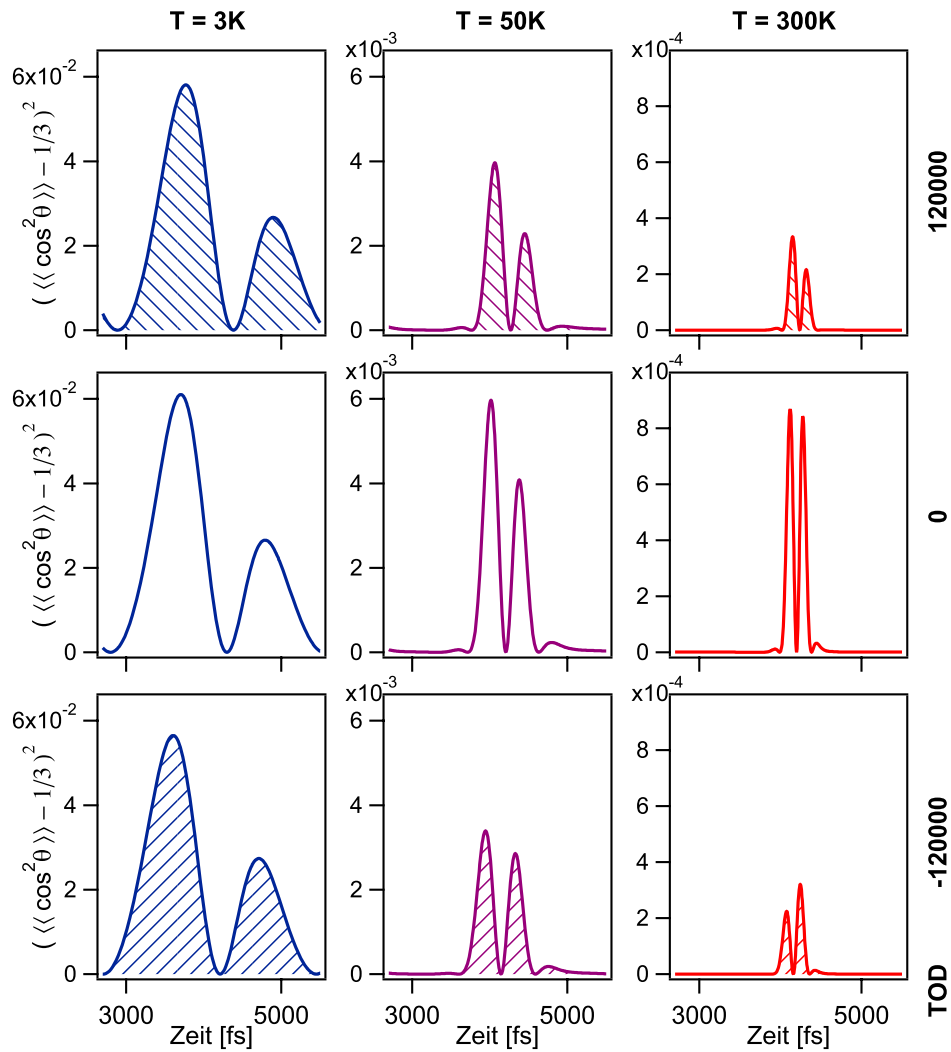


Abbildung 5.17: Kontrolle der Form der transienten Ausrichtung im Bereich der Halb-Rekurrenz von  $N_2$  mit Hilfe von TOD geformten Pulsen bei verschiedenen Temperaturen. **links:** 3 K, **mitte:** 50 K, **rechts:** 300 K. Simulation für die TOD Parameter  $-120\,000 \text{ fs}^3$  (**unten**), flache Phase (**mitte**) und  $120\,000 \text{ fs}^3$  (**oben**).

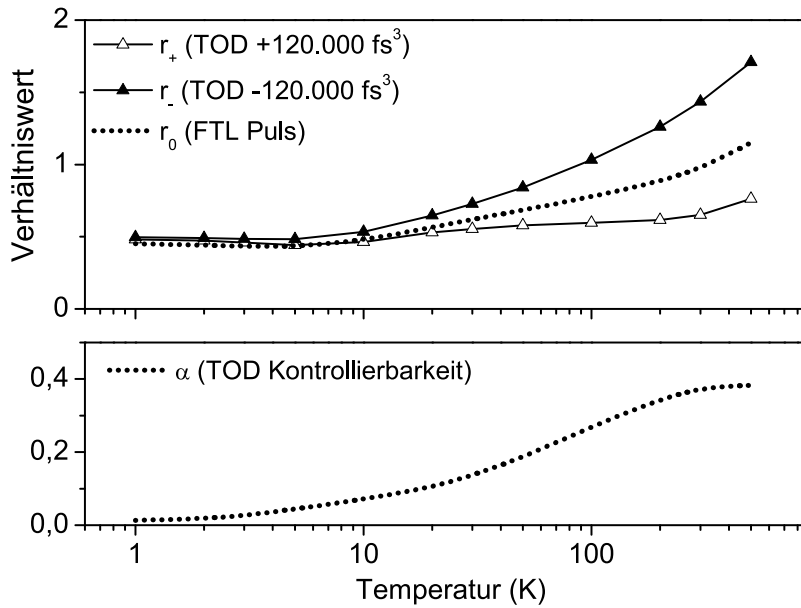


Abbildung 5.18: Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung als Funktion der Temperatur. **oben:** Verhältnis des Signals der parallelen zum Signal der antiparallelen Ausrichtung für  $\phi_3 = -120\,000\text{ fs}^3$  ( $r_-$ ,  $\blacktriangle$ ),  $\phi_3 = +120\,000\text{ fs}^3$  ( $r_+$ ,  $\triangle$ ) und Pulse mit flacher Phasenfunktion ( $r_0$ , gestrichelte Linie). **unten:** Der Index  $\alpha = (r_- - r_+) / (r_- + r_+)$  gibt ein Maß für die Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung als Funktion der Temperatur.

Zur Aufklärung des Einflusses der Temperatur auf das verwendete Kontrollschema wurden Simulationen durchgeführt im Temperaturbereich von 0 K bis hin zu 500 K. Das Augenmerk lag dabei bei der Frage, inwiefern Pulse mit TOD Phase bei der entsprechenden Temperatur geeignet sind, die Form der Halb-Rekurrenz von  $\text{N}_2$  zu beeinflussen.

In Abbildung 5.17 ist die berechnete Form der transienten Ausrichtung für 3 K, 50 K und 300 K dargestellt. Das erste Signal ist dabei jeweils durch parallele Ausrichtung, das zweite Signal durch antiparallele Ausrichtung der  $\text{N}_2$  Moleküle bedingt. Als erstes fällt wie zu erwarten auf, dass das Signal für niedrigere Temperaturen sehr viel höher ausfällt. Bei der untersuchten Pulsintensität ergibt sich für 3 K ein Maximalwert von  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle \approx 0,6$ , was einer starken, makroskopischen Ausrichtung der Moleküle entspricht. Verglichen mit 3 K nimmt das Signal mit steigender Temperatur ab, um bei Raumtemperatur nur noch etwa 0,5 % der Ausgangsstärke zu besitzen. Gleichzeitig nimmt die zeitliche Breite der Halb-Rekurrenz stark ab, da für steigende Temperaturen Drehimpulszustände mit größerem  $J$ , also größerem Drehimpuls, besetzt sind, was eine zeitlich stärker lokalisierte Dynamik ermöglicht. Bevor man sich dem Effekt von Pulsen mit TOD Phase zuwendet, ist es interessant sich der Form der transienten Ausrichtung für bandbreitenlimitierte Pulse zuzuwenden (mittlere Reihe). Bei Raumtemperatur ergeben, wie durch die Experimente bestätigt, parallele und antiparallele Ausrichtung etwa gleich hohe Signalstärken. Für niedrigere Temperaturen verschiebt sich dieses Gleichgewicht aber immer mehr in Richtung der parallelen Ausrichtung. Zum großen Teil ist dies durch den inkohärenten Ausrichtungseffekt (siehe Abschnitte 5.2.5 und 5.2.3) zu erklären, der für niedrigere Temperaturen stärker ausgeprägt ist. Dadurch wird die Grundlinie von  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$  zu

einem Wert größer als  $1/3$  hin verschoben, so dass im resultierenden homodynen Signal (5.30) die parallele Ausrichtung bevorzugt wird.

Wenn man sich nun mit Hilfe von Abbildung 5.17 dem Effekt der TOD- geformten Pulse auf die transiente Ausrichtung zuwendet, ist überraschend, dass für 3 K die zeitliche Form der Laserpulse scheinbar ohne Belang ist. Für 50 K kann durch geformte Pulse schon eine nennenswerte Kontrolle auf die zeitliche Struktur der transienten Ausrichtung ausgeübt werden, aber die größte Kontrollmöglichkeit ergibt sich für die größte untersuchte Temperatur von 300 K. Gleichzeitig mit dem Einsetzen der Kontrollierbarkeit wird mit steigender Temperatur die maximale Ausrichtung sensitiv auf die Pulslänge respektive Pulsform. Während für 3 K weder die Form der transienten Ausrichtung noch die maximale Ausrichtung durch den TOD Parameter beeinflusst wird, kann bei höheren Temperaturen zwar die Form kontrolliert werden, die maximale Ausrichtung sinkt aber gegenüber einem bandbreitenlimitierten Puls, sobald TOD Phase angelegt wird.

Der Einfluß der Temperatur auf die Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung wird in Abbildung 5.18 noch deutlicher. Im oberen Teil wird das Verhältnis  $r$  der Signalstärke der antiparallelen Ausrichtung zu der der parallelen Ausrichtung als Funktion der Temperatur für TOD Parameter von  $-120\,000$  ( $r_-$ ) und  $120\,000$  ( $r_+$ ), sowie für Pulse mit flacher Phase gezeigt ( $r_0$ ). Der positive TOD parameter  $\phi_3 = 120\,000$  fs<sup>3</sup> sorgt für eine Verstärkung der parallelen Ausrichtung gegenüber der antiparallelen. Dieser mit steigender Temperatur einsetzende Kontrolleffekt wird durch den abnehmenden Einfluss der inkohärenten Ausrichtung, die ebenfalls parallele Ausrichtung verstärkt, nahezu ausgeglichen, so dass das Verhältnis  $r_+$  nahezu konstant ist. Im Falle des negativen TOD Parameters  $\phi_3 = -120\,000$  fs<sup>3</sup> addieren sich beide Effekte, so dass sich das Verhältnis  $r_-$  als Funktion der Temperatur von 3 K bis zu Raumtemperatur umkehrt.

Im unteren Teil von Abbildung 5.18 wird der Index

$$\alpha = \frac{r_- - r_+}{r_- + r_+} \quad (5.36)$$

als Funktion der Temperatur aufgetragen. Dieser gibt ein Maß für die Kontrollierbarkeit der relativen Signalintensitäten mit Hilfe von TOD Pulsen. Für  $\alpha = 0$  ist keinerlei Kontrolle möglich, wohingegen  $\alpha = 1$  bedeutet, dass das Verhältnis von paralleler zu antiparalleler Ausrichtung beliebig kontrolliert werden kann. Aus der Abbildung wird klar, dass die Kontrollmöglichkeit für sehr kleine Temperaturen vernachlässigbar gering sind. Erst für Temperaturen ab ca. 50 K wird die Kontrolle durch TOD geformte Pulse effektiv.

Nachdem in den letzten Abschnitten der Effekt von zeitlich sehr komplex geformten Pulsen auf die transiente Ausrichtung untersucht wurde, sollen im folgenden Kapitel die Kontrollmöglichkeiten durch Pulspaare und Pulssequenzen im Vordergrund stehen.

## 5.7 Kontrolle der transienten Ausrichtung mit Pulszügen

Die Verwendung von Pulssequenzen zur Vergrößerung der Ausrichtung bei verschwindender oder sehr niedrigen Temperaturen wurde bereits ausführlich untersucht [123; 151]. Auf experimenteller Seite wurden von Lee et al. [124], Bisgaard et al. [125; 129] und Renard et al. [127]

Untersuchungen durchgeführt, inwiefern man durch den Einsatz von Doppelpulsen eine größere Ausrichtung als mit einem einzelnen Puls erzielt werden kann. Der Schwerpunkt lag dabei bei der Überwindung von Sättigungseffekten, die durch die einsetzende Ionisation verursacht werden.

Die beiden Experimente, die im Folgenden vorgestellt werden sollen, konzentrieren sich auf die Kontrollmöglichkeiten des zeitlichen Verlaufs der Ausrichtung durch den Einsatz von Pulszügen. Dabei wurden in beiden Experimenten die Pulszüge auf unterschiedliche Weise erzeugt. Im ersten Teil wurde ein Doppelpuls erzeugt, indem der Laserstrahl durch ein Mach-Zender Interferometer in zwei Teilpulse aufgeteilt wurde. Im zweiten Teil wurde ein Pulszug durch Anlegen einer sinusförmigen spektralen Phasenmaske erzeugt.

### 5.7.1 Doppelpulse

Dieser Abschnitt behandelt die Kontrolle der transienten Ausrichtung durch Doppelpulse, die mit Hilfe eines Mach-Zender Interferometers erzeugt wurden.

Der Versuchsaufbau baut auf der in Abbildung 5.9 dargestellten Anordnung auf. Statt des Phasenmodulators wurde nun der Pump-Puls durch ein Mach-Zender Interferometer in zwei Pulse aufgeteilt, deren relative Intensität mit Hilfe von Neutralfilter-Rädern variiert werden konnte und deren zeitliche Verzögerung durch eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke eingestellt wurde. Aufgrund der niedrigeren Pulsintensität wurde der Versuch in heterodyner Konfiguration (siehe Abschnitt 5.3.1) durchgeführt.

Ziel der Untersuchung war, festzustellen, inwieweit durch eine Variation des zeitlichen Abstandes  $\tau$  zwischen den beiden Pump-Pulsen die transiente Ausrichtung kontrolliert werden kann. Um die Kontrollmöglichkeit möglichst umfassend darzustellen, wurde ein Teilbereich des zweidimensionalen Parameterraums  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle(t, \tau)$  kartiert. Dabei ist  $t$  wie bisher die Pump-Probe Verzögerung in Bezug auf einen der beiden Pump-Pulse, dessen zeitliche Position unverändert blieb und den Zeitnullpunkt darstellte.

Abbildung 5.19a zeigt die erzielte transiente Ausrichtung im Bereich von  $3600 \text{ fs} < t < 9600 \text{ fs}$ , also im Bereich von der Halb-Rekurrenz bis zur vollen Rekurrenz von  $\text{N}_2$ , die durch zwei Pulse der Intensitäten  $I_{P1} \approx 2 \cdot 10^{13}$  und  $I_{P2} \approx 1,2 \cdot 10^{13}$  erzeugt wurde. Der Verzögerung des zweiten, schwächeren Pump-Pulses, gegenüber dem ersten Puls, wurde dabei im Bereich zwischen  $-500 \text{ fs}$  und  $500 \text{ fs}$  variiert. Deutlich zu sehen ist die komplexe Struktur der auf diese Weise erzeugten Transienten. Zu beobachten ist zudem, dass für zunehmenden zeitlichen Abstand der beiden Pulse die Verlauf des Ausrichtungssignals an den Rekurrenzen sich ebenfalls in zwei zeitlich getrennte Strukturen aufteilt. Für große Pump-Pump Verzögerungen ist so die von den beiden Pump-Pulsen jeweils hervorgerufene Ausrichtung klar zuzuordnen.

Die Ergebnisse einer Simulation der Molekülausrichtung durch Doppelpulse zeigt Abbildung 5.19b. In der zu Grunde liegenden Simulation wurde die Ausrichtung für  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  getrennt berechnet anschließend analog zu Gleichung (5.32) der Effekt addiert:

$$S_{\text{heterodyn}} \propto S_{\text{heterodyn}}^{(\text{N}_2)} + A S_{\text{heterodyn}}^{(\text{O}_2)} + C. \quad (5.37)$$

Die Parameter  $A$ ,  $C$  und die FWHM-Pulslänge des Probe-Pulses  $\Delta t_{\text{Pr}}$  wurden wieder an das Experiment angepasst. Wie in Abschnitt 5.3.2 führten die Parameter  $A = 1$  und  $\Delta t_{\text{Pr}} =$



100 fs zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Um interferometrische Effekte im Bereich, in dem sich beide Pulse überlappen, zu vermeiden, wurde die Phasendifferenz zwischen den beiden Pump-Pulsen auf den konstanten, d.h. von der Verzögerung unabhängigen, Wert  $\pi/2$  gesetzt. Dadurch ist die Gesamtenergie der beiden Pulse unabhängig von der zeitlichen Verzögerung<sup>12</sup>. Ein Vergleich der Abbildungen 5.19a und 5.19b zeigt, dass die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten als sehr gut bezeichnet werden darf.

Da die erzeugte Ausrichtung für große zeitliche Pulsabstände einfach aus der Summe der Effekte beider Pulse zu bestehen scheint, stellt sich die Frage, inwieweit dies auch für Pulsabstände gilt, bei denen sich die erzeugten Strukturen der transienten Ausrichtung zeitlich überlappen. Um dieser Frage nachzugehen, wurden die Effekte zweier Einzelpulse mit den im Experiment verwendeten Intensitäten, unabhängig voneinander berechnet. Anschließend wurde die jeweils erzielte Ausrichtung wie folgt aufaddiert

$$\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_{1+2} - \frac{1}{3} = \left( \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_1 - \frac{1}{3} \right) + \left( \langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle_2 - \frac{1}{3} \right). \quad (5.38)$$

Das Resultat ist in Abbildung 5.19c dargestellt. Es sind nur kleine Abweichungen von den in Abbildung 5.19b dargestellten Ergebnissen sichtbar, die auffälligsten davon im Bereich von  $-60 \text{ fs} < \tau < 60 \text{ fs}$ . In Abbildung 5.20 sind exemplarisch zwei Schnitte durch die in Abbildung 5.19 aufgetragenen zweidimensionalen Daten gezeigt. Die Unterschiede zwischen der vollen Rechnung und der getrennten Berechnung der Effekte beider Pulse sind so minimal, dass sie hier nicht aufgelöst werden. Daraus lässt sich die wichtige Erkenntnis gewinnen, dass im betrachteten Intensitätsbereich und bei Raumtemperatur die Wirkung zweier Laserpulse auf die transiente Molekülausrichtung als nahezu unabhängig voneinander betrachtet werden kann. Weiterführende Simulationen zeigen, dass dieser überraschende Effekt ein Resultat der Ensemble-Mittelung bei endlicher Temperatur ist. Für Temperaturen ab etwa 30 K verhält sich das physikalische System für den zweiten Puls so, als würde er auf ein vom ersten Puls unberührtes Ensemble treffen. Dagegen deuten die Simulationsergebnisse an, dass für kleinere Temperaturen der Effekt beider Pulse nicht unabhängig voneinander ist.

Für  $T = 0 \text{ K}$  kann das System über einen reinen Quantenzustand (5.9) beschrieben werden. Die erzeugte Ausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle(t)$  ist nach (5.18) sowohl von den Besetzungszahlen als auch von den relativen Phasen der durch die Doppelpulssequenz besetzten Rotationszustände abhängig. Damit ist unmittelbar einsichtig, dass sich die Effekte der beiden Anregungspulse auf die erzielte Ausrichtung nicht einfach addieren. Im Fall  $T > 0 \text{ K}$  ist das System ein statistisches Gemisch aus reinen Zuständen, das über eine Dichtematrix beschrieben wird [156]. Die erzielte Ausrichtung ergibt sich nach (5.23) als gewichtetes Mittel der Ausrichtung der am Ensemble beteiligten reinen Quantenzustände. Auch in diesem Fall kann daher im Allgemeinen die Auswirkung des zweiten Pulses nicht unabhängig von der des ersten sein. Im klassischen Grenzfall des statistischen Quantensystems geht die Beschreibung des Systems durch die Dichtematrix über in eine Beschreibung durch die reelle Phasenraumdichte  $D(\theta, J)$  [157]. Die Phasen zwischen den im Ensemble beteiligten Mikrozuständen spielen keine Rolle. Die Verteilung des Molekülwinkels (siehe Abbildung 5.3a) und die Besetzung der Drehimpuls-niveaus sind aber bei den verwendeten Laserintensitäten von  $I \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  nach der Wechselwirkung mit

<sup>12</sup>Für eine Phasendifferenz von  $\pi/2$  zwischen beiden Pulsen gilt:  $I(t) \propto |A_1(t) + A_2(t) e^{i\pi/2}|^2 = A_1^2(t) + A_2^2(t) \propto I_1(t) + I_2(t)$ . Diese Situation entspricht näherungsweise der Mittelung über die Interferenzmaxima und -minima.

dem ersten Laserpuls kaum verändert. Der zweite Puls sieht also ein System, dass sich von einem isotropen System kaum unterscheidet<sup>13</sup>. Daher ist es plausibel, dass in diesem Fall die Wirkung beider Pulse additiv ist. Der beobachtete Effekt kann also als Folge des Übergangs eines statistischen Quantensystems in den klassischen Grenzfall verstanden werden [157]. Zumindest ein Teil der Quanteneigenschaften des Systems geht bei höherer Temperatur verloren. Allerdings bleiben die Rekurrenzen der Ausrichtung an sich erhalten, obwohl sie ein rein quantenmechanischer Effekt sind.

### 5.7.2 Kontrolle durch eine sinusförmige Phasenmaske

Eine einfache Möglichkeit, Pulszüge mit einem konstanten zeitlichen Abstand der Subpulse zu erzeugen, ist die Anwendung einer Phasenmaske der Form

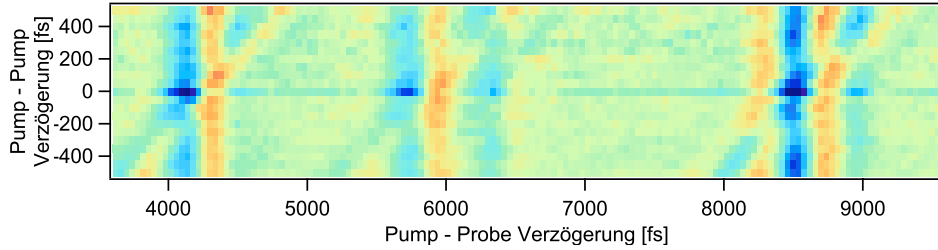
$$\varphi_M(\omega) = A \sin [\tau (\omega - \omega_0) + \phi_0]. \quad (5.39)$$

Sinusförmige Phasenmasken kamen bereits in einer Reihe von Experimenten zur Anwendung [158; 159; 160; 161; 162; 163]. Der zeitliche Abstand der Subpulse ist im entstehenden Pulszug durch  $\tau$  direkt gegeben. Der Parameter  $A$  beeinflusst die relative Intensität, der Parameter  $\phi_0$  die relative Phase der Subpulse. Zu näheren Details sei auf [25; 163] verwiesen. Für den Parameter wurde wieder entsprechend der mittleren Wellenlänge des Lasers von  $\lambda_0 = 790$  nm, der Wert  $\omega_0 = 2,3844$  rad/fs gewählt.

