

Erzeugung und Anwendung von sub-30-fs Impulsen vom UV zum Nahinfraroten:

Der photochrome Schalter Dihydroazulen/Vinylheptafulven



Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Matthias Beutter
aus Karlsruhe

18. Januar 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Riedle
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Weinfurter

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2001

Kurzfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden ultrakurze Lichtimpulse, abstimbar vom ultravioletten bis zum nahinfraroten Spektralbereich, erzeugt und charakterisiert. Zur Erzeugung dieser Lichtimpulse wurden zwei neuartige Ansätze untersucht:

Zum Einen wurden die extrem kurzen Impulse eines Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers zur Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen verwendet. So war es möglich Impulse einer Dauer von nur 23 fs bei einer Wellenlänge von 400 nm mit einer Energie von 7 nJ bei einer Repetitionsrate von mehreren hundert Kilohertz zu erzeugen. Um die Energie der Impulse des Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers weiter zu steigern, wurde ein dauerstrich-gepumpter Doppelpass-Verstärker entwickelt. Bei einer Pumpleistung von nur 5 W konnte eine dreifache Verstärkung erzielt werden. Die verstärkten Impulse mit einer Energie von nahezu 100 nJ waren bis auf 23 fs komprimierbar.

Der andere Ansatz ging von den Impulsen eines nichtkollinear phasenangepassten optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) aus, der an einem regenerativen Verstärkersystem betrieben wurde. Der NOPA wurde um eine zweite Verstärkerstufe erweitert. Dies führte zu einer Steigerung der Impulsenergie am Ausgang des NOPAs und vergrößerte den Abstimmbereich ins Nahinfrarote (870 – 1600 nm) mit Energien zwischen 7 und 2,5 μJ sowie Impulsdauern von 20 bis 50 fs. Auch im Bereich um 800 nm konnten mithilfe eines zusätzlichen Weißlichtkontinuums zwischen den beiden Verstärkerstufen abstimmbare Impulse erzeugt werden. Mit diesen Impulsen des NOPAs gelang es mit Konversionseffizienzen von über 25 % abstimmbare Impulse im UV zu erzeugen, die auf unter 25 fs komprimierbar waren.

Des Weiteren wurden Methoden zur Bestimmung der Dauer der UV-Impulse untersucht. Hier zeigte sich, dass die geeignetste Methode die Kreuzkorrelationsmessung mit einem gut komprimierten Impuls bekannter Länge ist. Andere Methoden, die auf der Zwei-Photonen-Absorption in einem Detektor basierten, waren bisher nicht erfolgreich bzw. erwiesen sich als nicht praktikabel.

Im zweiten Teil wurde die primäre Reaktionsdynamik des molekularen Schalters Dihydroazulen (DHA) – s-trans-Vinylheptafulven (VHF) mit sehr hoher Zeitauflösung von typischerweise 40 fs untersucht. Die DHA-Moleküle wurden bei diesen Messungen bei 350 nm angeregt. Die Abfrage fand bei Wellenlängen zwischen 495 und 1000 nm statt.

Alle Messungen zeigen einen Verlauf der relativen Transmissionsänderung, der mithilfe von drei exponentiellen Anstiegen bzw. Abklingkurven, deren Zeitkonstanten sich deutlich unterscheiden, und oszillatorischen Anteilen, die auf Gerüstschwingungen des angeregten Moleküls zurückführbar sind, wiedergegeben werden kann.

Daraus wurde geschlossen, dass der Übergang vom in den S_1 -Zustand angeregten DHA zum Grundzustand des s-trans-VHFs in drei Schritten stattfindet. Zur Beschreibung dieses Prozesses wurde ein Ratengleichungsmodell, in das drei sequentiell ablaufende Prozesse und vier Zustände eingehen, verwendet. Die Messungen lassen darauf schließen, dass es sich bei den drei ersten Zuständen um elektronisch angeregte Zustände handelt.

Für die mikroskopische Beschreibung der Reaktion wird angenommen, dass der erste Schritt innerhalb 100 fs vom elektronisch angeregten DHA zu einem ladungsgetrenten Zustand (CT-Zustand) führt. Daran schließt sich die Bildung des s-cis-VHF im elektronisch angeregten Zustand an. Dieser Prozess läuft während 1 – 2 ps ab. Inwieweit die Bindung des Fünfrings des DHA bei der Formierung des CT-Zustands noch intakt oder bereits gebrochen ist, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Vom s-cis-VHF* folgt dann die Isomerisierung zum s-trans-VHF in einem schwingungsangeregten S_0 -Zustand. Dieser letzte Teil der Reaktion dauert etwa 10 – 15 ps.

Bei allen Messungen wurden während der ersten Pikosekunde zwei gedämpfte Oszillationen mit Schwingungsfrequenzen im Bereich von 150 – 200 cm^{-1} und 330 cm^{-1} beobachtet. Weitere Untersuchungen werden zur Klärung der Bedeutung dieser Oszillationen für die Reaktion führen.

Inhalt

1	EINLEITUNG.....	1
2	EIN CAVITY-DUMPED FEMTOSEKUNDENLASER ALS BASIS EINES SPEKTROMETERS	4
2.1	Frequenzverdopplung des Cavity-Dumped-Lasers	9
2.1.1	Erzeugung und Charakterisierung der zweiten Harmonischen.....	10
2.2	UV-Erzeugung mit dem Cavity-Dumped-Laser	14
2.3	Der CW-Verstärker	17
2.3.1	Berechnung der Verstärkung.....	18
2.3.2	Der Aufbau.....	23
2.3.3	Der Verstärker im Betrieb.....	25
2.4	Fazit.....	28
3	ERZEUGUNG VON UV-IMPULSEN DURCH FREQUENZVER- DOPPLUNG DER AUSGANGSPULSE EINES NOPAS	30
4	EIN VERGLEICH DER BEIDEN VORGESTELLTEN SYSTEME ..	35
5	CHARAKTERISIERUNG VON FEMTOSEKUNDENIMPULSEN – AUF DEM WEG ZU EINER AUTOKORRELATION VON ULTRAVIOLETTEN IMPULSEN	39
5.1	Autokorrelationsmessungen basierend auf Zwei-Photonen-Absorption im Detektor	40
5.2	Kreuzkorrelationsmessungen zur Bestimmung der Impulslänge	46
6	DIE PRIMÄRDYNAMIK DES SCHALTPROZESSES VOM DHA ZUM S-TRANS-VHF	49

6.1	Die femtosekundenspektroskopische Untersuchung der Primärdynamik	52
6.1.1	Messungen mit Abfragewellenlängen im sichtbaren Bereich des Spektrums.....	53
6.1.2	Messungen im roten bis infraroten Spektralbereich.....	65
6.2	Die Analyse und Interpretation der gemessenen Dynamik	69
6.2.1	Oszillatorische Anteile	69
6.2.2	Interpretation	73
6.3	Ausblick.....	79
7	ZUSAMMENFASSUNG	81
8	ANHANG.....	85
8.1	Der Nichtkollinear phasenangepasste optisch parametrische Verstärker.....	85
8.2	Das Femtosekundenspektrometer.....	99
8.2.1	Der Verzögerungsaufbau.....	100
8.3	Details zu den Messungen am DHA.....	103
8.3.1	Datenerfassung und Normierung.....	104
8.3.2	Die Anpassung einer Modellfunktion	107
8.3.3	Durchführung der Fits	110
8.3.4	Die ermittelten Modellparameter	111
8.4	Spritzenpumpe und Durchflussküvette.....	113
8.5	Stochastische Optimierung zur Findung von Anfangswerten	116
8.6	Prismenkompressoren.....	119
9	LITERATURVERZEICHNIS	122

1 Einleitung

Unter einem optischen Schalter kann man ein System verstehen, bei dem die Schaltzustände auf optischem Wege verändert und detektiert werden können. Als Beispiel hierfür seien die weitverbreiteten selbsttönenden Brillengläser genannt: Auf diese Brillengläser ist eine Schicht aufgebracht, deren Transmission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich beim Einfall von UV-Licht abnimmt. Es existieren also zwei Schalterstellungen (hell und dunkel), die durch UV-Einstrahlung beeinflusst werden können.

Ein weiteres Beispiel für optische Schalter sind sogenannte Actinometer-Substanzen, die ein Äquivalent zu den im Bereich der Röntgen- und Teilchenstrahlung bekannten Dosimetern sind. Bei diesen Molekülen wird die Ausgangsform nur durch Lichteinstrahlung in z. B. ein Isomer umgewandelt, das thermisch stabil ist, also weder eine thermische Rückreaktion durchlaufen kann, noch thermisch weiterreagieren kann. Die Menge der umgewandelten Moleküle ist also ein Maß für die Menge der in einem bestimmten Spektralbereich absorbierten Photonen. Aus den Absorptionsspektren von Ausgangs- und Endsubstanz kann dann mit Kenntnis des Absorptionsquerschnitts der Ausgangssubstanz die eingestrahlte Lichtmenge bestimmt werden.

Eine interessante Möglichkeit zur Nutzung optischer Schaltermoleküle ist die Speicherung von Informationen im Sinne eines Flip-Flops. Die schnellsten heutzutage kommerziell erhältlichen Halbleiterspeicher sind in der Lage, Datentransfargeschwindigkeiten von 1 GHz zu erreichen [1]. Die Geschwindigkeit mit der Daten gespeichert und wieder ausgelesen werden können, ist der elementare Faktor bei der Entwicklung immer schnellerer Computer. Wie weit hier noch Steigerungen bei Halbleiterspeichern möglich sind, ist nicht vorhersehbar.

Eine Alternative für ultraschnelle Speicher könnte die Nutzung von photochromen molekularen Schaltern sein. Um diese Alternative beurteilen zu können, ist es notwendig, die Antworten auf einige Fragen zu finden: Wie und wie schnell läuft der Schaltprozess ab? Wie viele Schaltprozesse sind möglich, bevor der Schalter zerstört wird? Wie kann der Zustand des Schalters bzw. der Inhalt des Speicherelements ausgelesen werden?

Wenn man davon ausgeht, dass ein einzelner Schaltprozess in einem Molekül lediglich hunderte von Femtosekunden dauern könnte – dies bedeutet eine Geschwindigkeitssteigerung um vier Größenordnungen gegenüber den heutigen Halbleiterspeichern – so ist es offensichtlich, dass zur Untersuchung solcher Schaltprozesse Experimente mit höchster Zeitauflösung notwendig sind.

Seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts stehen Lasersysteme zur Verfügung, mit denen Prozesse in Echtzeit auf der Pikosekunden- und später auch auf der Femtosekunden-Zeitskala beobachtet werden können. Anfängliche Experimente zeigten z. B. die Vibration von zweiatomigen Molekülen (z. B. I_2 [2] oder Na_2 [3]) in der Gasphase. Die so gemessenen Schwingungsfrequenzen waren jedoch schon aus hochauflösenden spektroskopischen Experimenten (ohne Zeitauflösung) bekannt. Doch schon bald wurden einfache Reaktionen wie z. B. die Dissoziation von dreiatomigen Molekülen untersucht und neue Erkenntnisse gewonnen. [4] Für Pionierarbeiten auf diesem Gebiet, der Femtochemie, wurde 1999 der Nobelpreis für Chemie an A. H. Zewail verliehen.

Mit zunehmender Größe der Moleküle werden die Möglichkeiten des Weges, den eine Reaktion gehen kann immer vielfältiger. Die Komplexität der Experimente nimmt mit der Zahl der Freiheitsgrade, die das Molekül besitzt, zu. Geht man von Molekülen in der Gasphase zu Molekülen in Lösung über, so tragen zur Komplexität des untersuchten Prozesses nicht nur die Schwingungen des Molekülgerüsts, die verschiedenen elektronischen Zustände und Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen bei, sondern auch noch das Lösungsmittel.

Als erste Vorstufe zu einem optischen Schalter wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals ultrakurzzeitspektroskopische Untersuchungen an dem Molekül 1,8a-Dihydro-2-(p-cyanophenyl)azulen-1,1-dicarbonitril (DHA) durchgeführt. Bekannt war, dass das Molekül nach Anregung mit UV-Licht in ein Vinylheptafulven-Molekül (VHF) übergeht. Über den Reaktionsweg gab es jedoch nur Spekulationen. Die Rückreaktion von VHF nach DHA kann nicht optisch gestartet werden, sondern verläuft innerhalb einiger Stunden thermisch.

Für Experimente an diesem und ähnlichen Systemen notwendige Femtosekundenspektrometer wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt bzw. verbessert. Darauf wird im ersten, technisch ausgelegten Teil dieser Arbeit eingegangen. Zuerst wurde ein Lasersystem, das mit einer sehr hohen Impulswiederholfrequenz von 100 kHz bis 1 MHz arbeitet, aufgebaut und mit einem dauerstrichgepumpten Nachverstärker versehen. Dieses System wurde charakterisiert und seine potenzielle Leistungsfähigkeit bei der Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen der Laserimpulse untersucht.

Während der Arbeit an dem hochrepetierenden Lasersystem wurde in der Arbeitsgruppe das Konzept des nichtkollinear phasenangepassten optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) entwickelt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde der von einem NOPA erreichbare Wellenlängenbereich ins nahe Infrarot erweitert und Möglichkeiten zur Erzeugung von ultravioletten Femtosekundenimpulsen durch Frequenzverdopplung eines zweistufigen NOPAs untersucht.

Die Arbeit an diesen zwei sehr unterschiedlichen Lasersystemen, die auf verschiedenen Konzepten beruhen, ermöglicht es, einen Vergleich zu machen und die Eignungen der Systeme für unterschiedliche Zwecke zu beurteilen.

Da für die spektroskopischen Experimente am DHA Impulse im nahen UV benötigt wurden, wurde nach Möglichkeiten, diese Impulse auf einfachem Wege zu charakterisieren, gesucht. Dieser Teil zur Impulscharakterisierung bildet den Abschluss des technologisch orientierten Teils dieser Arbeit.

In dem darauf folgenden Teil wird über die Experimente an dem photochromen Schaltermolekül aus der Gruppe der Dihydroazulene berichtet. Dieses Molekül wurde in dieser Arbeit erstmals femtosekundenspektroskopisch untersucht. Aus den durchgeführten Experimenten konnten in Verbindung mit den bereits bekannten Informationen, von denen nur wenige spektroskopischer Natur sind, erste Rückschlüsse über den Ablauf der lichtinduzierten Reaktion vom Dihydroazulen zum s-trans-Vinylheptafulven gezogen werden.

Im Anhang schließlich sind die technischen Details zur Funktionsweise des NOPAs, sowie zu den gemachten Verbesserungen und Erweiterungen zu finden. Außerdem wurden hier die Einzelheiten zu den Messungen, deren Auswertung und der mathematischen Beschreibung des Modells, mit dem die Primärdynamik des Schaltprozesses beschrieben wurde, zusammengefasst. Ebenfalls hier sind einige weitere *Kleinigkeiten* zu finden, die die Arbeit im Labor und bei den Auswertungen erleichterten.

2 Ein Cavity-Dumped Femtosekundenlaser als Basis eines Spektrometers

Ultrakurzpulslaser modernster Bauweise nutzen sehr oft Titan-Saphir-Kristalle als Lasermedium. Dieser Lasertyp hat sich mittlerweile für die Erzeugung kürzester Impulse gegenüber allen anderen Systemen wie z. B. CPM-Farbstofflasern durchgesetzt. Mit Titan-Saphir-Femtosekundenlasern ist es möglich, Impulse zu erzeugen, deren Länge im Bereich von 2-3 optischen Zyklen liegt [5-7]. Während diese Laser, die die Verstärkungsbandbreite des Lasermediums extrem ausreizen, sehr empfindlich sind, ist es relativ unproblematisch, Titan-Saphir-Oszillatoren so zu betreiben, dass sub-20 fs-Impulse erzeugt werden. Für spektroskopische Anwendungen an Molekülen sind Titan-Saphir-Oszillatoren allerdings mit einigen Nachteilen behaftet:

- Die Energie der Impulse liegt nur bei wenigen Nanojoule. Damit können nur extrem geringe Anregungsdichten in der Probe erzeugt werden.
- Die Wiederholfrequenz von etwa 80 MHz kann auch zu Problemen mit langsameren Prozessen führen, so dass zusätzliche Eingriffe, wie z. B. „quenching“ in das zu untersuchende System nötig sind [8].
- Der Abstimmbereich des Oszillators ist sehr klein und im Wesentlichen auf den Bereich um 800 nm, sowie die zweite und dritte Harmonische mit entsprechend niederenergetischen Impulsen, beschränkt. Dies limitiert die Auswahl der untersuchbaren Prozesse extrem.

Auf Kosten der Wiederholfrequenz kann die Impulsenergie eines Titan-Saphir-Lasers auf verschiedene Arten gesteigert werden:

Sehr verbreitet sind regenerative Verstärkersysteme und Multipassverstärkersysteme, bei denen Impulsenergien von ca. 1 mJ bei einer Wiederholfrequenz von typischerweise 1 kHz erreicht werden [9, 10]. Mit kommerziellen regenerativen Verstärkersystemen werden bereits Impulsdauern von 80 – 150 fs erreicht, mit Multipasssystemen sogar im Bereich von 20 – 40 fs.

Eine andere Möglichkeit die Impulsenergie zu erhöhen, besteht darin, aus einem Oszillator mittels eines Güteschalters z. B. jeden hundertsten Impuls nahezu vollständig auszukoppeln. So kann die Impulsenergie um etwa einen Faktor zehn gegenüber einem normalen Oszillator

erhöht werden, wobei die Wiederholfrequenz eines solchen Cavity-Dumped-fs-Lasers¹ im Bereich von 100 kHz bis 1 MHz gewählt werden kann [11].

Nach der Erhöhung der Impulsenergie ist es möglich, den Wellenlängenbereich mittels nicht-linear optischer Prozesse wie z. B. Kontinuumserzeugung zu erweitern oder mit optisch parametrischen Verstärkern (OPA) Impulse bei nahezu frei wählbaren Wellenlängen zu erzeugen.

Pshenishnikov und Mitarbeiter zeigten, dass es möglich ist, mit den Impulsen aus einem Cavity-Dumped-fs-Laser in einer Monomode-Glasfaser ein Kontinuum zu erzeugen [12]. Sie zeigten auch, dass es möglich ist, die auf diese Weise spektral verbreiterten Impulse wieder zu komprimieren und waren so in der Lage, Impulse mit nur 4,5 fs Länge zu erzeugen [13].

Die hohe Wiederholrate des CD-Titan-Saphir-Lasers ermöglicht es, sehr empfindliche Meßmethoden zu verwenden. Mit Lock-In-Verstärkern ist es möglich Empfindlichkeiten im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-7} oder sogar noch darunter [14] zu erreichen. Mit Lasersystemen, die mit einer kHz-Wiederholfrequenz arbeiten, können mit Gating-Verfahren bestenfalls Empfindlichkeiten im Bereich 10^{-4} bis 10^{-5} erreicht werden. Diese Tatsache lässt ein CD-fs-Lasersystem sehr interessant erscheinen und daher soll im Weiteren näher darauf eingegangen werden.

Bei einem typischen Femtosekundenlaser traditioneller Bauweise [15] werden bei jedem Resonatorumlauf einige Prozent des umlaufenden Impulses ausgekoppelt. Damit können je nach Auskoppelgrad bis etwa 10 nJ pro Impuls erreicht werden [6].

Im Gegensatz dazu wird beim „Cavity-Dumping“ nur ein einzelner Impuls ausgekoppelt, dessen Energie dabei nahezu die des im Resonator umlaufenden Impulses erreicht. Nach diesem Auskoppelprozess muss die Energie des noch im Resonator umlaufenden schwachen Impulses erst wieder aufgebaut werden, bevor erneut ein Impuls ausgekoppelt werden kann. Dies führt zu einer Herabsetzung der Impulswiederholfrequenz der ausgekoppelten Impulse um zwei bis drei Größenordnungen gegenüber den Impulsen, die mittels eines teildurchlässigen Spiegels aus dem Resonator ausgekoppelt werden.

Für das Design eines Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers gibt es mehrere Möglichkeiten für die Auskopplung der Impulse aus dem Resonator. Die gebräuchlichsten Methoden basieren auf elektro-optischen (Pockelszelle) oder akusto-optischen Schaltern (Braggzelle). Es gelang mit beiden Konzepten, Cavity-Dumped-Femtosekundenlaser aufzubauen. Die Verwendung einer Pockelszelle beschränkt dabei die Impulswiederholfrequenz auf ungefähr 1 kHz [16]. Mit einer Braggzelle ist es möglich, wesentlich kürzere Schaltzyklen zu erreichen, so dass Impulswiederholfrequenzen von über 1 MHz erreicht werden können [11, 17, 18].

¹ Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird anstelle von Cavity-Dumped oft nur die Abkürzung CD verwendet.

