

# Steuerung der Wellenpaketdynamik in kleinen Alkaliclustern mit optimierten Femtosekundenpulsen

Inauguraldissertation

eingereicht am  
Fachbereich Physik  
der  
Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Andreas Bartelt  
aus Schwerte

Berlin 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste (Berlin)
2. Gutachter: Prof. Dr. Jörn Manz (Berlin)

Datum der Disputation: 08. Mai 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen zur Molekulardynamik</b>	<b>9</b>
2.1	Analyse molekularer Wellenpaketdynamik . . . . .	9
2.1.1	Wechselwirkung mit dem Laserfeld . . . . .	10
2.1.2	Molekulare Schwingungswellenpakete . . . . .	12
2.1.3	Wellenpaketdynamik in Alkali-Dimeren . . . . .	14
2.1.4	Wellenpaketdynamik in Alkali-Trimeren . . . . .	17
2.2	Steuerung molekularer Reaktionsdynamik . . . . .	22
2.2.1	Pump-Dump-Kontrollschema . . . . .	23
2.2.2	Brumer-Shapiro-Schema . . . . .	24
2.2.3	Optimal-Control-Theorie . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Apparativer Aufbau und Lasersystem</b>	<b>29</b>
3.1	Der Molekularstrahl . . . . .	29
3.1.1	Vakuum-Kammern . . . . .	29
3.1.2	Erzeugung des Clusterstrahls . . . . .	31
3.1.3	Nachweiskammer . . . . .	33
3.2	Der Titan:Saphir Laser . . . . .	34
3.3	Steuerung des Experiments und Meßwerterfassung . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Formung von Femtosekundenpulsen</b>	<b>37</b>
4.1	Beschreibung geformter fs-Pulse . . . . .	37
4.1.1	Phasenmodulation im Zeitraum . . . . .	38
4.1.2	Phasenmodulation im Frequenzraum . . . . .	40
4.1.3	Gitter-Kompressor . . . . .	44
4.1.4	Kombinierter Gitter- und Linsen-Kompressor . . . . .	45
4.2	Der Pulsformer . . . . .	46
4.2.1	Pulsformung durch spektrale Filter . . . . .	47
4.2.2	Null-Dispersions-Kompressor . . . . .	48
4.2.3	Funktionsweise der Flüssigkristall-Modulatoren . . . . .	54
4.2.4	Phasen-und Amplitudenmodulator SLM-256 . . . . .	59
4.2.5	Diskrete Pulsformung . . . . .	64
4.2.6	Nyquists Grenze der Pulsformung . . . . .	70
4.3	Charakterisierung der Pulsform . . . . .	73
4.3.1	Autokorrelation . . . . .	74