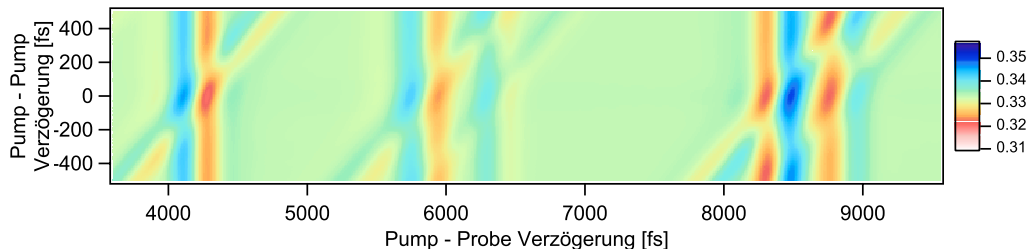
Für  $A = 1,4$  wird ein Pulszug erzeugt, der im wesentlichen aus drei Subpulsen gleicher Intensität besteht. Abbildung 5.21a zeigt den zeitlichen Verlauf der Intensität  $I(t)$  des elektrischen Feldes für verschiedene Werte des zeitlichen Abstandes  $\tau$  der Subpulse zwischen  $\tau = 0$  fs und  $\tau = 300$  fs. Die von diesen Pulsen erzeugte transiente Ausrichtung wurde in homodyner Konfiguration mit dem in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen experimentellen Aufbau gemessen. Die erzielten Ergebnisse zeigt Abbildung 5.21b. Der dargestellte zeitliche Bereich deckt die Viertel-Rekurrenz von O<sub>2</sub> und die Halb-Rekurrenz von N<sub>2</sub> ab. Wie im Fall der Doppelpulse im vorangegangenen Abschnitt 5.7.1 teilen sich die Strukturen der transienten Ausrichtung an den Rekurrenzen mit zunehmenden Abstand der Subpulse auf. Für den größten Wert von  $\tau = 300$  fs kann man im Bereich der Halb-Rekurrenz von N<sub>2</sub> im Bereich um  $t \approx 4100$  fs bereits deutlich sechs getrennte Signale ausmachen. Diese entsprechen den von den drei Subpulsen erzeugten Signalpaare der parallelen und antiparallelen Ausrichtung der Halb-Rekurrenz von N<sub>2</sub>. Aufgrund der homodyn Messmethode lassen sich, im Gegensatz zum Doppelpuls-Experiment des vorangegangenen Abschnittes 5.7.1, parallele und antiparallele Ausrichtung im Messsignal nicht unterscheiden. Das unterschiedliche „Vorzeichen“ der parallelen und antiparallelen Ausrichtung äußert sich indirekt in der transienten Ausrichtung, die durch Laserpulse mit Sinusmaske mit  $\tau \approx 175$  fs erzeugt wird. Der zeitliche Abstand der Subpulse entspricht dabei etwa dem zeitlichen Abstand zwischen der parallelen und antiparallelen Ausrichtung, die von einem Subpuls erzeugt wird. Dadurch löscht sich die erzeugte antiparallele Ausrichtung des ersten Subpulses mit der erzeugten parallelen Ausrichtung des zweiten Subpulses aus. Analoges gilt für den zweiten und dritten Subpuls, so dass als Signal nur die parallele Ausrichtung des ersten und die antiparallele Ausrichtung des dritten Pulses sichtbar ist. Deshalb besteht das

---

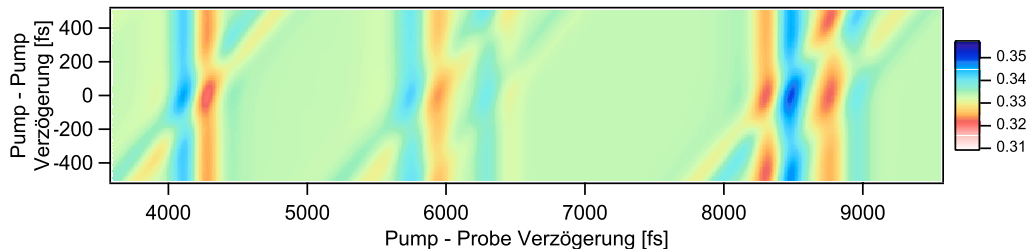
<sup>13</sup>Die Messung der Ausrichtung ist hingegen nach (5.31) sensitiv auf die **Abweichung** vom isotropen Zustand, so dass auch nahezu isotrope Verteilungen ein Signal  $S \neq 0$  liefern.



(a) Experimentelle Ergebnisse. Die Farbskala zeigt (in willkürlichen Einheiten) das Signal der transienten Ausrichtung. **grün**: kein Signal (isotrope Verteilung); **blau**: positives Signal (parallele Ausrichtung); **rot**: negatives Signal (antiparallele Ausrichtung).

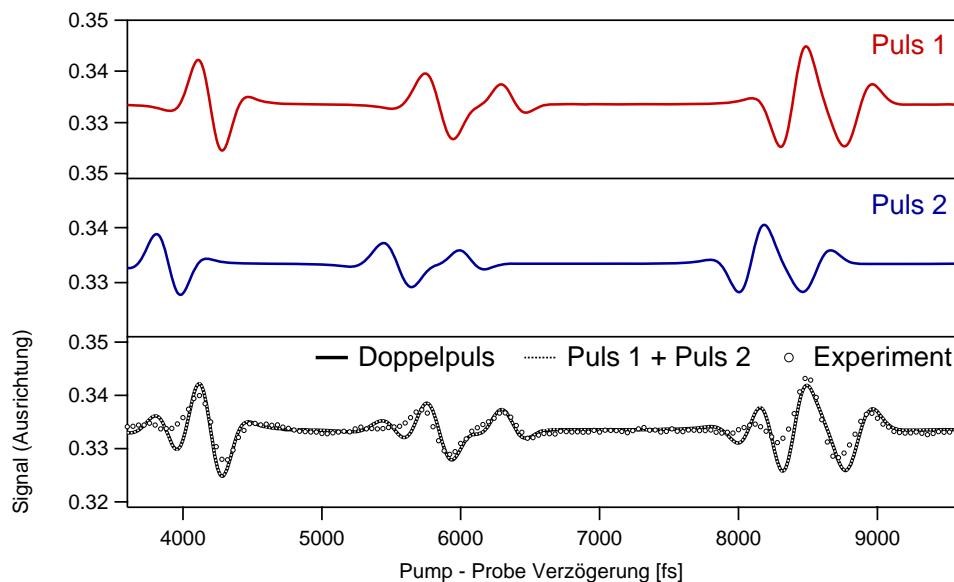


(b) Simulation der Ausrichtung durch Doppelpulse. Die Parameter wurden an die des in 5.19a gezeigten Experimentes angepasst. Die Farbskala zeigt  $\langle\langle \cos^2 \theta \rangle\rangle$ .

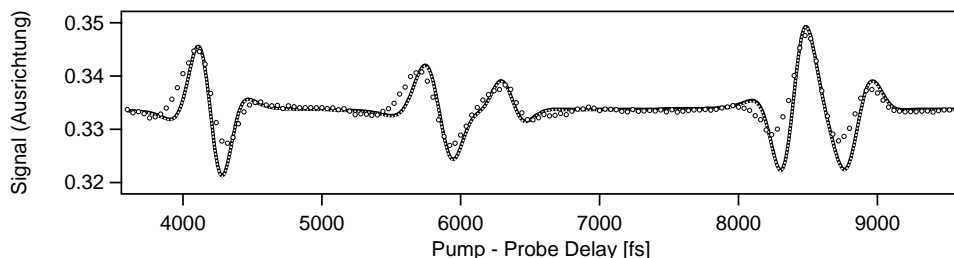


(c) Simulation zweier Einzelpulse, deren erzielte Ausrichtung sich aufsummiert. Aus der Ähnlichkeit mit 5.19b folgert, dass man den Effekt der beiden Pulse als nahezu unabhängig voneinander betrachten kann, solange die Pulse nicht überlappen.

Abbildung 5.19: Molekülausrichtung durch einen Doppelpuls. Der zweite Pump-Puls mit der Energie  $I_{P2} \approx 1,2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  wird gegenüber dem ersten Pump-Puls mit der Energie  $I_{P1} \approx 2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  zeitlich um  $\tau$  verzögert eingestrahlt. Der Probe-Puls wird mit der zeitlichen Verzögerung  $t$  im Vergleich zum ersten Pump-Puls eingestrahlt. Das erste Signalpaar bei  $t \approx 4100 \text{ fs}$  stammt von der parallelen und antiparallelen Ausrichtung von  $\text{N}_2$  während der Halb-Rekurrenz. Es folgt die Halb-Rekurrenz von  $\text{O}_2$  überlagert von der Dreiviertel-Rekurrenz von  $\text{N}_2$  bei  $5300 \text{ fs} - 6400 \text{ fs}$ . Den Abschluss bildet die volle Rekurrenz von  $\text{N}_2$  überlagert von der Dreiviertel-Rekurrenz von  $\text{O}_2$  im Bereich von  $8000 \text{ fs}$  bis  $9000 \text{ fs}$ .



(a) Pump-Pump Verzögerung: -300 fs



(b) Pump-Pump Verzögerung: 0 fs

Abbildung 5.20: Molekülausrichtung durch einen Doppelpuls. Schnitte durch die in Abbildung 5.19 dargestellten zweidimensionalen Daten bei zwei festen Pump-Pump Verzögerungszeiten  $\tau$ . **Symbole:** Experimentelle Ergebnisse. **Durchgezogene Linie:** Simulation. **Gestrichelte Linie:** Simulation zweier Einzelpulse und Addition der beiden resultierenden Effekte. In (a) ist darüber hinaus die in der Simulation von beiden Pulsen einzeln erzielte Ausrichtung separat aufgetragen.

Signal der Halb-Rekurrenz von  $N_2$  für  $\tau = 175$  fs aus zwei Peaks, zwischen denen sich ein etwa 500 fs langer Bereich erstreckt, in dem die effektive Ausrichtung Null ist.

Bei obiger Argumentation wurde das bei der Diskussion der Doppelpulse erhaltene Ergebnis verwendet, dass sich die von den Subpulsen erzeugte molekulare Ausrichtung unabhängig voneinander verhält und der Gesamteffekt sich einfach als die Summe der Effekte der Subpulse ergibt. Um zu überprüfen, ob diese Vermutung auch für Sinuspulse im Rahmen der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Theorie Gültigkeit hat, wurden, ähnlich wie in Abschnitt 5.7.1, Simulationen durchgeführt, bei denen der Effekt der durch die Sinusmaske erzeugten Subpulse getrennt berechnet und anschließend aufaddiert wurde. Die Resultate sind von den in Abbildung 5.21b dargestellten Simulationsergebnissen nicht unterscheidbar. Es sei noch einmal betont, dass dies ein Effekt der endlichen Temperatur ist. Bei Temperaturen unter 30 K ist diese Annahme nicht mehr gültig.

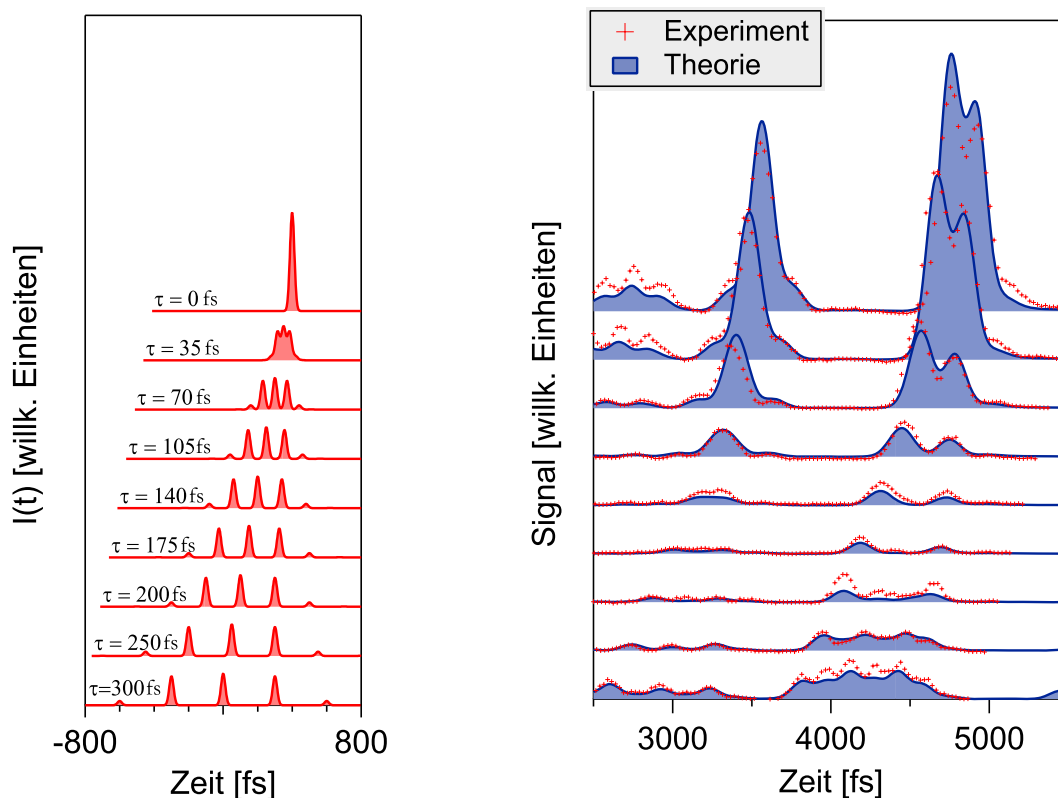
Ein signifikanter Unterschied zwischen der Kontrolle von Rotationswellenpaketen und der kohärenten Kontrolle von elektronischen oder Schwingungszuständen wurde bereits in der Einleitung des vorliegenden Kapitels 5 erwähnt: der Grundzustand kann in der Regel nicht präpariert werden. Eine weitere wichtige Einschränkung folgt aus der Tatsache, dass die Anregung über einen nichtresonanten Ramanprozess erfolgt. Aus (5.4) geht hervor, dass nur die Einhüllende des elektrischen Feldes, nicht aber die zeitliche Phase eine Rolle spielt. Dadurch ist unmittelbar einsichtig, dass die Kontrollmöglichkeiten im Vergleich zu einer kohärenten, phasensensitiven Kontrolle sehr viel geringer ausfallen. Pulszüge, die durch eine sinusförmige Phasenmaske erzeugt wurden bieten eine gute Möglichkeit, diesen Aspekt der theoretischen Beschreibung von Abschnitt 5.2 zu überprüfen. Durch Veränderung des Parameters  $\phi_0$  im Bereich  $\phi_0 \in [0, 2\pi]$  existiert die Möglichkeit, die relative Phase zwischen den Subpulsen auf stetige Art und Weise zu variieren. Auf diese Weise kann die Sensitivität der transienten Ausrichtung auf die zeitliche Phase  $\zeta(t)$  des erzeugenden Laserpulses überprüft werden. Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse eines Experiments, in dem die transiente Ausrichtung gemessen wurde, die von einem Puls mit sinusförmiger Phasenmaske mit  $A = 1,4$  und  $\tau = 100$  fs erzeugt wurde. Der Parameter  $\phi_0$  wurde von  $\phi_0 = 0$  bis  $\phi_0 = \pi$  variiert. Wie von der Theorie vorhergesagt, zeigt sich kein signifikanter Effekt der zeitlichen Phase auf den zeitlichen Verlauf der erzeugten Ausrichtung. Für die Kontrolle der Ausrichtung steht also nur die Form der zeitlichen Einhüllenden  $A(t)$  zur Verfügung. Die zeitliche Phase  $\zeta(t)$  ist ohne Belang. Dies ist anders für den Fall einer Erzeugung des Rotationswellenpakets durch einen resonanten Raman-Prozess, wie in [133] beschrieben. Es ist zu erwarten, dass für diesen Fall die Möglichkeiten zur Kontrolle der Ausrichtung noch vielfältiger ausfallen<sup>14</sup>.

## 5.8 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Experimente hatten zum Ziel, herauszufinden, inwieweit man durch geformte Laserpulse die an  $N_2$  und  $O_2$  erzeugte transiente Molekülausrichtung manipulieren kann.

Eine Optimierung der Absolutstärke der Ausrichtung durch Variation der Pulsform mit Hil-

<sup>14</sup>Der Nachteil einer Anregung des Rotationswellenpakets im Grundzustand über einen resonanten elektronischen Zustand ist, dass mit zunehmender Intensität weitere, ungewünschte elektronische Übergänge eine zunehmende Rolle spielen werden.



(a) Zeitlicher Intensitätsverlauf der durch eine sinusförmige Phasenmaske erzeugten Laserpulse (Simulation).

(b) Ausrichtungssignal im Bereich der Halb-Rekurrenz von  $N_2$ . **Symbole:** Experimentelle Ergebnisse. **Durchgezogene Linie:** Simulation. Die Ergebnisse der Simulation wurden wie in Abschnitt 5.7.1 mit einer Gauß-Funktion der FWHM-Breite von 100 fs gefaltet um die endliche Länge des Probe-Pulses zu berücksichtigen.

Abbildung 5.21: Kontrolle der transienten Ausrichtung mit Hilfe von Pulszügen. Die Pulszüge wurden mit Hilfe einer Phasenmaske der Form (5.39) erzeugt. Der Parameter  $\tau$  entspricht dabei dem zeitlichen Abstand der Subpulse. Zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Kurven gegeneinander versetzt dargestellt.

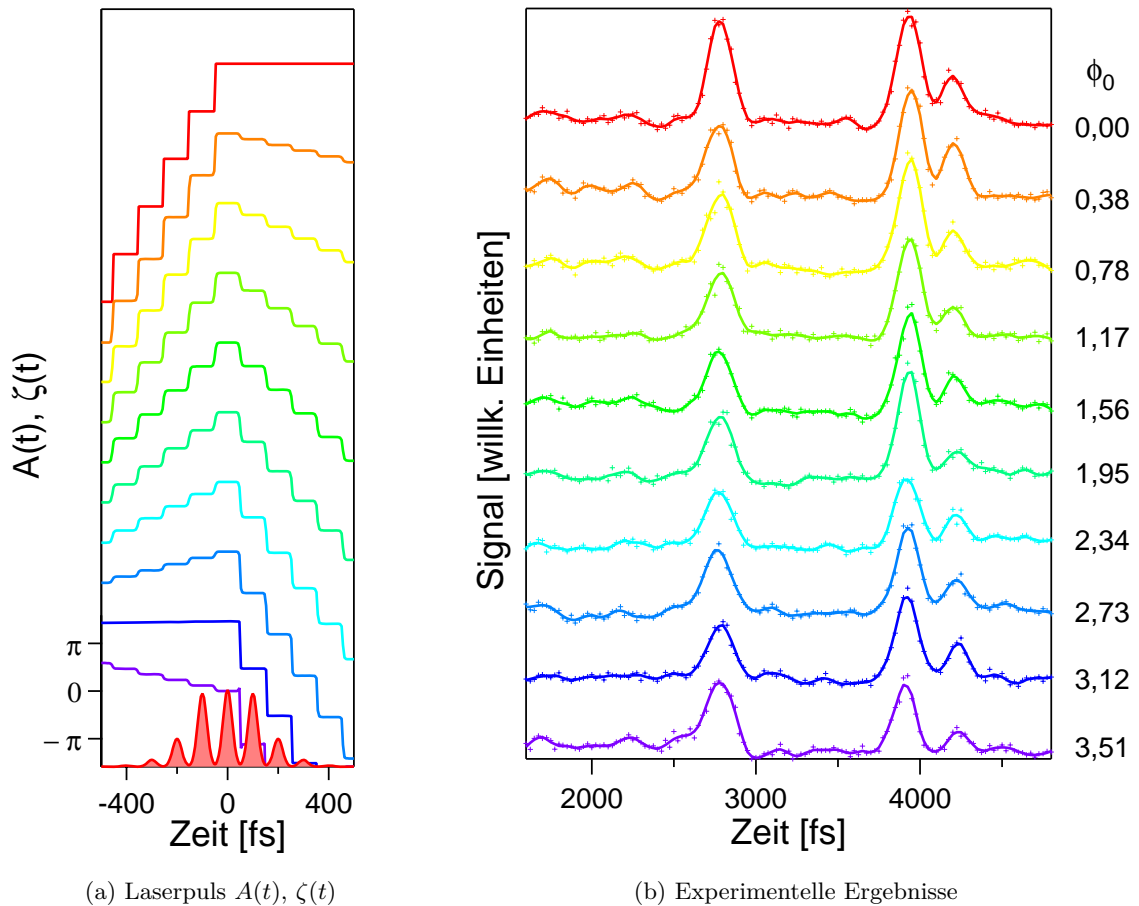


Abbildung 5.22: Test auf Sensitivität der transienten Ausrichtung auf Veränderung der zeitlichen Phase  $\zeta(t)$ . **(a)** Durch Variation des Parameters  $\phi_0$  einer sinusförmigen Phasenmaske (5.39) verändert sich der Verlauf der zeitlichen Phase  $\zeta(t)$  (**Linien**). Die Einhüllende des Laserpulszuges  $A(t)$  (**Farbig hinterlegt**) verändert sich nicht. Als Parameter der Sinusmaske wurden  $A = 1,4$  und  $\tau = 100$  fs gewählt. **(b)** Wie aus der theoretischen Beschreibung in Abschnitt 5.2 zu erwarten, zeigt sich im Experiment kein signifikanter Einfluss des Parameters  $\phi_0$  und damit der zeitlichen Phase auf die transiente Ausrichtung.

fe eines evolutionären Algorithmus konnte keine Verbesserung der Ausrichtung im Vergleich zu einem unmodulierten Puls erbringen. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei den gegebenen experimentellen Bedingungen (Raumtemperatur, keine Sättigung beispielsweise durch Ionisation), der kürzeste Puls bei gleicher Energie den größten Ausrichtungseffekt verursacht.

Dagegen konnte der zeitliche Verlauf der transienten Ausrichtung gezielt manipuliert werden. Es wurde erfolgreich das Verhältnis der Signalstärke der parallelen zu der der antiparallelen Ausrichtung innerhalb einer Rekurrenz der Ausrichtung mit Hilfe eines evolutionären Algorithmus optimiert. Dieses Ergebnis konnte durch ein Kontrollschema mit nur einem Parameter, durch Pulse mit kubischer Phasenmaske mit variierendem TOD-Parameter reproduziert werden.

Es wurden Simulationen durchgeführt, die zeigen, dass die Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung mit Hilfe von TOD Pulsen bei niedrigen Temperaturen sehr viel schlechter ist, als bei Raumtemperatur. Unterhalb von ca. 50 K ist der zeitliche Verlauf der transienten Ausrichtung nahezu unabhängig vom TOD Parameter des geformten Pulses.

Experimente mit Doppelpulsen und entsprechende Simulationen zeigen, dass bei Raumtemperatur die von beiden Pulsen erzeugte molekulare Ausrichtung sich ohne gegenseitige Beeinflussung additiv überlagert. Der Effekt eines Doppelpulses lässt sich ermitteln, indem man den Effekt von zwei einzelnen Pulsen aufaddiert. Dies gilt auch für die Subpulse eines Pulszuges, der durch eine sinusförmige Phasenmaske erzeugt wurde. Dies wurde als das Ergebnis des Übergangs eines statistischen Quantensystems in den klassischen Grenzfall interpretiert, wobei ein Teil der Quanteneigenschaften verloren geht.

Anhand eines weiteren Experimentes wurde demonstriert, dass eine Variation der zeitlichen Phase zwischen den Subpulsen eines solchen Pulszuges keinen Effekt hat. Damit wurde die Übereinstimmung mit der Beschreibung der Kurzpuls-Ausrichtung von Molekülen als nicht-resonanter Raman-Prozess gewonnen, die ebenfalls keinen Effekt der zeitlichen Phase auf die erzielte Molekülausrichtung voraussagt.

Insgesamt konnte nachgewiesen werden, dass eine gewisse Kontrolle der Rotationsdynamik auch in einem thermischen Ensemble bei Raumtemperatur möglich sind. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen sogar, dass die vorgestellte Art von Kontrolle nur bei endlichen Temperaturen wirksam ist. Andererseits gehen, wie aus den Experimenten mit Pulszügen hervorgeht, bei hoher Temperatur gewisse Quanteneigenschaften des Systems und damit Möglichkeiten der kohärenten Kontrolle verloren. Dagegen kann die Tatsache, dass der Effekt einer Multi-Puls-Anregung einfach über Addition der Effekte der Teilpulse berechnet werden kann, die Suche nach Pulsformen zur Erzeugung einer gewünschten transienten Ausrichtung stark erleichtern. Das letzte vorgestellte Experiment zeigt wiederum, dass die zeitliche Phase des Laserpulses als Kontrollparameter keine Rolle spielt.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit zwei Aspekten der kohärenten Quantenkontrolle, die sich aus der räumlichen Struktur von Molekülen und der daraus folgenden Vektoreigenschaft der Laser-Molekül-Wechselwirkung ergeben.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit konnte zum ersten Mal experimentell gezeigt werden, dass es möglich ist, den vektoriellen Charakter der Licht-Molekül-Wechselwirkung gezielt zu einer besseren Kontrolle der Moleküldynamik auszunutzen. Dazu wurde in einem Molekularstrahlexperiment die Multi-Photonen-Ionisation von  $K_2$ -Dimeren durch Femtosekundenlaserpulse untersucht. Die entstehenden Ionen wurden durch ein Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen. Zunächst wurden Pump-Probe-Experimente durchgeführt, bei denen die Polarisationsrichtungen des Pump- und des Probe-Pulses einmal parallel und einmal senkrecht zueinander eingestellt wurden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Ionisationsdynamik in  $K_2$  polarisationssensitiv ist. Eine Wellenpaketsimulation wurde durchgeführt, die die experimentellen Ergebnisse qualitativ sehr gut reproduziert und die den Mechanismus offenbart, durch den die unterschiedliche Dynamik verursacht wird. Durch die Verwendung von gekreuzten Polarisierungen öffnet sich ein zusätzlicher Ionisationskanal, der für parallele Polarisierungen weitgehend unterdrückt ist.