Bei der Verwendung einer Braggzelle als Cavity-Dumper müssen nur wenige zusätzliche optische Elemente in den Resonator eines Femtosekundenlasers eingebaut werden. Aufgrund der nur geringen zusätzlichen Materialmenge, ist es dabei möglich, die Impulslänge eines „state-of-the-art“ Titan-Saphir-Femtosekundenlasers von ca. 10 fs beizubehalten. Im eigenen Aufbau wurde das von Pshenichnikov et al. vorgestellte Design [11] (siehe Abbildung 2.1) übernommen. Die Braggzelle wird dabei im Doppeldurchgang betrieben, um eine möglichst hohe Abbeugungseffizienz zu erreichen. Damit ist eine Auskoppelleffizienz zwischen 50 % [18] und über 80 % [11] erreichbar. Die Braggzelle beugt beim ersten Durchgang des Laserimpulses einen Teil des Lichtes nach unten ab. Beim zweiten Durchgang des Impulses, der ebenso wie der bereits abgebeugte Teilimpuls, vom Auskoppelspiegel nahezu vollständig reflektiert wird, kann dann durch konstruktive Interferenz zwischen dem zuerst abgebeugten Teilimpuls und einem beim zweiten Durchgang abgebeugten Teilimpuls die bereits erwähnte hohe Auskoppelleffizienz erreicht werden [19]. Der so ausgekoppelte Impuls wird dann mithilfe eines minimal über der Resonatormode angebrachten Spiegels abgegriffen und aus dem Resonator herausreflektiert. Der zum Betrieb der Braggzelle nötige Hochfrequenzimpuls wird mithilfe einer phasenstarr an die Umlauffrequenz des Oszillators gekoppelten Treiber-elektronik (CAMAC Systems) erzeugt. Die Trägerfrequenz des Hochfrequenzimpulses beträgt dabei das Fünffache der Resonatorumlauffrequenz. Da die Dauer des Hochfrequenzimpulses zur Erzeugung des akustischen Gitters in der Braggzelle kürzer als die Resonatorumlaufzeit ist, wird immer nur ein Impuls abgebeugt. Der Kontrast zu Vor- oder Nachläuferimpulsen liegt bei wenigstens 30:1 [11]. Dies konnte am eigenen Aufbau bestätigt werden.

Bei dem verwendeten Design konnten Impulse mit mehr als 60 nJ Impulsenergie [11] erzeugt werden. Die, im täglichen Betrieb erreichte, Impulsenergie des von Pshenishnikov et al. betriebenen Lasers liegt bei etwa 40 nJ. Die Impulsenergie nimmt zu höheren Impulswiederhol frequenzen hin (> 300 kHz) ab. Dies ist auf die Fluoreszenzlebensdauer in Titan-Saphir von $3,2 \mu\text{s}$ [20] zurückzuführen.

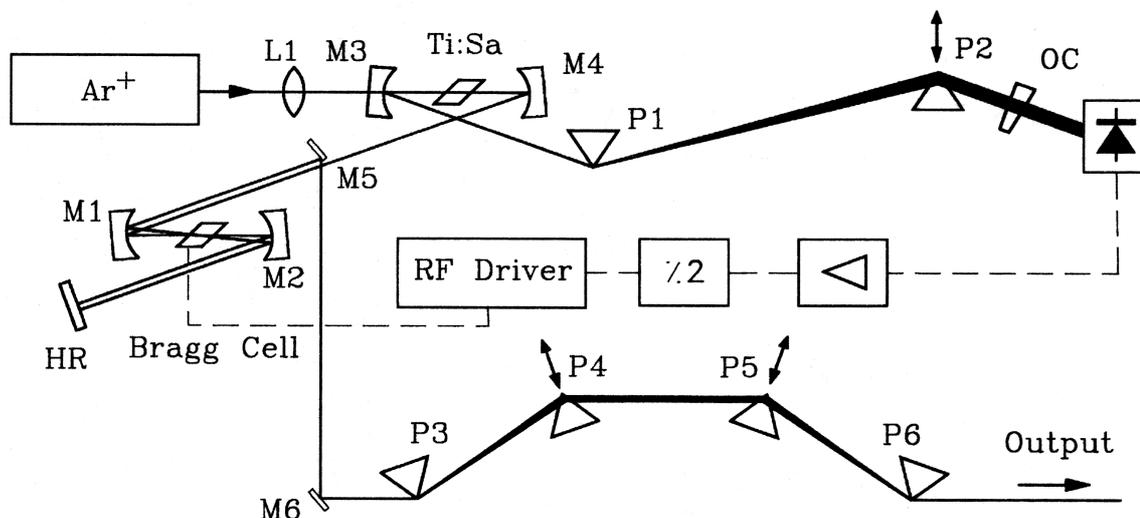


Abbildung 2.1: Der Aufbau des Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers nach [11]. In der zweiten Faltung (M1, M2) befindet sich die Braggzelle. Im Unterschied zu diesem Aufbau wurde der Auskoppelspiegel (OC) am nichtdispersiven Arm eingebaut. Im dispersiven Arm wurde stattdessen ein Spiegel (HR) eingesetzt.

Die Ausgangsimpulse eines solchen Femtosekundenlasers besitzen im Gegensatz zu denen eines einfachen Oszillators genügend Energie, um Intensitäten zu erzeugen, mit denen es möglich ist, ein Kontinuum in einer Monomode-Glasfaser zu erzeugen. Ein Faserkontinuum, wie es in [12] beschrieben ist, sollte sich gut als Abtastlicht in einem Pump-Probe-Experiment eignen. Es könnte dabei auf unterschiedlichste Weise eingesetzt werden:

- Als breitbandiges Abtastlicht in einem Experiment mit Vielkanaldetektion.
- In einem Prismenkompressor ist es auch möglich, selektiv nur bestimmte Ausschnitte des Spektrums zu komprimieren und die anderen Teile auszublenden. Dies würde zu abstimmbaren Abtastimpulsen im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich führen.
- Durch die Verdopplung der Frequenz des Weißlichts können abstimmbare Impulse im ultravioletten und blauen Spektralbereich erzeugt werden. Die Wahl der Wellenlänge erfolgt dabei über den Phasenanpassungswinkel des nichtlinearen Kristalls. Wie in Abbildung 2.2 ersichtlich, können so ultraviolette Impulse erzeugt werden, deren Spektrum breit genug ist, um Impulslängen von unter 20 fs zuzulassen.

Mit neuartigen mikrostrukturierten Glasfasern [21] ist es sogar möglich, ein Kontinuum zu erzeugen, das sich von 390 bis 1600 nm erstreckt. Für die Anregung der Moleküle sollte ein anderer Weg gewählt werden. Je nach DHA-Derivat und Lösungsmittel liegt das Maximum

der Bande der S_1 -Absorption zwischen etwa 340 und 390 nm. [22] Die zweite Harmonische eines Titan-Saphir-Lasers ist also geeignet, um diese Moleküle anzuregen.

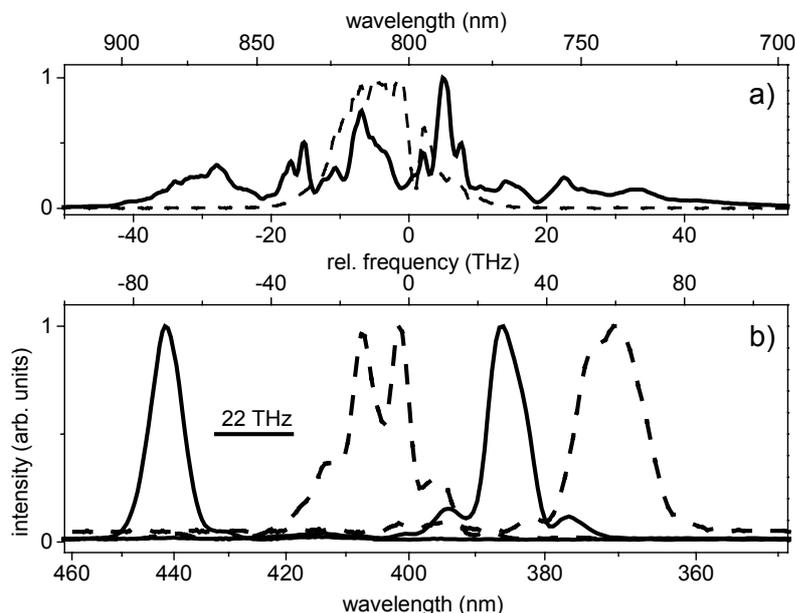


Abbildung 2.2: Kontinuumserzeugung in einer Monomode-Glasfaser. In Grafik a) ist das in der Monomode-Glasfaser erzeugte Spektrum und das Spektrum der zur Erzeugung verwendeten Impulse (gestrichelt) gezeigt. In Grafik b) sind verschiedene Spektren gezeigt, die durch Frequenzverdopplung in einem 100 μm dicken BBO-Kristall erzeugt wurden. Auf diese Weise ist es also möglich, abstimmbare Impulse im blauen und ultravioletten Spektralbereich zu erzeugen.

Im Folgenden wurde untersucht, wie gut die Impulse von einem CD-Titan-Saphir-fs-Laser frequenzverdoppelt werden können und welche Eigenschaften erreicht werden können. Als die beiden wesentlichen Aspekte, die die Qualität der frequenzverdoppelten (blauen) Impulse bestimmen, wurden Impulsenergie und Impulslänge angesehen. Dabei stellt die Bestimmung der Impulslänge ein großes Problem dar. Im Gegensatz zu Impulsen vom Nahinfraroten bis ins Sichtbare, ist es bisher nicht möglich eine Autokorrelationsmessung mithilfe eines nichtlinear optischen Kristalls durchzuführen. Auf diese Problematik wird später noch genauer eingegangen. (Abschnitt 5) Die Dauer der blauen Impulse kann derzeit nur über eine Kreuzkorrelationsmessung gegen einen Impuls bekannter Länge bestimmt werden.

2.1 Frequenzverdopplung des Cavity-Dumped-Lasers

Für die Erzeugung der zweiten Harmonischen der Impulse vom CD-Titan-Saphir-Laser wurde ein großzügiger, variabler Aufbau gewählt (siehe Abbildung 2.3), der es neben der Charakterisierung der Impulse der zweiten Harmonischen auch noch erlaubte, Erkenntnisse über die Frequenzverdreifachung des Lasers durch Summenfrequenzmischen aus Fundamentaler und zweiter Harmonischer zu gewinnen.

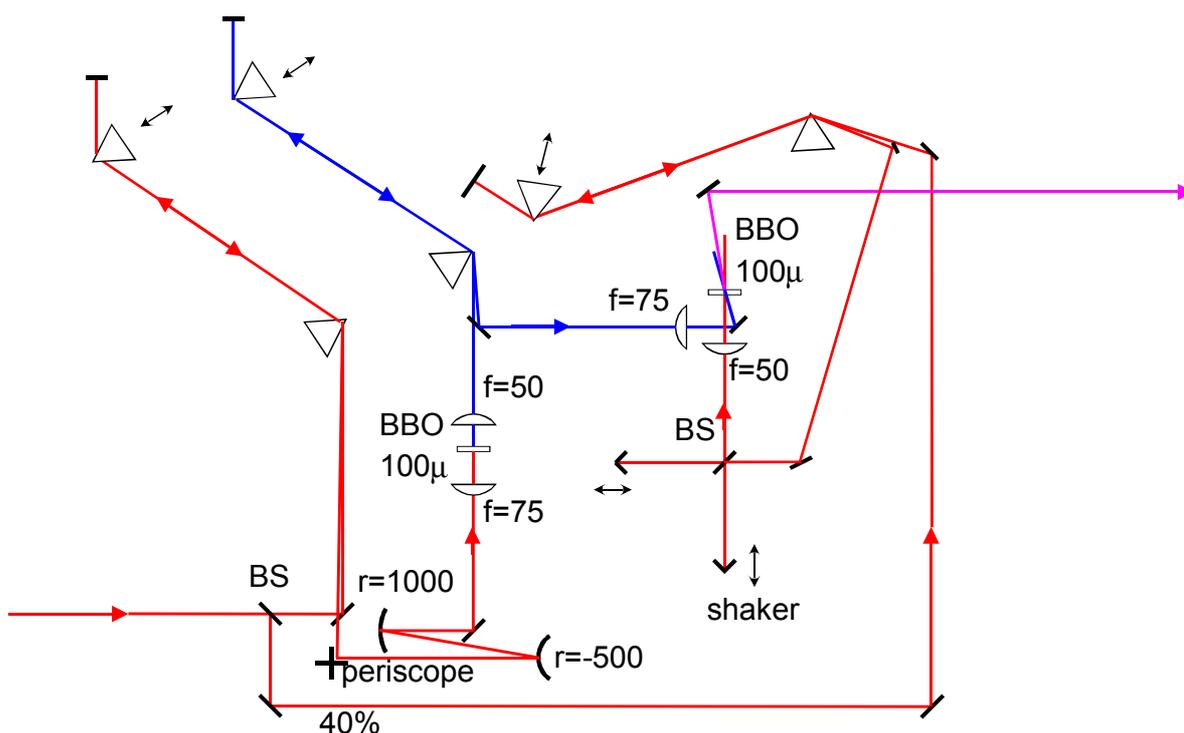


Abbildung 2.3: Aufbau zur Frequenzvervielfachung des Cavity-Dumped-Lasers. BS: Strahlteiler 70:30. Der gewählte Aufbau ermöglicht eine Charakterisierung der fundamentalen und frequenzverdoppelten Impulse und eignet sich darüber hinaus zur Erzeugung von ultravioletten Impulsen

Die Impulse von einem CD-Titan-Saphir-Laser (40 nJ at 760 kHz) wurden mit einem Strahlteiler im Verhältnis 70:30 aufgeteilt. Der größere Anteil wurde in einem Quarzprismenkompressor komprimiert, danach die Polarisation mittels eines Periskops gedreht und das Laserbündel mit einem Teleskop auf den doppelten Durchmesser aufgeweitet. Danach wurden diese Impulse mit einer 75 mm-Quarzlinse in einen 100 μm dicken BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 30^\circ$) fokussiert. Der zuvor erwähnte Prismenkompressor wurde so eingestellt, dass die Energie der Impulse der zweiten Harmonischen maximal war. Da noch keine Effekte wie z. B. Weißlichterzeugung, die auf Nichtlinearitäten höherer Ordnungen beruhen, festgestellt wurden und es auch nur ein Energiemaximum in Abhängigkeit des Kristall vom Abstand zur fokussierenden Linse gab, ist davon auszugehen, dass unter den beschriebenen Bedingungen die fundamentalen Impulse am BBO-Kristall optimal komprimiert waren. Die im BBO-Kristall erzeugten

blauen Impulse wurden mit einer 50 mm-Quarzlinse kollimiert und ebenfalls mit einem Quarzprismenkompressor komprimiert.

Der kleinere Anteil der fundamentalen Impulse wurde in einem zweiten Quarzprismenkompressor komprimiert. Dieser Teilstrahl wurde dann durch einen Autokorrelationsaufbau justiert, und dann in einen weiteren BBO-Kristall fokussiert, in den der blaue Teilstrahl ebenfalls unabhängig vom roten fokussiert wurde, um die Summenfrequenz aus beiden zu erzeugen.

Dieser Aufbau ermöglichte sowohl eine Charakterisierung der blauen Impulse, als auch die Erzeugung ultravioletter Impulse mit Ausgangsimpulsen, deren Chirp in frei gewählt werden konnte.

2.1.1 Erzeugung und Charakterisierung der zweiten Harmonischen

Der oben beschriebene Aufbau zur Erzeugung der blauen Impulse ist an den von Ashworth et al. [23] verwendeten angelehnt. Sie zeigten, dass es möglich ist, mit einem Titan-Saphir-Oszillator, der 15 fs-Impulse liefert, effizient die zweite Harmonische zu erzeugen und dabei die Kürze der Impulse beizubehalten. Mit ihrem Aufbau erreichten sie blaue Impulse von 16 fs Dauer bei einer Konversionseffizienz von ungefähr 8%.

In dem zuvor erwähnten Experiment wurde nahinfrarote Impulse mit Energien von ca. 5 – 7 nJ verwendet. Diese haben somit nur etwa ein Viertel der Energie der Impulse, die im Experiment für die Verdopplung des CD-Lasers zur Verfügung standen. Um ähnliche Intensitätsverhältnisse am Ort des Verdopplungskristalls zu erhalten wurde die Fokusgröße entsprechend größer gewählt, so dass keine Sättigungseffekte zu erwarten waren. Dies gilt besonders angesichts des von Ashworth et al. angegebenen theoretischen Werts für die Konversionseffizienz von 24%.

In dem oben beschriebenen Aufbau gelang es, aus 30 nJ-Impulsen im Nahinfraroten, blaue Impulse mit Energien von knapp 7 nJ zu erzeugen. Dies entspricht einer Konversionseffizienz von 23% und liegt damit im Rahmen des theoretisch erwarteten Wertes. Bei der Frequenzverdopplung wurde keine Erhöhung der spektralen Bandbreite der Impulse um den Faktor $\sqrt{2}$ beobachtet, wie aufgrund der Impulsverkürzung bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen erwartet wird. Dies ist auf die Fehlanpassung der Gruppengeschwindigkeiten der nahinfraroten und der blauen Impulse im Kristall zurückzuführen, die zu einer Verlängerung der blauen Impulse führt. Die spektrale Breite (FWHM) der erzeugten blauen Impulse betrug, wie die der nahinfraroten, knapp 29 THz (vgl. Abbildung 2.4). Dies zeigt, dass die Wahl der Kristalldicke eine effiziente Erzeugung der zweiten Harmonischen ermöglichte, ohne dass dabei eine wesentliche Verlängerung der Impulse zu erwarten wäre.

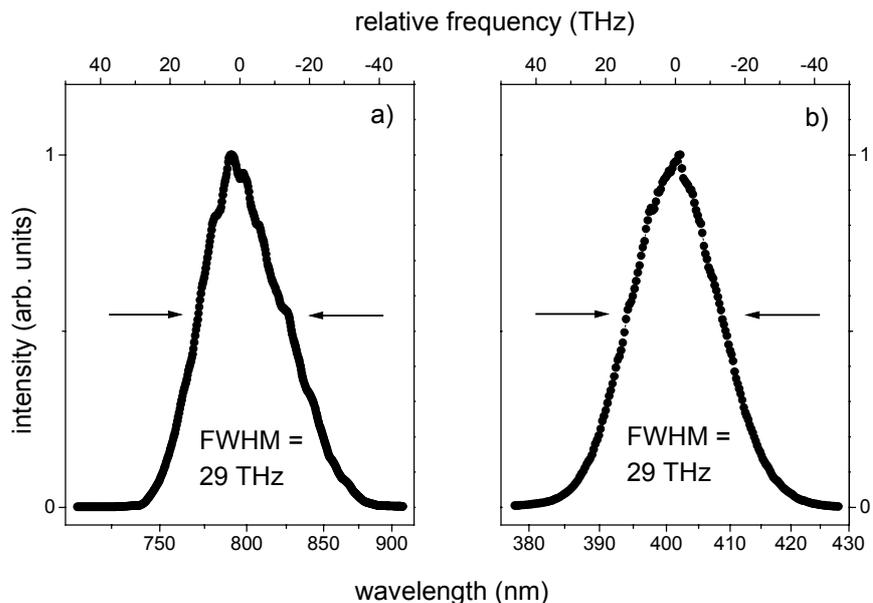


Abbildung 2.4: Die Spektren der fundamentalen Impulse (a) und der zweiten Harmonischen (b). Die frequenzverdoppelten Impulse besitzen die selbe spektrale Breite wie die fundamentalen.

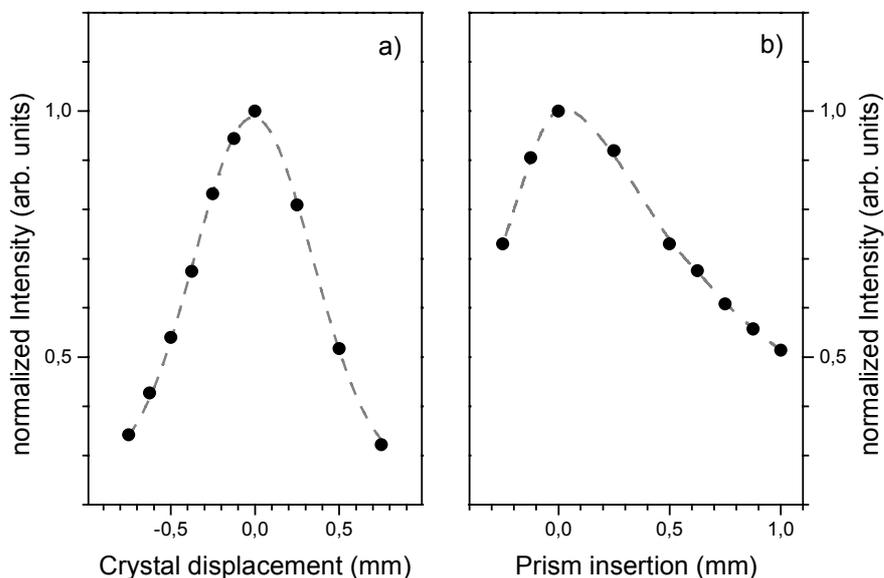


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Intensität der erzeugten blauen Impulse von der Position des Kristalls (a) und vom Chirp der fundamentalen Impulse (b), der durch das Verschieben eines Prismas im Kompressor verändert wurde.

Beim Verschieben des Verdopplungskristalls im Fokus konnten keine Sättigungseffekte beobachtet werden. Ebenso wenig wurden Sättigungseffekte beobachtet, wenn der Chirp der nahinfraroten Impulse durch eine Translation eines der Prismen im Kompressor verändert

wurde. Diese beiden Eigenschaften, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind, deuten darauf hin, dass dieser Aufbau sehr gut geeignet war, die Frequenz der Impulse vom CD-Laser gut und sehr effizient zu verdoppeln.