4.3.2	Kreuzkorrelation . . . . .	74
4.3.3	FROG . . . . .	76
4.3.4	XFROG . . . . .	79
4.4	Erzeugung von komplexen Pulsformen . . . . .	82
4.4.1	Simulation . . . . .	82
4.4.2	Quadratische spektrale Phasenmodulation . . . . .	83
4.4.3	Kubische spektrale Phasenmodulation . . . . .	84
4.4.4	Spektrale Phasenmodulation vierter Ordnung . . . . .	86
4.4.5	Sinusförmige Phasenmodulation . . . . .	86
4.4.6	Phasen- und Amplitudenmodulation . . . . .	96
4.5	Zusammenfassung . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Adaptive Rückkopplungs-Optimierung</b>	<b>101</b>
5.1	Nicht-deterministische Optimierungsalgorithmen . . . . .	103
5.1.1	Genetische Algorithmen und Evolutionäre Strategien . . . . .	106
5.2	Die Rückkopplungsschleife . . . . .	111
5.2.1	Implementation der adaptiven Rückkopplungsschleife . . . . .	111
5.3	Parametrische Optimierung . . . . .	113
5.4	Adaptive Rekompresion von fs-Pulsen . . . . .	114
5.4.1	Dispersionsverbreiterung durch einen SF 57-Stab . . . . .	115
5.4.2	Rekompresion durch freie Optimierung . . . . .	116
5.4.3	Rekompresion durch parametrische Optimierung . . . . .	123
5.4.4	Grenzen der Rekompresion . . . . .	125
5.5	Optimierung am Molekularstrahl . . . . .	127
5.5.1	Rückkopplungsalgorithmus und Signalrauschen . . . . .	127
5.6	Zusammenfassung . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Optimierung von NaK<sup>+</sup>: Steuerung der Fragmentation und Ionisierung</b>	<b>131</b>
6.1	Stand der Forschung . . . . .	131
6.2	Wahl des Systems . . . . .	133
6.3	Freie Optimierung von NaK <sup>+</sup> . . . . .	136
6.3.1	Optimierung der transienten Dreiphotonenionisierung NaK → NaK <sup>+</sup> . . . . .	136
6.3.2	Optimierung kombinierter Fragmentations- und Ionisierungsprozesse . . . . .	142
6.3.3	Diskussion . . . . .	149
6.4	Ein-Parameter-Optimierung der NaK <sup>+</sup> -Intensität . . . . .	158
6.4.1	Abhängigkeit der Ionenintensität vom linearen Chirp . . . . .	158
6.4.2	Pulsabstände und -intensitäten einer Pulssequenz . . . . .	161
6.4.3	Relative Phase einer Pulssequenz . . . . .	165
6.5	Parametrische Optimierung im Frequenzraum . . . . .	166
6.5.1	Lineare sinusförmige Phasenmodulation . . . . .	167
6.5.2	Beschränkung des Parameterwerts $\tau$ . . . . .	171
6.5.3	Quadratische und kubische Erweiterung . . . . .	174
6.6	Parametrische Optimierung im Zeitraum: Tripel-Pulse . . . . .	176
6.7	Trennung von Fragmentation und Ionisierung . . . . .	180
6.7.1	Experiment . . . . .	180
6.7.2	Ergebnis . . . . .	180
6.8	Zusammenfassung . . . . .	184

<b>7 Optimierung der multiphotonischen Ionisierungsprozesse in <math>K_2</math></b>	<b>187</b>
7.1 Stand der Forschung . . . . .	187
7.2 Reduktion der Pulsform-Komplexität . . . . .	189
7.2.1 Optimierung mit den fünf Parametern $a$ , $\tau$ , $c$ , $a_2$ und $a_3$ . . . . .	189
7.2.2 Optimierung mit den vier Parametern $a$ , $\tau$ , $c$ , und $a_3$ . . . . .	190
7.2.3 Optimierung mit den vier Parametern $a$ , $\tau$ , $c$ und $a_2$ . . . . .	192
7.2.4 Optimierung mit den drei Parametern $a$ , $\tau$ und $c$ . . . . .	193
7.2.5 Interpretation der optimierten Pulsformen . . . . .	195
7.3 Steuerung des Isotops $^{39,41}K_2$ . . . . .	197
7.4 Zusammenfassung . . . . .	198
<b>8 Optimierung der multiphotonischen Ionisierungsprozesse in <math>Na_2K</math></b>	<b>201</b>
8.1 Freie Optimierung von $Na_2K^+$ . . . . .	202
8.1.1 Analyse der Pulsformen . . . . .	204
8.2 Ein-Parameter-Optimierung der $Na_2K^+$ -Intensität . . . . .	207
8.2.1 Einfluss des linearen Chirps . . . . .	208
8.2.2 Intensitäten einer Pulssequenz . . . . .	211
8.2.3 Pulsabstand $\tau$ einer Pulssequenz . . . . .	212
8.2.4 Relative Phase einer Pulssequenz . . . . .	213
8.2.5 Zweidimensionale Abhängigkeit von Pulsabstand und Phase . . . . .	214
8.3 Parametrische Optimierung von $Na_2K^+$ . . . . .	220
8.4 Zusammenfassung . . . . .	222
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>225</b>
<b>Literatur</b>	<b>229</b>
<b>A Die Justage des Pulsformer-Aufbaus</b>	<b>245</b>
<b>B Publikationen</b>	<b>247</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>249</b>
<b>Danksagung</b>	<b>251</b>