Nach der Demonstration der prinzipiellen Möglichkeit wurde die vektorielle Quantenkontrolle von  $K_2$  mit Hilfe von polarisationsgeformten Laserpulsen verwirklicht. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, Laserpulse zu generieren, bei denen nicht nur der zeitliche Verlauf der Einhüllenden des elektrischen Feldes, sondern auch der zeitliche Verlauf des Polarisationszustandes manipuliert werden kann. Um die optimale Pulsform zu finden, wurde ein adaptives, rückgekoppeltes Verfahren angewandt. Gegenüber einem ungeformten Puls konnte die Ionisationsausbeute mit polarisationsgeformten Pulsen deutlich verbessert werden. Der Vergleich mit den Ergebnissen eines Kontrollexperiments mit reiner Phasenformung zeigt, dass die Polarisationsformung neue, bisher nicht zugängliche Kontrollmöglichkeiten bietet und so zu einer qualitativ neuen Art von Kontrolle führt.

Die Ergebnisse der Experimente zu diesem Teil der Arbeit wurden in den folgenden Veröffentlichungen publiziert:

- BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT:

*Quantum control by ultrafast polarization shaping.*

Phys. Rev. Lett., **92**(20):208301, 2004.

- BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT:  
*Adaptive polarization control of molecular dynamics.*  
In: KOBAYASHI, T., T. OKADA und T. KOBAYASHI (Herausgeber): *Ultrafast Phenomena XIV*, Seiten 864–866. Springer, Berlin, 2005.

Der zweiten Teil dieser Arbeit hat die Ausrichtung von Molekülen durch ultrakurze Laserpulse zum Thema. Dabei wurde zum ersten Mal systematisch untersucht, ob und inwieweit das erzeugte Rotationswellenpaket und damit die erzielte transiente Ausrichtung durch geformte Laserpulse manipuliert und kontrolliert werden kann. Im Experiment wurde mit linear polarisierten phasengeformten Laserpulsen  $N_2$  und  $O_2$  in Gasphase und bei Raumtemperatur ausgerichtet. Der zeitliche Verlauf der so erzeugten transienten Molekülausrichtung wurde aufgenommen, indem die Doppelbrechung des ausgerichteten Molekülensembles durch einen zweiten, verzögerten Laserpuls detektiert wurde.

Eine Verbesserung der erzielten maximalen Ausrichtung durch geformte Pulse gegenüber der eines unmodulierten Pulses konnte mit Hilfe eines adaptiven, rückgekoppelten Verfahrens nicht erreicht werden. Daraus wurde gefolgert, dass bei den gewählten experimentellen Rahmenbedingungen der kürzeste Puls bei gleicher Energie die größte maximale Ausrichtung erzeugt.

Dagegen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, den zeitlichen Verlauf der transienten Molekülausrichtung durch geformte Pulse zu beeinflussen. Mit Hilfe einer adaptiven Optimierung konnte das Verhältnis der Signalstärke der parallelen zu der der antiparallelen Ausrichtung innerhalb einer Rekurrenz der Ausrichtung maximiert und minimiert werden. Als entscheidende Kontrollgröße der rückgekoppelten Optimierung konnte der asymmetrische zeitliche Verlauf der Pulseinhüllenden identifiziert werden. Dies wurde durch die Untersuchung der erzeugten Ausrichtung bestätigt, die von Pulsen mit kubischer spektraler Phase erzeugt wird. Dabei kann das Verhältnis beider Signale durch Variation eines einzelnen Parameters, des TOD-Parameters der kubischen Phasenmaske, gesteuert werden. Damit wurde ein Einparameter-Kontrollmechanismus zur Steuerung des zeitlichen Verlaufs der transienten Ausrichtung demonstriert.

Quantenmechanische Simulationen der Molekülausrichtung wurden durchgeführt, die zum einen die experimentellen Ergebnisse gut reproduzieren und zum anderen zeigen, dass die Kontrollierbarkeit der transienten Ausrichtung mit sinkender Temperatur abnimmt. Unterhalb von ca. 50 K ist der zeitliche Verlauf der transienten Ausrichtung nahezu unabhängig vom TOD Parameter des geformten Pulses.

Weitere Experimente zur Erzeugung von Ausrichtung durch Doppelpulse und Pulszüge und entsprechende Simulationen haben gezeigt, dass die erzielte molekulare Ausrichtung der einzelnen Teilpulse sich zur Gesamtausrichtung addiert. Dies kann einerseits als hilfreich angesehen werden, um auf einfache Weise die Pulsform zu finden, die eine gewünschte transiente Ausrichtung erzeugt. Andererseits kann vermutet werden, dass durch das Fehlen von Interferenztermen die Möglichkeiten zur kohärenten Kontrolle eingeschränkt sind.

Abschließend wurde experimentell demonstriert, dass die zeitliche Phase des Laserpulses als

---

Kontrollparameter für die erzielte Ausrichtung keine Rolle spielt. Dies ist eine Folge der Anregung des Rotationswellenpakets über eine nichtresonante Raman-Wechselwirkung.

Die Ergebnisse zur Ausrichtung liegen folgenden Veröffentlichungen zu Grunde:

- HORN, C., M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, T. BAUMERT, R. DE NALDA und L. BAÑARES:  
*Adaptive control of molecular alignment.*  
Phys. Rev. A, **73**(3):031401, 2006.
- NALDA, R. DE, C. HORN, M. KRUG, F. AUSFELDER, M. WOLLENHAUPT, L. BAÑARES und T. BAUMERT:  
*Pulse shaping control of spatially aligned rotational wavepackets of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>.*  
In: CASTLEMAN JR., W. (Herausgeber): *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*, Seiten 510–513. Elsevier, 2006.
- NALDA, R. DE, C. HORN, M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, L. BAÑARES und T. BAUMERT:  
*Pulse shaping control of alignment dynamics in N<sub>2</sub>.*  
Journal of Raman Spectroscopy, **38**(5):543–550, 2007.

Insgesamt gesehen liefert diese Dissertation Erkenntnisse, die dazu beitragen, den Weg von einer eindimensionalen, zeit- und frequenzbasierten, hin zu einer vollständigen dreidimensionalen Quantenkontrolle von Molekülen zu gehen. Durch polarisationsgeformte Pulse erhält man durch Ausnutzen der Vektoreigenschaft der Licht-Molekül-Wechselwirkung eine neue Art Kontrollmechanismus, der zu höherer Selektivität führen kann. Prinzipiell bewirkt diese Technik auch bei isotrop verteilter Molekülorientierung eine Verbesserung der Kontrolle, im Falle schwacher Ausrichtung konnte die Effektivität durch experimentelle Ergebnisse eindrucksvoll demonstriert werden. Von voller Kontrolle über das molekulare System kann aber erst gesprochen werden, wenn auch die Molekülausrichtung vor der weiteren Anregung präpariert und manipuliert werden kann. Der Beitrag dieser Arbeit zu diesem Thema ist, dass erstmals gezeigt wurde, dass mit geformten Laserpulsen molekulare Rotationswellenpakete auch bei Raumtemperatur gezielt manipuliert werden können.



## Anhang A

# Femtosekundenlasersystem

Die Abbildung [A.1](#) zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Lasersystems. Der Ti:Saphir Oszillator *Femtsource Scientific Pro* der Firma *Femtolasers* [164] erzeugt ultrakurze Pulse mit einer Pulslänge von  $\Delta t_O = 12$  fs bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_{\text{osz}} \approx 800$  nm mit einer Repetitionsrate von 75 MHz. Die Pulsenergie liegt maximal bei etwa 12 nJ, im täglichen Einsatz bei  $\mathcal{W}_O \approx 8$  nJ. Der Oszillator wird durch einen Nd:Vanadate (Nd:YVO<sub>4</sub>)-Laser des Typs *Coherent Verdi V-5* [165] gepumpt. Die Ausgangspulse des Oszillators werden im Multi-Pass-Verstärkersystem *Femtolasers Femtopower Pro* [166] weiter verstärkt. Dieses wird durch einen ND:YLF ns-Laser des Typs *B.M.industries ND:YLF 621-D* [167] gepumpt und arbeitet mit der Technik der Chirped-Pulse-Amplification (CPA). Die Streckung der Eingangspulse vor den Verstärkungsstufen erfolgt mit Hilfe eines Blockes aus Spezialglas, die Rekompensation der verstärkten Pulse mit Hilfe eines in das Verstärkersystem integrierten Prismenkompressor. Dieser kann auch dazu dienen, die Dispersion, die der Laser auf dem Weg zum Experiment durch weitere optische Elemente aus Glas erfährt, vorzukompensieren. Die Verstärkung enthält insgesamt neun Stufen. Nach der vierten Verstärkungsstufe wird die Wiederholrate durch Pulsselektion mit Hilfe einer Pockelszelle auf  $f_{\text{rep}} = 1$  kHz gesenkt. Am Ausgang haben die Femtosekundenpulse typischerweise eine Energie von  $\mathcal{W}_A = 800$  nJ bei einer Zentralwellenlänge von  $\lambda_0 \approx 790$  nm. Ist der Prismenkompressor auf minimale Pulslänge optimiert beträgt die FWHM-Pulslänge der Ausgangspulse  $\Delta t = 30$  fs.

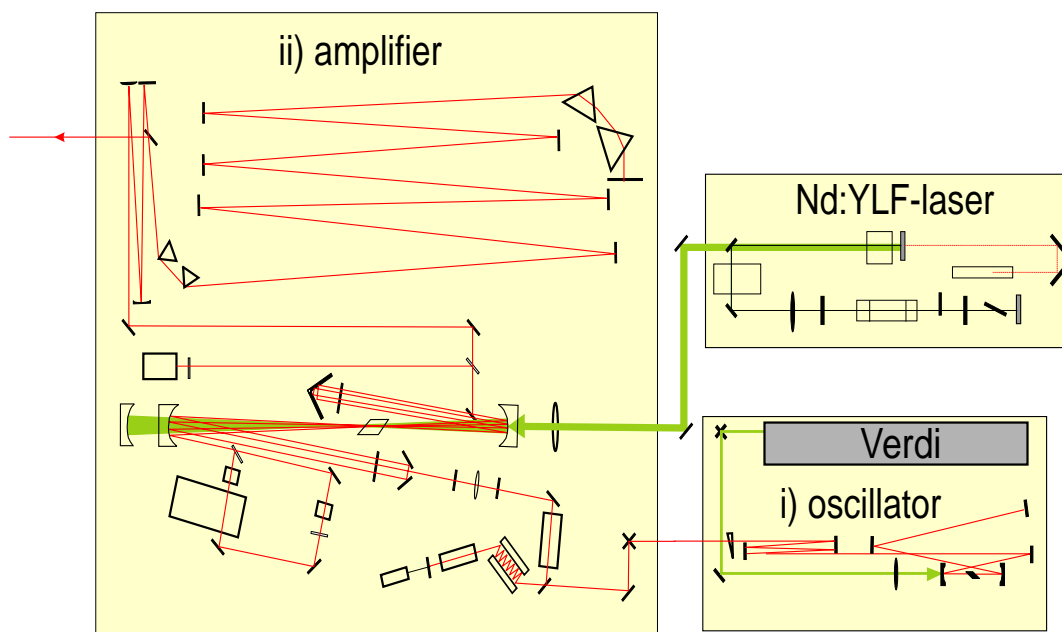


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau des Femtosekundenlasersystems: i) Ti:Saphir Oszillator *Femtolasers Femtosource Scientific Pro*, gepumpt von einem *Coherent Verdi V-5*; ii) Multi-Pass Chirped Pulse Verstärkersystem *Femtolasers Femtopower Pro*, gepumpt durch einen *B.M.industries Nd:YLF 621-D*

## Anhang B

# Mathematische Ergänzungen

### B.1 Fourier-Transformation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die folgende Konvention für die Fourier-Transformation einer Funktion  $f(t)$  verwendet:

$$\tilde{f}(\omega) = \mathcal{F}[f(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (\text{B.1})$$

Die Rücktransformation ergibt sich durch

$$f(t) = \mathcal{F}^{-1}[\tilde{f}(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (\text{B.2})$$

Die Tilde über  $\tilde{f}(\omega)$ , die zum Ausdruck bringen soll, dass  $\tilde{f}$  und  $f$  unterschiedliche funktionale Zusammenhänge darstellen, wird im Rahmen dieser Arbeit meist unterdrückt. Stattdessen kann eine Funktion  $f(t)$  von ihrer Fourier-Transformierten  $f(\omega)$  über ihr Argument unterschieden werden.

### B.2 Die Matrixelemente von $\langle \cos^2\theta \rangle$

Die für die in Abschnitt 5.2 ausgeführte Betrachtung der Moleküldynamik im Raum der Drehimpuls-Eigenzustände benötigten Matrixelemente

$$\langle J, M | \cos^2\theta | J', M' \rangle = \delta_{M, M'} \langle J, M | \cos^2\theta | J', M \rangle \quad (\text{B.3})$$

sind gegeben durch (siehe Gl. (5.14))

$$\langle J, M | \cos^2\theta | J, M \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \frac{J(J+1) - 3M^2}{(2J+3)(2J-1)} \quad (\text{B.4a})$$

$$\langle J, M | \cos^2\theta | J+2, M \rangle = \frac{\sqrt{(J+1-M)(J+2-M)(J+1+M)(J+2+M)}}{(2J+3)\sqrt{(2J+1)(2J+5)}} \quad (\text{B.4b})$$

$$\langle J, M | \cos^2\theta | J-2, M \rangle = \frac{\sqrt{(J-1-M)(J-M)(J-1+M)(J+M)}}{(2J-1)\sqrt{(2J-3)(2J+1)}}. \quad (\text{B.4c})$$

Im Folgenden soll die Herleitung kurz skizziert werden. Man kann  $\cos^2\theta$  mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen schreiben als[87]

$$\cos^2\theta = \sqrt{\pi} \frac{2}{3} \left( Y_{0,0} + \frac{2}{\sqrt{5}} Y_{2,0} \right). \quad (\text{B.5})$$

Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle J,M | \cos^2\theta | J',M \rangle &= \sqrt{\pi} \frac{2}{3} \int Y_{J,M}^* Y_{0,0} Y_{J',M} d\Omega \\ &+ \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} (-1)^M \int Y_{J,-M} Y_{2,0} Y_{J',M} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Dabei wurde  $Y_{J,M}^* = (-1)^M Y_{J,-M}$  verwendet. Das erste Integral aus (B.6) ergibt

$$\int Y_{J,M}^* Y_{0,0} Y_{J',M} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int Y_{J,M}^* Y_{J',M} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{J,J'}. \quad (\text{B.7})$$

Ein Integral über drei Kugelflächenfunktionen lässt sich mit Hilfe der Wignerschen  $3j$ -Symbole darstellen als[87]

$$\int Y_{J_3,M_3} Y_{J_2,M_2} Y_{J_1,M_1} d\Omega = \left[ \frac{(2J_1+1)(2J_2+1)(2J_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.8})$$

wodurch sich im zweiten Teil von Gl. B.6 folgendes ergibt

$$\int Y_{J,-M} Y_{2,0} Y_{J',M} d\Omega = \left[ \frac{5(2J+1)(2J'+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 2 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}. \quad (\text{B.9})$$

Die  $3j$ -Symbole in Gl. B.9 sind nur für  $J' = J$ ,  $J' = J \pm 2$  ungleich Null. In einschlägigen Tabellen kann man diese nachschlagen[87].

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = (-1)^{J-M} \frac{3M^2 - J(J+1)}{\sqrt{(2J+3)(2J+1)(2J-1)J(J+1)}} \quad (\text{B.10a})$$

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J+2 \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = (-1)^{J-M} \frac{\sqrt{3} \sqrt{(J+M+2)(J+M+1)(J-M+2)(J-M+1)}}{\sqrt{2} \sqrt{(2J+5)(J+2)(2J+3)(J+1)(2J+1)}} \quad (\text{B.10b})$$

$$\begin{pmatrix} J & 2 & J-2 \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} = (-1)^{J-M} \frac{\sqrt{3} \sqrt{(J+M)(J+M-1)(J-M)(J-M-1)}}{\sqrt{2} \sqrt{(2J+1)J(2J-1)(J-1)(2J-3)}} \quad (\text{B.10c})$$

Setzt man die Gleichungen (B.10) in die entsprechenden Matrixelemente von (B.9) ein, so ergeben sich die Gleichungen B.4.



### B.3 Signal der homodynen Detektion der Molekülausrichtung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass das Signal, das von einem Molekül mit der Wellenfunktion

$$|\psi(t)\rangle = \sum_J c_{J,M_0} e^{-iE_J t/\hbar} |J, M_0\rangle \quad (\text{B.11})$$

bei der in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Meßmethode erzeugt wird, ein direktes Maß für die erreichte Molekülausrichtung ist. Die Herleitung orientiert sich an [122].

Das durch den Probe-Puls induzierte Dipolmoment ist durch folgenden Operator gegeben

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = E_p(t) \hat{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{e}_p. \quad (\text{B.12})$$

Dabei ist  $E_p$  das elektrische Feld und  $\mathbf{e}_p$  die Polarisationsrichtung des Probe-Pulses. Der induzierte, oszillierende Dipol erzeugt ein Feld  $\mathbf{E}_s \propto \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$ . Dieses wird durch einen Analysator mit der Polarisationsrichtung  $\mathbf{e}_a$  gefiltert und erzeugt das Messsignal

$$S \propto \int |\langle \psi | \mathbf{e}_a \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} | \psi \rangle|^2 dt. \quad (\text{B.13})$$

Für die Polarisierbarkeit lässt sich in raumfesten Koordinaten schreiben

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} = \boldsymbol{\Phi}^T(\theta, \phi) \hat{\boldsymbol{\alpha}}_m \boldsymbol{\Phi}(\theta, \phi), \quad (\text{B.14})$$

wobei

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}}_m = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (\text{B.15})$$

die Polarisation im Bezugssystem des Moleküls ist und [87]

$$\boldsymbol{\Phi}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta & -\sin \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta & \cos \phi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.16})$$

die Rotationsmatrix zur Überführung eines Vektors von raumfesten Koordinaten ins Bezugssystem des Moleküls. Die Raumfesten Koordinaten seien durch die Ausbreitungsrichtung der Laserpulse (X-Achse) und die Polarisationsrichtung des Pump-Pulses (Z-Achse) gegeben. Die Polarisationsrichtung des Probe-Pulses soll um den Winkel  $\theta_p$  gegenüber der des Pump-Pulses geneigt sein

$$\mathbf{e}_p = \begin{pmatrix} \sin \theta_p \\ 0 \\ \cos \theta_p \end{pmatrix}. \quad (\text{B.17})$$

Der Analysator soll nur Licht detektieren, dessen Polarisationskomponente rechtwinklig zu der des Pump-Pulses ist

$$\mathbf{e}_a = \begin{pmatrix} -\cos \theta_p \\ 0 \\ \sin \theta_p \end{pmatrix}. \quad (\text{B.18})$$

Durch Einsetzen von (B.14), (B.17) und (B.18) in (B.13) ergibt sich

$$\mathbf{e}_a \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = E_p(t) \Delta\alpha \left[ \frac{1}{2} \sin(2\theta_p) (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \phi) - \cos(2\theta_p) \sin \theta \cos \theta \cos \phi \right]. \quad (\text{B.19})$$

Da das Wellenpaket (B.11) aus Zuständen mit verschiedenem  $J$  aber nur einem  $M$  besteht, ist der von  $\phi$  abhängige Anteil der Wellenfunktion gegeben durch  $\exp(iM_0\phi)$  und dadurch ergibt sich  $\langle \cos \phi \rangle = 0$  und  $\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$ . Berücksichtigt man noch, dass aus (B.19) folgt, dass das größte Signal für  $\theta_p = 45^\circ$  erreicht wird, ergibt sich

$$S \propto \int E_p(t)^2 \left( \langle \psi | \cos^2 \theta | \psi \rangle - \frac{1}{3} \right)^2 dt. \quad (\text{B.20})$$

Dies ist bis auf die Faltung mit dem zeitlichen Verlauf des Probe-Pulses proportional zum Betragsquadrat der Abweichung der Molekülausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  vom isotropen Wert.

## B.4 Skalierung der Ausrichtung für schwaches Feld, effektive Intensität

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie die Ausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle - 1/3$  für schwache Felder mit der Intensität des Pump-Feldes skaliert. Damit kann die effektive Intensität des Pump-Pulses, die sich aus der Mittelung der Intensitätsverteilung durch den endlichen Fokussdurchmesser des Probe-Pulses ergibt, ermittelt werden.

Aus (5.4) und (5.14) geht hervor, dass im schwachen Feld ausgehend von  $J_0$  nur die Zustände  $J_0 \pm 2$  besetzt werden. Die Besetzung ist proportional zu  $\int I(t) dt$ . Berücksichtigt man, dass die Diagonal-Beiträge aus (5.18) nicht zur dynamischen Ausrichtung beitragen, ergibt sich

$$\langle \langle \cos^2 \theta \rangle \rangle - \frac{1}{3} \propto \int I_{\text{Pump}}^2(t) dt. \quad (\text{B.21})$$

Damit kann eine effektive Intensität des Pump-Pulses berechnet werden:

$$I_{\text{eff}} = \int I_{\text{Pump}}^2(x,y) I_{\text{Probe}}(x,y) dx dy \bigg/ \int I_{\text{Probe}} dx dy. \quad (\text{B.22})$$

Unter Annahme einer gaußförmigen Intensitätsverteilung (siehe Gl. ??) für den Pump- und den Probe-Puls mit den Strahlradien  $w_{\text{Pump}}$  und  $w_{\text{Probe}}$  ergibt sich

$$I_{\text{eff}} = I_0 \sqrt{\frac{1}{1 + 2 \frac{w_{\text{Probe}}^2}{w_{\text{Pump}}^2}}}. \quad (\text{B.23})$$

## Anhang C

# Die LabVIEW Bibliothek „Virtual Femto Lab“ zur Simulation ultrakurzer Laserpulse

### C.1 Übersicht

Die „Virtual Femto Lab“ (VFL) - Bibliothek ist eine im Rahmen dieser Arbeit entstandene, in der Programmiersprache LabView geschriebene Sammlung von Programmen, die dazu dient, Femtosekundenlaserpulse zu simulieren. Es existieren derzeit eine Reihe von Modulen<sup>1</sup> zur Erzeugung von Pulsen mit definiertem Spektrum oder gegebener zeitlicher Pulsform oder Länge, zur Simulation einer spektralen Phasenformung, für die Simulation der Dispersion nach Durchlaufen verschiedener Glassorten und zur Simulation verschiedener im Labor möglicher Methoden der Pulsdiagnostik wie FROG und Autokorrelation.

Die Vorgängerversion der VFL-Bibliothek, die „rwa-tools“<sup>2</sup> ist schon einige Zeit in unserer Arbeitsgruppe in Verwendung. Unter anderem wurde diese Bibliothek dazu verwendet, um für quantenmechanische Simulationen (beispielsweise auch die im Rahmen der Kapitel 4 und 5 vorgestellten Simulationen) eine numerische Repräsentation geformter Laserpulse bereitzustellen und um experimentelle Ergebnisse der Laserpulsdiagnostik nachzuvollziehen und auszuwerten. Außerdem wurde mit Hilfe dieser Bibliothek durch den Autor der vorliegenden Arbeit ein „virtueller“ Arbeitsgruppenversuch erstellt, der im Rahmen des Diplomstudiengangs an der Universität Kassel durchgeführt werden kann. Dieser, im Bereich des E-Learnings angesiedelte Versuch, vermittelt Kenntnisse auf dem Bereich der Kurzpulsphysik und Laserpulsdiagnostik, indem eine Reihe von „Experimenten“ am Computer interaktiv simuliert werden. Im Rahmen dieser vielfältigen Anwendungen wurden die Ergebnisse der Bibliothek intensiv auf Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, analytischen Berechnungen und auf andere Weise numerisch erhaltenen Resultaten überprüft.