Zu einer genaueren Charakterisierung der blauen Impulse fehlt noch die Angabe der Impulslänge. Da es, wie bereits erwähnt, nicht möglich ist, die Autokorrelation von Femtosekundenimpulsen dieser Wellenlänge in einem Kristall zu messen, wurde entschieden, die Länge der blauen Impulse aus einer Kreuzkorrelationsmessung zu bestimmen. Dazu wurde die Summenfrequenzerzeugung aus blauen und nahinfraroten Impulsen verwendet. Andere Wege zur Bestimmung der Impulslänge, basierend auf χ_3 -Effekten wie z. B. dem Kerr-Effekt konnten aufgrund der Impulsenergie von nur wenigen Nanojoule nicht verwendet werden.

Der kleinere Teil der vom Strahlteiler abgespaltenen Impulse wurde mit einem Prismenkompressor so komprimiert, dass diese Impulse am Ort der Summenfrequenzerzeugung ihre minimale Länge besaßen. Diese roten Impulse wurden mit einer Quarzlinse mit einer Brennweite von +50 mm in einen 25 μm dicken BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 40^\circ$) fokussiert. Die blauen Impulse wurden mit einer Quarzlinse mit +75 mm Brennweite unter einem Winkel von wenigen Grad in den selben Kristall fokussiert. Die Wahl der Linsen wurde getroffen, um bei beiden Farben einen Durchmesser des Fokus von etwa 20 μm zu erreichen.

Die Charakterisierung der blauen Impulse erfolgte dann sowohl mit einer gewöhnlichen Kreuzkorrelationsmessung durch Summenfrequenzerzeugung, als auch über einen Kreuzkorrelations-FROG¹ (SFM-FROG). Dabei war besonders die FROG-Messung bei der Justage des Prismenkompressors für die blauen Impulse hilfreich, da aus dieser Messung sehr leicht auf die Form geschlossen werden konnte, ob der Prismenabstand vergrößert oder verkleinert werden musste. Beide Messungen sind in Abbildung 2.6 gezeigt. Die Kreuzkorrelationsmessung weist eine Halbwertsbreite (FWHM) von 35 fs auf. Für die roten Impulse wurde an der selben Stelle aus einer interferometrischen Autokorrelationsmessung eine Impulsdauer von 18 fs, unter der Annahme von sech²-förmigen Impulsen, bestimmt. Aus den verschiedenen Gruppengeschwindigkeiten der blauen und roten Impulse im BBO-Kristall ergibt sich bereits bei dem extrem dünnen Kristall, wie er in dem Experiment zur Summenfrequenzerzeugung verwendet wurde, ein Laufzeitunterschied von 8 fs. Mit der Kenntnis dieser Werte kann die Dauer der blauen Impulse zu 23 fs bestimmt werden.

¹ FROG = Frequency Resolved Optical Gating. Mithilfe dieses Verfahrens ist es möglich, die spektralen und temporalen Eigenschaften eines Impulses in Amplitude und Phase zu bestimmen. Es ermöglicht auch eine schnelle qualitative Beurteilung, da verschiedene Eigenschaften des Impulses zu sehr charakteristischen FROG-Kurven führen. Eine Übersicht über die Möglichkeiten dieser Methode wird in der Arbeit von R. Trebino et al. gegeben [24]. (SFM-FROG = Sum Frequency Mixing-FROG)

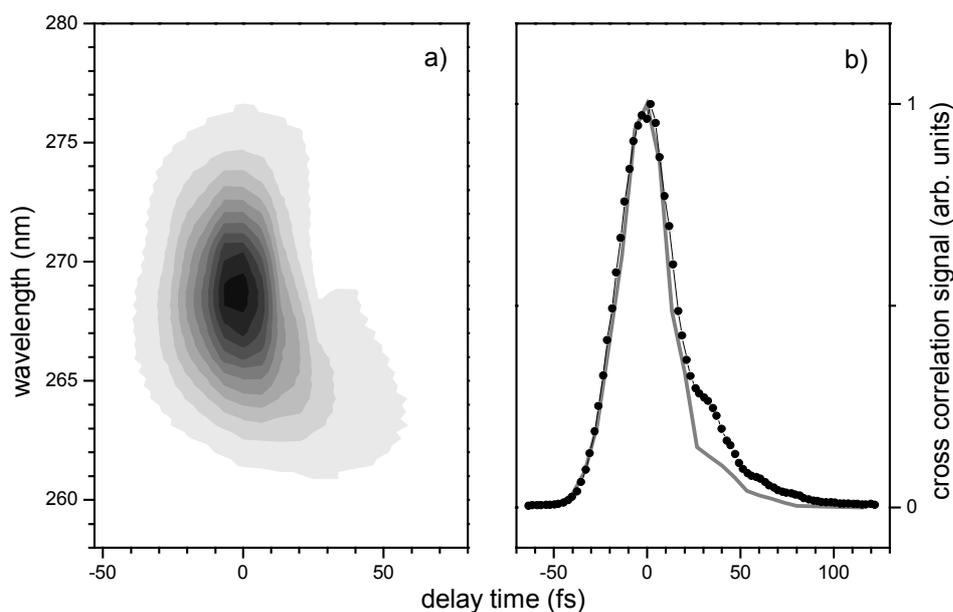


Abbildung 2.6: Gemessene Kreuzkorrelation (Grafik b), schwarze Punkte) und die aus dem SFM-FROG (a) durch Integration der Spektren erhaltene (Diagramm b), graue Linie). Die Breite der gemessenen Kreuzkorrelation beträgt 35 fs (FWHM).

Die Kreuzkorrelation weist eine deutliche Schulter in der abfallenden Flanke auf. Diese ist auf Chirp höherer Ordnung, der mit den Prismenkompressoren nicht kompensiert werden kann, zurückzuführen. Dies lässt sich auch deutlich an der FROG-Messung erkennen. Integriert man diese spektral auf, so erhält man wieder eine Kreuzkorrelationsfunktion, die sehr gut mit der direkt gemessenen übereinstimmt. Die Schulter in der Kreuzkorrelationsmessung kann also auf den Anteil zurückgeführt werden, der im FROG als Ausläufer im kurzwelligen Bereich erkennbar ist. Aus der Form des FROGs ist erkennbar, dass die Pulse im Rahmen dessen, was mit Prismenkompressoren möglich ist, komprimiert worden sind. Dies zeigt sich auch im resultierenden Zeit-Bandbreite-Produkt von 0,67. Dieses ist deutlich größer als das bei Annahme von sech^2 -förmigen Impulsen minimal mögliche von 0,315. Nicht kompensierter Chirp höherer Ordnungen trägt sicherlich zu diesem Wert bei, der in einem ähnlichen Bereich liegt, wie der von Fürbach et al. von 0,57 [25].

Es konnte gezeigt werden, dass die Impulse aus dem Cavity-Dumped-Femtosekundenlaser effizient frequenzverdoppelt werden können. Die erzeugten blauen Impulse besitzen deutlich mehr Energie als solche, die durch Frequenzverdopplung von Impulsen von Oszillatoren erreicht wurden. Dort lag die Energie zwischen 50 pJ [26] und 1 nJ [25]. Die mit dem CD-Laser erreichten Impulsenergien der zweiten Harmonischen liegen im Bereich der Energie der nahinfraroten Impulse, wie sie von typischen Femtosekundenlasern geliefert werden [6, 15]. Damit wurde die Möglichkeit eröffnet, vergleichbare Experimente durchzuführen, wie sie schon mit Impulsen direkt aus dem Oszillator durchgeführt wurden [8, 27]. Im Unterschied zu

diesen Experimenten erlaubt der CD-Laser jedoch Einfarben-Experimente mit Anregung und Abfrage bei der zweiten Harmonischen oder Experimente, bei denen sowohl die fundamentale Wellenlänge als auch die zweite Harmonische eingesetzt werden. Dies erweitert den spektroskopischen Einsatzbereich dieses Lasers gegenüber einem einfachen Oszillator deutlich.

2.2 UV-Erzeugung mit dem Cavity-Dumped-Laser

Der gewählte Aufbau lässt sich auch zur Erzeugung von Impulsen bei der dritten Harmonischen des CD-Lasers verwenden. Diese kann aus der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen durch Summenfrequenzmischen erzeugt werden. Während bei der Charakterisierung der blauen Impulse die Gruppengeschwindigkeit der erzeugten UV-Impulse noch keine wesentliche Rolle spielte, ist es für die Erzeugung von ultrakurzen Impulsen im UV wichtig, dass beim Summenfrequenzmischen komprimierbare Impulse erzeugt werden, also Impulse die im Wesentlichen von linearem Chirp geprägt sind. Um diese Voraussetzungen zu erfüllen, ist es notwendig, den Einfluss der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten möglichst klein zu halten. Außerdem muss die zur Erzeugung ultrakurzer Impulse nötige Bandbreite (z. B. 22 THz für einen gaußförmigen Impuls von 20 fs Dauer) bei der Summenfrequenzmischung erhalten bleiben. Diese beiden Forderungen führen dazu, dass für die Summenfrequenzerzeugung extrem dünne optisch nichtlineare Kristalle verwendet werden müssen. Der Nachteil bei der Verwendung dünner Kristalle ist allerdings, dass die Konversionseffizienz aufgrund der geringen Interaktionslänge nicht besonders hoch ist.

Im Aufbau, der zuvor zur Charakterisierung der blauen Impulse verwendet wurde, wurden die optimal komprimierten blauen (~ 5 nJ) und roten Impulse (~ 10 nJ) in verschiedenen Kristallen addiert. Für die Summenfrequenzmischung dieser beiden Impulse ist bei Verwendung eines BBO-Kristalls ein Typ-I-Kristall mit $\theta = 44,3^\circ$ nötig. Bei der Summenfrequenzerzeugung in einem 100 μm dicken BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 45^\circ$) konnten UV-Impulse mit Energien von ca. 0,3 nJ erzeugt werden. Die spektrale Breite war dabei allerdings schon stark eingeschränkt. Das in Abbildung 2.7 gezeigte Spektrum besitzt eine Breite von nur 10 THz (FWHM). Unter der Annahme von gaußförmigen Impulsen, wäre es damit also möglich, Impulse mit einer Dauer von ungefähr 45 fs zu erzeugen. Bei der Annahme von sech^2 -förmigen Impulsen wären damit im Idealfall Impulse von 32 fs Dauer möglich, wenn die erzeugten Impulse optimal komprimierbar wären. Hier zeigt sich bereits eine große Diskrepanz zwischen den Impulslängen bei der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen von 18 bzw. 23 fs.

Um die Bandbreite der fundamentalen Impulse zu erhalten, war es daher nötig, die Kristalldicke weiter zu reduzieren. Bei der Verwendung eines leicht verkippten Kristalls mit nur 25 μm Dicke (Typ I, $\theta = 40^\circ$) war es möglich, UV-Impulse zu erzeugen, deren spektrale Breite wie die der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen bei etwa 29 THz lag. Die Energie des so erzeugten UV-Impulse erreichte im Bestfall 50 pJ. Außerdem traten hier Probleme mit dem

Kristall auf. Aufgrund der äußerst geringen Dicke war dieser Kristall auf ein Quarzsubstrat aufgeklebt. Nach einer Nutzungszeit von weniger als einer Minute kam es wiederholt zur Beschädigung des Kristalls. Dies war an einer drastischen Leistungsabnahme im UV verbunden mit starker Streuung erkennbar. Da die erzeugten Intensitäten im UV von weniger als 10 GW/cm^2 noch deutlich unterhalb der Zerstörschwelle von BBO ($> 50 \text{ GW/cm}^2$ [28]) lagen, waren diese Beschädigungen sehr wahrscheinlich auf den Klebstoff zurückzuführen.

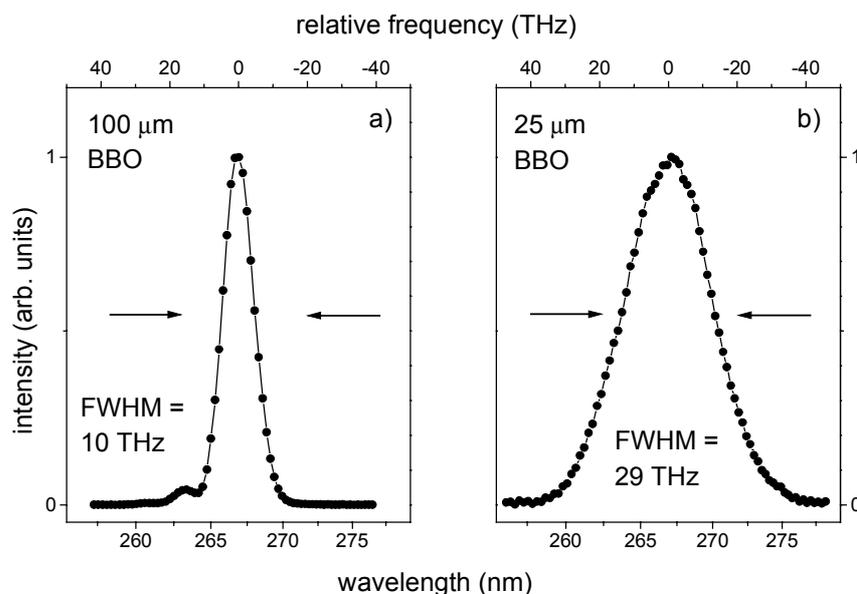


Abbildung 2.7: Die Spektren der mit einem 100 µm dicken BBO-Kristall a) und mit einem 25 µm dicken BBO-Kristall b) erzeugten ultravioletten Impulse.

Aufgrund der nur geringen Energie der im 25 µm dicken BBO-Kristall erzeugten UV-Impulse und den Problemen mit der Haltbarkeit des verwendeten Kristalls, war es, trotz der großen Bandbreite, nicht praktikabel, auf diese Art und Weise UV-Impulse für die Anwendung in einem spektroskopischen Experiment zu erzeugen. Bei Verwendung des dickeren Kristalls war die Konversionseffizienz deutlich höher, dies ging aber auf Kosten der Bandbreite und damit zu Lasten der Impulslänge.

In einer Veröffentlichung von K. Osvay und I. N. Ross [29] wurde ein anderer Weg vorgeschlagen, mit dem es dennoch möglich sein sollte, ultrakurze UV-Impulse mit großer Effizienz zu erzeugen. Sie favorisierten zur Erzeugung der Summenfrequenz anhand theoretischer Überlegungen die Verwendung von Impulsen, denen gegenläufiger Chirp aufgeprägt sein sollte.

Diese Idee verfolgte den Ansatz, dass die zur Summenfrequenzerzeugung nötige Phasenanpassung nicht nur für die beiden Zentralwellenlängen der Impulse λ_1 und λ_2 bzw. deren k -Vektoren $k_{1,0}$ und $k_{2,0}$ erfüllt werden können, sondern gleichzeitig auch für andere k -Vektoren k_1 und k_2 aus den Impulsspektren. Bei geeigneter Wahl der Chirps der Impulse sollte es dann

möglich sein, in einem dickeren Kristall mit einer höheren Effizienz ebenso breitbandige, komprimierbare Impulse zu erzeugen wie in einem der Bandbreite der Impulse entsprechenden dünnen Kristall. Bei einer anderen Wahl der Verhältnisse der Chirps sollte es dann möglich sein, schmalbandige, abstimmbare Impulse mit ebenfalls erhöhter Effizienz zu erzeugen. Der zuvor verwendete Aufbau war bestens geeignet, diese Vorhersage zu überprüfen.

Bei verschiedenen Verhältnissen der Chirps der roten und blauen Impulse wurden FROG-Messungen durchgeführt. In der Mitte von Abbildung 2.8 ist deutlich zu erkennen, dass es möglich ist, mithilfe stark gegensätzlich gechirpeter Impulse, schmalbandige UV-Impulse zu erzeugen, deren Wellenlänge über die zeitliche Verzögerung der blauen gegen die roten Impulse abstimmbare ist. Mithilfe eines dickeren Kristalls wäre hier sicherlich eine Erhöhung der Konversionseffizienz möglich gewesen. Da das Ziel der Untersuchung jedoch war, möglichst breitbandige Impulse zu erzeugen, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt. Dieser Teil der Aussage der Arbeit von Osvay und Ross konnte also bestätigt werden. Eine weitere Bestätigung dieser These, wurde von Raoult et al [30]. erbracht, die mit bis in den Pikosekundenbereich gechirpeden Femtosekundenimpulsen ebenfalls sehr schmalbandige Impulse erzeugen konnten.

Im rechten Teil der Abbildung 2.8 ist zu sehen, dass unter bestimmten Bedingungen für Chirp und Verzögerung der Impulse die Bandbreite der erzeugten UV-Impulse gegenüber der Erzeugung mit optimal komprimierten Impulsen anstieg. Dies war jedoch mit einer deutlich geringeren Impulsenergie im UV als bei der Erzeugung mit bandbreitebegrenzten Impulsen verbunden.

Osvay und Ross zeigten eine Anwendung dieser Methode [31], indem sie die Frequenzverdopplung von 50 fs-Impulsen untersuchten. Dabei wurden die Impulse in zwei gleichstarke Teilimpulse aufgeteilt, die mit variablem gegenläufigen Chirp versehen wurden und in einem Typ-II-Kristall zur Erzeugung der Summenfrequenz gemischt wurden. Dabei wurde eine Effizienzsteigerung gegenüber der direkten Frequenzverdopplung beobachtet. Die Verwendung von Impulsen gleicher Wellenlänge limitiert allerdings die Aussagekraft dieses Experiments.

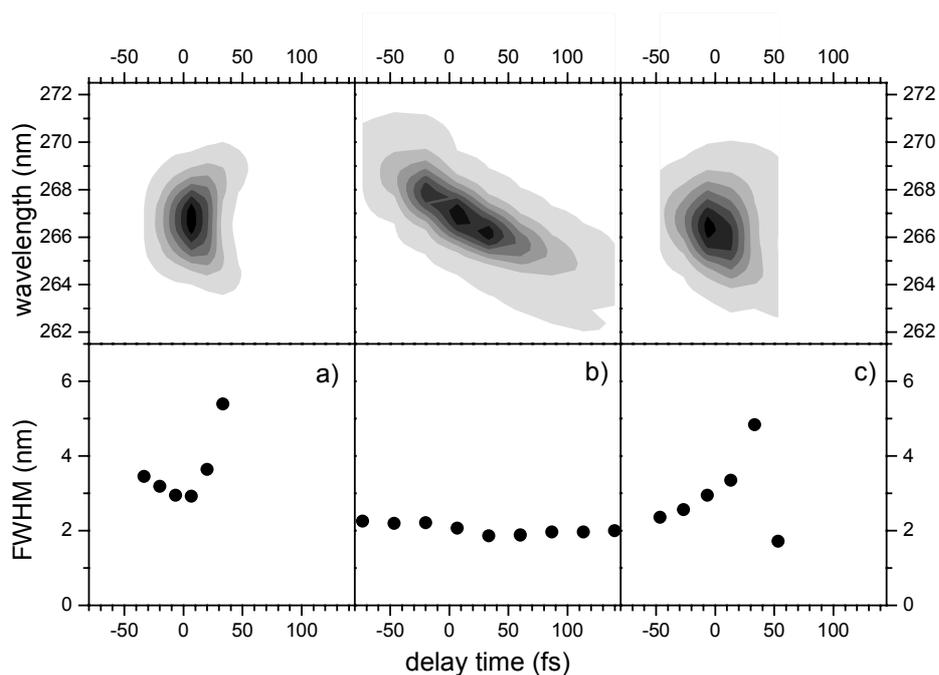


Abbildung 2.8: Bei verschiedenen Chirps der Impulse durchgeführte FROG-Messungen in einem 100 μm dicken BBO-Kristall. Aus den FROG-Messungen wurden die spektralen Breiten der erzeugten UV-Impulse entnommen. a) Eine Messung mit ungeschirpeden Impulsen, bei b) wurden die roten Impulse auf die sechsfache ursprüngliche Länge (positiv) geschirped, die blauen auf die sechsfache Länge (negative geschirped). c) Die roten Impulse wie bei der Messung in der Mitte, die blauen jedoch nur auf die 1,5-fache Länge (negativ) geschirped.

Eine Erzeugung von UV-Impulsen mit der von Osvey und Ross vorgeschlagenen Methode mit gleichzeitiger Erhöhung von Bandbreite und Konversionseffizienz konnte also noch nicht gezeigt werden. Dies bedeutet, dass es zur Erzeugung von breitbandigen Impulsen durch Summenfrequenzmischen bisher am besten ist, ungeschirpede Impulse und dünne Kristalle zu verwenden.

2.3 Der CW-Verstärker

Die Energie der Impulse, die von einem Cavity-Dumped-Titan-Saphir-Femtosekundenlaser erzeugt werden, reicht nicht aus, um ein Pump-Abfrage-Experiment an Molekülen mit Anregung im ultravioletten Spektralbereich und abstimmbaren Abfrageimpulsen durchzuführen. Mit Impulsenergien im Bereich von 100-200 nJ ließe sich jedoch ein solches Experiment sehr wohl durchführen. Dazu wäre also eine Verstärkung der Impulse um weniger als das zehnfache nötig. Geht man von 40 nJ pro Impuls aus, wie sie in der Literatur [12] üblicherweise berichtet werden, so würde eine Verstärkung auf das 3-5-fache ausreichend sein.