## Anhang B

# Publikationen und eingeladene Vorträge

- **Publikationen mit Teilen dieser Arbeit:**

1. S. Vajda, A. Bartelt, C. Kaposta, T. Leisner, C. Lupulescu, S. Minemoto, P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste:  
“Feedback Optimization of Shaped Femtosecond Laser Pulses for Controlling the Wavepacket Dynamics and Reactivity of Mixed Alkali Clusters“,  
Chem. Phys. **267**, 231-239 (2001).
2. A. Bartelt, C. Lupulescu, S. Vajda, and L. Wöste:  
“Control of Wavepacket Dynamics in Mixed Alkali Metal Clusters by Optimally Shaped fs-Pulses“,  
Eur. Phys. J. D **16**, 127-131 (2001).
3. S. Vajda, C. Lupulescu, A. Bartelt, P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste:  
“Controlling the Vibration and Dissociation Dynamics of Triatomic Alkaline Clusters“,  
in: Femtochemistry and Femtobiology, A. Douhal and J. Santamaria (Hrsg.), World Scientific P., Singapore (im Druck).
4. A. Bartelt, C. Lupulescu, S. Vajda, and L. Wöste:  
“Feedback Control of Alkali Dimers with Sinusoidal Phase Modulated fs-Pulses: Can We Learn from the Acquired Pulse Shapes?“,  
in: Femtochemistry and Femtobiology, A. Douhal and J. Santamaria (Hrsg.), World Scientific P., Singapore (im Druck).
5. S. Vajda, A. Bartelt, C. Lupulescu, and L. Wöste:  
“Femtosecond Spectroscopy on Metal Clusters“,  
in: Progress in Experimental and Theoretical Studies of Clusters, Elsevier (im Druck).
6. A. Bartelt, T. Feurer, and L. Wöste:  
“Reducing the Complexity of Optimal Control Results“  
(in Vorbereitung).
7. A. Bartelt, A. Lindinger, C. Lupulescu, and L. Wöste:  
“Differentiating Dissociative Ionization Control Pathways in Small Alkali Clusters Induced by Closed Learning Loop Optimization“ (in Vorbereitung).

- **Eingeladene Vorträge:**

1. A. Bartelt: “Feedback Control of Small Metal Clusters with Optimally Shaped fs-Pulses“, Princeton University, Department of Chemistry. Princeton, New Jersey (USA). 20.09.01.
2. A. Bartelt: “Control of Wave Packet Dynamics in Small Metal Clusters with Optimally Shaped fs-Pulses“, Weizmann Institute of Science, Department of Chemistry. Rehovot (Israel). 26.11.01.

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Andreas Bartelt  
Wohnort: Gethsemanestr. 7, 10437 Berlin  
geboren am: 02.12.68 in Schwerte

## **Schulabschluss:**

1988 Allgemeine Hochschulreife  
Rudolf-Steiner-Schule Bochum

## **Hochschulausbildung:**

1988-1989 Grundstudium Anglistik an der  
Ruhr-Universität Bochum  
1989-1992 Grundstudium Physik an der  
Georg-August-Universität Göttingen  
1992-1993 ERASMUS-Stipendium für einen  
12-monatigen Aufenthalt am Fachbereich Physik  
der Universität Lissabon (Portugal)  
1993-1996 Hauptstudium Physik an der  
Georg-August-Universität Göttingen  
1996-1997 Diplomarbeit in der Gruppe von Prof. Toennies  
am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung  
in Göttingen  
Thema: "Spektroskopie an Metalatomen in Heliumclustern"  
06.03.1997 Hochschulabschluss mit dem Diplom in Physik

## **Beruflicher Werdegang:**

seit 1997 Wissenschaftlicher Angestellter an der  
Freien Universität Berlin  
Arbeit zur Promotion am Institut für  
Experimentalphysik der Freien Universität Berlin  
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. Wöste  
1999 Lehrtätigkeit im Physikpraktikum für Mediziner

Berlin, im März 2002





# Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie Prof. Ludger Wöste, der diese Arbeit betreut hat. Sein ausgeprägter Enthusiasmus für dieses neue und spannende Forschungsgebiet war eine große Unterstützung und Motivation, und sorgte nicht zuletzt für eine Reihe von weiterführenden Ideen. Sein entgegengebrachtes Vertrauen und seine Offenheit ermutigten mich oftmals, meine eigenen Ideen weiterzuentwickeln und umzusetzen. Die international ausgerichtete Atmosphäre der Arbeitsgruppe Wöste war eine große Bereicherung und ermöglichte mir insbesondere die Teilnahme an einigen internationalen Konferenzen. Diese Arbeit ist im Rahmen des Teilprojekts von Dr. Stefan Vajda erstellt worden.