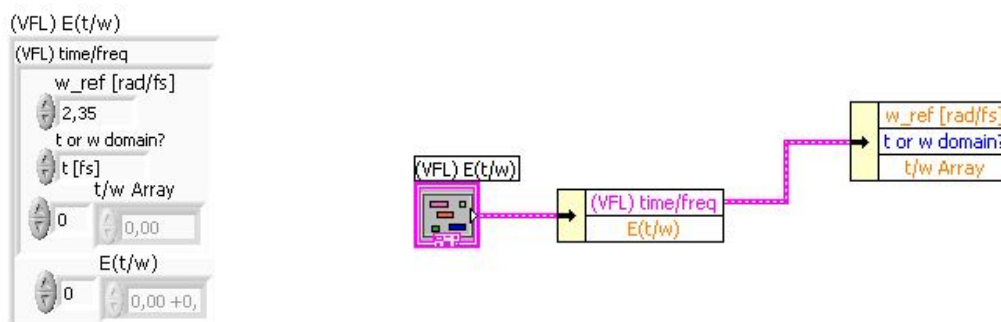
---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung für ein (Unter-) Programm in LabView ist „Virtual Instrument“ (VI). In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe (Unter-) Programm, Modul und VI synonym gebraucht.

<sup>2</sup>Die zu einem früheren Zeitpunkt ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist.

### C.1.1 Datenstruktur

Der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes wird intern in Form der komplexen Einhüllenden im Zeitbereich  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)$  oder im Spektralbereich  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(\omega)$  gespeichert. In dieser Darstellung werden die Oszillationen des Feldes nicht dargestellt und dadurch sind im Vergleich zu  $E(t)$  oder  $E(\omega)$  deutlich weniger Punkte auf der Zeit- oder Frequenzachse nötig, um den Laserpuls in ausreichender Genauigkeit durch das Array  $\mathcal{E}_i$  abzubilden. Je nach Anwendung wird dabei dynamisch entweder die Zeit- oder Spektraldarstellung benutzt. Die für das elektrische Feld verwendete Datenstruktur "(VFL) E(t/w)" in Form eines LabVIEW-Clusters zeigt folgende Abbildung:



Der Cluster "(VFL) time/freq" beinhaltet dabei die Information über die verwendete Zeit oder Frequenzachse. "w\_ref [rad/fs]" gibt den Wert der Referenz-Frequenz  $\omega_{\text{ref}}$  an, der notwendig ist, um auf eindeutige Weise von der Darstellung der komplexen Einhüllenden zum reellen Feld zu wechseln (siehe Abschnitt 2.3). Die Information darüber, ob das elektrische Feld im Zeitbereich oder im Spektralbereich vorliegt, wird durch den Enumerator "t or w domain?" angezeigt, der die beiden Werte "t [fs]" (für einen Puls im Zeitbereich) und "w [rad/fs]" (für einen Puls im Spektralbereich) annehmen kann. "t/w Array" enthält die Stützpunkte für das elektrische Feld im Zeitbereich oder Frequenzbereich in Einheiten von [fs] bzw. [rad/fs].

Der Vorteil dieser Darstellung ist die erhöhte Flexibilität bezüglich der Verwendung des Zeit- oder Frequenzbereichs. Für viele Zwecke ist eine Konversion der Darstellung in einen bestimmten Bereich nicht notwendig, für andere Zwecke, wie beispielsweise die Behandlung der spektralen Phasenmodulation, muss zwingend in den Frequenzbereich (oder Zeitbereich) gewechselt werden. Durch die gewählte Darstellung der Zeit- oder Frequenzachse in Form des Clusters "(VFL) time/freq" muss sich der Anwender um diese Frage nicht kümmern. Alle Programme der VFL-Bibliothek können sowohl mit elektrischen Feldern im Frequenzbereich als auch im Zeitbereich umgehen. Falls notwendig, wird die Darstellung automatisch konvertiert.

Alle Programme der VFL-Bibliothek, die die "(VFL) E(t/w)" Datenstruktur zur Ein- oder Ausgabe von elektrischen Feldern verwenden, haben im Dateinamen das Kürzel "(VFL)". In der Regel ist es nicht nötig, das LabVIEW Datencluster "(VFL) E(t/w)" direkt zu erzeugen, zu manipulieren oder auszulesen, da die VFL-Bibliothek geeignete Programme für die meisten Fälle bereit hält.

## C.2 Pulserzeugung

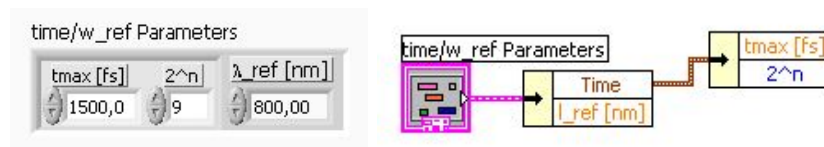
Die Programme im Verzeichnis "Pulse Generation" dienen dazu, einen Laserpuls mit definierter zeitlicher oder spektraler Struktur zu erzeugen, der dann in den anderen Modulen weiter verwendet werden kann.

### C.2.1 Das zeitliche Raster

Zur Erzeugung eines Laserpulses muss erst das zeitliche Raster spezifiziert werden. Die VFL Bibliothek verwendet durchwegs ein Raster aus  $N = 2^n$  Punkten, die sich symmetrisch um den Zeitnullpunkt verteilen. Die Stützstellen befinden sich dabei an den Positionen

$$t_i = \{-t_{\max} + dt, \dots, -dt, 0, dt, \dots, t_{\max}\}. \quad (\text{C.1})$$

Die Programme zur Pulserzeugung verwenden einen einheitlichen Parametercluster zur Spezifizierung des zeitlichen Rasters:



Damit können  $n$  und  $t_{\max}$  vorgegeben werden und es ergibt sich  $dt = t_{\max}/2^{n-1}$ . Zusätzlich wird dabei  $\omega_{\text{ref}}$  spezifiziert. Obwohl das Programm  $\omega_{\text{ref}}$  intern im Frequenzbereich in Einheiten von rad/fs speichert, geschieht die Eingabe aus praktischen Gründen im Wellenlängenbereich als Parameter  $\lambda_{\text{ref}}$  in Einheiten von nm. Die Wahl von  $\omega_{\text{ref}}$  ist prinzipiell beliebig, sollte aber mit Bedacht erfolgen (siehe Abschnitt 2.3). Wählt man die Zentralfrequenz des Lasers  $\lambda_{\text{ref}} = \lambda_0$  ergibt sich im Idealfall eine flache zeitliche Phase, so dass wenig Stützstellen notwendig sind. Möchte man allerdings mehrere Laserpulse verschiedener Frequenzen simulieren ist es sinnvoll, dass diese dasselbe zeitliche Raster verwenden. In diesem Fall bietet es sich an,  $\omega_{\text{ref}}$  in der Mitte der Laserfrequenzen zu wählen.

### C.2.2 Zeitliche und spektrale Einhüllende

Der Femtosekundenlaserpuls, der mit Hilfe der VFL Bibliothek simuliert werden soll, kann über seine zeitliche oder seine spektrale Einhüllende  $A(t)$  bzw.  $A(\omega)$  definiert werden. Es stehen eine Reihe von analytischen Funktionen für die zeitliche oder spektrale Einhüllende zur Verfügung - „Pulse Envelope Functions“ (PEF) genannt. Alternativ dazu kann ein experimentell gemessenes Spektrum geladen und als Basis für die spektrale Einhüllende verwendet werden. Die analytischen Funktionen für die Pulseinhüllende werden im Zeitbereich (Frequenzbereich) jeweils über die zwei Parameter  $t_0$  ( $\omega_0$ ), der Position des Schwerpunktes und  $\Delta t$  ( $\Delta\omega$ ), der FWHM-Pulsbreite charakterisiert. Im Einzelnen stehen folgende Funktionen, die in Abbildung C.1 dargestellt sind, zur Wahl (Es wird jeweils die Funktion in Form einer zeitlichen Einhüllenden angegeben):

**Gaussian** Erzeugt eine Gaussfunktion:

$$A(t) = E_0 \left( \frac{\ln 2}{\pi \Delta t^2} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[ -2 \ln 2 \left( \frac{t - t_0}{\Delta t} \right)^2 \right] \quad (\text{C.2})$$

**Lorentzian** Erzeugt einen Puls mit Lorentz-förmiger Einhüllender:

$$A(t) = E_0 \left( \frac{2(\sqrt{2} - 1)^{\frac{1}{2}}}{\pi \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} / \left\{ 1 + 4(\sqrt{2} - 1) \left( \frac{t - t_0}{\Delta t} \right)^2 \right\} \quad (\text{C.3})$$

**Sech** Sekans Hyperbolicus Funktion:

$$A(t) = E_0 \left( \frac{2 \ln(\sqrt{2} + 1)}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} / \left\{ \exp \left[ 2 \ln(\sqrt{2} + 1) \frac{t - t_0}{\Delta t} \right] + \exp \left[ -2 \ln(\sqrt{2} + 1) \frac{t - t_0}{\Delta t} \right] \right\} \quad (\text{C.4})$$

**Sinc** Die Sinc (Sinus cardinalis) Funktion ist die Fouriertransformierte der Rechteckfunktion.<sup>3</sup>

$$A(t) = E_0 \left( \frac{a}{2\pi \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sin [a(t - t_0)/\Delta t]}{(t - t_0)/\Delta t} \quad (\text{C.5})$$

mit  $a \approx 2,7831$ . Bei  $t = t_0$  wird die Funktion stetig fortgesetzt:  $A(t_0) = \left( \frac{a}{\pi \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}}$ .

**Rect** Die Rechteckfunktion

$$A(t) = \begin{cases} E_0 (2\Delta t)^{-\frac{1}{2}} & \text{für } t - t_0 \leq \Delta t/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

**cos2 truncated** Erzeugt eine Einhüllende in Form einer quadratischen Kosinusfunktion, die beiderseits von  $t_0$  an der ersten Nullstelle abgeschnitten ist. Diese Funktion ist nützlich als realistische spektrale Einhüllende, da sie nur einen endlichen Spektralbereich beansprucht und andererseits im Gegensatz zu einer Rechteckfunktion stetig in Null übergeht.

$$A(t) = \begin{cases} E_0 \left( \frac{4b}{3\pi \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \cos^2 [b(t - t_0)/\Delta t] & \text{für } t - t_0 \leq \frac{\pi \Delta t}{2b} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

mit  $b \approx 1,1437$ .

**sin(t)/t3** Erzeugt eine Einhüllende in Form der Fouriertransformierten der abgeschnittenen Kosinusfunktion.<sup>4</sup>

$$A(t) = E_0 \left( \frac{1}{3\pi^2 c \Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left[ c\pi \frac{t - t_0}{\Delta t} \right] / \left\{ \frac{t - t_0}{\Delta t} \left( 1 - c^2 \left( \frac{t - t_0}{\Delta t} \right)^2 \right) \right\} \quad (\text{C.8})$$

---

<sup>3</sup>Da die Sinc Funktion negative Werte annimmt, entspricht die Formel streng genommen nicht der Einhüllenden  $A(t)$ , sondern  $\mathcal{E}(t)$ . Die Definition wurde so gewählt, damit die Sinus cardinalis Funktion und Rechteckfunktion Fourierpaare darstellen.

<sup>4</sup>Genau wie bei der Sinc Funktion handelt es sich hier im strengen Sinne nicht um die Einhüllende, da die Funktion negative Werte annimmt.

mit  $c \approx 1,4406$ . Diese Funktion muss bei  $t = t_0$  und bei  $t - t_0 = \Delta t/c$  stetig fortgesetzt werden.

Die Normierungsfaktoren wurden jeweils so gewählt, dass

$$\frac{W}{\varepsilon_0 c} = \frac{1}{\varepsilon_0 c} \int I(t) dt = \int 2A^2(t) = E_0^2. \quad (\text{C.9})$$

Das zeitliche Raster wird dabei nicht berücksichtigt, d.h. für das innerhalb der VFL Bibliothek erzeugte Feld der  $A_i$  auf dem zeitlichen Raster der  $t_i$  gilt  $2 \sum A_i^2 dt = E_0^2$  nur, wenn  $dt$  genügend klein bzw.  $n$  genügend groß gewählt wurde.

Die Normierung der spektralen Einhüllenden ist entsprechend

$$\frac{1}{\varepsilon_0 c} \int I(\omega) d\omega = \int \frac{1}{\pi} A^2(\omega) = E_0^2. \quad (\text{C.10})$$

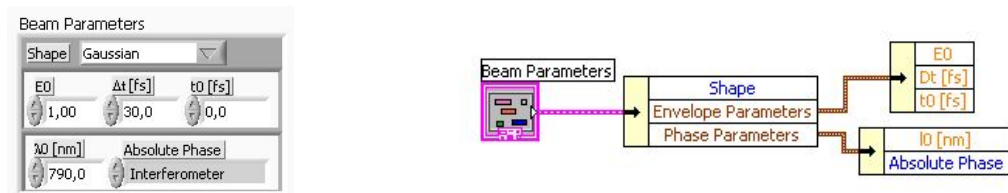
Der Parameter  $E_0$  entspricht also einem linearem Skalenfaktor für das elektrische Feld. Die Flächendichte der Pulsenergie (siehe Gl. 2.26) ergibt sich daraus aus

$$W = \varepsilon_0 c E_0^2. \quad (\text{C.11})$$

Zur Normierung des elektrischen Feldes auf das maximale elektrische Feld, auf die Spitzenintensität und auf die Gesamtenergie des Pulses pro Fläche sind die Module "(VFL) Normalize to E0", sowie "(VFL) Normalize to I0" und "(VFL) Normalize to W0" vorgesehen (siehe Abschnitt C.5). Mit Hilfe dieser kann statt der Beschreibung des elektrischen Feldes in „willkürlichen Einheiten“ auch zu SI-Einheiten übergegangen werden.

### C.2.3 Programme zur Pulserzeugung

**(VFL) Single Pulse - temporal** Dieses Modul erzeugt einen Puls im Zeitbereich, dessen Einhüllende durch eine der im vorangegangenen Abschnitt C.2.2 beschriebenen Funktionen gegeben ist. Das zeitliche Raster wird vorgegeben, wie in Abschnitt C.2.1 beschrieben. Die Pulsform, sowie die Parameter  $E_0$ ,  $\Delta t$  und  $t_0$  können durch den folgenden Parametercluster spezifiziert werden:



Des weiteren wird im Parametercluster die Zentralwellenlänge des Pulses  $\lambda_0$  sowie der Parameter "Absolute Phase" spezifiziert. Letzterer ist von Bedeutung, wenn der Puls bei  $t_0 \neq 0$  zentriert sein soll. Per Konvention erzeugt "(VFL) Single Pulse - temporal" für  $t_0 = 0$  einen Kosinuspuls, also einen Puls mit der zeitlichen Phase  $\zeta(t=0) = 0$ . Für zeitlich verschobene Pulse mit  $t_0 \neq 0$  ergeben sich daraus zwei natürliche Möglichkeiten für die Festsetzung der absoluten zeitliche Phase:  $\zeta(t=t_0) = 0$  und  $\zeta(t=0) = 0$ . Der erste

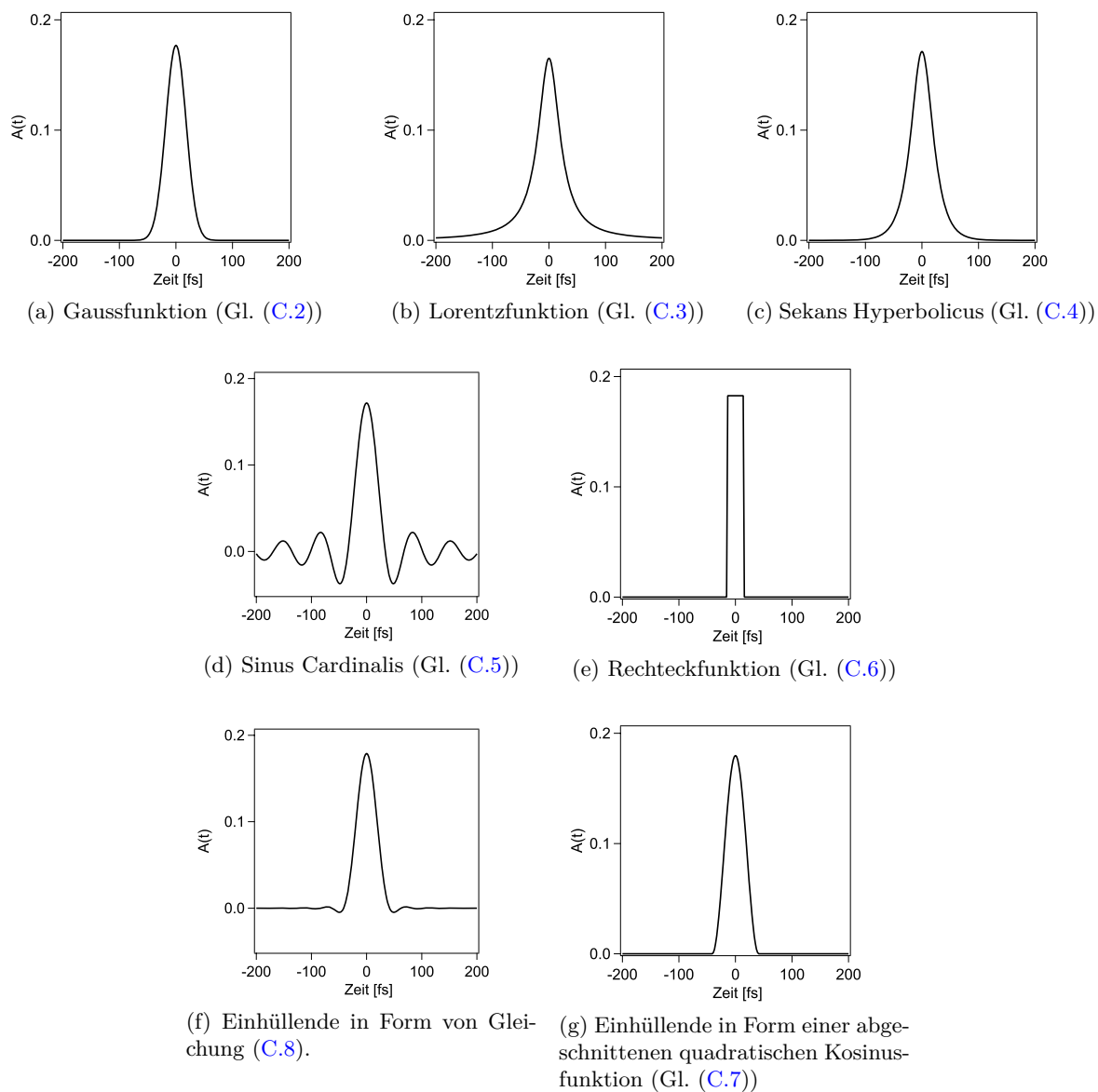
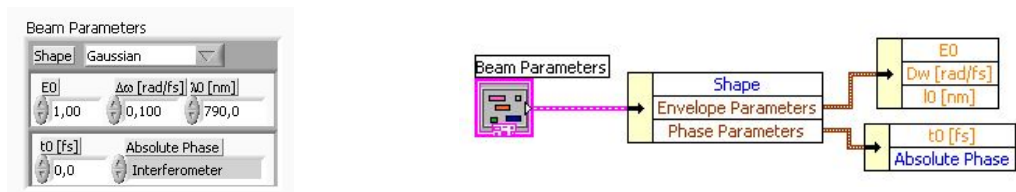


Abbildung C.1: Die in der VFL Bibliothek für die Einhüllende des Pulses im Zeit- bzw. Spektralbereich zur Verfügung stehenden Funktionen; abgebildet für  $\Delta t = 30$  fs und  $E_0 = 1$

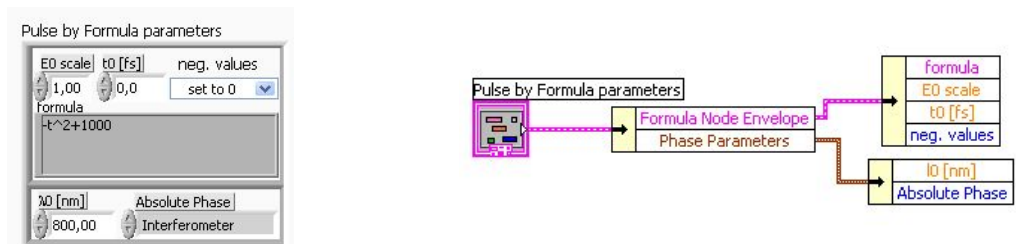


Fall entspricht der zeitlichen Verschiebung des Pulses durch eine Verzögerungsstrecke. Die Phase relativ zum Pulsmittelpunkt bleibt konstant und es ergibt sich eine Phasendifferenz in Bezug zu einem Puls bei  $t_0 = 0$ , die von der Verzögerung abhängt. Dieser Fall wird durch die Option "Interferometer Mode" abgedeckt. Der zweite Fall entspricht der zeitlichen Verschiebung eines Pulses durch Anlegen einer linearen zeitlichen Phase und wird durch die Option "Phaseshaper Mode" eingestellt. Die Phase relativ zu einem Referenzpuls bei  $t_0 = 0$  bleibt konstant, dafür variiert die Phase am Pulsmittelpunkt in Abhängigkeit von der Verzögerung.

(VFL) **Single Pulse - spectral** Dieses Programm erzeugt einen Puls, dessen Einhüllende im Spektralbereich durch die Parameter  $E_0$ ,  $\Delta\omega$  und  $\omega_0$  sowie die Form der Einhüllenden vorgegeben wird. Zusätzlich muss noch die zeitliche Position des Pulses  $t_0$ , sowie der Parameter "Absolute Phase" spezifiziert werden. Das spektrale Raster wird indirekt über den in Abschnitt C.2.1 beschriebenen Parametercluster zur Festlegung des zeitlichen Rasters definiert.

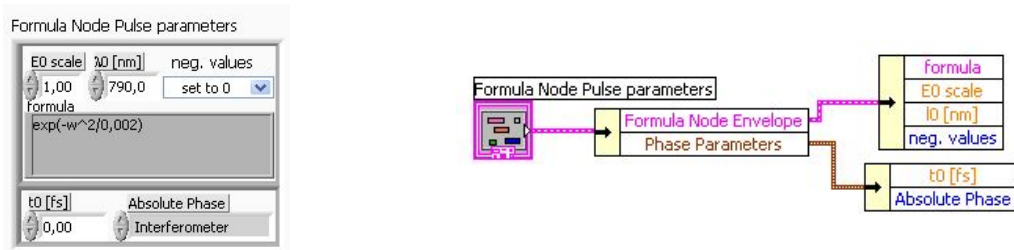


(VFL) **Pulse by Formula - temporal** Erzeugt einen Puls, dessen zeitliche Einhüllende über einen funktionalen Zusammenhang spezifiziert wird, der in Form einer Zeichenfolge in der Notation einer LabView Formel („formula node“) übergeben wird.

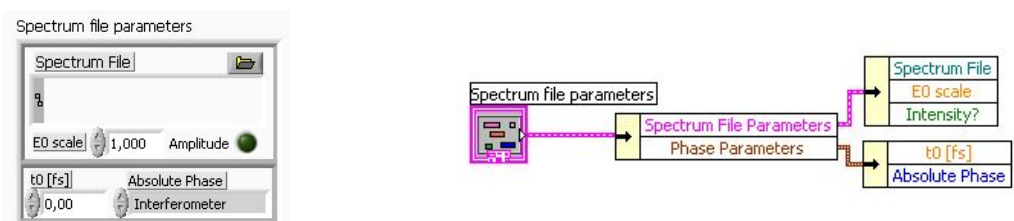


Neben der Formel,  $E_0$  und der Position des Pulses  $t_0$  kann noch angegeben werden, wie mit eventuell vorhandenen negativen Funktionswerten der verwendeten Funktion verfahren werden soll. Zur Verfügung stehen die Optionen "set to 0" - die negativen Werte werden zu Null gesetzt, "abs" - der Betrag der spezifizierten Funktion wird verwendet und "don't change" - wie im Fall der sinc - Funktion wird eine unechte Einhüllende spezifiziert, die auch negativ werden kann.