In Anbetracht der hohen Impulswiederholffrequenz von 100 kHz bis zu 1 MHz scheidet ein gepulster Pumplaser für den Verstärker aus, da kein geeigneter Pumplaser kommerziell erhältlich ist. Die Verstärkung der Impulse in einem cw-gepumpten¹ Verstärker-Kristall ist möglich [32]. Das Design des cw-gepumpten regenerativen Verstärkers wurde von der Firma Coherent Inc. übernommen und ein kommerzielles Produkt daraus entwickelt. Um die Kürze der Impulse beizubehalten, ist ein regenerativer Verstärker nicht sinnvoll. Mit diesem Konzept konnten bereits bei Systemen, die mit einer Impulswiederholffrequenz von 1 kHz arbeiten sehr viele Erfahrungen gesammelt werden, aber es zeigte sich, dass die Erzeugung von sub-30 fs-Impulsen mit einem regenerativen Verstärker eine Vielzahl von Problemen (Gain-Narrowing,...) mit sich bringt und daher ein aufwendiges Design des Verstärkers erfordern [28].

Ein anderes Konzept stellt der Multipass-Verstärker dar: Hiermit konnten mit weniger als 20 fs die kürzesten Impulse aus einem 1 kHz-Verstärkersystem erzeugt werden [9]. Daher scheint diese Idee erfolgversprechend für die Nachverstärkung des Cavity-Dumped-fs-Lasers zu sein.

Norris gibt für den cw-gepumpten regenerativen Verstärker eine etwas 30.000-fache Verstärkung bei 50 Umläufen im Resonator an [32]. Dies bedeutet eine Verstärkung von 1,2 pro Umlauf, wenn man eine gleichmäßige Verstärkung annimmt. Sicherlich ist dies nicht der Fall, aber als Abschätzung geeignet. Bedingt durch die Vielzahl optischer Elemente in diesem Resonator sind die Verluste sicherlich im Bereich von über zehn Prozent pro Umlauf, so dass die wahre Verstärkung höher liegen dürfte.

Es stellt sich nun die Frage, wie hoch die mögliche Verstärkung im Einfachdurchgang durch einen cw-gepumpten Titan-Saphir-Kristall ist, und ob sich auf diese Weise ein Doppel-Pass-Verstärker realisieren lässt.

2.3.1 Berechnung der Verstärkung

Mit einer kurzen Berechnung wurde abgeschätzt, welche Verstärkung im Einfachdurchgang erreicht werden kann. Dazu wurde der Laserkristall in Scheiben eingeteilt und die Verstärkung in den einzelnen Scheiben berechnet, um am Ende die Gesamtverstärkung zu erhalten. Dabei wurden, um den Rechenaufwand in Maßen zu halten folgende Annahmen gemacht:

- Der Kristall wird mit Licht exakt einer Wellenlänge gepumpt.
- Es wird ebenso nur Licht exakt einer Wellenlänge verstärkt. Dies ist bei Femtosekundenlaserimpulsen natürlich nicht der Fall, aber das Einbeziehen des Fluoreszenzspektrums

¹ Hier wird die Kurzform der englischen Bezeichnung *continuous wave* – zu deutsch Dauerstrich – verwendet.

von Titan-Saphir und des Spektrums des zu verstärkenden Impulses hätten einen immensen Mehraufwand bedeutet. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da bei einem cw-gepumpten Verstärker Effekte, die das Spektrum des zu verstärkenden Impulses beeinflussen, wie z. B. Gain-Narrowing, nicht auftreten [33].

- Die radiale Intensitätsverteilung in den Strahlbündeln wird als homogen angenommen.

Aus den bekannten Parametern für Titan-Saphir-Kristalle [20], sowie Wellenlänge und Leistung des Pumplasers kann die erzeugte Besetzungsinversion N aus der Fluoreszenzlebensdauer τ , der Pumpphotonenflussdichte Φ , dem Absorptionskoeffizienten α und dem Absorptionsquerschnitt σ_{pump} folgendermaßen berechnet werden:

$$N = \frac{\tau \cdot \Phi \cdot \alpha}{1 + \tau \cdot \Phi \cdot \sigma_{\text{pump}}} \quad (2.1)$$

Bei der Gleichung 2.1 handelt es sich um eine Näherung, bei der die Verstärkung ohne vorhandene zu verstärkende Strahlung berechnet wird. Die exakte Gleichung wurde anfangs ebenfalls berechnet, der Unterschied lag jedoch unterhalb eines Prozents, so dass für die gesamte Berechnung diese vereinfachte Gleichung verwendet wurde.

Mithilfe der nun bekannten Besetzungsinversion und der Kenntnis des Übergangsquerschnitts σ_{Laser} kann der Verstärkungskoeffizient γ und daraus die Verstärkung g in einer Scheibe der Dicke d berechnet werden:

$$\gamma = N \cdot \sigma_{\text{Laser}} \quad (2.2)$$

$$g = e^{\gamma \cdot d} \quad (2.3)$$

Die Gesamtverstärkung ergibt sich dann aus dem Produkt der Verstärkung in den einzelnen Scheiben des Verstärkerkristalls:

$$G = \prod_{\text{Scheiben}} g \quad (2.4)$$

Bei den Berechnungen wurde der räumliche Überlapp von Pumplaserbündel und den zu verstärkenden Impulsen im Kristall berücksichtigt. Aufgrund der verschiedenen Wellenlängen kommt es bei gleichem Durchmesser der Strahltaile zu verschiedenen Divergenzen, die einen kompletten Überlapp der beiden Strahlen im Kristall verhindern. Dies wirkt sich um so stärker aus, je kleiner der Durchmesser der Strahltaile im Fokus ist.

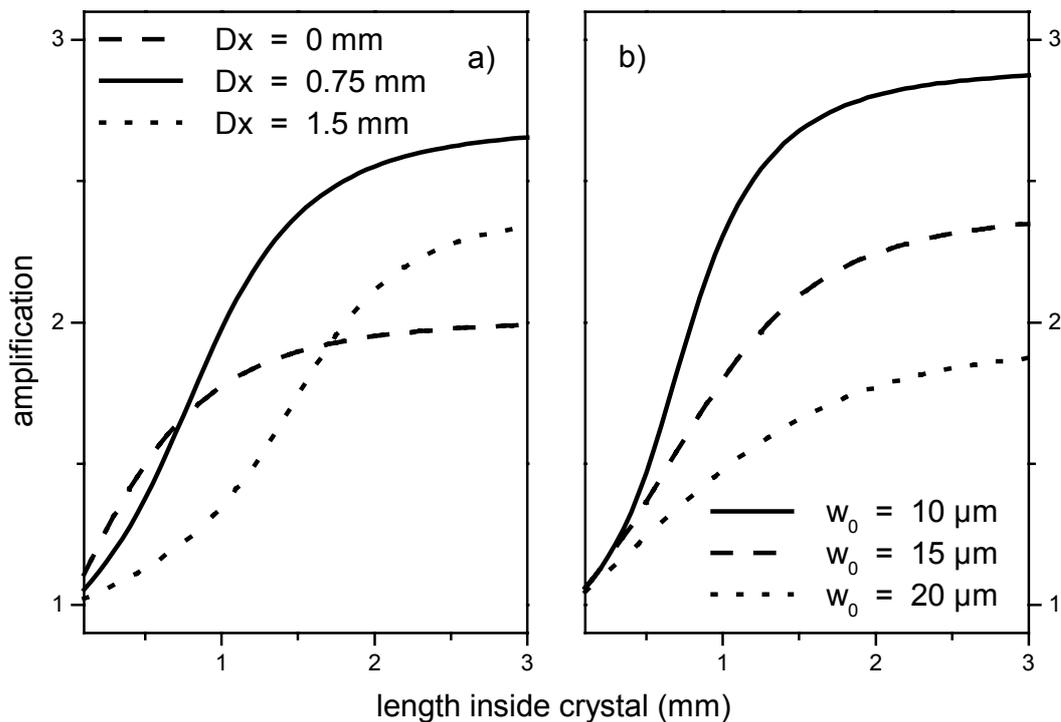


Abbildung 2.9: Gesamtverstärkung in Abhängigkeit der Kristalldicke und bei verschiedenen Positionen des Fokus im Kristall a) und für verschiedene Fokusgrößen b). Die Gesamtverstärkung ist am größten, wenn die Strahltaile im Abstand der halben Rayleigh-Länge von der Kristalloberfläche im Kristall liegt.

Außerdem wurde die Verstärkung für verschiedene Positionen des Fokus im Kristall berechnet. In Abbildung 2.9a ist die Gesamtverstärkung, wie sie im Laufe der Propagation des Impulses durch den Kristall aufgebaut wird, aufgetragen. Ausgehend von einer Pumpleistung von 5 W bei 532 nm und einer Strahltaile mit Radius $r = 10 \mu\text{m}$ und einem Titan-Saphir-Kristall mit 3 mm Pfadlänge¹ wurde die Verstärkung für verschiedene Positionen des Fokus innerhalb des Kristalls berechnet. Deutlich ist zu erkennen, dass die Verstärkung, die erreicht wird, wenn der Fokus auf der vorderen² Kristalloberfläche liegt (siehe Abbildung 2.9a, gestrichelt gezeichnete Kurve) geringer ist als wenn die Position des Fokus in den Kristall verschoben wird. Liegt der Fokus in der Mitte des Kristalls (siehe Abbildung 2.9a, gepunktete Linie), so ist die Verstärkung etwas höher. Die größte Verstärkung wird jedoch erreicht, wenn der

¹ Um die Reflexionsverluste an den Kristalloberflächen zu minimieren, wird der Kristall im Brewsterwinkel in den Verstärker eingebaut. Die Pfadlänge ist aufgrund des Brechungsindex dabei deutlich größer als die eigentliche Kristalldicke. Um Uneindeutigkeiten zu vermeiden, wird deshalb in diesem Kapitel immer der Begriff *Pfadlänge* verwendet.

² Dort, wo der Strahl des Pumplasers in den Kristall eintritt.

Fokus 0,75 mm hinter der Frontfläche des Kristalls liegt (siehe Abbildung 2.9a, durchgehende Linie).

Dass die Verstärkung bei mittig liegendem Fokus deutlich geringer ist, als bei etwas weiter vorn liegendem Fokus, ist leicht zu erklären: Die Photonen des Pumplaserstrahls werden bis zur Kristallmitte schon zu einem großen Teil absorbiert. Ein hoher Wert für die Besetzungsinversion wird jedoch nur erreicht, wenn die Pumpphotonenflussdichte sehr hoch ist. Dies lässt sich am besten erreichen, wenn die Fläche klein ist (also nahe des Fokus) und die Photonenzahl sehr groß (nahe der Kristalloberfläche). Es gilt also über einen Bereich, in dem noch viele Pumplaserphotonen zur Verfügung stehen, einen möglichst kleinen Bündeldurchmesser zu haben. Dies ist offensichtlich der Fall, wenn der Fokus etwa am Ende des ersten Kristallviertels liegt.

Ausgehend von dieser Kenntnis wurde die Verstärkung in Abhängigkeit der eingestrahnten Leistung des Pumplasers bei verschiedenen Fokusradi für den Einfachdurchgang durch den Kristall berechnet. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

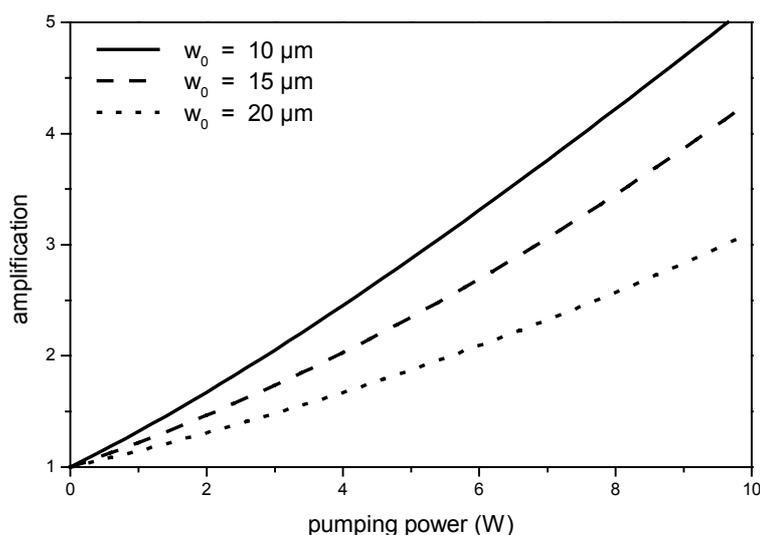


Abbildung 2.10: Gesamtverstärkung im Einfachdurchgang durch den Kristall in Abhängigkeit von der Pumpleistung bei Strahltaillen verschiedener Radi. Die Verstärkung steigt mit zunehmender Pumpleistung nahezu linear an.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Verstärkung mit Abnahme des Radius der Strahltaile deutlich ansteigt. Ein kleiner Fokus ist also für die Steigerung der Verstärkung förderlich. In der Praxis ist es jedoch nicht sinnvoll, einen beliebig kleinen Fokus zu wählen. Vor allem die Justage des räumlichen Überlapps der Foki von Pumplaser und der zu verstärken Impulse wird mit Abnahme des Fokusradius immer schwieriger. Außerdem nimmt die Divergenz des Bündels mit der Abnahme des Durchmessers des Fokus zu, d. h. die Intensität des Pumpla-

sers, und damit die erzeugte Besetzungsinversion, nimmt außerhalb des Fokus sehr schnell stark ab.

Ein Maß für die Divergenz des Strahls ist die Rayleigh-Länge z_0 . Sie bezeichnet den Abstand (in Ausbreitungsrichtung des Strahls) vom Fokus mit Radius w_0 der Strahltaille, in dem der Strahlradius auf das $\sqrt{2}$ -fache des Radius im Fokus angewachsen ist.

$$z_0 = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} \quad (2.5)$$

Dies ist ein Kriterium, das bei der Wahl der Länge des Verstärkerkristalls berücksichtigt werden sollte. Ein Kristall, der wesentlich länger ist als die doppelte Rayleigh-Länge ist also nicht besonders sinnvoll, da in großen Bereichen des Kristalls die Intensität des Pumplasers aufgrund des Strahldurchmessers nur sehr gering ist. Im Folgenden ist die Rayleigh-Länge für drei Fokusradien jeweils bei einer Wellenlänge von 532 nm und 800 nm aufgeführt.

Radius der Strahltaille (μm)	Rayleigh-Länge bei (in mm)	
	532 nm	800 nm
10	0,6	0,4
15	1,3	0,9
20	2,4	1,6

Es ist leicht zu sehen, dass ein Fokus von 10 μm mit einer extrem kurzen Rayleigh-Länge verbunden ist. In der Praxis würde dies bedeuten, dass man einen Laserkristall von weniger als 2 mm Pfadlänge wählen sollte. Dies ist jedoch nicht praktikabel, besonders weil dann eine extrem hohe Dotierung nötig wäre, um in einem solch dünnen Kristall eine ausreichende Absorption der Photonen vom Pumplaser zu gewährleisten. Auch eine Halterung eines solchen Kristalls, die noch eine ausreichende Kühlung garantiert, ist nur mit sehr großem Aufwand realisierbar.

Bei einem Fokusradius von 15 μm ist die Verwendung eines Kristalls mit 3 mm Pfadlänge noch vertretbar. Dieser ist auch mechanisch noch handhabbar. Bei dieser Kristalldicke und dem gewählten Fokusradius ist bei 5 W Pumpleistung eine fast 2,5-fache Verstärkung im Einfachdurchgang zu erwarten. Aufgrund der verschiedenen Vereinfachungen bei der Berechnung der Verstärkung, sollte dieser Wert etwas nach unten korrigiert werden. Eine Verstärkung um einen Faktor 2 sollte realistisch sein. Damit wäre im Doppeldurchgang eine 4-fache Verstärkung möglich. Aufgrund der geringen Verstärkung und der oben erwähnten Tatsache, dass der Einfluss der zu verstärkenden Impulse auf die Verstärkung unwesentlich ist, kann davon ausgegangen werden, dass noch keine dramatische Verringerung der Besetzungsinver-

sion nach einem Durchgang durch den Kristall stattgefunden hat. Die Verstärkung im zweiten Durchgang sollte also den gleichen Wert erreichen, wie im ersten Durchgang durch den Kristall. Diese These wird auch von der Arbeit von Norris [32] gestärkt: Dort tritt eine erkennbare Abnahme der Verstärkung erst nach etwa 50 Resonatorumläufen, also 100 Kristalldurchgängen auf.

Anhand der obigen Berechnungen konnte festgestellt werden, dass mit einem cw-gepumpten Doppel-Pass-Verstärker eine etwa 4-fache Verstärkung bei 5 W Pumpleistung erreichbar sein sollte. Dies ist ein Wert, mit dem die Anwendung eines solchen Verstärkers in Verbindung mit einem Cavity-Dumped-fs-Laser ein geeignetes Werkzeug zur Spektroskopie an Molekülen möglich zu sein scheint. Eine höhere Verstärkung könnte durch die Erhöhung der Pumpleistung ohne weiteres erreicht werden. Dies ist in Abbildung 2.10 deutlich ersichtlich. Die Verstärkung steigt bis zu einer Pumpleistung von 10 W mehr als linear an. Für das Lasersystem wurde wegen der gegenüber einem Argon-Ionen-Laser geringen Betriebskosten ein Millennia X Festkörperlaser als gemeinsamer Pumplaser für den Laseroszillator und den Verstärker gewählt. Dies hat jedoch zur Folge, dass für den Verstärker nur wenig mehr als 5 W Pumpleistung zur Verfügung stehen können.

2.3.2 Der Aufbau

Für den Aufbau des Verstärkers wurde ein Design gewählt, wie es in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Die optimale Nutzung der Doppel-Pass-Verstärkung erfordert es, dass der Impuls beim zweiten Durchgang auf exakt dem selben Weg durch den Verstärkerkristall geht, wie beim Erstdurchgang. Nur so kann das gepumpte Volumen optimal ausgenutzt werden. Dies erfordert eine Trennung der auf dem selben Weg in den Verstärker ein- und austretenden Impulse mithilfe einer optischen Diode in Form einer Kombination aus einem Faraday-Rotator und einem Polarisations-Strahlteiler-Würfel. Die vom Faraday-Isolator kommenden Impulse werden mit einem konkaven sphärischen Spiegel in den Verstärkerkristall fokussiert. Der Astigmatismus, der vom im Brewsterwinkel stehenden Kristall erzeugt wird, kann durch die geeignete Wahl des Einfallswinkels¹ auf den fokussierenden Spiegel kompensiert werden. Für die gewählte Geometrie kann dieser Winkel mithilfe von Gleichung 2.6 [34] berechnet werden. In diese Gleichung gehen der Einfallswinkel θ , der Krümmungsradius des Spiegels R , sowie der Brechungsindex n und die Dicke t des im Brewsterwinkel stehenden Mediums ein.

$$\theta = \arccos\left(\sqrt{1 + \frac{A^2}{4}} - \frac{A}{2}\right) \quad \text{mit} \quad A = 2 \cdot t \cdot (n^2 - 1) \cdot \frac{\sqrt{n^2 + 1}}{n^4 \cdot R} \quad (2.6)$$

¹ Einfallswinkel = halber Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl.

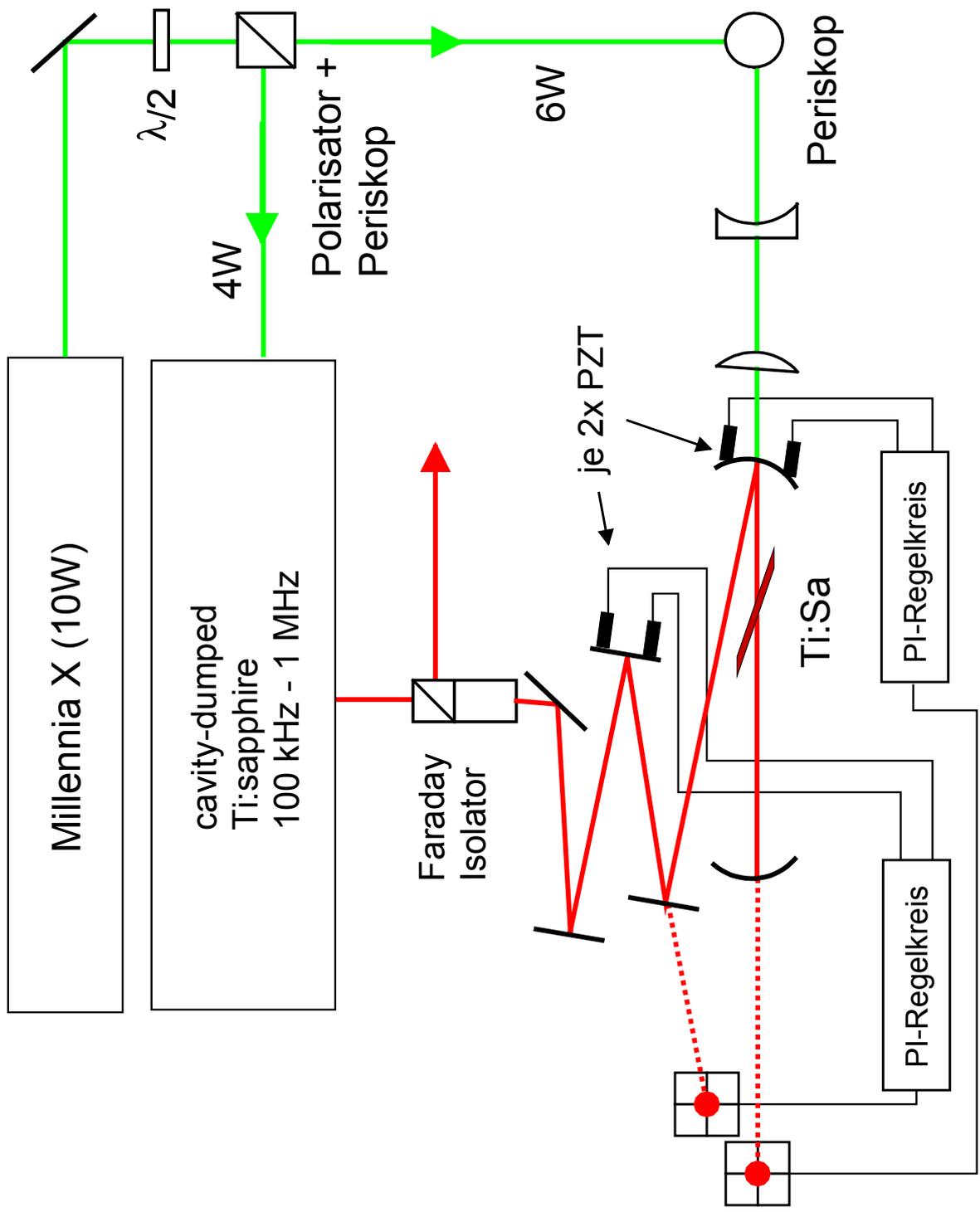


Abbildung 2.11: Der Aufbau des dauerstrichgepumpte Verstärkers. Die Aufteilung der Pumpleistung in Oszillator und Verstärker erfolgt über eine $\lambda/2$ -Platte (WP) in Verbindung mit einem Polarisationsstrahlteilerwürfel. Mit Periskopen wird die Polarisation des Pump-lasers von s nach p gedreht. Die Modenanpassung des Pumplasers an die Mode der zu verstärkenden Impulse erfolgt über ein Teleskop bestehend aus den Linsen L1 ($f = -150$ mm) und L2 ($f = 100$ mm). Über den Faraday-Isolator (FI) werden die verstärkten Impulse von den einlaufenden Impulsen getrennt. Die Strahl-lage für die Einkopplung in den Verstärker wird über zwei mit Piezoaktoren (PZT) versehenen Spiegelkippvorstellern justiert und nachgeregelt.