In besonderer Form gilt mein Dank Dr. Thomas Feurer, der mich in die hohe Kunst der fs-Pulsformung einweihte. Ohne seine äußerst hilfreichen Vorschläge und sein fundiertes Wissen in allen Fragen der Pulsformung und der Optimierungsalgorithmen wäre diese Arbeit nicht so entstanden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Thomas Leisner für die tatkräftige und effektive Unterstützung beim Programmieren des Algorithmus. Auch stand er mir mit hilfreichen Tips zu Struktur und Konzept der vorliegenden Arbeit zur Seite.

Die ersten Gehversuche der Optimierungsexperimente konnte ich zusammen mit Shini Minemoto erleben. Die ausgesprochen kreative Zusammenarbeit im Labor hat mir viel Freude bereitet. Auch die langen Nächte an der Clusterstrahl-Apparatur zusammen mit Cosmin und Porfirio werde ich in guter Erinnerung behalten. Die Pulsformungs-Kooperation mit Gregor Stobrawa von der Universität Jena war besonders hilfreich und weiterführend. Mit Andreas Toss und Marc Boyle vom Max-Born Institut Berlin bestand ein fruchtbarer kooperativer Austausch über die Handhabung der Flüssigkristall-Modulatoren.

Die freundliche Atmosphäre der Arbeitsgruppe Wöste war eine große Unterstützung und bestimmt von einer ausgeprägten Hilfsbereitschaft und guter Zusammenarbeit. Stellvertretend für die gesamte Gruppe seien gedankt: Steffen, der fast alles über Optik und die neuesten Programme weiß, Holger und Mathias, die alle Computerprobleme lösen, Miguel, der jedem verwickelten Widerspruch auf den Grund geht, Hermann, der mir so manchen Programmiertip gab, Klaus, der nicht nur  $\text{\LaTeX}$  gut beherrscht, Michael für die apparative Unterstützung, und Knut und Gabriele für die gute Gesellschaft.

Mein Dank geht auch an Herrn Prüfer von der Feinmechanik-Werkstatt, der sehr zuverlässig just-in-time-Reparaturen vornahm, an Herrn Spreckelsen für die immer wiederkehrende Bearbeitung der Öfen sowie an Herrn Luft und Herrn Großer von der Elektronik für ihre Unterstützung.

Prof. Rabitz von der Universität Princeton und Prof. Tannor vom Weizmann-Institut danke ich für das rege Interesse und die weiterführenden Diskussionen. Bei Prof. Manz möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung und Nachbereitung des gemeinsamen SFB-Vortrags bedanken. Mit Dr. Boris Schäfer-Bung und Frau Prof. Bonačić-Koutecký von der Theoretischen Chemie sowie Dr. Martin Garcia von der Theoretischen Physik konnte ich instruktive Diskussionen führen.

Beim ersten Entwurf dieser Dissertationsschrift hat sich vor allem Matias Bargheer sehr um eine inhaltliche Straffung bemüht. Die gemeinsamen Diskussionsrunden über ultraschnelle Phänomene zusammen mit Johannes und Gabriele waren immer sowohl weiterführend als auch vergnüglich.

Eine Teildurchsicht der Arbeit hat Ulrike Busolt vorgenommen, die mir auch sonst viele nützliche Tips gab. Ein besonderer Dank gilt auch Soeren Rutz, der immer wieder Hilfestellungen anbot, mich mit seinen alten Daten versorgte und hilfreiche Korrekturvorschläge unterbreitete. Engagiert hat Albrecht Lindinger das Manuskript gelesen und bei der Struktur geholfen. Den sprachlichen und orthographischen Korrekturen widmeten sich Tanja, Nele, Barbara und Andreas sowie mein Bruder Dawid und meine Mutter.

Für die großartige Unterstützung, die unermüdliche Versorgung mit allen erdenklichen Reproduktionsgütern und Aufmunterungen sowie die Rücksichtnahme während der langen Wochen des intensiven Zusammenschreibens danke ich Barbara, Tanja, Nele, Tilman und Gephardt sehr herzlich. Es war irgendwie auch eine schöne Zeit; G7 forever!