(VFL) **Pulse by Formula - spectral** Dieses Modul generiert analog zu "(VFL) Pulse by Formula - temporal" einen Puls mit gegebener spektraler Einhüllender, die über eine Funktion spezifiziert wird.



(VFL) **Pulse from Spectrum File** Dieses VI dient zur Erzeugung eines Pulses, dessen spektrale Einhüllende einem (gemessenem) Spektrum entspricht, das als Datei geladen wird.



Der konstante bzw. lineare Anteil der spektralen Phase wird wie im Modul "(VFL) Pulse from Spectrum File" durch die Parameter "Absolute Phase" sowie die zeitliche Position des Pulses  $t_0$  vorgegeben. Höhere Anteile der spektralen Phase werden zu Null gesetzt. Der Parameter "Intensity?" entscheidet, ob die in der angegebenen Datei gespeicherten Informationen als Spektrum ("Intensity") oder als Einhüllende ("Amplitude") interpretiert wird.

Das Spektrum muss in der angegebenen Datei als durch Tabulatoren getrennte ASCII Daten vorliegen. In der ersten Spalte muss sich die Wellenlänge in Einheiten von Nanometern, in der zweiten Spalte das gemessene Spektrum befinden. Als Dezimalzeichen ist der Punkt zu verwenden. Besondere Sorgfalt muss darauf gerichtet werden, dass das gespeicherte Spektrum untergrundfrei ist. Existiert ein konstanter Untergrund oder endet der gespeicherte Spektralbereich in den Flanken des Spektrums bei endlicher spektraler Intensität, dann kommt es im Zeitbereich zur Ausbildung eines deltaförmigen Spikes bei  $t = t_0$  der ein numerisches Artefakt darstellt.

(VFL) **Double Pulse** Erzeugt einen Doppelpuls durch die Definition zweier zeitlicher Einhüllenden der Pulsform. Die dazu notwendigen Parameter werden wie im Modul "(VFL) Single Pulse - temporal" spezifiziert.

### C.3 Umwandlung des Datenformats

Die VIs im Verzeichnis "Conversion" dienen zur Umwandlung des im "(VFL) E(t/w)" Datenformats gespeicherten Pulses in ein Datenformat mit anderem zeitlichen oder spektralem Raster "(VFL) time/freq" oder zur Umwandlung in eine Darstellung des elektrischen Feldes, die für die weitere Verwendung außerhalb der VFL-Bibliothek nützlich ist, wie beispielsweise  $E(t)$ ,  $E(\omega)$ ,  $E^+(t)$ ,  $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)$  oder  $I(t)$ . Alle Programme funktionieren unabhängig davon, ob der Puls im Zeit- oder Frequenzbereich vorliegt.

### C.3.1 Programme zur Änderung des zeitlichen oder spektralen Rasters

Die Programme, die hier vorgestellt werden sollen, besitzen sowohl als Eingang, als auch als Ausgang einen Cluster im Datenformat "(VFL) E(t/w)". Sie dienen dazu, das dargestellte elektrische Feld auf ein anderes zeitliches oder spektrales Raster "(VFL) time/freq" zu bringen. Der physikalische Inhalt des im "(VFL) E(t/w)" Cluster gespeicherten Pulses wird dabei nicht verändert.

**(VFL) to E(w)** Wandelt die Darstellung des Pulses durch Fourier-Transformation in den Spektralbereich um. Lag der Puls bereits im Eingang in Spektraldarstellung vor, bleibt er unverändert. Ausgehend von einem zeitlichen Raster wie in Abschnitt C.2.1 beschrieben, führt dies zu folgendem spektralem Raster:

$$\omega_i = \{-\omega_{\max} + d\omega, \dots, -d\omega, 0, d\omega, \dots, \omega_{\max}\}. \quad (\text{C.12})$$

Wobei die Parameter des spektralen Gitters sich durch  $d\omega = \pi/t_{\max}$  und  $\omega_{\max} = \pi/dt$  ergeben.

**(VFL) to E(t)** Wandelt die Darstellung des Pulses durch Fourier-Transformation in den Zeitbereich um, falls nötig.

**(VFL) E(t)\_w\_ref to E(t)\_w\_refnew** Ändert das für die Darstellung des Pulses verwendete  $\omega_{\text{ref}}$ . Das neue, zu verwendende  $\omega_{\text{ref, new}}$  wird als Parameter in Einheiten von [rad/fs] übergeben. Die Phase des gespeicherten Pulses wird nach

$$\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref, new}}}(t) = \mathcal{E}_{\omega_{\text{ref, old}}}(t) e^{i(\omega_{\text{ref, old}} - \omega_{\text{ref, new}})t} \quad (\text{C.13})$$

angepasst, so dass tatsächlich derselbe physikalische Laserpuls gespeichert wird und lediglich die Darstellung wechselt.

**(VFL) Zero padding** Erhöht die Anzahl der Stützstellen des Rasters von  $2^n$  auf  $2^{n+dn}$ , indem für  $t_i > t_{\max}$  und  $t_i \leq -t_{\max}$  symmetrisch Punkte mit  $\mathcal{E}(t_i) = 0$  hinzugefügt werden. Dazu wird  $dn$  als Parameter übergeben. Liegt der Puls in Zeitdarstellung vor, werden Punkte auf der Zeitachse hinzugefügt, liegt er in Frequenzdarstellung vor, auf der Frequenzachse.

**(VFL) Increase temporal Resolution** Erhöht die Auflösung des zeitlichen Rasters durch Einfügen zusätzlicher Punkte und Verringerung von  $dt$ . Dies wird erreicht, indem die Anzahl der Stützstellen auf der Frequenzachse durch Zero Padding (siehe "(VFL) Zero padding") von  $2^n$  auf  $2^{n+dn}$  erhöht wird. Das Maximum des Zeitbereichs  $t_{\max}$  wird dadurch nicht beeinflusst. Der Parameter  $dn$  muss wieder spezifiziert werden.

**(VFL) Increase spectral Resolution** Dieses Modul erhöht die spektrale Auflösung durch Zero Padding im Zeitbereich. Die Wirkungsweise ist sonst identisch zu "(VFL) Increase temporal Resolution".

**(VFL) Reduce Resolution** Reduziert die Auflösung im Zeit- oder Frequenzbereich, indem von jeweils  $2^{dn}$  Stützstellen nur ein Datenpunkt übernommen wird, der Parameter  $dn$  wird dabei dem Programm übergeben. Dadurch reduziert sich die Anzahl der Punkte des Rasters von  $2^n$  auf  $2^{n-dn}$ . Dies macht eine vorher erfolgte Erhöhung der Auflösung durch

Zero Padding (exakt) rückgängig. Alternativ dazu kann über die Option "averaging" spezifiziert werden, dass über jeweils  $2^{dn}$  Datenpunkte gemittelt werden soll. Dabei werden Die Phase und die Amplitude von  $\mathcal{E}(t_i)$  getrennt behandelt.

**(VFL) Specify temporal Resolution** Durch Angabe des gewünschten Wertes für  $n$  wird die zeitliche Auflösung erhöht oder reduziert, so dass das elektrische Feld anschließend durch  $2^n$  Stützstellen repräsentiert ist.  $t_{\max}$  bleibt dadurch wieder unverändert.

**(VFL) E(tw) to new t or w grid** Dieses Programm dient dazu, eine Darstellung im Format "(VFL) E(t/w)" von einer Zeit- oder Frequenzachse "(VFL) time/freq" auf ein beliebiges anderes Raster zu bringen, das dazu direkt als Cluster "(VFL) new time/freq grid" übergeben werden kann. Dies ist besonders nützlich, wenn man zwei Laserpulse auf unterschiedlichen Rastern addieren oder anderweitig gemeinsam manipulieren möchte. Die Anpassung des Rasters geschieht durch lineare Interpolation. Ist das Intervall des neuen Rasters größer als das des alten, so werden alle Werte des Feldes außerhalb der Grenzen zu Null angenommen.

### C.3.2 Ausgabe des elektrischen Feldes

Eine Reihe von Modulen dienen dazu, ausgehend von einem Cluster im "(VFL) E(t/w)" Datenformat, das elektrische Feld in einer gewünschten Darstellung auszugeben. Als mögliche Darstellungen des elektrischen Feldes stehen zur Verfügung:  $\mathcal{E}(t)$ ,  $A(t)$  und  $\zeta(t)$ ,  $\mathcal{E}(\omega)$ ,  $A(\omega)$  und  $\phi(\omega)$ ,  $E(t)$ ,  $E(\omega)$ ,  $E^+(t)$ ,  $E^-(t)$ ,  $E^+(\omega)$ ,  $I(t)$  und  $I(\lambda)$ .

Alle VIs geben außer der gewünschten Darstellung des elektrischen Feldes (z.B.  $E(t_i)$ ) auch die Zeit oder Frequenzachse  $t_i$  bzw.  $\omega_i$  in Form eines Arrays aus.

**(VFL) to E(t) A(t) z(t) (complex env)** Dieses Modul gibt die komplexe Einhüllende des elektrischen Feldes im Zeitbereich aus. Im Einzelnen stehen neben der Referenzfrequenz  $\omega_{\text{ref}}$  und der Zeitachse  $t_i$  die komplexe Einhüllende  $\mathcal{E}(t)$ , die Einhüllende  $A(t)$  und die zeitliche Phase  $\zeta(t)$  zur Verfügung.

**(VFL) to E(w) A(w) f(w) (complex env)** Gibt das elektrische Feld in der Darstellung als komplexe Einhüllende im Frequenzbereich aus:  $\omega_{\text{ref}}$ ,  $\omega_i$ ,  $\mathcal{E}(\omega)$ ,  $A(\omega)$ ,  $\phi(\omega)$ .

**(VFL) to E(t) (real field)** Gibt das reelle Feld  $E(t)$  aus. In der Regel muss dazu die Auflösung der Zeitachse erhöht werden, damit die schnellen Oszillationen der Trägerfrequenz korrekt wiedergegeben werden. Dazu kann der Parameter  $dn$  angegeben werden, dessen Bedeutung wie bei "(VFL) Increase temporal Resolution" ist. Die Anzahl der Stützpunkte des Rasters wird also von  $2^n$  auf  $2^{n+dn}$  erhöht. Wird kein oder ein negativer Parameter  $dn$  übergeben, versucht das Programm automatisch eine passende zeitliche Auflösung des Rasters zu wählen.

**(VFL) to E(w) (real field)** Gibt die (komplexe) Fourier-Transformation  $E(\omega)$  des reellen Feldes  $E(t)$  aus. Über die Option "method" kann gesteuert werden, ob  $E(\omega)$  durch Fourier-Transformation von  $E(t)$  berechnet wird ("FT"), oder über Gleichung (2.18b) direkt aus  $\mathcal{E}(\omega)$  ("direct"). In letzterem Fall wird zu jeder Stützstelle bei positivem  $\omega_i$  eine bei negativem  $-\omega_i$  eingeführt, was zu einem nicht äquidistanten zeitlichen Raster führt.

(VFL) **to E+(t)** Gibt  $E^+(t)$  über  $E^+(t) = \mathcal{E}(t) e^{i\omega_{\text{ref}} t}$  aus.

(VFL) **to E-(t)** Gibt  $E^-(t)$  über  $E^-(t) = \mathcal{E}(t)^* e^{-i\omega_{\text{ref}} t}$  aus.

(VFL) **to E+(w)** Liefert  $E^+(\omega)$ . Bis auf die Frequenzachse, die um  $\omega_{\text{ref}}$  verschoben ist, ist dies identisch zu  $\mathcal{E}(\omega)$ . Dieses VI kann auch dazu verwendet werden, um eine absolute, nicht auf  $\omega_{\text{ref}}$  bezogene, Frequenzachse  $\omega_i$  zu erhalten.

(VFL) **to I(t)** Ergibt die über eine Periode des Laserfeldes gemittelte zeitliche Intensität. Über den Eingang "Units" lässt sich steuern, ob die Intensität in willkürlichen Einheiten ("arb. units") ausgegeben werden soll oder in Einheiten von  $\text{W}/\text{cm}^2$  (" $\text{W}/\text{cm}^2$ ").

Im Fall von willkürlichen Einheiten wird die „Intensität“  $\tilde{I}(t) = A_r^2(t) = 2|\mathcal{E}(t)|^2$  ausgegeben. Der Faktor  $\varepsilon_0 c n$  wird dabei gegenüber  $I(t)$  unterdrückt.

Im Fall von " $\text{W}/\text{cm}^2$ " wird  $I(t) = 10^{-4} \varepsilon_0 c A_r^2(t)$  ausgegeben, was der Intensität in Einheiten von  $\text{W}/\text{cm}^2$  entspricht, falls das elektrische Feld in Einheiten von  $\text{V}/\text{m}$  gegeben ist. Siehe Gleichung (2.24). Zur korrekten Normierung des elektrischen Feldes stehen die Programme "(VFL) Normalize to E0", sowie "(VFL) Normalize to I0" und "(VFL) Normalize to W0" zur Verfügung (siehe Abschnitt C.5).

(VFL) **to I(w)** Gibt die spektrale „Intensität“  $\tilde{I}(\omega) = A^{+2}(\omega)/\pi = |E(\omega)|^2/\pi$  (vgl. (2.25)) aus. Auch hier kann über die Option "Units" gesteuert werden, ob der Faktor  $\varepsilon_0 c n$  unterdrückt wird. Zur Normierung des elektrischen Feldes siehe die in Abschnitt C.5 beschriebenen VIs.

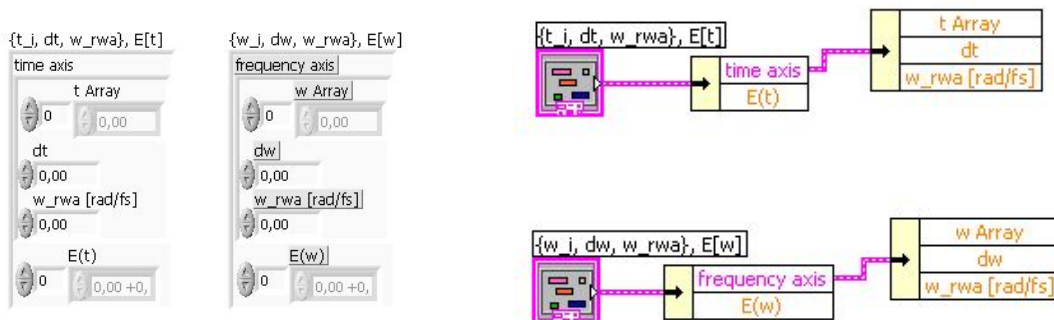
(VFL) **to E(l)** **I(l)** Liefert die spektrale Einhüllende  $A(\lambda)$  und Intensität  $\tilde{I}(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge. Es gilt

$$A(\lambda) = \sqrt{2\pi c} A^+(\omega)/\lambda, \tag{C.14}$$

so dass die spektrale Intensität  $\tilde{I}(\lambda) = A^2(\lambda)/\pi$  invariant ist:  $\tilde{I}(\lambda) d\lambda = \tilde{I}(\omega) d\omega$ .

### C.3.3 Kompatibilität zu früheren Versionen der Bibliothek

Eine frühere Version der VFL-Bibliothek, die in unserer Arbeitsgruppe noch in weiter Verbreitung ist, trägt den Namen "EField\_rwa". Die Datenstruktur, mit der in den "rwa-Tools" das elektrische Feld gespeichert wird, ist nicht identisch mit der jetzt verwendeten Datenstruktur.



Ein Nachteil der alten Datenstruktur ist, dass aus ihr nicht hervorgeht, ob der Puls in Zeit- oder Frequenzdarstellung vorliegt. Es muss also immer zwischen beiden Fällen unterschieden werden.

Um die Kompatibilität herzustellen, können die Datenformate der VFL-Bibliothek und der "rwa-Tools" über die folgenden VIs ineinander umgewandelt werden:

**(rwa) E(t) to (VFL)** Dieses Programm konvertiert einen Laserpuls der in der Datenstruktur der "rwa-Tools" in Zeitdarstellung gegeben ist, in ein Cluster der Form "(VFL) E(t/w)", das von der VFL-Bibliothek verwendet wird.

**(rwa) E(w) to (VFL)** Konvertiert einen Laserpuls der in der Datenstruktur der "rwaTools" in Frequenzdarstellung gegeben ist, in ein Cluster der Form "(VFL) E(t/w)", das von der VFL-Bibliothek verwendet wird.

**(VFL) to (rwa) E(t)** Wandelt die Datenstruktur der VFL - Bibliothek "(VFL) E(t/w)" in die Datenstruktur der "rwa-Tools" in Zeitdarstellung um.

**(VFL) to (rwa) E(w)** Wandelt die Datenstruktur der VFL - Bibliothek "(VFL) E(t/w)" in die Datenstruktur der "rwa-Tools" in Frequenzdarstellung um.

## C.4 Spektrale Phasen- und Amplitudenmodulation

Im Verzeichnis "Spectral Modulation" stehen eine Reihe von Programmen zur Verfügung, die den Effekt spektraler Phasen- und Amplitudenmodulation simulieren können. Das modulierte elektrische Feld ergibt sich dabei aus dem unmoduliertem Feld und der Übertragungsfunktion  $M(\omega)$  durch

$$\mathcal{E}_{\text{mod}}(\omega) = M(\omega) \mathcal{E}(\omega). \quad (\text{C.15})$$

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der spektralen Phasenformung. Für reine Phasenformung gilt  $|M(\omega)| \equiv 1$ . Es ist ebenfalls möglich, die Auswirkungen einer diskreten Phasenfunktion, wie sie durch die endliche Auflösung eines realen Phasenmodulators entsteht, zu berücksichtigen.

### C.4.1 Phasenmodulationsfunktionen

Die Phasenmodulation, die an das elektrische Feld angelegt werden soll, kann über eine Reihe von Phasenfunktionen beschrieben werden. Zur Verfügung stehen eine (Taylor-) Entwicklung durch Polynome, eine periodische Phasenfunktion mit einer von mehreren Wellenformen (Sinus, Rechteck, Dreieck, Sägezahn), eine Sprungfunktion und eine über einen Spline parametrisierte Funktion. Des weiteren besteht die Möglichkeit, den funktionalen Zusammenhang beliebig über ein Texteingabefeld, das als Formel interpretiert wird, zu wählen.

Alle Module besitzen als Eingabe neben dem elektrischen Feld in Form der in Abschnitt C.1.1 beschriebenen "(VFL) E(t/w)"-Datenstruktur und einem Parametercluster mit den für sie spezifischen Parametern noch zwei weitere Eingabecuster. Über den Datencluster " $\varphi(\omega)$  in Phase modulation in" kann eine spektrale Phasenmodulation übergeben werden, die durch ein anderes Programm erzeugt wurde und weiter modifiziert werden soll, bevor sie auf das

elektrische Feld angewandt werden soll. Der Parametercluster "General Phase Modulation Parameters" dient dazu, allgemeine Parameter, die bei allen Phasenmodulationsfunktionen auftauchen, zu übergeben.



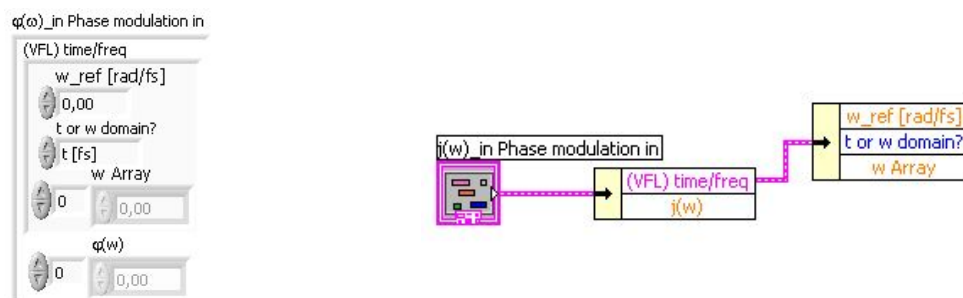
Der Parameter  $\omega_0$  ist bei polynomialen Phase der Entwicklungspunkt, um den die polynomiale Entwicklung in Potenzen von  $(\omega - \omega_0)^n$  geschieht. Eine ähnliche Funktion hat  $\omega_0$  bei der periodischen Phasenfunktion und bei der durch eine Formel spezifizierten Funktion - siehe die Beschreibungen dort. Für die Sprungfunktion und die Splinefunktion wird  $\omega_0$  nicht verwendet und die betreffenden Parameter ignoriert. Ist der Parameter "ω0=ω0\_ref?" gesetzt, dann gilt  $\omega_0 = \omega_{ref}$ , ansonsten kann  $\omega_0$  über den Parameter "ω0=" explizit angegeben werden.

Über "arg(M(ω))= - φ(ω)?" kann die Vorzeichenkonvention für die spektrale Phasenmodulation spezifiziert werden. Ist der Parameter gesetzt, gilt für die Übertragungsfunktion

$$M(\omega) = A_M(\omega) e^{\pm\varphi_M(\omega)} \quad (C.16)$$

das negative Vorzeichen im Exponenten, ansonsten das positive. Das negative Vorzeichen entspricht dabei dem Verhalten eines realen Pulsformes (z.B. des CRI SLM-128): die spezifizierte Phasenmodulationsfunktion wird als Phasenverzögerung interpretiert.

Über den Eingabebcluster " $\varphi(\omega)$ \_in Phase modulation in" kann eine Phasenfunktion  $\varphi_{in}$  übergeben werden, die durch ein anderes Modul erzeugt wurde. Das Datenformat ist sehr ähnlich zu dem für das elektrische Feld.



Die insgesamt erzeugte Phasenfunktion, die über den Ausgabewert " $\varphi(\omega)$ \_out =  $\varphi_{in} + \varphi_{SMF}$ " übergeben wird ist durch

$$\varphi_{out}(\omega) = \varphi_{in}(\omega) + \varphi_{SMF}(\omega) \quad (C.17)$$

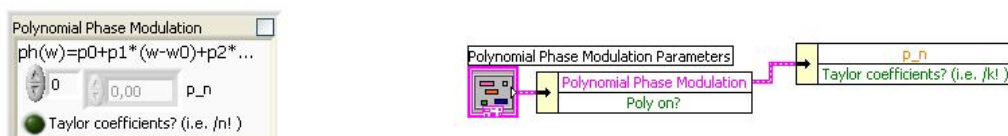
gegeben, wobei  $\varphi_{SMF}(\omega)$  die durch die verwendete VI erzeugte Phasenmodulationsfunktion darstellt.

Auch das über den Cluster "(VFL) E(ω)\_out = A(ω) Exp[i (φ + φ\_in + φ\_SLM)]" ausgegebene elektrische Feld ist durch die Gesamt-Phasenfunktion  $\varphi_M(\omega) = \varphi_{out}(\omega) = \varphi_{in}(\omega) + \varphi_{SMF}(\omega)$  über Gleichung (C.16) moduliert.

Ob man besser den Ausgabewert der erzeugten Phasenfunktion " $\varphi(\omega)$ \_out" oder direkt das modulierte elektrische Feld "(VFL)  $E(\omega)$ \_out" verwendet, hängt davon ab, ob man die erzeugte Phasenfunktion noch weiter modifizieren möchte, beispielsweise über eine der im Abschnitt C.4.2 beschriebenen Funktionen.

Im Einzelnen gibt es folgende Module zur Erzeugung und Anwendung einer spektralen Phasenmodulationsfunktion:

**(VFL) Spectral Phase Modulation - Polynomial** Erzeugt eine polynomiale Phase, die über die Koeffizienten  $p_n$  definiert wird.



Falls die Option "Taylor coefficients?" gesetzt ist, ist die Phasenfunktion gegeben durch

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = \sum_n \frac{1}{n!} p_n (\omega - \omega_0)^n, \quad (\text{C.18})$$

ansonsten über

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = \sum_n p_n (\omega - \omega_0)^n. \quad (\text{C.19})$$

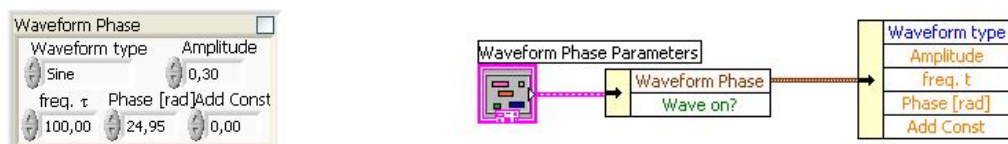
Der Entwicklungspunkt  $\omega_0$  wird wie oben beschrieben durch die Parameter in "General Phase Modulation Parameters" definiert. Die Koeffizienten  $p_n$  werden über das Array "p\_n" angegeben. Die Anzahl der Elemente des Arrays bestimmt die Anzahl der Terme der polynomialen Entwicklung.