Für den 2,6 mm dicken Titan-Saphir-Kristall und den Spiegel mit 100 mm Krümmungsradius beträgt der Einfallswinkel $8,7^\circ$. Nach dem Durchgang durch den Verstärkerkristall werden die Impulse mit einem Spiegel gleicher Krümmung zurückreflektiert und laufen auf dem selben Weg zurück zum Faraday-Isolator, wo sie über den Polarisator ausgekoppelt werden. Die Justage des Überlapps der Foki von Pumplaser und den zu verstärkenden Impulsen erwies sich als äußerst kritisch. Zur feinfühligere Verstellung wurden daher zwei Spiegelkippsversteller mit piezoelektrischen Stellelementen verwendet. Außerdem wurde mithilfe dieser Piezos eine automatische Strahlnachführung implementiert [35]. Diese reduziert die tägliche Nachjustierung des Verstärkers auf ein Minimum.

2.3.3 Der Verstärker im Betrieb

Um die Leistungsfähigkeit des Verstärkers zu überprüfen wurde zunächst die Verstärkung im Einfachdurchgang durch den Kristall gemessen. Um Messfehler aufgrund der nicht unerheblichen Fluoreszenz vom Verstärkerkristall und noch transmittiertem Licht vom Pumplaser möglichst gering zu halten, wurde die Verstärkung mit einer Photodiode am Oszilloskop gemessen. Die Höhe der Stromimpulse ist im untersuchten Bereich proportional zur Energie der auftreffenden Laserimpulse. Dies wurde u. A. durch die Wahl geeigneter Neutralgrau- und Farbfilter vor der Photodiode garantiert.

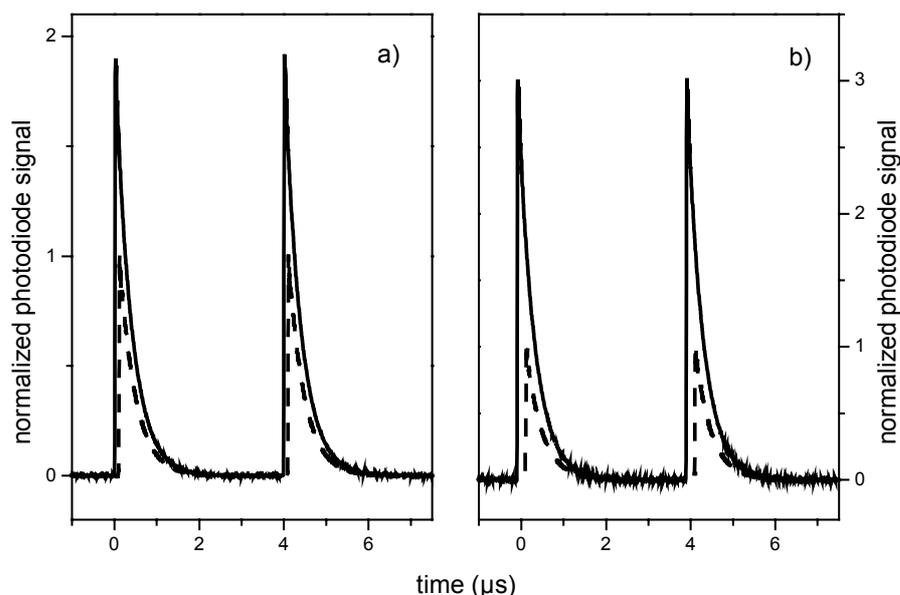


Abbildung 2.12: Die mit einer Photodiode aufgezeichnete Verstärkung im Einfachdurchgang a) und im Doppeldurchgang b) durch den Verstärkerkristall.

In Abbildung 2.12 links ist zu erkennen, dass die im Einfachdurchgang verstärkten Impulse nahezu auf die doppelte Energie verstärkt werden konnten. Dies ist im Rahmen der Genauigkeit der obigen Berechnung in guter Übereinstimmung mit dem vorausgesagten Wert. Die Impulswiederholfrequenz des Cavity-Dumped-Lasers hatte dabei keinen Einfluss auf die Verstärkung. Sie wurde im Bereich von 100 kHz bis 1 MHz gewählt, ohne dass sich die Verstärkung änderte. Bei der Verstärkung der Impulse im Doppeldurchgang wurde, wie in Abbildung 2.12b ersichtlich ist, eine Gesamtverstärkung auf das dreifache der ursprünglichen Energie erreicht. Warum hier nicht der theoretisch mögliche Wert – ausgehend von der 1,9-fachen Verstärkung im ersten Durchgang – erreicht wird, ist nicht klar.

Dass bei diesem Verstärker kein Gain-Narrowing auftritt, ist deutlich in Abbildung 2.13 zu sehen. Das Spektrum der verstärkten Impulse weist die selbe Breite auf, wie das der unverstärkten Impulse. Zusätzlich ist bei der Verstärkung noch ein kleiner Sockel bei 700 bis 750 nm hinzugekommen. Dabei handelt es sich um verstärkte spontane Emission, die sich in diesem geringen Maß jedoch nicht störend auswirkt. Insbesondere fällt ihr Einfluss bei nicht-linearen Prozessen (z. B. Frequenzverdopplung) weg.

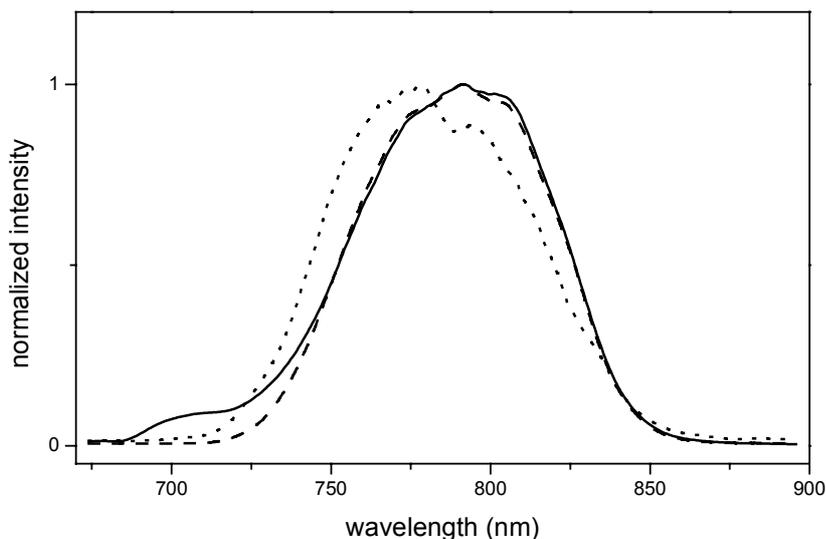


Abbildung 2.13: Die Spektren des Lasers hinter dem Auskoppelspiegel des Oszillators (gepunktet), der in den Verstärker eingekoppelten Impulse (gestrichelt) und der Ausgangsimpulse des Verstärkers (durchgezogen). Das Spektrum wird von der Verstärkung nur minimal beeinflusst.

Bedingt durch die hohe Dispersion, die den Impulsen vor allem im Faraday-Rotator und dem Polarisator aufgeprägt wird, sind die Impulse nach dem Durchgang durch den Verstärker auf mehrere Pikosekunden gestreckt. Um die Impulse wieder zu komprimieren, wurde daher ein Doppelpismenkompressor [36], bestehend aus vier Quarzglas-Brewsterprismen verwendet (siehe Kapitel 8.6). Der Abstand der Prismenapizes betrug dabei zwischen den ersten beiden

2 Cavity-Dumped Femtosekundenlaser

Prismen 15,5 cm, vom zweiten zum dritten Prisma 148 cm und zwischen den beiden letzten Prismen ebenfalls wieder 15,5 cm. Dieser Prismenkompressor stellt einen guten Kompromiss aus der Länge des Kompressors und des im Kompressor erzeugten Chirps höherer Ordnungen dar. Die Impulse am Ausgang dieses Kompressors wurden mithilfe einer SHG-FROG-Messung charakterisiert.

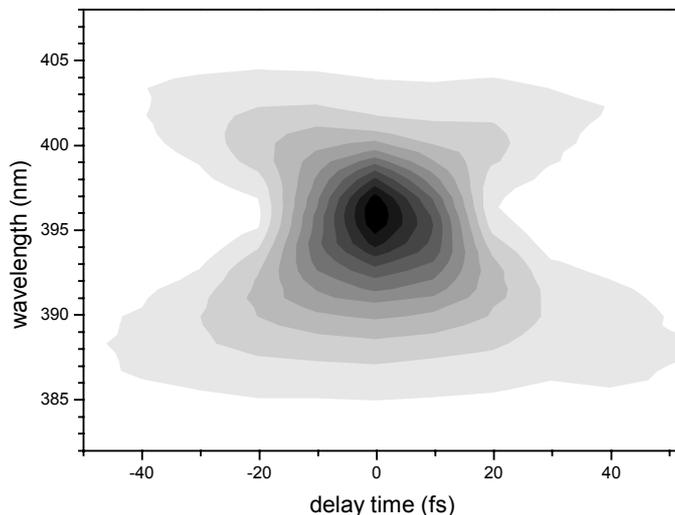


Abbildung 2.14: Die SHG-FROG-Messung der komprimierten, verstärkten Impulse.

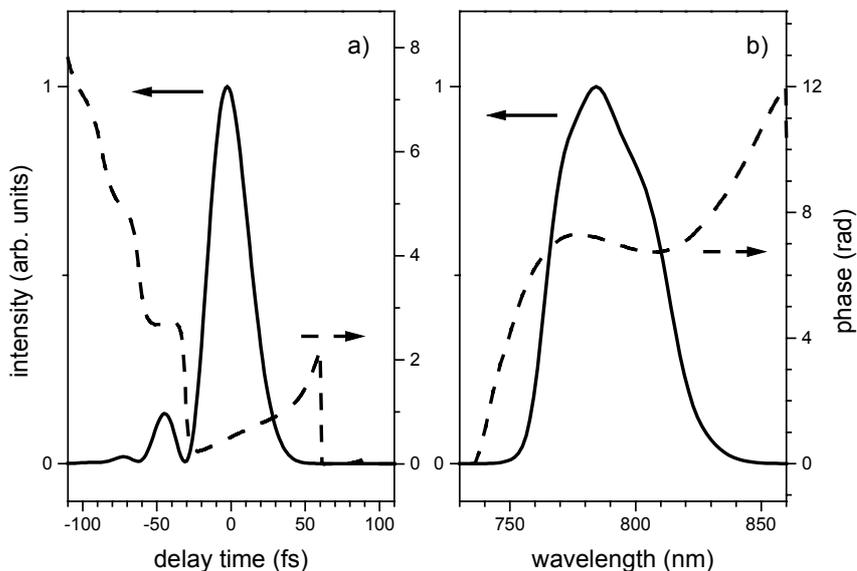


Abbildung 2.15: Das aus der FROG-Messung rekonstruierte elektrische Feld mit Amplitude und Phase a) und das ebenfalls in Amplitude und Phase rekonstruierte Spektrum der Impulse b).

Aus dieser in Abbildung 2.14 dargestellten Messung wurden mit dem Programm FROG 3.0 [37] das elektrische Feld und das Spektrum der Impulse sowohl in Amplitude, wie auch in Phase rekonstruiert. Schon im FROG selbst ist die charakteristische X-Form zu sehen, die auf einen kubischen Verlauf der spektralen Phase hindeutet. Dies ist auch in dem rekonstruierten Phasenverlauf in Abbildung 2.15b klar erkennbar.

Das rekonstruierte elektrische Feld des Impulses hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 31 fs. Für die Intensität des Impulses ergibt sich somit eine Halbwertsbreite (FWHM) von 23 fs. Die gute Qualität dieser Rekonstruktion ist am Spektrum erkennbar. Dieses unterscheidet sich nur minimal vom gemessenen. Die Impulse des Cavity-Dumped-Laser selbst liegen bei 17 fs. Die Verlängerung auf 23 fs ist akzeptabel und – wie der FROG zeigt – auf den Chirp dritter Ordnung, der mit dem Prismenkompressor nicht kompensiert werden kann bzw. davon sogar noch zusätzlich erzeugt wird, zurückzuführen. Mit zusätzlichen Impulsformmechanismen, wie z. B. einem verformbaren Spiegel [38], könnte hier sicherlich Abhilfe geschaffen werden und damit das Zeit-Bandbreite-Produkt, das mit den obigen Werten bei 0,8 liegt, näher an den für Gaußförmige Impulse minimalen Wert von 0,441 bringen.

2.4 Fazit

Der nachverstärkte Cavity-Dumped-fs-Laser ist in der Lage, Impulse von weniger als 25 fs Dauer zu liefern. Typischerweise war es möglich Impulse mit 25 – 35 nJ Energie aus dem Oszillator auszukoppeln. So können mit dem vorgestellten System verstärkte Impulse mit Energien von bis zu 100 nJ erzeugt werden. Damit ist die Energie dieser Impulse um mehr als eine Größenordnung höher als von Impulsen, wie sie mittels eines Femtosekundenoszillators erzeugt werden können. Mit diesen Impulsen ist es möglich, eine Vielfalt von Experimenten durchzuführen, insbesondere solche, für die es notwendig ist, Frequenzkonversionen durchzuführen, um für das Experiment geeignete Wellenlängenbereiche zugänglich zu machen.

Als Beispiel kann hier die Erzeugung von Femtosekundenimpulsen im mittelinfraroten Spektralbereich (MIR) von 7 – 20 μm genannt werden. Während dies bereits mit den Ausgangsimpulsen eines Oszillators möglich ist [39], führte der Einsatz eines CD-Lasers bereits zu einer beträchtlichen Steigerung der Impulsenergie um zwei Größenordnungen [40]. Der Einsatz von Mechanismen zur Beeinflussung der Impulsform im MIR ist damit bereits möglich [41]. Aufgrund der Verluste beim Durchgang durch den Impulsformer, würde hier ein verstärkter CD-Femtosekundenlaser sehr gut einsetzbar sein.

Auch für spektroskopische Experimente an Molekülen in Lösung bietet dieses System einige Möglichkeiten: Sub-30 fs-Impulse bei 800 und/oder 400 nm können mit Energien zur Verfügung gestellt werden, die sicherlich ausreichend sind, um als Anregimpulse zu dienen. Eine beispielhafte Rechnung liefert hier leicht den Beweis: Impulse mit 10 nJ Energie können mit

dem Verstärkersystem bei einer entsprechenden Anpassung des vorgestellten Frequenzverdopplungsaufbaus (siehe Abschnitt 2.1) auch bei einer Wellenlänge von 400 nm erzeugt werden. Geht man von einer Probenlösung aus, in der die zu untersuchenden Moleküle mit einem molekularen Extinktionskoeffizienten von $10.000 \text{ l} \cdot (\text{Mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ mit einer Konzentration von 2 mMol/l vorliegen – dies ist vergleichbar mit DHA [22] – und nimmt man eine Schichtdicke in der Küvette von 100 μm bei einem Fokusbereich von 50 μm an, so werden in der Probenlösung etwa 40 % der eingestrahnten Photonen absorbiert. Dabei werden etwa 3 % der Moleküle angeregt. Wenn man nun annimmt, dass die Absorption der Abfragephotonen im Bereich von nur 10 % liegt, so ergibt sich eine maximale Transmissionsänderung bei der Abfragewellenlänge im Promillebereich. Mit einem Lock-In-Verstärker sind solche Änderungen leicht nachzuweisen.

Vergleicht man die Impulsenergien noch mit denen, die bei Experimenten mit einer extrem hohen Zeitauflösung von etwa 15 fs an Oxazin 1 zur Verfügung standen (1,7 nJ mit 11 Hz Impulswiederholffrequenz [42]), so bestätigt dies die obige Abschätzung. Ebenso sollte es möglich sein, auch ultraviolette Impulse mit Energien von einigen 10 pJ als Anregimpulse einzusetzen, wobei hier wahrscheinlich die Grenze der Messempfindlichkeit erreicht werden dürfte.

Eine Erhöhung der Verstärkung durch stärkeres Pumpen des Verstärkerkristalls wäre daher erstrebenswert. Dies ist aber im derzeitigen Aufbau nicht möglich, da der zum Pumpen eingesetzte Millennia-X bereits an der Leistungsgrenze betrieben wird. Ein zweiter Pumplaser für den unabhängigen Betrieb von Oszillator und Verstärker wäre wünschenswert und würde den Betrieb dieses Systems sicher vereinfachen. Eine Erhöhung der Verstärkung wäre damit denkbar, so dass Impulsenergien im Bereich von 300 nJ bei 800 nm erreichbar sein sollten.

Vor kurzem wurde die Verstärkung der Impulse eines Titan-Saphir-Oszillators in einem cw-gepumpten Doppelpass-Verstärker gezeigt [43, 44]. Mit fast 60 W Pumpleistung konnten dabei die Impulse bei einer Wiederholffrequenz von 82 Mhz um etwas mehr als das vierfache verstärkt werden. Hier zeigt sich, dass die Anpassung der Impulswiederholffrequenz an die Fluoreszenzlebensdauer des oberen Laserniveaus bereits zu nahezu der selben Verstärkung führt und einen geeigneteren Ansatz darstellt, die Impulsenergie zu erhöhen.

3 Erzeugung von UV-Impulsen durch Frequenzverdopplung der Ausgangspulse eines NOPAs

Ein anderer Weg zur Erzeugung von kurzen Impulsen (< 30 fs) im UV besteht darin, die „Wunderwaffe“ NOPA¹ (siehe Anhang, Abschnitt 8.1) als Ausgangspunkt zu verwenden. Beim NOPA handelt es sich um einen nichtkollinear blau gepumpten optisch parametrischen Verstärker, der zur Erzeugung von ultrakurzen Impulsen (< 20 fs) im sichtbaren Spektralbereich entwickelt wurde [45-47]. Mithilfe des NOPAs ist es möglich, ein Titan-Saphir-Verstärkersystem, dessen Ausgangsimpulse bei 800 nm liegen, zu einem mächtigen Spektrometer mit über einen weiten Spektralbereich abstimmbaren Impulsen auszubauen. Während in früheren Arbeiten der NOPA im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt wurde, in dem dieses Konzept die Erzeugung kürzester Impulse von bis unter 5 fs [48, 49], ausgehend von Impulsen von mehr als 100 fs bei 800 nm erlaubt, wurde in dieser Arbeit der Abstimmbereich bis weit ins Infrarot erweitert.

Bei der Weiterentwicklung wurde hauptsächlich Wert darauf gelegt, Impulse von weniger als 30 fs Dauer über einen möglichst großen Abstimmbereich erzeugen zu können. Die Erzeugung kürzester Impulse von deutlich weniger als 10 fs, wie dies von den Arbeitsgruppen von Kobayashi und De Silvestri gezeigt wurde [48-50], wurde in dieser Arbeit nicht mit Nachdruck verfolgt. Es wurde mehr Wert auf die Erzeugung von abstimmbaren Impulsen gelegt, die mit vertretbarem Aufwand in spektroskopischen Experimenten an Molekülen in Lösung eingesetzt werden können. Gesteigerter Wert wurde ebenfalls auf die Erzeugung abstimmbarer Impulse im UV gelegt.

Die Erweiterung des Abstimmbereichs gelang vor allem durch die Erweiterung des NOPAs um eine zweite Verstärkungsstufe. Damit gelang es den Abstimmbereich direkt um den Bereich von 870 bis 1600 nm zu erweitern. Ein sehr aufwendiges Zurückverkippen der Impulsfront der bei der Erzeugung von sichtbaren Impulsen entstehenden nahinfraroten Idlerimpulsen [51] konnte so vermieden werden.

Der noch offene Bereich von etwa 700 bis 900 nm konnte durch den geschickten Einsatz von Kanten- und Bandpassfiltern im Weißlicht verkleinert werden. Um auch abstimmbare Impulse im Bereich der Fundamentalwellenlänge erzeugen zu können, wurde der Einsatz von zwei

¹ NOPA = Noncollinear phasematched Optical Parametric Amplifier

NOPAs notwendig. Mit dem ersten NOPA wurden Impulse bei 1000 – 1200 nm erzeugt, mit denen das für den zweiten NOPA nötige Kontinuum erzeugt wurde. Eine direkte Erzeugung von Impulsen im Bereich um 800 nm mit einem NOPA, bei dem ein mit 800 nm erzeugtes Weißlicht zum Einsatz kommt, ist aufgrund der Bildung von Doppelimpulsen durch die Selbstphasenmodulation in der Saphirscheibe nicht möglich.

Der NOPA steht nun als abstimmbare Femtosekundenimpulsquelle im Bereich von 480 bis 1600 nm zur Verfügung. Durch Verdopplung der Frequenz der Ausgangsimpulse eines NOPAs kann der nutzbare spektrale Bereich bis ins UV ausgedehnt werden.

Lochbrunner et al. [52, 53] verwendeten für die Untersuchung von HBT Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 350 nm. Diese Impulse wurden durch Frequenzverdopplung der Impulse eines einstufigen NOPAs erzeugt. Dabei wurden die Ausgangsimpulse des NOPAs zuerst in einem Prismenkompressor komprimiert und dann zur Frequenzverdopplung in einen 100 µm dicken BBO-Kristall fokussiert. Die so erzeugten Impulse mit etwa 100 nJ Energie wurden wiederum in einem Prismenkompressor komprimiert. Am Ort der Probe standen wegen der Verwendung von Aluminiumspiegeln zur Strahlführung nur noch ca. 20 nJ im Ultravioletten mit einer Impulsdauer von 25 fs zur Verfügung.

Mit der Entwicklung des zweistufigen NOPAs¹ standen im Bereich um 700 nm wesentlich energetischere Impulse zur Verfügung. Die typische Impulsenergie von ca. 5 µJ, wie sie mit einem mit 70 µJ gepumpten NOPA erreicht wird, bereitet jedoch einige Probleme bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen:

- Bei der direkten Konversion der gechirpeden Ausgangsimpulse des NOPAs wurden trotz Fokussierung nur sehr geringe Konversionseffizienzen von weniger als 10%, bei Verwendung einer Quarzlinse mit 100 mm Brennweite zur Fokussierung, erreicht. Die Verwendung einer Linse mit 200 mm Brennweite reduzierte die Konversionseffizienz auf unter 2%.
- Die Konversion der komprimierten Ausgangsimpulse, ohne diese zu fokussieren, bringt ebenfalls nur eine geringe Effizienz mit sich.
- Die Fokussierung der komprimierten Ausgangsimpulse in den BBO-Kristall führt aufgrund der sehr hohen Intensitäten sehr leicht zu unerwünschten Nebeneffekten, wie z. B. der Erzeugung eines Kontinuums.

Zur Umgehung dieser Problematik gibt es vielfältige Ansätze: Die Verwendung von Teleskopen oder langbrennweitigen Linsen zur Fokussierung und der anschließenden Kollimierung

¹ Im Folgenden wird unter NOPA immer ein zweistufiger NOPA verstanden.

sollte möglich sein. Zylinderlinsen wurden bereits erfolgreich zur Fokussierung in den BBO-Kristall eingesetzt [54].

Bei der Auswahl einer der Möglichkeiten wurden in die Überlegungen zusätzlich noch die Auswirkungen der einzelnen Aufbauten auf den Pump-Probe-Messplatz einbezogen. Den Chirp der nahinfraroten Impulse mit einem Prismenkompressor zu kompensieren, bedeutet, dass in dem Zweig der UV-Impulse ein sehr langer Strahlweg im Vergleich zu dem Abtastzweig mit nur einem Prismenkompressor für Impulse im Sichtbaren entsteht. Wird dann noch die UV-Erzeugung mit langbrennweitigen Linsen aufgebaut, so ist eine extrem lange Ausgleichsstrecke im Abtastzweig nötig. In einer theoretischen Untersuchung der Frequenzverdopplung kommen Sidick et al. [55, 56] zu dem Ergebnis, dass die spektrale Breite und die Impulslänge nicht davon abhängt, ob die Impulse vor oder nach der Frequenzverdopplung komprimiert werden, sofern es sich bei dem Chirp der Ausgangsimpulse nur um linearen Chirp handelt. Ausgehend von dieser Arbeit entstand die Idee, die nahinfraroten Impulse teilweise zu komprimieren, dann ihre Frequenz zu verdoppeln und schließlich die UV-Impulse optimal zu komprimieren.

Um die für diesen Aufbau nötigen optischen Wege kurz zu halten, wurden für die teilweise Komprimierung der nahinfraroten Impulse sogenannte „Chirped Mirrors“ (R&D Lézer-Optika Bt., Budapest) eingesetzt. Bei diesen dielektrischen Spiegeln ist die Eindringtiefe der spektralen Komponenten des Impulses unterschiedlich, so dass auf diese Weise negative Dispersion (vgl. Abbildung 3.1) erzeugt werden kann [57].

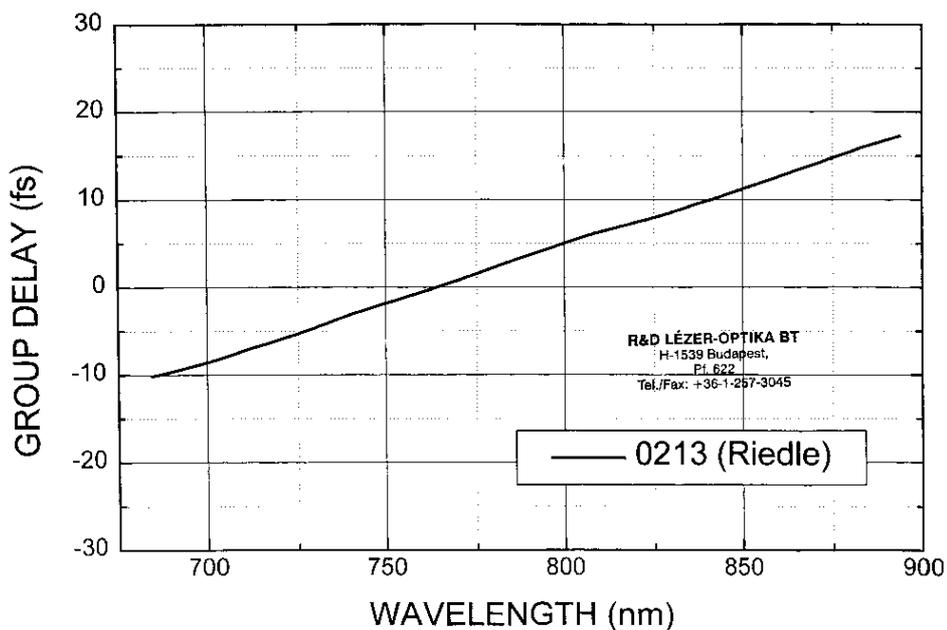


Abbildung 3.1: Die Gruppengeschwindigkeitsverzögerung, wie sie bei einer Reflexion an einem der verwendeten „Chirped Mirrors“ erzeugt wird (R&D Lézer-Optika Bt., Budapest).

Es zeigte sich, dass mit acht Reflexionen auf den „Chirped Mirrors“ eine hinreichend gute Vorkomprimierung erreicht wurde, um die Impulse mit einer Linse (Brennweite 200 mm,

Quarz) in den BBO-Kristall zu fokussieren. Mit dieser Kombination konnten aus nahinfraroten Impulsen bei 730 nm mit 7,4 μJ Impulsenergie, Impulse mit einer Energie von 2 μJ im Ultravioletten erzeugt werden. Dies entspricht einer Konversionseffizienz von mehr als 25%.

Die Erhöhung der Zahl der Reflexionen auf den „Chirped Mirrors“ führte dazu, dass im BBO-Kristall bereits ein Weißlicht erzeugt wurde. Dies ist an dem in Abbildung 3.2 gezeigten Spektrum zu erkennen. Noch deutlicher war dieser Effekt aber am Strahlprofil der UV-Impulse erkennbar. Der erzeugte Strahl war wesentlich divergenter als der ohne Weißlichterzeugung. Ursachen für diese Verbreiterung des erzeugten Spektrum könnten auftretende Selbstphasenmodulation oder das Entstehen einer Kerr-Linse im BBO-Kristall sein. Genauere Untersuchungen dieses Effekts stehen noch aus.

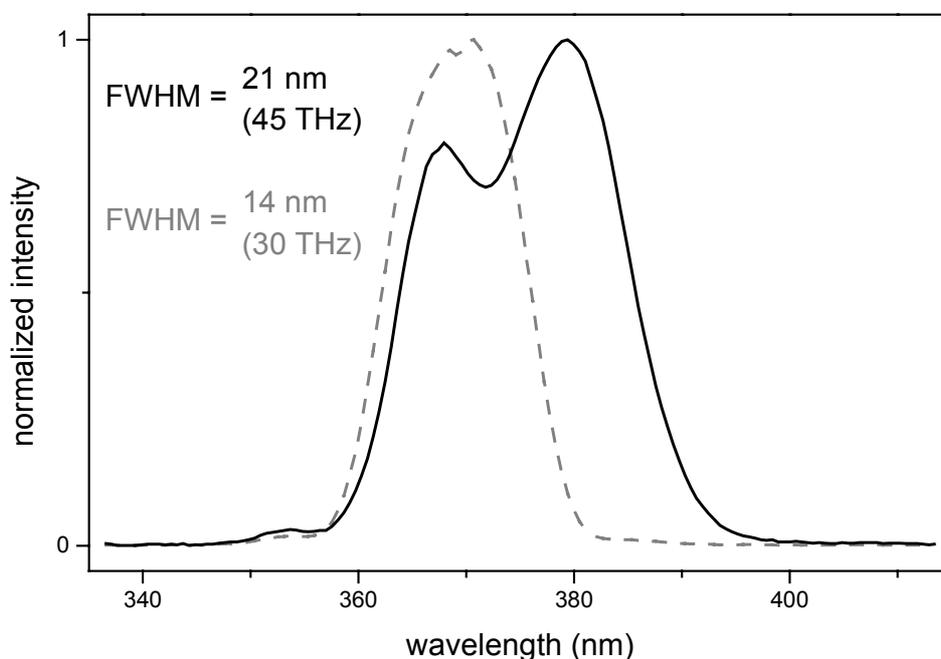


Abbildung 3.2: Bei sehr hohen Intensitäten im Kristall kommt es zu einer Verbreiterung des erzeugten Spektrums (schwarz). Im Vergleich dazu das Spektrum (grau, gestrichelt), dass unter normalen Bedingungen erzeugt wird.

Für die Experimente am DHA wurden typischerweise 4,5 μJ bei 700 nm zur Verdopplung verwendet. Die, wie oben beschrieben, erzeugten UV-Impulse wurden mit einer Linse mit 75 mm Brennweite kollimiert und in einem Prismenkompressor (Quarzprismen, 60° Apexwinkel) komprimiert. Nach dem Durchgang durch den Kompressor standen normalerweise 500 nJ im UV zur Verfügung. Die so erzeugten Impulse konnten auf unter 25 fs komprimiert werden (vgl. Abschnitt 5).

Mit einem NOPA ist es also möglich kürzeste abstimmbare Impulse im UV zu erzeugen. Zusammen mit den von Lochbrunner [53] verwendeten und den von Piel erzeugten und charakterisierten [54], sind dies die bisher kürzesten abstimmbaren Impulse im UV.

In anderen Arbeiten konnten durch Verdreifachung der Frequenz von Femtosekundenimpulsen in Luft [58] oder durch die Summenfrequenzerzeugung in einer gasgefüllten Hohlfasern [59, 60] kürzere, jedoch gar nicht oder nur über einen sehr engen Bereich abstimmbare Impulse erzeugt werden. Abstimmbare Impulse wurden zuvor lediglich mit Impulslängen von 50 fs [61] oder darüber gezeigt.

4 Ein Vergleich der beiden vorgestellten Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Erfahrungen mit zwei sehr unterschiedlichen Femtosekundenlasern gemacht. In diesem Abschnitt sollen nun diese Erfahrungen zusammengefasst und die beiden Systeme im Vergleich bewertet werden.

Das Cavity-Dumped-Titan-Saphir-System ist ein kompaktes Lasersystem, das in dem hier vorgestellten Aufbau eine Fläche von lediglich 1,5 m x 1,2 m auf dem optischen Tisch beansprucht. Sowohl selbstgebaute als auch kommerzielle regenerative Verstärkersysteme benötigen oft eine deutlich größere Fläche. Lediglich modernste Systeme (CPA-2001, Clark-MXR, Inc. bzw. Hurricane, Spectra Physics) haben einen geringeren Platzbedarf. Zur Kompaktheit des vorgestellten Systems trägt maßgeblich bei, dass nur ein Laser (Millennia-X, Spectra Physics) zum Pumpen von Oszillator und Verstärker benötigt wird. Dies reduziert auch die Gesamtkosten im Vergleich zu einem modernen regenerativen Verstärkersystem (z. B. CPA-2001, ca. DM 600.000) auf etwa die Hälfte.

Mit dem CD-Titan-Saphir-System können sub-30-fs-Impulse mit einer variablen Repetitionsrate im Bereich von 100 kHz bis 1 MHz erzeugt werden. Die Energie der Pulse liegt im Bereich von 100 nJ. Damit ist es möglich, auch bei der zweiten und dritten Harmonischen energiereiche ultrakurze Impulse zu erzeugen, die als Anregeimpulse für spektroskopische Experimente an Molekülen in Lösung geeignet sind.

Die cw-Verstärkung der Impulse mit einer an die Lebensdauer des Laserniveaus angepassten Repetitionsrate ist gegenüber der direkten Verstärkung des hochrepetierenden Oszillators [43, 44] von Vorteil. Dies zeigt sich bei der nur wenig kleineren Verstärkung trotz einer wesentlich geringeren Pumpleistung.

Das Cavity-Dumped-Titan-Saphir-System ist allerdings auch von einem in hohem Grad an Komplexität gekennzeichnet. Am Anfang des Systems ist die Impulserzeugung mit einer kritischen Impulsauskopplung gekoppelt. Ein typischer Kerrlinsen-modengekoppelter Titan-Saphir-Femtosekundenlaser muss an der Kante eines Stabilitätsbereichs des Resonators betrieben werden, um den gepulsten Betrieb gegenüber dem Dauerstrichbetrieb zu favorisieren. Bei einem Cavity-dumped Laser wird beim Auskoppeln ein sehr großer Anteil der im Resonator umlaufenden Energie ausgekoppelt. Dieser hohe Auskoppelgrad stellt eine Gefährdung des Impulsbetriebs dar, da die diesen aufrechterhaltende Kerrlinse nur durch die hohe Spitzenintensität entsteht und sich die Eigenschaften der Linse bei der Abnahme der Impulsenergie im Resonator ändern. Zusammen mit dem Betrieb des Lasers am Rande eines Stabili-

tätsbereichs hat dies zur Folge, dass die Justage des Resonators sehr empfindlich gegen äußere Störungen ist. Ein Weg zur Lösung dieses Problems könnte die Verwendung eines SESAMs¹ [62] im Resonator zur Unterstützung des Impulsbetriebs sein. Damit kann der Resonator so justiert werden, dass der Impulsbetrieb auch in der Mitte eines Stabilitätsbereichs möglich ist.

Das ganze System wird mit einem Millennia-X Festkörperlaser gepumpt, der maximal 10 W bei 532 nm liefert. Dies trägt wesentlich zur Kompaktheit des Systems bei, führt aber auch zu Nachteilen: Von den zur Verfügung stehenden 10 W werden ca. 40 % für den Oszillator benötigt. Mit dem übrigen Licht kann der Verstärkerkristall gepumpt werden. Um die in Abschnitt 2.3 beschriebene Verstärkung der Impulse um einen Faktor drei zu erreichen, muss ein extrem kleiner Fokus im Verstärkerkristall erzeugt werden. Die Justage des Überlapps ist daher sehr empfindlich. Dieser kritische Punkt konnte mit einer aktiven Strahlnachführung [35] beseitigt werden. Ein großes Problem bei dem System stellt allerdings der Pumplaser dar, der an der Grenze der Spezifikationen betrieben wird. Es ist leider nicht möglich, kleine Leistungsabnahmen beim Oszillator, die sich im Lauf der Zeit immer aufgrund von Staub und winzigen Dejustierungen einstellen, durch eine einfache Erhöhung der Ausgangsleistung des Pumplasers auszugleichen. Hier wäre die Trennung in je einen Pumplaser für Oszillator und Verstärker sehr hilfreich. Würden die vollen 10 W des Millennia-X für den Verstärker zur Verfügung gestellt, wäre eine deutlich höhere Verstärkung möglich.

Die hohe Dispersion, die den Impulsen vor Allem beim zweimaligen Durchgang durch den Faraday-Isolator aufgeprägt wird, hat sowohl Vor- als auch Nachteile. Einerseits führt die hohe Dispersion zu niedrigen Spitzenintensitäten im Verstärkerkristall, so dass keine unerwünschten nichtlineare Effekte auftreten. Andererseits erfordert sie den Einsatz von Kompressoren, die diese Dispersion wieder ausgleichen können. Vor allem die Dispersion dritter Ordnung, die bei der Komprimierung der Impulse mit einem Prismenkompressor noch erhöht wird, macht es derzeit unmöglich, die Impulse vollständig zu komprimieren. Der Einsatz eines Gitter-Prismen-Kompressors, mit dem dies möglich wäre, ist aber nicht sinnvoll, da die Verluste an den Gittern, die im Doppeldurchgang erzeugte Verstärkung wieder zunichte machen. Einen Ausweg hierfür könnte die Verwendung eines deformierbaren Spiegels [38] im Kompressor sein. Ein entsprechendes System soll aber in der Arbeitsgruppe erst noch aufgebaut und erprobt werden. Andere Methoden, wie z. B. ein SLM (Spatial Light Modulator) kommen aufgrund der hohen Verluste ebenfalls nicht in Frage.

Impulse, die aus einem in einer Monomodefaser erzeugten Kontinuum "herausgeschnitten" sind, haben zu wenig Energie, um als Pump-Impulse für Experimente an Molekülen in Lösung zu dienen. Die Kontinuumserzeugung an sich stellt große Anforderungen an den Aufbau des Spektrometers: Die Einkopplung der Impulse in einen Faserkern von nur 3 μm Durchmesser setzt eine hohe Stabilität der Strahlage im täglichen Betrieb voraus. Die aktive Strahl-

¹ SESAM = Semiconductor Saturable Absorber Mirror

nachführung im Verstärker leistet hierzu einen wichtigen Beitrag. Mit modernsten mikrostrukturierten Glasfasern [21] lässt sich ein Kontinuum über einen sehr großen Frequenzbereich erzeugen. Dies kann entweder direkt als breitbandiges Abtastlicht in Verbindung mit einer Vielkanaldetektion oder durch die Auswahl einzelner spektraler Anteile z. B. durch Maskieren in einem Prismenkompressor verwendet werden. Ebenso können über die Frequenzverdopplung von Teilen dieses Weißlichts im UV abstimmbare Abfrageimpulse erzeugt werden. So kann der gesamte Spektralbereich vom UV bis ins nahe Infrarot ohne Einschränkungen abgedeckt werden.

Beim 1 kHz-Verstärkersystem sind Impulserzeugung, Verstärkung und die Erzeugung verschiedener Wellenlängen voneinander entkoppelt. Die Impulserzeugung und -verstärkung ist hier schon soweit entwickelt, dass Geräte mit sehr guten Eigenschaften kommerziell erhältlich sind. Ihr Wartungsbedarf ist in der Regel wesentlich geringer als der eines Eigenbausystems. Derartige Systeme liefern typischerweise Impulse von 100 – 150 fs Dauer bei Impulsenergien von etwa 1 mJ.

Mit dem NOPA steht ein Frequenzkonverter zur Verfügung, der einen sehr großen Spektralbereich zugänglich macht. Zur guten Anwendbarkeit trägt vor allem die Tatsache bei, dass damit Impulsverkürzungen auf 1/5 bis 1/10 der Dauer der Pumpimpulse möglich sind. Am einfachsten lässt sich ein NOPA betreiben, wenn er mit Impulsen von 100 – 150 fs Dauer gepumpt wird. Für die Erzeugung von abstimmbaren Impulsen im 20 fs Bereich ist es also nicht notwendig, mit ähnlich kurzen Pulsen zu beginnen. Es hat sich sogar gezeigt, dass Impulse einer Dauer von 50 fs und darunter weniger gut geeignet sind, um einen NOPA zu betreiben als längere. Für ein Femtosekundenspektrometer, bei dem NOPAs zum Einsatz kommen, ist ein kommerzielles regeneratives Titan-Saphir-Femtosekunden-Verstärkersystem mit Spezifikationen, wie sie zuvor erwähnt wurden, bestens als Pumplichtquelle geeignet.