Wie bei allen Programmen zur spektralen Phasenformung gibt es mit "Poly on?" eine Option, mit der die Phasenmodulation auf einfache Weise abgeschaltet werden kann.

**(VFL) Spectral Phase Modulation - Wave** Dieses Modul erzeugt eine periodische Phasenfunktion der Form

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = A \sin[\tau (\omega - \omega_0) + \phi_0] + C, \quad (\text{C.20})$$

wobei statt der Sinusfunktion auch eine Dreiecks-, Sägezahn- oder Rechteckfunktion verwendet werden kann.

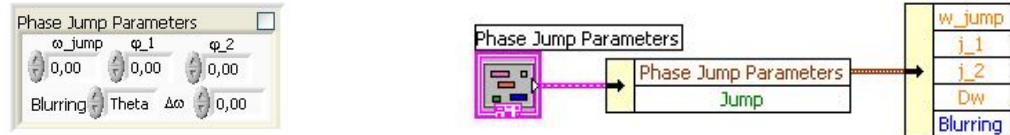


Der Parameter "Waveform type" bestimmt den Typ der periodischen Funktion. Die anderen Parameter "Amplitude", "freq.  $\tau$ ", "Phase [rad]" und "Add Const" spezifizieren respektive  $A$ ,  $\tau$ ,  $\phi_0$  und  $C$ .



(VFL) **Spectral Phase Modulation - Phase Jump** Dieses VI erzeugt eine Phase in Form einer Stufen- oder Thetafunktion

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = \begin{cases} \varphi_1 & \omega < \omega_J \\ \varphi_2 & \omega \geq \omega_J \end{cases}. \quad (\text{C.21})$$



Die Parameter  $\omega_J$ ,  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  werden über "w\_jump", " $\varphi_1$ " und " $\varphi_2$ " spezifiziert. Statt einer Thetafunktion kann durch die Wahl der Parameter "Blurring" und "Dw" als Phasenfunktion auch eine Fehlerfunktion

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_1) \left\{ \text{erf} \left( \frac{\omega - \omega_J}{\Delta\omega} \right) + 1 \right\} + \varphi_1 \quad (\text{C.22})$$

oder eine Fermiverteilung

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = (\varphi_2 - \varphi_1) / \left\{ \exp \left( -2,4 \frac{\omega - \omega_J}{\Delta\omega} \right) + 1 \right\} + \varphi_1 \quad (\text{C.23})$$

gewählt werden. Dadurch wird die Stufenfunktion, je nach Wahl von  $\Delta\omega$ , mehr oder weniger unscharf verschmiert. Die Fehlerfunktion entspricht dabei einer Stufenfunktion, die mit einer Gaußfunktion der  $1/e$  - Breite  $\Delta\omega$  gefaltet wurde. Der Faktor 2,4 in der Gleichung (C.23) für die Fermiverteilung dient dazu, beide Breiten  $\Delta\omega$  näherungsweise vergleichbar zu machen.

(VFL) **Spectral Phase Modulation - Spline** Dieses Modul erzeugt eine spektrale Phasenmodulation, die über eine Spline-Funktion bestimmt ist.



Die Stützstellen der Spline-Funktion sind gleichmäßig über das Intervall von  $\omega_1 = 2\pi c/\lambda_2$  bis  $\omega_2 = 2\pi c/\lambda_1$  verteilt, das über die beiden Parameter " $\lambda_1$ " und " $\lambda_2$ " vorgegeben werden kann. Die Werte, die die Spline-Funktion auf diesen Stützstellen annehmen soll, werden über das Array "**spline**" definiert. Die Anzahl der Elemente im Array bestimmt die Anzahl der Stützstellen. Ist die Option "Random?" gesetzt, werden die Werte von "**spline**" ignoriert und durch Zufallszahlen aus dem Intervall  $[0,6\pi]$  ersetzt.

(VFL) **Spectral Phase Modulation - V Phase (coloured double pulse)** Erzeugt eine V-förmige Phasenfunktion in der Form

$$\varphi_{\text{SMF}}(\omega) = \tau|\omega - \omega_v|. \quad (\text{C.24})$$

Die Werte  $\tau$  und  $\omega_v$  werden über die gleichnamigen Parameter definiert.



Diese Phase verschiebt den Teil des Spektrums mit  $\omega < \omega_v$  zeitlich um die Verzögerung  $\tau$  nach hinten, der Teil des Spektrums  $\omega > \omega_v$  wird um  $\tau$  nach vorne geschoben. Es entsteht ein „farbiger“ Doppelpuls mit dem Pulsabstand  $2\tau$ .

(VFL) **Spectral Phase Modulation - Formula** Mit Hilfe dieses Programms kann eine spektrale Phasenmodulation erzeugt werden, deren funktionaler Zusammenhang frei gewählt werden kann.



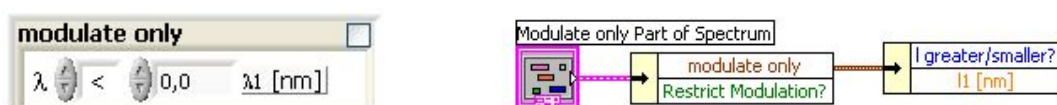
Das Textfeld "Formula Phase" wird dabei dazu benutzt, um einen beliebigen funktionalen Zusammenhang in Form einer Formel zu definieren. Zur Vereinfachung der Eingabe wird die Funktion dabei als Funktion von  $(\omega - \omega_0)$  interpretiert. Beispielsweise erzeugt der Formeltext "500 w^2" eine Phasenfunktion  $\varphi_{SMF}(\omega) = 500(\omega - \omega_0)^2$ .

(VFL) **Apply SMF to Spectral Phase** Dieses VI wendet die am Eingang " $\varphi(\omega)$  spectral modulation function" übergebene Phasenfunktion als spektrale Phasenmaske nach Gleichungen (C.15) und (C.16) auf  $E(\omega)$  an. Die Phasenfunktion muss dabei als Array  $\varphi_i$  passend zur Frequenzachse  $\omega_i$  des elektrischen Feldes übergeben werden.

### C.4.2 Modifikation einer Phasenmodulation

Die hier zu beschreibenden Module der VFL-Bibliothek dienen dazu, Phasenmodulationsfunktionen, die durch eines der in Abschnitt C.4.1 vorgestellten Programme erzeugt wurden, zu modifizieren. Es ist beispielsweise möglich, die Phasenmodulation auf ein bestimmtes Frequenzintervall zu beschränken. Einen Spezialfall stellt die Erzeugung einer diskreten Phasenmaske in Form einer Stufenfunktion dar, die das Verhalten eines realen Phasenmodulators, wie er in unserem Labor verwendet wird, simulieren soll.

(VFL) **Restrict Phase Modulation to Partial Spectrum** Das Programm beschränkt die am Eingang " $\varphi(\omega)$  \_in" anliegende Phasenfunktion auf den Bereich  $\omega < \omega_1$  bzw.  $\omega > \omega_1$ , bevor sie auf das durch "(VFL) E(w) \_in" übergebene elektrische Feld angewandt wird.



Die an " $\varphi(\omega)$ \_out" ausgegebene Phase ist entsprechend durch

$$\varphi_{\text{out}}(\omega) = \begin{cases} 0 & \omega \leq \omega_1 \\ \varphi_{\text{in}}(\omega) & \omega \geq \omega_1 \end{cases} \quad (\text{C.25})$$

gegeben. Die Grenzfrequenz  $\omega_1 = 2\pi c/\lambda_1$  wird durch " $\lambda_1$ " definiert. Die Richtung der Ungleichungen in (C.25) wird durch den Parameter "1 greater/smaller?" bestimmt werden.

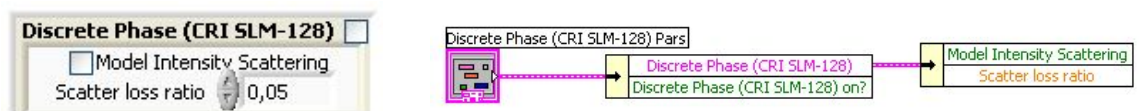
**(VFL) Apply Sine to Spectral Phase** Dieses Modul wendet die Sinusfunktion auf die am Eingang " $\varphi(\omega)$ \_in" anliegende Phasenfunktion an.

$$\varphi_{\text{out}}(\omega) = A \sin \{ \varphi_{\text{in}}(\omega) + \phi \} \quad (\text{C.26})$$



Die Größen  $A$  und  $\phi$  werden durch "A" und " $\phi$  [rad]" angegeben.

**(VFL) Discrete Phase (CRI SLM-128)** Dieses VI simuliert die diskrete Phasenmaske eines Flüssigkristall-Pulsformers, die durch die endliche Anzahl der Pixel und deren endliche Breite verursacht wird. Konkret wird die spektrale Eichung und die Spannungseichung des in unserem Labor vorhandenen Modell SLM-128 der Firma CRI mit 128 Pixeln verwendet.



Die ausgegebene Phasenfunktion ist eine stückweise konstante Funktion, die die gewünschte, d.h. die am Eingang gegebene Phasenfunktion " $\varphi(\omega)$ \_in" näherungsweise wiedergibt

$$\varphi_{\text{out}}(\omega) = \sum_n \varphi_{\text{in}}(\omega_n) \Pi \left( \frac{\omega - \omega_n}{\delta\omega} \right) \pmod{2\pi}. \quad (\text{C.27})$$

Dabei sind  $\omega_n$  die Mittenfrequenzen der Pixel des Displays,  $\delta\omega$  die spektrale Breite eines Pixels und  $\Pi(x)$  die Rechtecksfunktion, die innerhalb des Intervalls  $[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  den Wert Eins annimmt, sonst Null. Die Modulo Funktion soll andeuten, dass  $\varphi_{\text{out}}(\omega)$  auf ein  $2\pi$ -Intervall beschränkt ist, stellt aber eine Vereinfachung dar. Tatsächlich wird von  $\varphi_{\text{in}}(\omega_n)$  ausgehend über die Spannungskalibrierung des Pulsformers erst die Spannung berechnet, die im echten Former angelegt würde und dann wieder auf eine Phase zurückgerechnet. Dadurch wird die Phase auf ein Intervall  $[0 + C, 2\pi + C]$  beschränkt, wobei  $C$  von der Spannungskalibration und auch vom Pixel und damit von der Frequenz  $\omega_n$  abhängen kann. Für nähere Details siehe die Arbeiten von A. Präkelt [39] und J. Köhler [26].

### C.4.3 Amplitudenmodulation

Obwohl der Schwerpunkt der VFL - Bibliothek bei der spektralen Phasenmodulation liegt, gibt es zwei Module, die dazu dienen, den in der Praxis relevanten Fall eines beschnittenen Spektrums zu simulieren, was einen Spezialfall einer spektrale Amplitudenmodulation darstellt.

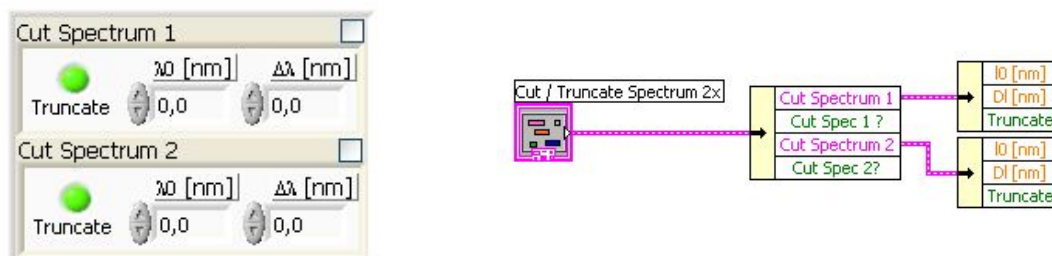
**(VFL) Cut Spectrum** Dieses VI dient dazu, das Spektrum eines gegebenen Laserpulse an den Rändern zu beschneiden oder alternativ zur Erzeugung eines Lochs im Spektrum.



Ist die Option "Truncate" gesetzt, wird das Spektrum auf das Intervall  $[\omega_1, \omega_2]$  zugeschnitten, ansonsten wird das besagte Intervall aus dem Spektrum heraus geschnitten. Die Grenzen werden über  $\omega_1 = 2\pi c/\lambda_2$  und  $\omega_2 = 2\pi c/\lambda_1$  bestimmt.

**(VFL) Cut Spectral Hole** Identisch zu "(VFL) Cut Spectrum", außer dass das Intervall über die Parameter  $\lambda_0$  und  $\Delta\lambda$  bestimmt wird. Die Grenzen ergeben sich dann aus  $\omega_1 = 2\pi c/(\lambda_0 + \Delta\lambda/2)$  und  $\omega_2 = 2\pi c/(\lambda_0 - \Delta\lambda/2)$

**(VFL) Cut or Trunc Spectrum x2** Dieses Programm vereinfacht die zweifache Anwendung von "(VFL) Cut Spectral Hole".



Die Funktionsweise ist identisch, außer für den Fall dass für beide spezifizierte Intervalle die Option "Truncate" gesetzt ist. Dann wird das Spektrum so beschnitten, dass die Intensität außerhalb beider Intervalle verschwindet.

**(VFL) Apply SMF to Spectral Amplitude** Dieses VI wendet die am Eingang "A( $\omega$ ) spectral modulation function" übergebene Amplitudenfunktion  $A(\omega)$  als spektrale Phasenmaske nach Gleichungen (C.15) und (C.16) auf  $E(\omega)$  an. Die Phasenfunktion muss dabei als Array  $A_i$  passend zur Frequenzachse  $\omega_i$  des elektrischen Feldes übergeben werden. Physikalisch sinnvoll ist dabei in der Regel nur  $0 \leq A(\omega) \leq 1$ .

## C.5 Puls-Propagation und Manipulation

Die Programme im Verzeichnis "Pulse Manipulation" dienen zur Normierung des Pulses, zur Aufteilung eines Pulses und der Vereinigung zweier Pulse und zur Simulation des Durchgangs durch ein dispersives Medium. Im Einzelnen stehen zur Verfügung:

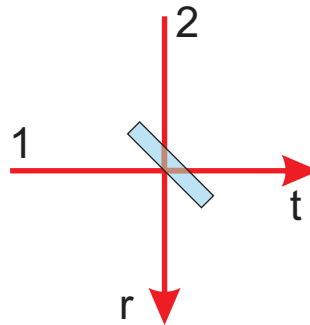
(VFL) **Delay Pulse** Verzögert den Laserpuls um die Zeit  $\delta t$ :  $\mathcal{E}_{\text{out}}(t) = \mathcal{E}_{\text{in}}(t - \delta t)$

(VFL) **Beam Splitter** Simuliert einen Strahlteiler der zwei Eingangspulse  $\mathcal{E}_1(t)$  und  $\mathcal{E}_2(t)$  aufteilt in zwei Ausgangspulse  $\mathcal{E}_r(t)$  und  $\mathcal{E}_t(t)$ . Gemäß der Fresnel Formeln gilt

$$\mathcal{E}_r(t) = -\sqrt{r} \mathcal{E}_1(t) + \sqrt{1-r} \mathcal{E}_2(t) \quad (\text{C.28})$$

$$\mathcal{E}_t(t) = \sqrt{1-r} \mathcal{E}_1(t) + \sqrt{r} \mathcal{E}_2(t) \quad (\text{C.29})$$

Für die einfallenden Strahlen  $\mathcal{E}_1(t)$ ,  $\mathcal{E}_2(t)$  und die ausgehenden Strahlen  $\mathcal{E}_r(t)$  und  $\mathcal{E}_t(t)$  wird dabei von der folgenden Geometrie ausgegangen:



Der Parameter  $r$  bestimmt die Reflektivität des Strahlteilers bezogen auf die Intensität. Der Eingangspuls  $\mathcal{E}_1(t)$  wird an der Oberfläche des Strahlteilers gebrochen und erfährt deshalb einen Phasensprung von  $\pi$ . Dadurch ist auch die Energieerhaltung

$$|\mathcal{E}_1(t)|^2 + |\mathcal{E}_2(t)|^2 = |\mathcal{E}_r(t)|^2 + |\mathcal{E}_t(t)|^2. \quad (\text{C.30})$$

gewährleistet. Mit Hilfe dieses VIs und "(VFL) Delay Pulse" lässt sich auf einfache Weise ein Interferometer simulieren.

(VFL) **E1 + E2** Addiert die beiden Eingangspulse  $\mathcal{E}_{\text{out}}(t) = \mathcal{E}_1(t) + \mathcal{E}_2(t)$ . Energieerhaltung wird dabei nicht berücksichtigt.

(VFL) **Multiply Amplitude** Skaliert das elektrische Feld mit dem Faktor  $A$ .

(VFL) **Normalize to E0** Normiert den Maximalwert der Amplitude  $A(t)$  des komplexen elektrischen Feldes  $\mathcal{E}(t)$  auf den Wert  $E_0$ :

$$\max A(t) = E_0 \quad (\text{C.31})$$

Möchte man als Ausgabe der Module "(VFL) to I(t)" (Abschnitt C.3.2) und "(VFL) Powermeter" (Abschnitt C.6) die Intensität in Einheiten von  $\text{W}/\text{cm}^2$  bzw. die Flächen-dichte der Energie in Einheiten von  $\text{J}/\text{cm}^2$  erhalten, so muss  $E_0$  in Einheiten von  $\text{V}/\text{m}$  vorliegen.

(VFL) **Normalize to I0** Normiert den Maximalwert der Intensität auf  $I_0$ . Über den Parameter "Units" kann gewählt werden, ob die Intensität in „willkürlichen“ Einheiten  $I(t) = 2 A^2(t)$  definiert sein soll, oder ob die Angabe der Intensität in Einheiten von  $W/cm^2$  über  $I(t) = \epsilon_0 c A_r^2(t)$  erfolgt. In letzterem Fall wird das elektrische Feld  $\mathcal{E}(t)$  in Einheiten von V/m gespeichert. (siehe auch die Beschreibung zu "(VFL) to I(t)" in Abschnitt C.3.2)

(VFL) **Normalize to W0** Normiert die Flächendichte  $W = \int I(t) dt$  der Pulsenergie auf den Wert  $W_0$ . Über die Option "units" bestimmt werden, ob die Flächendichte in „willkürlichen“ Einheiten definiert sein soll. In diesem Fall ist  $W = \int I(t) dt = \int 2 A^2(t) dt$ . Falls die Option "J/cm<sup>2</sup>" gewählt ist, wird aus der Angabe von  $W_0$  in Einheiten von  $J/cm^2$  das Feld  $\mathcal{E}(t)$  in Einheiten von V/m berechnet und gespeichert. (siehe auch die Beschreibung zu "(VFL) to I(t)" in Abschnitt C.3.2 und zu "(VFL) Powermeter" in Abschnitt C.6)

(VFL) **SHG crystal** Dieses Modul realisiert einen idealen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung zur Frequenzverdopplung:

$$E_{out}^+(t) = [E_{in}^+(t)]^2. \quad (C.32)$$

Da das komplexe elektrische Feld  $E^+(t)$  statt dem reellen Feld  $E(t)$  verwendet wird, wird der auftretende DC-Anteil (bzw. im Fall von ultrazurzen Pulsen die THz-Strahlung) des frequenzkonvertierten elektrischen Feldes vernachlässigt.

(VFL) **Dispersive Material** Dieses Modul simuliert den Effekt des Durchgangs durch ein dispersives Medium.



Der Eingang "Material type" spezifiziert das Material und der Eingang "Thickness" die Dicke in mm. Die Daten für den Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge  $n(\lambda)$  wurden aus der LAB-2 Bibliothek von Thomas Feurer et. al. entnommen [168].

## C.6 Pulsdiagnostik und Pulsanalyse

Die VFL - Bibliothek stellt im Verzeichnis "Pulse Diagnostics and Analysis" eine Reihe von Modulen bereit, die übliche Methoden der Pulsdiagnostik simulieren. Die meisten davon bilden im Labor tatsächlich vorhandene Instrumente wie das Spektrometer oder einen Autokorrelator nach. Einige implementieren rein mathematische Methoden der Pulsanalyse, die experimentell nicht zugänglich sind, wie die Wigner-Darstellung des Pulses oder die Berechnung statistischer Momente des Laserpulses. Alle VIs benötigen als Eingang das elektrische Feld in Form eines "(VFL) E(t/w)" Datenclusters. Wie immer ist es dabei unerheblich, ob das elektrische Feld im Zeit- oder Frequenzbereich vorliegt.

**(VFL) Spectrometer** Dieses VI dient dazu, einen Graphen von  $I(\lambda)$  gegen  $\lambda$  zu erzeugen. Die Funktionsweise ist identisch zu "(VFL) to E(1) I(1)" (siehe Abschnitt C.3)

**(VFL) Powermeter** Dieses Programm entspricht einem Pulsenergiemessgerät: es gibt die Flächendichte der Pulsenergie

$$W = \int I(t) dt \quad (\text{C.33})$$

aus. Ähnlich wie in "(VFL) to I(t)" lässt sich über den Parameter "Units" steuern, ob die Pulsenergie in willkürlichen Einheiten ("arb. units") ausgegeben werden soll oder in Einheiten von  $\text{J}/\text{cm}^2$  (" $\text{J}/\text{cm}^2$ "). Details dazu finden sich in der Beschreibung von "(VFL) to I(t)" in Abschnitt C.3.2. Zur korrekten Normierung des elektrischen Feldes stehen die Programme "(VFL) Normalize to E0", sowie "(VFL) Normalize to IO" und "(VFL) Normalize to W0" zur Verfügung (Abschnitt C.5).

**(VFL) I(t) statistical Pulse center** Gibt den zeitlichen Pulsmittelpunkt nach der statistischen Definition

$$t_0 = \int t I(t) dt / \int I(t) dt \quad (\text{C.34})$$

in Einheiten von fs aus.

**(VFL) I(w) statistical center frequency** Gibt die Zentralfrequenz des Laserpulses nach der statistischen Definition

$$\omega_0 = \int \omega I(\omega) d\omega / \int I(\omega) d\omega \quad (\text{C.35})$$

als  $\omega_0$  in Einheiten von rad/fs und als  $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$  in Einheiten von nm aus.

**(VFL) I(t) statistical nth Moment** Dieses Modul berechnet das  $n$ -te zentrale Moment  $\mu_n$  (siehe auch (2.31)) der zeitlichen Intensität des Laserpulses nach

$$\mu_n = \int (t - t_0)^n I(t) dt / \int I(t) dt. \quad (\text{C.36})$$

Wobei  $t_0$  der Pulsmittelpunkt nach (C.34) ist.

**(VFL) tau\_rms statistical Pulse length** Gibt die Pulslänge  $\tau_{\text{rms}}$  des Laserpulses in statistischer Definition aus. (siehe Gl. (2.30))

$$\tau_{\text{rms}} = 2\sqrt{\mu_2} \quad (\text{C.37})$$

**(VFL) AKF 1st order** Berechnet die interferometrische Autokorrelationsfunktion erster Ordnung des elektrischen Feldes

$$\begin{aligned} S_{\text{AKF1}}(t) &= \int [E(\tau - t) + E(\tau)]^2 d\tau / 2 \int E^2(\tau) d\tau \\ &= 1 + \mathcal{F}^{-1} [I(\omega)] / W. \end{aligned} \quad (\text{C.38})$$

Da diese, wie aus (C.38) hervorgeht, im Wesentlichen identisch zur Fourier-Transformierten des Spektrums ist, enthält die Autokorrelation erster Ordnung keine Information über die spektrale Phase und damit nur wenig Information über den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes.

(VFL) **AKF 2nd order** Gibt die interferometrische Autokorelation zweiter Ordnung des elektrischen Feldes aus.

$$S_{\text{AKF}^2}(t) = \int [E(\tau - t) + E(\tau)]^4 d\tau \Big/ 2 \int E^4(\tau) d\tau \quad (\text{C.39})$$

Das Verhältnis des maximalen Peaks zum Hintergrund ist bei der interferometrischen Autokorrelation 8:1 (siehe [12]).