Die Stärke des NOPAs liegt gewiss bei der Frequenzkonversion in den sichtbaren Spektralbereich von 480 - 700 nm. Hier können kürzeste Impulse bis unter 10 fs Dauer mit Energien im Bereich von einigen Mikrojoule erzeugt werden. Durch Frequenzverdopplung dieser sichtbaren Impulse können Impulse im Ultravioletten Spektralbereich von ca. 240 – 350 nm mit Energien von ca. 1 μ J erzeugt werden. Auf diese Weise können Impulse von weniger als 30 fs Dauer im UV erzeugt werden. Auch der nahinfraroten Spektralbereich von 900 – 1600 nm ist mit einem NOPA zugänglich. Auch hier können noch sehr gut Impulse erzeugt werden, wobei mit zunehmender Wellenlänge die Impulslänge bis ca. 50 fs zunimmt und die Impulsenergie bis auf wenige Mikrojoule abnimmt. Die Justage des NOPAs wird in diesem Spektralbereich sehr dadurch erleichtert, dass die dabei entstehenden Signal-Impulse¹ im sichtbaren Spektrum

¹ Im Allgemeinen gilt bei OPAs die Konvention, dass die entstehenden Photonen mit der kürzeren Wellenlänge als Signal-Photonen und die langwelligeren als Idler-Photonen bezeichnet werden.

liegen. Die noch offenen „Löcher“ im Spektralbereich bei 700 – 900 nm und zwischen 350 und 480 nm können durch geeignete, trickreiche Filterung des Weißlichts verkleinert werden.

Im Bereich der fundamentalen Wellenlänge des Verstärkersystems ist es jedoch schwierig, den NOPA zur Erzeugung kurzer abstimmbarer Impulse zu verwenden. Mit der Verwendung von zwei NOPA-Stufen und eines Zwischenweißlichts ist es jedoch möglich, auch im Bereich von 800 nm abstimmbare Impulse von weniger als 30 fs Dauer zu erzeugen. Allerdings ist dieser Weg recht kompliziert und stellt noch hohe Anforderungen an den Experimentator. Durch die Frequenzverdopplung dieser Impulse sollte es auch möglich sein, kurze abstimmbare Impulse im Bereich von 400 nm zu erzeugen. Dies wurde bis jetzt jedoch noch nicht gezeigt.

Ein Nachteil des 1 kHz-Systems liegt unter Anderem in der Repetitionsfrequenz. Mit Gating-Techniken lassen sich Messempfindlichkeiten von 10^{-4} erreichen. Dagegen ermöglicht die hohe Repetitionsfrequenz im Bereich von 100 kHz bis 1 MHz des Cavity-Dumped-Systems sehr empfindliche Meßmethoden wie z. B. die Lock-in-Technik anzuwenden. Hiermit können Empfindlichkeiten von 10^{-6} bis 10^{-7} erreicht werden. Mit sehr ausgeklügelten Methoden ist es sogar möglich, die Empfindlichkeit auf 10^{-9} zu steigern [14]. Eine sehr große Erfahrung mit der Datenerfassung bei 1 kHz-Systemen am Lehrstuhl hat dazu beigetragen, dass die erreichbare Empfindlichkeit bei allen Messungen genutzt werden konnte.

Es zeigt sich, dass beiden Konzepte Stärken und Schwächen haben. Sie sollten eher als gegenseitige Ergänzung denn als Konkurrenz angesehen werden.

5 Charakterisierung von Femtosekundenimpulsen – Auf dem Weg zu einer Autokorrelation von ultravioletten Impulsen

Für die Verwendung von Femtosekundenimpulsen in spektroskopischen Experimenten ist es wichtig und wünschenswert, dass diese Impulse auch präzise charakterisiert werden können. Im Bereich des sichtbaren und nahinfraroten Spektrums hat sich zu diesem Zweck die Autokorrelationsmessung zweiter Ordnung in dünnen optisch nichtlinearen Kristallen bewährt. Diese Charakterisierungsmethode beruht auf der Erzeugung der zweiten Harmonischen im Kristall. Aufgrund der dafür notwendigen Phasenanpassung ist es z. B. in β -Bariumborat (BBO) – einem für diese Anwendung sehr weit verbreiteten Kristall – nur möglich, Licht zu frequenzverdoppeln, dessen Wellenlänge größer als 410 nm ist¹ (vgl. Abbildung 5.1) [63]. Für andere Kristalle ist diese Grenze noch weiter ins Sichtbare verschoben.

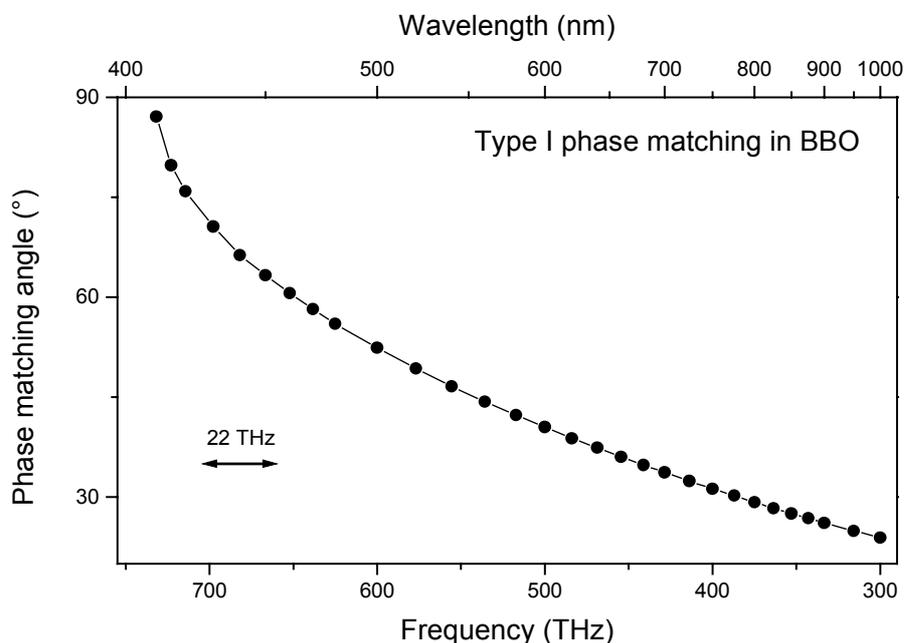


Abbildung 5.1: Die Typ I Phasen Anpassungskurve für die Frequenzverdopplung in BBO. Die spektrale Breite von 22 THz entspricht der Halbwertsbreite (FWHM) des Spektrums eines bandbreitenbegrenzten Gaußförmigen 20 fs Impulses.

¹ Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass hier Typ I Phasen Anpassung vorausgesetzt wird.

Will man Impulse von 20 fs Dauer frequenzverdoppeln, so muss man dafür Sorge tragen, dass das ganze Spektrum des Impulses verdoppelt werden kann, d. h. dass der Kristall eine ausreichende Akzeptanzbandbreite besitzt. Bei 420 nm liegt die Akzeptanzbandbreite von Typ-I-BBO bei $2,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}$. Um einen 20 fs langen Gaußförmigen Impuls frequenzverdoppeln zu können, muss eine Akzeptanzbandbreite von 22 THz bzw. 733 cm^{-1} erreicht werden können. Dies bedeutet, dass der Kristall höchstens $38 \text{ }\mu\text{m}$ dick sein darf. Im Vergleich dazu liegt die Akzeptanzbandbreite für die Frequenzverdopplung von Impulsen bei 800 nm bei $17,2 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}$. Hier kann der Kristall sogar $230 \text{ }\mu\text{m}$ dick sein, um 20 fs-Impulse zu unterstützen. Es zeigt sich also, dass für die Autokorrelation von Impulsen im blauen und violetten Spektralbereich extrem dünne Kristalle verwendet werden müssen. Diese können teilweise nicht mehr freitragend hergestellt werden, so dass neben einer kleinen Konversion aufgrund der geringen Dicke auch noch Probleme mit der Befestigung des Kristalls, wie zuvor geschildert (siehe Abschnitt 2.2), auftreten können.

5.1 Autokorrelationsmessungen basierend auf Zwei-Photonen-Absorption im Detektor

Eine andere Methode zur Messung der Autokorrelation wurde von Reid et al. 1997 [64] vorgestellt. Die Messung der Autokorrelation erfolgte hier über Zwei-Photonen-Absorption in einer Leuchtdiode (LED¹). Hier wird die Bandstruktur des Halbleiters, aus dem die LED hergestellt ist, ausgenutzt: Ein Photon hat eine zu geringe Energie, um ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Mit einer Zwei-Photonen-Absorption kann die Bandlücke jedoch überwunden werden. So steht ein Detektor zur Verfügung, dessen Ausgangssignal in einer quadratischen Abhängigkeit zur eingestrahnten Intensität – eine notwendige Voraussetzung zur Verwendung in einem Autokorrelator – steht.

Dieses Konzept wurde von mehreren Gruppen weiterentwickelt: Der nächste Schritt war, die Leuchtdiode, deren aktive Halbleiterschicht in der Regel hinter einer mehrere Millimeter dicken Kunststoffschicht verborgen ist, durch eine Photodiode zu ersetzen. Ranka et. al. wählten eine GaAsP-Photodiode [65], um die Autokorrelationen von Titan-Saphir-Femtosekundenlasern zu messen. Die Bandlücke in GaAsP ist so groß, dass eine lineare Absorption erst bei 680 nm einsetzt. Von einer solchen Photodiode können Fenster und Schutzschichten entfernt werden, so dass die zu messenden Impulse direkt auf den Halbleiter auftreffen. Mit einer derart bearbeiteten Photodiode war es möglich, die Autokorrelation von nur 6 fs langen Impulsen zu messen, wobei ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei einer vergleichbaren Messung in einem $15 \text{ }\mu\text{m}$ dünnen BBO-Kristall erreicht wurde. Bei

¹ LED: Ligth Emitting Diode

dieser extremen „Impulskürze“ ist die Photodiode dem nichtlinear optischen Kristall also überlegen.

Von Feuerer et al. wurde dieses Konzept in den sichtbaren Spektralbereich übertragen [66]. Sie führten Messungen mit einer SiC-Photodiode durch, die eine größere Bandlücke von 3.1 eV aufweist. Dies entspricht einer Wellenlänge von 420 nm. Mit einer solchen Photodiode wurden auch Autokorrelations- und Kreuzkorrelationsmessungen von Impulsen mit weniger als 20 fs durchgeführt [67] und die Überlegenheit dieser Methode gegenüber nichtlinear optischen Kristallen mit begrenzter Akzeptanzbandbreite gezeigt.

In der eigenen Arbeit wurde zur Charakterisierung der Impulse des Cavity-Dumped-Lasers ebenfalls eine GaAsP-Photodiode (Hamamatsu G1116) erfolgreich eingesetzt. Ebenso erfolgreich konnte diese Methode zur Charakterisierung der mit dem NOPA erzeugten Impulse im nahen Infrarot verwandt werden. Hier wurde eine Silizium-Photodiode (Hamamatsu S1336-44Q) eingesetzt. In Abbildung 5.2 ist eine exemplarische Autokorrelationsmessung bei 1400 nm zu sehen.

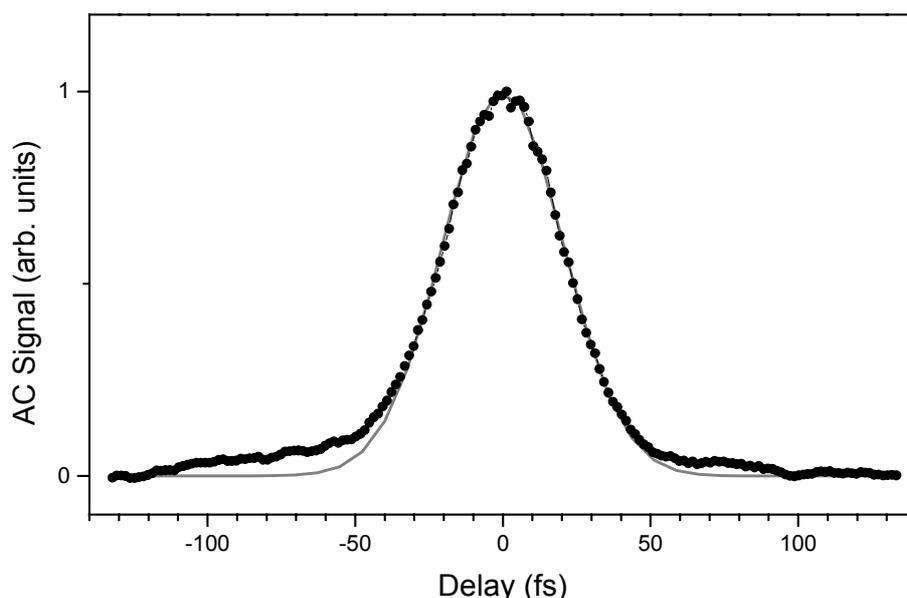


Abbildung 5.2: Die Autokorrelation von Impulsen mit einer Zentralwellenlänge von 1400 nm. Die Autokorrelation wurde mithilfe der Zweiphotonenabsorption in einer Silizium-Photodiode gemessen. Die Impulslänge beträgt 31 fs bei Annahme von sech²-förmigen Impulsen.

Ein anderer Weg wurde von Rudolph et al. eingeschlagen [68]: Sie nutzten die Zwei-Photonen-Photoleitfähigkeit in ZnSe aus. Die Bandlücke von 2.6 eV erlaubt es, damit Dauern von Impulsen im Bereich von 480 bis 950 nm zu bestimmen. In Ermangelung einer Photodiode aus diesem Material, wurden bei diesem Experiment zwei Metallelektroden in Form einer

Interdigitalstruktur auf ein ZnSe-Substrat aufgebracht, um so die Widerstandsänderung in dem kleinen Gebiet des Fokus messen zu können. Das zugrunde liegende Messprinzip ist dem der Autokorrelationsmessung mit Photodioden ähnlich: Hier muss die Photonenenergie ebenfalls kleiner als die Bandlücke des verwendeten Materials sein, die doppelte Photonenenergie jedoch größer. Auf diese Weise können dann mit einer Zwei-Photonen-Absorption freie Ladungsträger im Leitungsband erzeugt werden, die zu einer Verringerung des Widerstands zwischen den Metallelektroden führen.

Es gelang sogar, mit dieser Technik, die Autokorrelation von Impulsen im UV bei 267 nm zu messen. [69] Dafür wurden Metallelektroden auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Die große Bandlücke von 9 eV erlaubt nur die Nutzung für Impulse mit einer Zentralwellenlänge von weniger als 280 nm. Also sollte auch mit diesem Detektor der Bereich von 300 – 400 nm, in dem die Anregimpulse für das DHA-Experiment liegen, nicht zugänglich sein. Diese beiden Experimente legen jedoch den Schluss nahe, dass bei geeignetem Basismaterial auf diese Weise auch andere Spektralbereiche erreicht werden können.

Mit Lithiumniobat (LiNbO_3), das eine Bandlücke von 4,0 eV [70] aufweist, sollte es möglich sein, einen Detektor für Impulse im Sichtbaren zu haben. Elemente mit ähnlicher Bauart wie in den beiden zuvor beschriebenen Experimenten werden in der Gruppe von A. Wixforth eingesetzt. Von dort konnten mehrere LiNbO_3 -Substrate mit metallischen Interdigitalstrukturen bekommen werden. Es war damit jedoch nicht möglich, eine quadratische Abhängigkeit des Widerstands von der eingestrahlten Intensität im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich nachzuweisen, die Voraussetzung für eine Autokorrelationsmessung ist. Der Widerstand hing bei allen untersuchten Bauelementen, die z. T. unterschiedliche Elektrodenstrukturen aufwiesen, linear von der eingestrahlten Intensität ab. Eine mögliche Erklärung dafür sind Verschmutzungen im LiNbO_3 -Substrat. Dies ist sehr wahrscheinlich, da die Detektoren ohne besondere Schutzumgebung (Vakuum o. ä.) benutzt wurden.

Wünschenswert für eine UV-Autokorrelationsmessung wäre ein Detektor, der ein elektrisches Signal proportional zur Zwei-Photonen-Absorption liefert. Dies bedeutet, dass die spektrale Empfindlichkeit eines solchen Detektors im Sichtbaren mehrere Größenordnungen unter der Empfindlichkeit im UV liegt. Im Allgemeinen werden solche Detektoren als „Solar-blind“ bezeichnet. Von großem Vorteil wäre dabei natürlich die kommerzielle Verfügbarkeit.

Bei der Suche nach einem solchen Detektor erschien der Flammendetektor „UV-TRON“ von Hamamatsu geeignet [71]. Dabei handelt es sich um eine bipolare Röhre. Die Funktionsweise des Detektors beruht auf dem Photoeffekt. Im Gegensatz zu einem Photomultiplier ist das Innere jedoch mit einem speziellen Gas gefüllt, so dass der Detektor wie eine Gasentladungsröhre funktioniert. Dieser Sensor ist im Bereich von 185 bis 260 nm empfindlich, wobei die Grenze bei 185 nm vom Fenstermaterial bestimmt sein dürfte.

Zunächst wurde dieser Detektor untersucht, indem die Zahl der vom Detektor gelieferten Stromimpulse gegen die eingestrahlte Intensität aufgetragen wurden. Mit Laserimpulsen von maximal 20 nJ bei ca. 500 nm ergab sich eine deutlich nichtlineare Abhängigkeit. Die in der doppellogarithmischen Auftragung in Abbildung 5.3 eingepasste Gerade hat eine Steigung, die sogar größer als 2 ist. Also ist eine mehr als quadratische Abhängigkeit der Detektorantwort zur eingestrahlichten Intensität vorhanden.

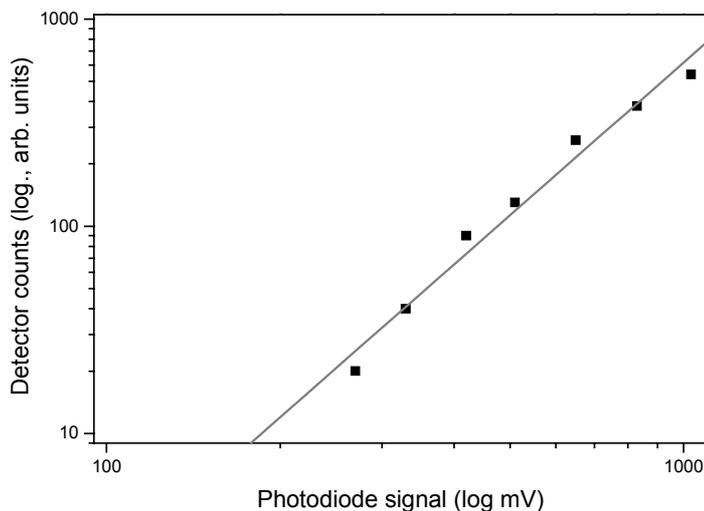


Abbildung 5.3: Die Intensitätsabhängigkeit des Detektors in doppellogarithmischer Auftragung. Die Steigung der an die Daten angepassten Gerade beträgt 2,4.

Es konnte mit diesem Detektor erfolgreich eine Autokorrelationsmessung durchgeführt werden. Diese ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Diese Autokorrelationskurve ist stark verrauscht und mit einem großen Untergrund behaftet. Eine große Schwierigkeit bei der Messung mit dem Flammendetektor lag in dessen elektrischem Verhalten. Als Maß für die Intensität der auf die Elektrode treffenden UV-Strahlung (bzw. in diesem Fall, der sichtbaren Laserimpulse) werden Stromimpulse abgegeben, deren Frequenz proportional zur Intensität ist. Die Sättigung wird dabei schon bei 1200 Pulsen pro Minute erreicht. Eine rauschärmere Autokorrelationsmessung durch mehr Mittelungen zu erreichen, würde zu unverhältnismäßig langen Messzeiten für eine Autokorrelation führen und ist daher nicht praktikabel. Die in Abbildung 5.4 gezeigte Autokorrelationsmessung erforderte bereits eine Mittelung von mehr als einer Sekunde pro Messpunkt. Um das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, müsste die Mittelungszeit an jedem Messpunkt auf mehr als das zehnfache ausgedehnt werden. Für eine „on-line“-Autokorrelationsmessung eines UV-Impulses, z. B. zur Optimierung eines Prismenkompressors, ist die Verwendung des Flammendetektors als nichtlineares Element ungeeignet.

Trotz dieser Schwierigkeiten mit dem Rauschen wurde mit diesem Detektor erfolgreich eine Autokorrelation gemessen. Damit ist gezeigt, dass Detektoren in dieser oder ähnlicher Bauart

zur Messung von Autokorrelationen geeignet sind. Für die Verwendbarkeit wäre es allerdings wünschenswert, Verbesserungen am Detektor vorzunehmen.