(VFL) **IAKF Intensity Autocorrelation** Berechnet die Intensitäts - Autokorrelation mit Hintergrund [12], die durch

$$S_{\text{IAKF}}(t) = \int [I^2(\tau) + 2I(\tau - t)I(\tau)] d\tau \Big/ \int I^2(\tau) d\tau \quad (\text{C.40})$$

gegeben ist. Das Verhältnis des maximalen Peaks zum Hintergrund ist bei der Intensitäts-Autokorrelation 3:1.

(VFL) **KKF 2nd order** Dient zur Berechnung der interferometrischen Kreuzkorrelation zweiter Ordnung zweier Laserpulse. Die beiden Pulse werden jeweils als elektrisches Feld in Form eines "(VFL)  $E(\tau/w)$ " Clusters übergeben.

$$S_{\text{KKF}^2}(t) = \int [E_1(\tau - t) + E_2(\tau)]^4 d\tau \Big/ \int [E_1^4(\tau) + E_2^4(\tau)] d\tau \quad (\text{C.41})$$

(VFL) **KKF Nth order** Berechnet die interferometrische Kreuzkorrelation  $N$ -ter Ordnung. Die Ordnung  $N$  wird als Parameter spezifiziert.

$$S_{\text{KKF}^N}(t) = \int [E_1(\tau - t) + E_2(\tau)]^{2N} d\tau \Big/ \int [E_1^{2N}(\tau) + E_2^{2N}(\tau)] d\tau \quad (\text{C.42})$$



# Anhang D

## Symbolverzeichnis

### Zur Schreibweise von Variablen:

Skalare Größen werden im Rahmen dieser Arbeit durch kursive Symbole bezeichnet:  $E, \mathcal{E}, \phi$ , vektorielle Größen durch fett gesetzte Zeichen:  $\mathbf{E}, \boldsymbol{\mu}$  und Tensoren durch fette Zeichen mit aufgesetztem Caron:  $\check{\epsilon}, \check{\alpha}$ .

### Symbolreferenz:

Symbol	Bedeutung	Siehe Gleichung
$\mathbf{E}, \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$	elektrische Feldstärke	(2.1)
$\mathbf{D}, \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$	elektrische Flußdichte	(2.1)
$\mathbf{P}$	dielektrische Polarisierung	(2.1)
$\mathbf{H}, \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$	magnetische Feldstärke	(2.1)
$\mathbf{B}, \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$	magnetische Flußdichte	(2.1)
$\mathbf{M}$	Magnetisierung	(2.1)
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	(2.1)
$\check{\epsilon}$	Tensor der dielektrischen Leitfähigkeit (Materialeigenschaft)	(2.1)
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs (Am)}^{-1}$	(2.1)
$\check{\boldsymbol{\mu}}$	Tensor der magnetischen Permeabilität (Materialeigenschaft)	(2.1)
$\phi, \phi(\mathbf{r}, t)$	skalares Potenzial	(2.3)
$\mathbf{A}, \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$	elektromagnetisches Vektorpotenzial	(2.3)
$\mathbf{E}(\omega), E(\omega)$	Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes	(2.8), (B.1)
$\epsilon$	Polarisationseinheitsvektor des elektrischen Feldes	(2.10)
$E^+(t), E^+(\omega)$	komplexwertige Schreibweise des elektrischen Feldes (positive Frequenzen)	(2.15)
$E^-(t), E^-(\omega)$	komplexwertige Schreibweise des elektrischen Feldes (negative Frequenzen)	(2.16)
$A^+(t), \Phi^+(t)$	zeitliche Einhüllende und Phase von $E^+(t)$	(2.17b)
$A^+(\omega), \varphi^+(\omega)$	spektrale Einhüllende und Phase von $E^+(\omega)$	(2.17a)
$\omega_{\text{ref}}$	Trägerfrequenz, die in $\mathcal{E}_{\omega_{\text{ref}}}(t)$ gegenüber $E^+(t)$ nicht berücksichtigt ist	(2.20)

Symbol	Bedeutung	Siehe Gleichung
$\omega(t)$	Momentanfrequenz des elektrischen Feldes	(2.21)
$\mathcal{E}(t), \mathcal{E}(\omega)$	komplexe Einhüllende des elektrischen Feldes	(2.22)
$A(t), \zeta(t)$	zeitliche Einhüllende und Phase von $\mathcal{E}(t)$	(2.20), (2.22a)
$A(\omega), \varphi(\omega)$	spektrale Einhüllende und Phase von $\mathcal{E}(\omega)$	(2.22b)
$I(t)$	Intensität des elektromagnetischen Feldes	(2.24)
$I(\omega)$	spektrale Intensität oder Spektrum	(2.25)
$W(\mathbf{r}), W$	Flächendichte der Pulsenergie	(2.26)
$\mathcal{P}(t)$	momentane Pulsleistung	(2.29)
$\mathcal{W}$	Gesamtenergie des Laserpulses	(2.28)
$\tau_{\text{rms}}$	rms - Pulslänge (bezogen auf die Intensität)	(2.30)
$\tau_G$	rms - Pulslänge eines Gaußpulses	(2.32)
$\Delta t$	FWHM - Pulslänge	(2.34)
$\Delta\omega$	spektrale Breite (FWHM)	(2.36)
$\check{\chi}$	dielektrische Suszeptibilität	(2.37)
$\check{\chi}^{(1)}$	lineare Suszeptibilität	(2.37)
$\check{\chi}^{(2)}$	nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung	(2.38)
$M(\omega)$	spektrale Übertragungsfunktion eines linearen Mediums	(2.39)
$R_M(\omega), \varphi_M(\omega)$	Amplituden- und Phasenanteil der Übertragungsfunktion	(2.41)
$\varphi^{(j)}, \varphi^{(0)}, \varphi^{(1)}, \dots$	Taylor-Entwicklungskoeffizienten der spektralen Phasenmodulationsfunktion	(2.42)
$w(z)$	Strahlradius (Gauß-Strahl)	(2.49)
$w_0$	Strahltaile (Gauß-Strahl)	Abb. 2.5
$z_0$	halbe Länge der Rayleighzone (Gauß-Strahl)	(2.47)
$d, d(z)$	Strahldurchmesser, $d(z) = \pi w(z)$	(2.51)
$I(t), \varepsilon(t), \theta(t), \bar{\zeta}(t)$	elliptische Pulsparameter eines polarisationsgeformten Laserpulses	Kap. 3.3.3
$\check{\alpha}$	Tensor der statischen dielektrischen Polarisierbarkeit	(5.1)
$\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$	Komponente von $\check{\alpha}$ parallel bzw. senkrecht zur Hauptachse des Moleküls	(5.3)
$\Delta\alpha$	Anisotropie der Polarisierbarkeit $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$	(5.4)
$\theta$	Winkel zwischen Hauptachse des Moleküls und der Polarisationsrichtung des Laserfeldes	(5.3)
$B_e$	molekulare Rotationskonstante in der Näherung für ein starres Molekül	(5.2)
$B_v$	molekulare Rotationskonstante für ein Molekül mit Schwingungsquantenzahl $v$	(5.8)
$D$	Molekulare Dehnungskonstante der Zentrifugalkorrektur für die Rotationsenergie	(5.8)
$T_{\text{rot}}$	Zeitkonstante der Molekülrotation; $T_{\text{rot}} = \pi\hbar/B_0$	(5.10)

# Literaturverzeichnis

- [1] WARREN, W. S., H. RABITZ und M. DAHLEH: *Coherent Control of Quantum Dynamics: The Dream Is Alive*. Science, 259:1581–1589, 1993.
- [2] WEINER, A. M.: *Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators*. Rev. Sci. Instr., 71(5):1929–1960, 2000.
- [3] JUDSON, R. S. und H. RABITZ: *Teaching lasers to control molecules*. Phys. Rev. Lett., 68(10):1500–1503, 1992.
- [4] BARDEEN, C. J., V. V. YAKOLEV, K. R. WILSON, S. D. CARPENTER, P. M. WEBER und W. S. WARREN: *Feedback quantum control of molecular electronic population transfer*. Chem. Phys. Lett., 280(1-2):151–158, 1997.
- [5] ASSION, A., T. BAUMERT, M. BERGT, T. BRIXNER, B. KIEFER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER: *Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses*. Science, 282:919–922, 1998.
- [6] BRIXNER, T. und G. GERBER: *Femtosecond polarization pulse shaping*. Opt. Lett., 26(8):557–559, 2001.
- [7] TANNOR, D. J., R. KOSLOFF und S. A. RICE: *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations*. J. Chem. Phys., 85(10):5805–5820, 1986.
- [8] VITANOV, N. V., T. HALFMANN, B. W. SHORE und K. BERGMANN: *Laser-Induced Population Transfer by Adiabatic Passage Techniques*. Ann. Rev. Phys. Chem., 52:763–809, 2001.
- [9] WOLLENHAUPT, M., A. PRÄKELT, C. SARPE-TUDORAN, D. LIESE und T. BAUMERT: *Strong field quantum control by selective population of dressed states*. J. Opt. B, 7(10):S270–S276, 2005.
- [10] STAPELFELDT, H. und T. SEIDEMAN: *Colloquium: Aligning molecules with strong laser pulses*. Reviews of Modern Physics, 75(2):543–557, 2003.
- [11] WOLLENHAUPT, M., A. ASSION und T. BAUMERT: *Femtosecond Laser Pulses: Linear Properties, Manipulation, Generation and Measurement*. In: TRÄGER, F. (Herausgeber): *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Kapitel 12, Seiten 937–983. Springer Science and Business Media, 2007.

- [12] DIELS, J. C. und W. RUDOLPH: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [13] RULLIERE, C. E.: *Femtosecond Laser Pulses*. Springer, Berlin-Heidelberg, 1989.
- [14] AKHMANOV, S. A., V. A. VYSLOUKH und A. S. CHIRKIN: *Optics of Femtosecond Pulses*. American Institute of Physics, New York, 1992.
- [15] WILHELMI, B. und J. HERRMANN: *Lasers for ultrashort light pulses*. North-Holland, 1987.
- [16] JACKSON, J. D.: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 2. Auflage, 1975.
- [17] GERTHSEN, C. und H. VOGEL: *Gerthsen Physik*. Springer, 18. Auflage, 1995.
- [18] POWER, E. A. und S. ZIENAU: *Coulomb Gauge in Non-Relativistic Quantum Electrodynamics and the Shape of Spectral Lines*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 251(999):427–454, 1959.
- [19] GÖPPERT-MAYER, MARIA: *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*. Annalen der Physik, 401(3):273–294, 1931.
- [20] LAMB, WILLIS E.: *Fine Structure of the Hydrogen Atom. III*. Phys. Rev., 85(2):259, 1952.
- [21] FRIED, Z.: *Vector Potential Versus Field Intensity*. Phys. Rev. A, 8(6):2835–2844, 1973.
- [22] SCHLICHER, R.R., W. BECKER, J. BERGOU und M.O. SCULLY: *Quantum Electrodynamics and Quantum Optics*, Seite 405. Plenum, New York, 1984.
- [23] LAMB, W.E., R.R. SCHLICHER und M.O. SCULLY: *Matter-field interaction in atomic physics and quantum optics*. Phys. Rev. A, 36(6):2763–2772, 1987.
- [24] SOROKIN, E., G. TEMPEA und T. BRABEC: *Measurement of the root-mean-square width and the roof-mean-square chirp in ultrafast optics*. JOSA B, 17(1):146–150, 2000.
- [25] PRÄKELT, ANDREAS: *Geformte Femtosekundenlaserpulse in der kohärenten elektronischen Anregung und der nichtlinearen Optik*. Doktorarbeit, Universität Kassel, 2006.
- [26] KÖHLER, JENS: *Aufbau eines hochauflösenden Polarisationsformers für Femtosekunden-Laserpulse*. Diplomarbeit, Universität Kassel, 2006.
- [27] TREBINO, R.: *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, 2000.
- [28] ZHELTIKOV, A., A. L´HUILIER und F. KRAUSZ: *Nonlinear Optics*. In: TRÄGER, F. (Herausgeber): *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Kapitel 4, Seiten 157–248. Springer Science and Business Media, 2007.
- [29] WALMSLEY, I., L. WAXER und C. DORRER: *The role of dispersion in ultrafast optics*. Rev. Sci. Instr., 72(1):1–29, 2001.

- [30] WEINER, A. M.: *Femtosecond optical pulse shaping and processing*. Prog. Quant. Electr., 19:161–237, 1995.
- [31] APOLONSKI, A, A. POPPE, G. TEMPEA, CH. SPIELMANN, T. UDEM, R. H. T. W. HOLZWARTH und F. KRAUSZ: *Controlling the Phase Evolution of Few-Cycle Light Pulses*. Phys. Rev. Lett., 85(4):740–743, 2000.
- [32] BRABEC, T. und F. KRAUSZ: *Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics*. Rev. Mod. Phys., 72:545–591, 2000.
- [33] MESCHEDE, DIETER: *Optik, Licht und Laser*. Teubner, Stuttgart, 1999.
- [34] SIEGMAN, A. E.: *Lasers*. University Science Books, Sausalito, 1986.
- [35] GOSWAMI, D.: *Optical Pulse Shaping Approaches to Coherent Control*. Phys. Rep., 374(6):385–481, 2003.
- [36] BRIXNER, T., T. PFEIFER, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT und T. BAUMERT: *Femtosecond Laser Spectroscopy*, Kapitel 9: Optimal Control of Atomic and Molecular and Electron Dynamics with Tailored Femtosecond Pulses, Seiten 229–271. Springer, 2004.
- [37] WOLLENHAUPT, M., V. ENGEL und T. BAUMERT: *Femtosecond Laser Photoelectron Spectroscopy on Atoms and Small Molecules: Prototype Studies in Quantum Control*. Ann. Rev. Phys. Chem., 56:25–56, 2005.
- [38] MARTINEZ, O. E.: *Grating and prism compressor in the case of finite beam size*. JOSA B, 3(7):929–934, 1986.
- [39] PRÄKELT, ANDREAS: *Hochleistungspulsformer in Kompaktbauweise für Femtosekundenlaser – Entwicklung und Realisierung*. Diplomarbeit, Universität Kassel, 2003.
- [40] ZEEK, E, K. MAGINNIS, S. BACKUS, U. RUSSEK, M. M. MURNANE, G. MOUROU und H. C. KAPTEYN: *Pulse compression by use of deformable mirrors*. Opt. Lett., 24(7):493–495, 1999.
- [41] TULL, J. X., M. A. DUGAN und W. S. WARREN: *High-Resolution, ultrafast laser pulse shaping and its applications*. Adv. in Magn. and Opt. Resonance, 20:1–65, 1997.
- [42] YEH, P. und C. GU: *Optics of Liquid Crystal Displays*. John Wiley & Sons, 1999.
- [43] WEFERS, M. M. und K. A. NELSON: *Generation of high-fidelity programmable ultrafast optical wave-forms*. Opt. Lett., 20:1047–1049, 1995.
- [44] WEINER, A. M., D. E. LEAIRD, J. S. PATEL und J. R. WULLERT: *Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-Element liquid crystal phase modulator*. IEEE J. Quantum Electron., 28(4):908–920, 1992.
- [45] WEFERS, M. M. und K. A. NELSON: *Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators*. JOSA B, 12(7):1343–1362, 1995.
- [46] PAYE, J. und A. MIGUS: *Space time Wigner functions and their application to the analysis of a pulse shaper*. JOSA B, 12(8):1480–1490, 1995.

- [47] PRÄKELT, A., C. SARPE-TUDORAN, C. HORN, A. ASSION, M. WOLLENHAUPT und T. BAUMERT: *Hochleistungspulsformer in Kompaktbauweise*. Deutsches Patentamt, Patent Nr: 102 50 014, Patentinhaber: Universität Kassel, 34125 Kassel, eingereicht 25.10.2002, bewilligt 02.08.2007.
- [48] PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, A. ASSION, C. HORN, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER und T. BAUMERT: *Compact, robust and flexible setup for femtosecond pulse shaping*. Rev. Sci. Instr., 74(11):4950–4953, 2003.
- [49] REITZE, D. H., A. M. WEINER und D. E. LEAIRD: *Shaping of wide bandwidth 20 femtosecond optical pulses*. Appl. Phys. Lett., 61(11):1260–1262, 1992.
- [50] BRIXNER, T.: *Adaptive Femtosecond Quantum Control*. Doktorarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2001.
- [51] PLEWICKI, M., S.M. WEBER, F. WEISE und A. LINDINGER: *Independent control over the amplitude, phase, and polarization of femtosecond pulses*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 86(2):259–263, 2007.
- [52] PLEWICKI, MATEUSZ: *Pulsformung in Phase, Amplitude und Polarisation zur Steuerung molekularer Reaktionen*. Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, 2007.
- [53] BRIXNER, T., G. KRAMPERT, P. NIKLAUS und G. GERBER: *Generation and characterization of polarization-shaped femtosecond laser pulses*. Appl. Phys. B, 74(1):133–144, 2002.
- [54] BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT: *Quantum control by ultrafast polarization shaping*. Phys. Rev. Lett., 92(20):208301, 2004.
- [55] BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT: *Adaptive polarization control of molecular dynamics*. In: KOBAYASHI, T., T. OKADA und T. KOBAYASHI (Herausgeber): *Ultrafast Phenomena XIV*, Seiten 864–866. Springer, Berlin, 2005.
- [56] SILBERBERG, YARON: *Quantum control with a twist*. Nature, 640:624–625, 2004.
- [57] SHAPIRO, M. und P. BRUMER: *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*. John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
- [58] CORKUM, P. B., N. H. BURNETT und M. YU. IVANOV: *Subfemtosecond pulses*. Opt. Lett., 19(22):1870–1872, 1994.
- [59] IVANOV, M., P. B. CORKUM, T. ZUO und A. BANDRAUK: *Routes to control intense-field atomic polarizability*. Phys. Rev. Lett., 74(15):2933–2936, 1995.
- [60] CONSTANT, E., V. D. TARANUKHIN, A. STOLOW und P. B. CORKUM: *Methods for the measurement of the duration of high-harmonic pulses*. Phys. Rev. A, 56(5):3870, 1997.

- [61] WEFERS, M. M., H. KAWASHIMA und K. A. NELSON: *Optical control over two-dimensional lattice vibrational trajectories in crystalline quartz*. J. Chem. Phys., 108(24):10248–10255, 1998.
- [62] FUJIMURA, Y., L. GONZÁLES, K. HOKI, J. MANZ und Y. OHTSUKI: *Selective preparation of enantiomers by laser pulses: quantum model simulation for H<sub>2</sub>POSH*. Chem. Phys. Lett., 306:1–8, 1999.
- [63] SHAPIRO, M., E. FRISHMAN und P. BRUMER: *Coherently controlled asymmetric synthesis with achiral light*. Phys. Rev. Lett., 84(8):1669–1672, 2000.
- [64] WALECKI, W. J., D. N. FITTINGHOFF, A. L. SMIRL und R. TREBINO: *Characterization of the polarization state of weak ultrashort coherent signals by dual-channelspectral interferometry*. Opt. Lett., 22(2):81–83, 1997.
- [65] ALTUCCI, C., CH. DELFIN, L. ROOS, M. B. GAARDE, A. L’HUILIER, I. MERCER, T. STARCZEWSKI und C.-G. WAHLSTRÖM: *Frequency-resolved time-gated high-order harmonics*. Phys. Rev. A, 58(5):3934, 1998.
- [66] KAKEHATA, M., R. UEDA, H. TAKADA, K. TORIZUKA und M. OBARA: *Combination of high-intensity femtosecond laser pulses for generation of time-dependent polarization pulses and ionization of atomic gas*. Appl. Phys. B, 70([Suppl]):S207–S213, 2000.
- [67] VILLENEUVE, D. M., S. A. ASEYEV, P. DIETRICH, M. SPANNER, M. YU. IVANOV und P. B. CORKUM: *Forced Molecular Rotation in an Optical Centrifuge*. Phys. Rev. Lett., 85(3):542, 2000.
- [68] SUZUKI, T., S. MINEMOTO, T. KANAI und H. SAKAI: *Optimal Control of Multiphoton Ionization Processes in Aligned I<sub>2</sub> Molecules with Time-Dependent Polarization Pulses*. Phys. Rev. Lett., 92(13):133005, 2004.
- [69] DUDOVICH, N., D. ORON und Y. SILBERBERG: *Quantum control of the angular momentum distribution in multiphoton absorption processes*. Phys. Rev. Lett., 92(10):103003, 2004.
- [70] POLACK, T., D. ORON und Y. SILBERBERG: *Control and measurement of a non-resonant Raman wavepacket using a single ultrashort pulse*. Chemical Physics, 318(1-2):163–169, 2005.
- [71] WEISE, F., S. M. WEBER, M. PLEWICKI und A. LINDINGER: *Application of phase, amplitude, and polarization shaped pulses for optimal control on molecules*. Chemical Physics, 332(2-3):313–317, 2007.
- [72] DANTUS, M., R. M. BOWMAN und A. H. ZEWEIL: *Femtosecond laser observations of molecular vibration and rotation*. Nature, 343(6260):737–739, 1990.
- [73] BAUMERT, T., B. BUEHLER, R. THALWEISER und G. GERBER: *Femtosecond spectroscopy of molecular autoionization and fragmentation*. Phys. Rev. Lett., 64(7):733–736, 1990.

- [74] BAUMERT, T., M. GROSSER, R. THALWEISER und G. GERBER: *Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na<sub>2</sub> system*. Phys. Rev. Lett., 67(27):3753–3756, 1991.
- [75] VIVIE-RIEDLE, R. DE, B. REISCHL, S. RUTZ und E. SCHREIBER: *Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K<sub>2</sub> at Moderate Laser Intensities*. J. Phys. Chem., 99(46):16829–16834, 1995.
- [76] VIVIE-RIEDLE, R. DE, K. KOBE, J. MANZ, W. MEYER, B. REISCHL, S. RUTZ, E. SCHREIBER und L. WOESTE: *Femtosecond study of multiphoton ionization processes in K<sub>2</sub>: from pump-probe to control*. J. Phys. Chem., 100(19):7789–7796, 1996.
- [77] RUTZ, S. und E. SCHREIBER: *Real-time vibrational dynamics of K<sub>2</sub>*. In: BARBARA, P. F., W. H. KNOX, G. A. MOUROU und A. H. ZEWAİL (Herausgeber): *Ultrafast Phenomena IX*, Springer Series in Chemical Physics, Vol. 60, Seiten 312–315. Springer, 1994.
- [78] SCHWOERER, H., R. PAUSCH, M. HEID, V. ENGEL und W. KIEFER: *Femtosecond time-resolved two-photon ionization spectroscopy of K<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., 107(23):9749–9754, 1997.
- [79] SCHWOERER, H., R. PAUSCH, M. HEID und W. KIEFER: *Femtosecond vibrational wavepacket spectroscopy in the electronic ground state of K<sub>2</sub>*. Chem. Phys. Lett., 285(3-4):240–245, 1998.
- [80] PAUSCH, R., M. HEID, T. CHEN, W. KIEFER und H. SCHWOERER: *Selective generation and control of excited vibrational wave packets in the electronic ground state of K<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., 110(19):9560–9567, 1999.
- [81] NICOLE, C., M. A. BOUCHÈNE und C. MEIER: *Competition of different ionization pathways in K<sub>2</sub> studied by ultrafast pump-probe spectroscopy: A comparison between theory and experiment*. J. Chem. Phys., 111(17):7857–7864, 1999.
- [82] MEIER, C. und F. SPIEGELMAN: *Potential energy curves and transition dipole moments of K<sub>2</sub>*. private communication, 2005.
- [83] STRUVE, WALTER S.: *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [84] SUZUKI, TOSHINORI: *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Imaging*. Annual Review of Physical Chemistry, 57(1):555–592, 2006.
- [85] BRANSDEN, B. H. und C. J. JOACHAIN: *Physics of Atoms and Molecules*. Longman Scientific & Technical, London, 1991.
- [86] GARRAWAY, B. M. und K. A. SUOMINEN: *Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time*. Rep. Prog. Phys., 58:365–419, 1995.
- [87] R. N. ZARE: *Angular Momentum, Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley-Interscience, New York, 1987.



- [88] WÖSSNER, DIRK: *Femtosekundenzeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie am Na<sub>2</sub> in intensiven Laserfeldern*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1997.
- [89] LIESE, DIRK: *Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Kaliumatomen in intensiven Femtosekundenlaserfeldern*. Doktorarbeit, Universität Kassel, 2007.
- [90] GORDON, R.J., Y.T. LEE und D. HERSCHBACH: *Supersonic Molecular Beams of Alkali Dimers*. J. Chem. Phys., 54:2393–2409, 1971.
- [91] HAYDEN, J.S., R. WOODWARD und J.L. GOLE: *Laser-induced excitation and photodissociation of potassium and mixed potassium-sodium (1.5 and bounds on alkali trimer (M-M<sub>2</sub>) bond energies from LIAF*. J. Phys. Chem., 90:1799–1805, 1986.
- [92] HEFTER, U., G. ZIEGLER, A. MATTHEUS, A. FISCHER und K. BERGMANN: *Preparation and detection of alignment with high  $||m||$  selectivity by saturated laser optical pumping in molecular beams*. J. Chem. Phys., 85(1):286–302, 1986.
- [93] HULSMAN, H. und J. KORVING: *Evolution of the orientational and internal-state distribution of molecules in an expanding jet*. J. Chem. Phys., 95(8):5719–5731, 1991.
- [94] AQUILANTI, V., D. ASCENZI, M. DE CASTRO VITORES, F. PIRANI und D. CAPPELLETTI: *A quantum mechanical view of molecular alignment and cooling in seeded supersonic expansions*. J. Chem. Phys., 111(6):2620–2632, 1999.
- [95] PULLMAN, D. P., B. FRIEDRICH und D. R. HERSCHBACH: *Facile alignment of molecular rotation in supersonic beams*. J. Chem. Phys., 93(5):3224–3236, 1990.
- [96] WOLLENHAUPT, M. und T. BAUMERT: *Ultrafast strong field quantum control on K<sub>2</sub> dimers*. J. Photoch. Photobio. A, 180:248–255, 2006.
- [97] BOUCHENE, M. A., V. BLANCHET, C. NICOLE, N. MELIKECHI, B. GIRARD, H. RUPPE, S. RUTZ, E. SCHREIBER und L. WÖSTE: *Temporal coherent control induced by wave packet interferences in one and two photon atomic transitions*. Eur. Phys. J. D, 2(2):131–141, 1998.
- [98] WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, O. BAZHAN, D. LIESE, C. SARPE-TUDORAN und T. BAUMERT: *One-parameter control of quantum dynamics using femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy on a model system*. Appl. Phys. B, 74[Suppl](1):S121–S125, 2002.
- [99] WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, O. GRAEFE, D. LIESE, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER und T. BAUMERT: *Changes of the electronic structure along the internuclear coordinate studied by ultrafast photoelectron spectroscopy: the  $2^1\Sigma_u^+$  Na<sub>2</sub> double-minimum state*. Chem. Phys. Lett., 376(3-4):457–464, 2003.
- [100] FEIT, M. D. und J. A. FLECK JR.: *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method*. J. Chem. Phys., 78(1):301–308, 1983.
- [101] RICE, S. A. und M. ZHAO: *Optical Control of Molecular Dynamics*. Wiley-Interscience, New York, 2000.

- [102] ENGEL, V.: *Femtosecond pump,probe experiments and ionization: the time dependence of the total ion signal*. Chem. Phys. Lett., 178(1):130–134, 1991.
- [103] BAUMERT, T., T. BRIXNER, V. SEYFRIED, M. STREHLE und G. GERBER: *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*. Appl. Phys. B, 65(6):779–782, 1997.
- [104] RECHENBERG, I.: *Evolutionsstrategie*. Friedrich Frommann Verlag, Stuttgart, 1973.
- [105] FRIEDRICH, B. und D. HERSCHBACH: *Alignment and Trapping of molecules in intense laser fields*. Phys. Rev. Lett., 74(23):4623–4626, 1995.
- [106] SEIDEMAN, T.: *Rotational-Excitation and molecular alignment in intense laser fields*. J. Chem. Phys., 103(18):7887–7896, 1995.
- [107] HORN, C., M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, T. BAUMERT, R. DE NALDA und L. BAÑARES: *Adaptive control of molecular alignment*. Phys. Rev. A, 73(3):031401, 2006.
- [108] NALDA, R. DE, C. HORN, M. KRUG, F. AUSFELDER, M. WOLLENHAUPT, L. BAÑARES und T. BAUMERT: *Pulse shaping control of spatially aligned rotational wavepackets of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*. In: CASTLEMAN JR., W. (Herausgeber): *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*, Seiten 510–513. Elsevier, 2006.
- [109] NALDA, R. DE, C. HORN, M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, L. BAÑARES und T. BAUMERT: *Pulse shaping control of alignment dynamics in N<sub>2</sub>*. Journal of Raman Spectroscopy, 38(5):543–550, 2007.
- [110] AQUILANTI, VINCENZO, DANIELA ASCENZI, DAVID CAPPELLETTI und FERNANDO PIRANI: *Velocity dependence of collisional alignment of oxygen molecules in gaseous expansions*. Nature, 371(6496):399–402, 1994.
- [111] LOESCH, H. J. und A. REMSCHEID: *Brute force in molecular reaction dynamics: A novel technique for measuring steric effects*. J. Chem. Phys., 93(7):4779–4790, 1990.
- [112] HERITAGE, J. P., T. K. GUSTAFSON und C. H. LIN: *Observation of Coherent Transient Birefringence in CS<sub>2</sub> Vapor*. Phys. Rev. Lett., 34(21):1299–1302, 1975.
- [113] BASKIN, J. S., P. M. FELKER und A. H. ZEWEIL: *Doppler-free time-resolved polarization spectroscopy of large molecules: Measurement of excited state rotational constants*. J. Chem. Phys., 84(8):4708–4710, 1986.
- [114] FELKER, P. M., J. S. BASKIN und A. H. ZEWEIL: *Rephasing of collisionless molecular rotational coherence in large molecules*. J. Phys. Chem., 90(5):724–728, 1986.
- [115] FELKER, PETER M.: *Rotational coherence spectroscopy: studies of the geometries of large gas-phase species by picosecond time-domain methods*. J. Phys. Chem., 96(20):7844–7857, 1992.
- [116] FELKER, P.M. und A. ZEWEIL: *Femtosecond Chemistry*, Band Volume 1, Kapitel Molecular Structures from Ultrafast Coherence Spectroscopy, Seiten 193–209. VCH, Weinheim, 1995.

- [117] MORGEN, M., W. PRICE, L. HUNZIKER, P. LUDOWISE, M. BLACKWELL und Y. CHEN: *Femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy studies of rotational coherence in  $O_2$ ,  $N_2$  and  $CO_2$* . Chem. Phys. Lett., 209(1-2):1–9, 1993.
- [118] MORGEN, M., W. PRICE, P. LUDOWISE und Y. CHEN: *Tensor analysis of femtosecond Raman induced polarization spectroscopy: Application to the study of rotational coherence*. J. Chem. Phys., 102(22):8780–8789, 1995.
- [119] ROSCA-PRUNA, F. und M. J. J. VRAKKING: *Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $I_2$* . Phys. Rev. Lett., 87(15):153902–4, 2001.
- [120] ROSCA-PRUNA, F. und M. J. J. VRAKKING: *Revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $I_2$  molecules. I. Experimental results*. J. Chem. Phys., 116(15):6567–6578, 2002.
- [121] DOOLEY, P. W., I. V. LITVINIYUK, K. F. LEE, D. M. RAYNER, M. SPANNER, D. M. VILLENEUVE und P. B. CORKUM: *Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules*. Phys. Rev. A, 68:023406, 2003.
- [122] RENARD, V., M. RENARD, S. GUÉRIN, Y. T. PASHAYAN, B. LAVOREL, O. FAUCHER und H. R. JAUSLIN: *Postpulse molecular alignment measured by a weak field polarization technique*. Phys. Rev. Lett., 90(15):153601, 2003.
- [123] LEIBSCHER, M., I. SH. AVERBUKH und H. RABITZ: *Molecular Alignment by Trains of Short Laser Pulses*. Phys. Rev. Lett., 90(21):213001, 2003.
- [124] LEE, K. F., I. V. LITVINIYUK, P. W. DOOLEY, M. SPANNER, D. M. VILLENEUVE und P. B. CORKUM: *Two-pulse alignment of molecules*. J. Phys. B, 37(3):L43–L48, 2004.
- [125] BISGAARD, C. Z., M. D. POULSEN, E. PÉRONNE, S. S. VIFTRUP und H. STAPELFELDT: *Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses*. Phys. Rev. Lett., 92(17):173004, 2004.
- [126] SPANNER, M., E. A. SHAPIRO und M. IVANOV: *Coherent control of rotational wave-packet dynamics via fractional revivals*. Phys. Rev. Lett., 92(9):093001, 2004.
- [127] RENARD, M., E. HERTZ, S. GUÉRIN, H. R. JAUSLIN, B. LAVOREL und O. FAUCHER: *Control of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses*. Phys. Rev. A, 72:025401, 2005.
- [128] STAVROS, V. G., E. HAREL und S. R. LEONE: *The influence of intense control laser pulses on homodyne-detected rotational wave packet dynamics in  $O_2$  by degenerate four-wave mixing*. J. Chem. Phys., 122(6):064301, 2005.
- [129] BISGAARD, CHRISTER Z., SIMON S. VIFTRUP und HENRIK STAPELFELDT: *Alignment enhancement of a symmetric top molecule by two short laser pulses*. Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics), 73(5):053410, 2006.
- [130] UNDERWOOD, J. G., M. SPANNER, M. Y. IVANOV, J. MOTTERSHEAD, B. J. SUSSMAN und A. STOLOW: *Switched wave packets: A route to nonperturbative quantum control*. Phys. Rev. Lett., 90(22):223001, 2003.

- [131] RENARD, M., E. HERTZ, B. LAVOREL und O. FAUCHER: *Controlling ground-state rotational dynamics of molecules by shaped femtosecond laser pulses*. Phys. Rev. A, 69(4):043401, 2004.
- [132] ORTIGOSO, J., M. RODRÍGUEZ, M. GUPTA und B. FRIEDRICH: *Time evolution of pendular states created by the interaction of molecular polarizability with a pulsed nonresonant laser field*. J. Chem. Phys., 110(8):3870–3875, 1999.
- [133] SEIDEMAN, T., M. YU. IVANOV und P. B. CORKUM: *Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization*. Phys. Rev. Lett., 75(15):2819–2822, 1995.
- [134] SEIDEMAN, T.: *Manipulating external degrees of freedom with intense light: Laser focusing and trapping of molecules*. J. Chem. Phys., 106(7):2881–2892, 1997.
- [135] ROSCA-PRUNA, F. und M. J. J. VRAKING: *Revival structures in picosecond laser-induced alignment of I<sub>2</sub> molecules. II. Numerical modeling*. J. Chem. Phys., 116(15):6579–6588, 2002.
- [136] SPRINGATE, E., F. ROSCA-PRUNA, H. L. OFFERHAUS, M. KRISHNAMURTHY und M. J. J. VRAKING: *Spatial alignment of diatomic molecules in intense laser fields: II. Numerical modelling*. J. Phys. B, 34(23):4939–4956, 2001.
- [137] OLNEY, T.N., N.M. CANN, G. COOPER und C.E. BRION: *Absolute scale determination for photoabsorption spectra and the calculation of molecular properties using dipole sum-rules*. J. Am. Chem. Soc., 223:59–98, 1997.
- [138] JOHNSON, III, RUSSELL D. (Herausgeber): *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101*. National Institute of Standards and Technology, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>, 12. Auflage, August 2005.
- [139] MILLER, K.J.: *Calculation of the Molecular Polarization Tensor*. J. Am. Chem. Soc., 112:8543–8551, 1990.
- [140] KROTO, H. W.: *Molecular Rotation Spectra*. Dover, New York, 2. Auflage, 1992.
- [141] JOHNS, J.W.C. und D.W. LEPARD: *Calculation of rotation-electronic energies and relative transition intensities in diatomic molecules*. J. Mol. Spectrosc., 55:374, 1975.
- [142] HUBER, K.P. und G. HERZBERG: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Kapitel Constants of Diatomic Molecules. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>, Juni 2005.
- [143] LIN, C. H., J. P. HERITAGE und T. K. GUSTAFSON: *Susceptibility Echos in Linear Molecular Gases*. Applied Physics Letters, 19(10):397–400, 1971.
- [144] SONY CORP., <http://www.sony.co.jp/semicon/english/90203.html>: *ICX098BQ image sensor data sheet*.
- [145] EBERHARD SCHÖNEBURG, FRANK HEINZMANN, SVEN FEDDERSEN: *Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien*. Addison-Wesley, 1994.

- [146] WHITLEY, D. und J. KAUTH: *GENITOR: A Different Genetic Algorithm*. In: *Proceedings of the Rocky Mountain Conference on Artificial Intelligence, Denver, CO*, Seiten 118–130, 1988.
- [147] HOLLAND, JOHN HENRY: *Adaption in natural and artificial systems*. Univ. of Michigan Press, Ann Arbor, VIII Auflage, 1975.
- [148] WHITLEY, DARREL: *A Genetic Algorithm Tutorial*. *Statistics and Computing*, 4:65–85, 1994.
- [149] POULSEN, M. D., T. EJDURP, H. STAPELFELDT, E. HAMILTON und T. SEIDEMAN: *Alignment enhancement by the combination of a short and a long laser pulse*. *Phys. Rev. A*, 73(3):033405, 2006.
- [150] SIEDSCHLAG, CH., O.M. SHIR, TH. BACK und M.J.J. VRAKKING: *Evolutionary algorithms in the optimization of dynamic molecular alignment*. *Optics Communications*, 264(2):511–518, 2006.
- [151] LEIBSCHER, M., I. S. AVERBUKH und H RABITZ: *Enhanced molecular alignment by short laser pulses*. *Phys. Rev. A*, 69(1):013402–10, 2004.
- [152] HERTZ, E., A. ROUZEE, S. GUERIN, B. LAVOREL und O. FAUCHER: *Optimization of field-free molecular alignment by phase-shaped laser pulses*. *Phys. Rev. A*, 75(3):031403–4, 2007.
- [153] KALOSHA, V., M. SPANNER, J. HERRMANN und M. IVANOV: *Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated Raman scattering*. *Phys. Rev. Lett.*, 88(10):103901–4, 2002.
- [154] BARTELS, R. A., T. C. WEINACHT, N. WAGNER, M. BAERTSCHY, C. H. GREENE, M. M. MURNANE und H. C. KAPTEYN: *Phase Modulation of Ultrashort Light Pulses using Molecular Rotational Wave Packets*. *Phys. Rev. Lett.*, 88(1):013903, 2001.
- [155] COMSTOCK, M., V. V. LOZOVY und M. DANTUS: *Rotational wavepacket revivals for phase modulation of ultrafast pulses*. *Chem. Phys. Lett.*, 372(5-6):739–744, 2003.
- [156] SAKURAI, J. J.: *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [157] BALIAN, ROGER: *From Microphysics to Macrophysics*, Band I, Kapitel 2: Probabilistic Description of Systems, Seiten 49–100. Springer, 1991.
- [158] MESHULACH, D. und Y. SILBERBERG: *Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse*. *Nature*, 396(6708):239–242, 1998.
- [159] HEREK, J. L., W. WOHLLEBEN, R. COGDELL, D ZEIDLER und M. MOTZKUS: *Quantum control of energy flow in light harvesting*. *Nature*, 417:533–535, 2002.
- [160] LOZOVY, V. V., I. PASTIRK, A. WALOWICZ und M. DANTUS: *Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon laser induced fluorescence with shaped pulses*. *J. Chem. Phys.*, 118(7):3187–3196, 2003.

- [161] PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, C. SARPE-TUDORAN und T. BAUMERT: *Phase control of a two-photon transition with shaped femtosecond laser-pulse sequences*. Phys. Rev. A, 70(6):063407–10, 2004.
- [162] WOLLENHAUPT, M., A. PRÄKELT, C. SARPE-TUDORAN, D. LIESE und T. BAUMERT: *Quantum control and quantum control landscapes using intense shaped femtosecond pulses*. J. Mod. Opt., 52(16):2187–2195, 2005.
- [163] WOLLENHAUPT, M., A. PRÄKELT, C. SARPE-TUDORAN, D. LIESE, T. BAYER und T. BAUMERT: *Femtosecond strong-field quantum control with sinusoidally phase-modulated pulses*. Phys. Rev. A, 73(6):063409–15, 2006.
- [164] FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH, Wien: *User's Manual for Mirror-Dispersion-Controlled Ti:Sapphire Oscillator: Femtosecond Scientific Pro*, 2000.
- [165] COHERENT INC: *Operator's Manual Verdi V-2/V-5 Diode Pumped Lasers*, 1999.
- [166] FEMTOLASERS PRODUKTIONS GMBH, Wien: *User's Manual for Femtosecond Multipass Amplifier: Femtopower Pro*, 2000.
- [167] B.M.INDUSTRIES: *621-D CW Pumped Doubled Multi-kHz Nd:YLF Laser User's Manual*.
- [168] B.SCHMIDT, M.HACKER, G.STOBRAWA und T.FEURER: *LAB2 - A virtual femtosecond laser lab*. <http://www.lab2.de>.

# Liste der Veröffentlichungen

Die in dieser Dissertation enthaltenen Ergebnisse wurden in Teilen in den folgenden Veröffentlichungen publiziert:

- PRÄKELT, A., C. SARPE-TUDORAN, C. HORN, A. ASSION, M. WOLLENHAUPT und T. BAUMERT:  
*Hochleistungspulsformer in Kompaktbauweise.*  
Deutsches Patentamt, Patent Nr: 102 50 014, Patentinhaber: Universität Kassel, 34125 Kassel, eingereicht 25.10.2002, bewilligt 02.08.2007.
- PRÄKELT, A., M. WOLLENHAUPT, A. ASSION, C. HORN, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER und T. BAUMERT:  
*Compact, robust and flexible setup for femtosecond pulse shaping.*  
Rev. Sci. Instr., **74**(11):4950–4953, 2003.
- BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT:  
*Quantum control by ultrafast polarization shaping.*  
Phys. Rev. Lett., **92**(20):208301, 2004.
- BRIXNER, T., G. KRAMPERT, T. PFEIFER, R. SELLE, G. GERBER, M. WOLLENHAUPT, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE und T. BAUMERT:  
*Adaptive polarization control of molecular dynamics.*  
In: KOBAYASHI, T., T. OKADA und T. KOBAYASHI (Herausgeber): *Ultrafast Phenomena XIV*, Seiten 864–866. Springer, Berlin, 2005.
- HORN, C., M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, T. BAUMERT, R. DE NALDA und L. BAÑARES:  
*Adaptive control of molecular alignment.*  
Phys. Rev. A, **73**(3):031401, 2006.
- NALDA, R. DE, C. HORN, M. KRUG, F. AUSFELDER, M. WOLLENHAUPT, L. BAÑARES und T. BAUMERT:  
*Pulse shaping control of spatially aligned rotational wavepackets of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>.*  
In: CASTLEMAN JR., W. (Herausgeber): *Femtochemistry VII: Fundamental Ultrafast Processes in Chemistry, Physics, and Biology*, Seiten 510–513. Elsevier, 2006.

- NALDA, R. DE, C. HORN, M. WOLLENHAUPT, M. KRUG, L. BAÑARES und T. BAUMERT:  
*Pulse shaping control of alignment dynamics in N<sub>2</sub>*.  
Journal of Raman Spectroscopy, **38**(5):543–550, 2007.

Des weiteren wurde im Rahmen meiner Promotion noch folgende Veröffentlichungen publiziert, die außerhalb des Rahmens der vorliegenden Dissertation liegen:

- WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, O. BAZHAN, C. HORN, D. LIESE, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER und T. BAUMERT:  
*Control of interferences in an Autler-Townes doublet: Symmetry of control parameters*.  
Phys. Rev. A, **68**:015401, 2003.
- WOLLENHAUPT, M., A. ASSION, O. GRAEFE, C. HORN, D. LIESE, C. SARPE-TUDORAN, M. WINTER und T. BAUMERT:  
*Quantum control beyond spectral interference and population control: Can resonant intense laser pulses freeze the population?*  
In: MARTIN, M. M. und J. T. HYNES (Herausgeber): *Femtochemistry and Femtobiology*,  
Seiten 139–142. Elsevier, 2004.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Christian Horn
geboren am	24.05.1974 in Ansbach
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

## Schulausbildung

1980–1984	Grundschule Lichtenau
1984–1993	Platen-Gymnasium Ansbach
09.06.1993	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Zivildienst

1993–1994	Werkstatt für Behinderte, Bruckberg
-----------	-------------------------------------

## Studium der Physik

1994–2001	Universität Würzburg Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Kinzel <i>Strategien für das Minoritätenspiel</i>
12.02.2001	Abschluss: Diplom(Physik)
1997–1998	State University of New York (SUNY) at Stony Brook, USA
14.08.1998	Abschluss: Master of Arts (Physics)

## Promotion

01/02–04/02	Vrije Universiteit Amsterdam Forschungsaufenthalt im Rahmen eines Marie-Curie Stipendiums
05/02–09/07	Universität Kassel Promotion bei Prof. Dr. T. Baumert

## Berufsweg

09/01–12/01	Carl Zeiss GmbH, Oberkochen (Praktikum)
10/07–	Robert Bosch GmbH, Stuttgart



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ohne die Unterstützung Vieler, in Rat und Tat, moralisch oder auf andere Weise, wäre diese Arbeit so nicht entstanden. Mein besonderer Dank geht an:

- Prof. Dr. T. Baumert für die Vergabe dieser interessanten und vielseitigen Arbeit, für das in mich gesetzte Vertrauen und die kontinuierliche Unterstützung.
- Priv. Doz. Dr. M. Wollenhaupt, der für viele anregende Diskussionen immer zur Verfügung stand und stets gute Ideen hatte.
- Gerhard Krampert und Reimer Selle, die für die Experimente an  $K_2$  so manches Mal den Weg von Würzburg nach Kassel umsonst machen mussten und die dennoch zu einer hervorragenden Arbeitsatmosphäre beitrugen, auch noch weit nach Mitternacht.
- Den Helden der Molekularstrahlanlage, Dirk Liese und Oksana Graefe, die nicht aufgeben haben, bis es schließlich doch geklappt hat. Ohne sie wären die Experimente an  $K_2$  unmöglich gewesen.
- Prof. Dr. Luis Bañares, Rebeca de Nalda und Marc Krug für die hervorragende Zusammenarbeit bei den Experimenten zur Molekülausrichtung.
- Cristian Sarpe-Tudoran durch dessen unermüdlichen Einsatz das Lasersystem in Schuss gehalten wird.
- Für das Durchsehen von Vorversionen dieser Arbeit und für die hilfreichen Verbesserungsvorschläge geht Dank an Prof. Dr. T. Baumert, Priv. Doz. Dr. M. Wollenhaupt, Reimer Selle, Marc Krug, Marc Winter, Tim Bayer und Antje Behrens.
- Dank geht an Priv.-Doz. Dr. Assion, Lars Englert, Dr. Oksana Graefe, Lars Haag, Petra Kasper, Andrea Klumpp, Jens Köhler, Dr. Dirk Liese, Ute Meier-Dietrich, Jutta Mildner, Johannes Schneider, Marc Winter und alle anderen aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Experimentalphysik 3 die zu einer so angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Besonderer Dank geht abschließend an meine Familie und an meine Freunde, die mich unterstützen und motiviert haben und die für mich da waren, wenn ich sie brauchte. Erwähnt werden soll hier die „Teerunde“, insbesondere Lars Haag, Johannes Schneider und Marc Winter, die immer zu einem Plausch bereit waren, wenn ich nicht mehr weiter wusste oder einfach nur

eine Pause benötigte. Dank geht ebenso an Volker Messerschmidt und alle anderen Brett- und Rollenspielfreunde für viele nette Abende, Tobias Weidner, der mich für Kendo begeistert hat und Kathrin Götz für Theaterabende, Lifestyle-Beratung, und Diskussionen über Gott-und-die-Welt. Zuletzt möchte ich mich noch speziell bei Antje Behrens bedanken, durch die die letzten Monate um so Vieles bereichert wurde.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Christian Horn