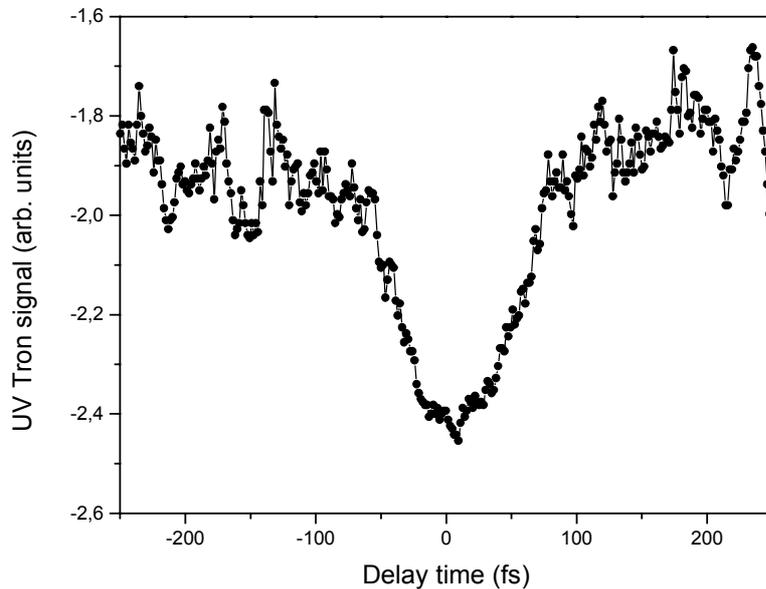


Abbildung 5.4: Eine Autokorrelationsmessung, wie sie mit dem Flammendetektor durchgeführt wurde. Das Signal ist sehr verrauscht und mit einem Untergrund von dreifacher Höhe des Signals behaftet.

Ein geeignetes Material für den gesuchten Detektor könnte auch Diamant sein. Diamant weist eine Bandlücke von 5,5 eV [72] auf und wird daher eher bei den Isolatoren als bei den Halbleitern eingeordnet. Die Eignung von Diamant für die Autokorrelationsmessung von Impulsen in diesem Spektralbereich wird vor allem dadurch bestätigt, dass bereits Autokorrelationsmessungen von UV-Impulsen durchgeführt wurden, bei denen die Transmissionsänderung aufgrund von Zwei-Photonen-Absorption in einer Diamantscheibe ausgenutzt wurde [73, 74]. Dabei wurden Impulse von mehreren Mikrojoule Energie benutzt, wie sie in den molekülspektroskopischen Experimenten, die in dieser Arbeitsgruppe durchgeführt werden, jedoch nicht zur Verwendung kommen. Ebenso waren die damals verwendeten Impulse von 180 fs deutlich länger, als die zu charakterisierenden UV-Impulse der DHA-Experimente.

In der Kernphysik werden Diamantdetektoren zum Nachweis hochenergetischer Strahlung genutzt. Dies legte den Schluss nahe, dass geeignete Detektoren kommerziell verfügbar sein sollten. Die lange Zeit einzigen Detektoren, die beschafft werden konnten, stammen von der Firma Centronic, Großbritannien. Hierbei handelt es sich um einen lichtabhängigen Widerstand (DSP/02/25). Laut Datenblatt sind bei diesem Detektor Gold-Elektroden auf einem 100 μm dicken polykristallinen Diamantfilm aufgebracht. Über das Material, auf das dieser Film aufgebracht ist, konnten keine Informationen erhalten werden.

Der Detektor wurde sowohl mit frequenzverdoppelten Impulsen vom Cavity-Dumped Lasersystem als auch mit frequenzverdoppelten Impulsen eines regenerativen 1 kHz-Verstärkersystems untersucht. Die Photonenenergie dieser Laserimpulse liegt bei etwas über 3 eV. Mit einer Zwei-Photonen-Absorption sollte es also möglich sein, die Bandlücke von Diamant zu überwinden.

In Abhängigkeit von der auf den Detektor eingestrahlten Intensität wurde die am Detektorwiderstand abfallende Spannung gemessen. Mit dem Cavity-Dumped-Laser wurden dabei Intensitäten bis etwa $0,7 \text{ GW/cm}^2$ erreicht. Mit dem 1 kHz-System sogar bis 100 GW/cm^2 . In Abbildung 5.5b ist deutlich eine lineare Antwort des Detektors auf die eingestrahlte Intensität zu erkennen. Die Messung mit energiereicheren Impulsen vom 1 kHz-System ist in Abbildung 5.5a dargestellt. Bei niedrigen Intensitäten ist hier ebenfalls eine lineare Abhängigkeit von Detektorsignal und Intensität erkennbar. Bei etwa 50 GW/cm^2 setzt eine Sättigung des Detektors ein. Die maximale Intensität führte sogar zu einer Beschädigung des Detektors. Auf der Oberfläche des Diamantfilms entstand ein grauer Fleck. Dieser lässt möglicherweise sich durch die Umwandlung von Diamant in Graphit oder amorphen Kohlenstoff an der Oberfläche bzw. an Korngrenzen erklären.

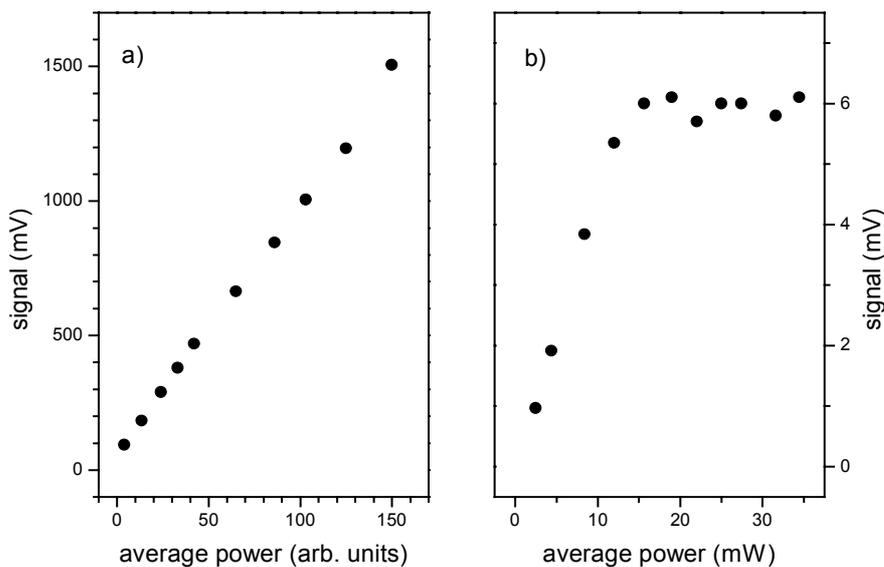


Abbildung 5.5: Die Intensitätsabhängigkeit des Diamantdetektors. Die Werte in Diagramm a) wurden mit frequenzverdoppelten Impulsen des CD-Laser mit einer maximalen Intensität von $0,7 \text{ GW/cm}^2$ gemessen. Die Detektorantwort ist in diesem Intensitätsbereich linear. In b) ist die Intensitätsabhängigkeit des Detektors, gemessen mit frequenzverdoppelten Impulsen eines regenerativen Verstärkers, bis zu einer maximalen Intensität von 100 GW/cm^2 , gezeigt. Bei niedrigen Intensitäten ist auch hier eine lineare Detektorantwort erkennbar. Ab etwa der Hälfte der Maximalintensität tritt Sättigung ein.

Dieser Detektor ist offensichtlich nicht geeignet, um eine Autokorrelation von UV-Impulsen zu messen. Die lineare Abhängigkeit des Detektorsignals rührt höchstwahrscheinlich von Verunreinigungen im Diamantfilm her. Obwohl der Film eine hohe chemische Reinheit besitzt, treten an den Korngrenzen graphitartige oder amorphe Kohlenstoffkonformationen auf. Diese Defekte wirken als Fallen für freie Ladungsträger und erhöhen so deren effektive Lebensdauer. Dies trägt einerseits zur Erhöhung der Photoleitfähigkeit im ultravioletten Spektralbereich jenseits von 220 nm bei, macht aber andererseits die Anwendung als nichtlineares Element in einem Autokorrelator unmöglich.

5.2 Kreuzkorrelationsmessungen zur Bestimmung der Impulslänge

Die momentan einzig praktikable Methode zur Bestimmung der Dauer der ultravioletten Anregimpulse in den Experimenten besteht darin, die Kreuzkorrelation mit dem sichtbaren (oder nahinfraroten) Abfrageimpuls zu messen. Diese kann entweder mit Summen- oder Differenzfrequenzerzeugung in einem nichtlinear optischen Kristall (hier: BBO) gemessen werden. Aus der von einer Autokorrelation bekannten Dauer der Abfrageimpulse kann dann die Dauer der Anregimpulse berechnet werden. Um den Fehler, der wegen der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der beiden Impulse im Kristall entsteht, so gering als möglich zu halten, muss hier ein möglichst dünner Kristall verwendet werden. Aus Gründen der besseren (breiteren) Phasenanpassung ist es sinnvoll, die Kreuzkorrelation über die Differenzfrequenzerzeugung zu messen. Die Differenzfrequenzmessung funktioniert hier ähnlich wie ein NOPA, der (im Fall der DHA-Experimente) mit 350 nm gepumpt wird. Werden die UV-Impulse unter einem kleinen Winkel gegen die sichtbaren Impulse in den Kristall eingestrahlt, so wird die Akzeptanzbandbreite stark erhöht. Für die Differenzfrequenzerzeugung ist sie für den Fall 350 nm / 600 nm etwa fünfmal so groß wie für die Summenfrequenzerzeugung (14,3 bzw. $2,7 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}$) [63]. Die Differenzfrequenzerzeugung wurde während der Experimente am DHA erfolgreich eingesetzt. Ein Beispiel dafür folgt am Ende dieses Kapitels.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, die Kreuzkorrelation mittels Zwei-Photonen-Absorption in einem dünnen Quarzfenster ($160 \mu\text{m}$) zu messen und dabei die Transmissionsänderung zu detektieren. Eine beispielhafte Messung mit Anregimpulsen bei 350 nm und Abtastimpulsen bei 568 nm ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Obwohl die Summe der Photonenenergien bei nur 5.7 eV liegt, für die Bandlücke von Quarz jedoch Werte zwischen 7.8 eV [75] und 9 eV [69] angegeben werden, und somit die Summe der beiden Photonen nicht ausreicht, die Bandlücke zu überwinden, kann eine Transmissionsabnahme beobachtet werden.

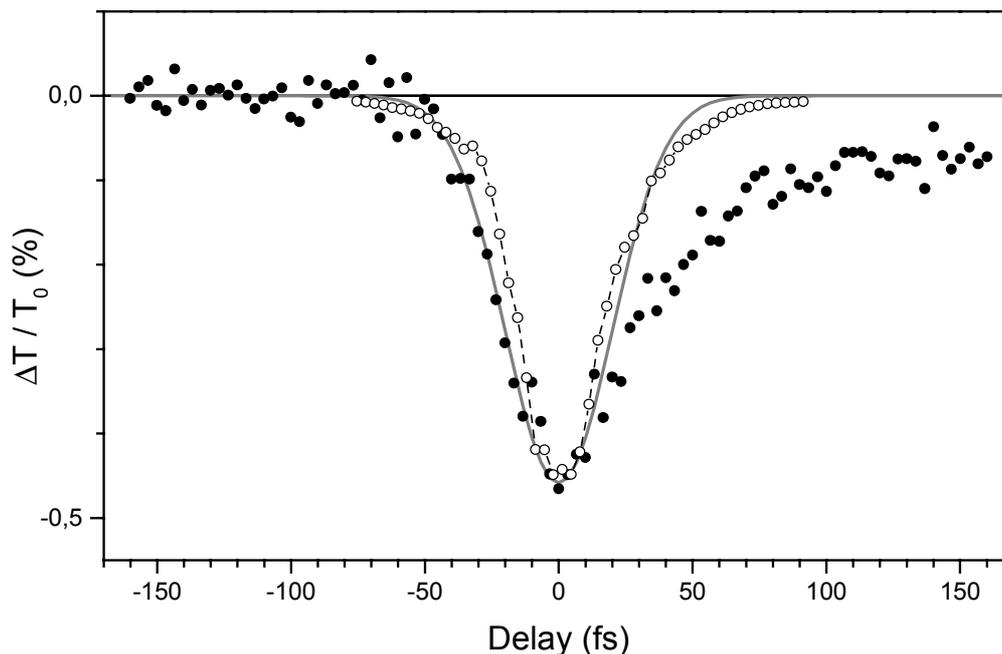


Abbildung 5.6: Die Kreuzkorrelation von Impulsen mit 350 und 568 nm Zentralwellenlänge, gemessen mithilfe der Zwei-Photonen-Absorption in einer 160 μm dicken Quarzscheibe. Gefüllte schwarze Kreise: die Messpunkte. Im Vergleich dazu die Kreuzkorrelation gemessen durch Differenzfrequenzerzeugung in BBO (offene Kreise) und eine an die steilere Flanke angepasste Gaußkurve (grau).

Das nur sehr schwache Signal von knapp 5 Promille Transmissionsabnahme am Zeitnullpunkt ist leicht verrauscht. Außerdem bleibt, nachdem der UV-Impuls das Scheibchen passiert hat, noch ein Sockel von etwa 1 Promille stehen. Worauf dieser zurückgeführt werden kann, ist nicht ganz klar. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Reitze et al. [76] bei der Zweiphotonen-Absorption in einer Silizium-Schicht und von Reuther et al. [74] bei einer auf Zweiphotonen-Absorption basierenden Kreuzkorrelationsmessung in Diamant gemacht. Der Sockel wurde in beiden Fällen Ladungsträger-induzierter Absorption zugeschrieben. Dies wurde in [76] aus dem Abklingverhalten des Sockels geschlossen, das vergleichbar mit der Auger-Rekombinationsrate in Silizium ist. Dieser Prozess findet auf einer Zeitskala von mehr als 10 ps statt [77]. Aufgrund des Messbereichs von nur ca. 300 fs können aus der in Abbildung 5.6 gezeigten Kurve keine definitiven Rückschlüsse auf derartige Prozesse gezogen werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kurve deutlich asymmetrisch ist. Dies ist gut an der grauen Gaußkurve, die an die Flanke bei negativen Verzögerungszeiten angepasst wurde, erkennbar. Diese Asymmetrie ist nicht auf die Impulse zurückzuführen, sondern hängt sehr wahrscheinlich ebenfalls mit den Prozessen zusammen, die zur Bildung des Sockels führen.

Die zum Vergleich gestrichelt dazugezeichnete Kreuzkorrelation, wie sie in BBO mit Differenzfrequenzmischung gemessen wurde, ist deutlich rauschärmer. Ihre Kreuzkorrelations-

breite ist etwas kürzer. Dies könnte mit der nicht über den ganzen Spektralbereich der Impulse optimalen Phasenanpassung zusammenhängen. Untersuchungen von Lochbrunner et al. [67] haben dies gezeigt. Der Unterschied ist im vorliegenden Fall nur gering: Eine an die BBO-Messung angepasste Gaußkurve hat eine volle Halbwertsbreite (FWHM) von 43 fs. Die Halbwertsbreite der grauen Gaußkurve beträgt 47 fs.

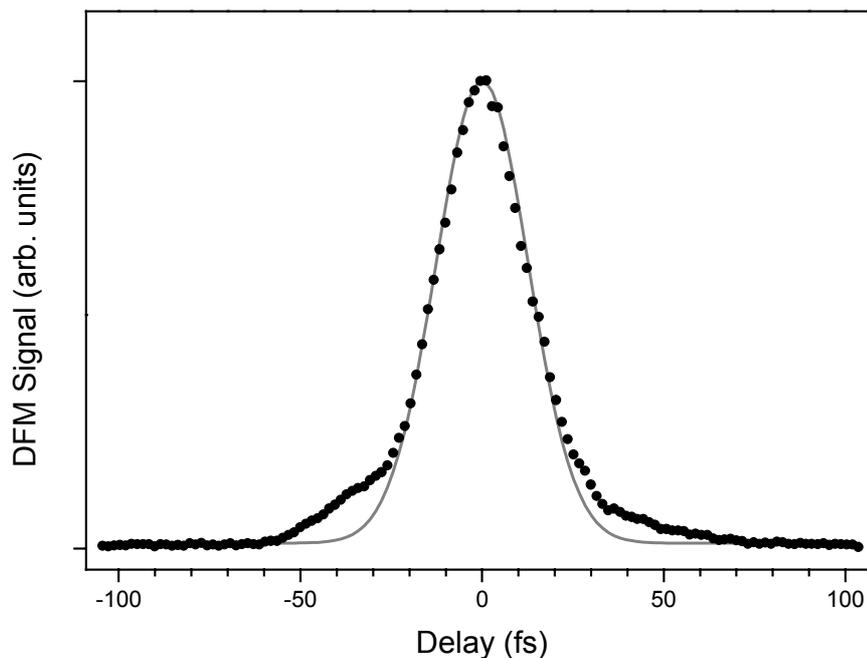


Abbildung 5.7: Die Kreuzkorrelation von Impulsen bei 350 und 568 nm, die im Rahmen der Experimente am DHA mittels Differenzfrequenzerzeugung in einem 25 μm dicken BBO-Kristall gemessen wurde. Die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt 30 fs.

Auch aufgrund der besseren Handhabbarkeit wurde während der Experimente die Kreuzkorrelation immer mittels Differenzfrequenzmischen in einem 25 μm dicken BBO-Kristall gemessen. Eine typische Kreuzkorrelationsmessung ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Diese Messung entstand durch Differenzfrequenzmischen von Impulsen der Wellenlängen 350 nm (Anregung) und 568 nm (Abfrage). Die Füße zu beiden Seiten des Maximums deuten auf nicht kompensierte Dispersion dritter und höherer Ordnungen hin. Aus der Kreuzkorrelationsbreite von 30 fs und der Dauer des Abfrageimpulses von 18 fs ergibt sich bei der Annahme von gaußförmigen Impulsen eine Dauer des ultravioletten Impulses von 24 fs.

6 Die Primärdynamik des Schaltprozesses vom DHA zum s-trans-VHF

Photochrome organische Substanzen sind von großem Interesse wegen ihrer potenziellen Anwendung als wiederbeschreibbare Photospeicher. Bei den meisten Moleküle, die als photochrome Schalter in Frage kommen, löst die optische Anregung eine cis-trans-Isomerisierung, den Bruch einer Bindung oder auch einen intramolekularen Protontransfer aus. Auch bei **Dihydroazulenmolekülen** (DHA) löst die Einwirkung von ultraviolettem Licht den Bruch einer Bindung im Fünfring des Azulenteils des Moleküls aus. Das so entstandene Molekül gehört zur Gruppe der **Vinyheptafulvene** (VHF). Je nach Substituenten folgt nun noch eine cis-trans-Isomerisierung des VHF-Moleküls um den Endzustand des Schaltprozesses zu erhalten.

An der Universität Regensburg beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von Prof. Daub schon seit mehreren Jahren mit photochromen Schaltermolekülen. Als Basis dieser Arbeit dienen Derivate des Dihydroazulenmoleküls. Durch die Synthese verschiedener Abwandlungen des Moleküls mit verschiedenen Substituenten wird dabei versucht, den Schaltprozess zu verstehen bzw. zu beeinflussen. Das DHA-Modellmolekül funktioniert als unidirektionaler optischer Schalter zum VHF: Die Rückreaktion vom VHF zum DHA kann bisher nicht durch Lichteinwirkung gestartet werden, sondern läuft über den Zeitraum von einigen Stunden thermisch ab [22].

Als Modellsubstanz für einen optischen Schalter ist DHA/VHF trotz oder gerade wegen der unidirektionalen Photoreaktion interessant, weil es bei Raumtemperatur eine hohe Quanteneffizienz für die DHA-VHF-Umwandlung von bis zu 0,6 [22] hat. Die Absorptionsspektren von DHA und VHF unterscheiden sich auch deutlich [22, 78-80], so dass eine eindeutige Identifizierung der „Schalterstellung“ möglich ist.

In der Regensburger Arbeitsgruppe wurden die Eigenschaften des DHA/VHF-Schaltermoleküls im Wesentlichen mit Cyclovoltammetrie [80] und cw-Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektroskopie [22] untersucht. Dabei wurden verschiedene Substanzen in verschiedensten Lösungsmitteln untersucht. Die spektralen Eigenschaften wurden bei einzelnen Derivaten über einen großen Temperaturbereich - von Raumtemperatur bis -196 °C - erfasst [22]. Des Weiteren stehen bei einigen der DHA-Derivate Informationen über die Gestalt des Moleküls aus Röntgenstrukturanalysen zur Verfügung [81, 82]. Alle diese Experimente tragen zur genauen Charakterisierung von Ausgangs- und Endzustand des Schaltprozesses bei. Aus diesen Messungen konnten einige Hinweise über die Reaktion vom DHA zum

VHF gewonnen werden, über den direkten Ablauf können diese Daten aber nur wenig aussagen. Lange stammten die einzigen Daten, die Aussagen über die Reaktion selbst machen können, von spektroskopischen Experimenten an einzelnen DHA-Derivaten mit einer Zeitauflösung im Nanosekundenbereich [22]. Der wesentliche Schluss, der aus diesen Messungen gezogen werden kann, lautet, dass die Reaktion im Rahmen der Zeitauflösung dieser Experimente (ca. 20 ns) schon komplett abgelaufen ist. Erst vor kurzem wurde ein DHA-Derivat (1-DHA), bei dem aufgrund einer sterischen Hinderung keine cis-trans-Isomerisierung stattfindet, mit femtosekundenspektroskopischen Methoden untersucht [83]. Mit der Zeitauflösung jenes Experiments konnte gezeigt werden, dass die photochemische Reaktion vom 1-DHA zum zugehörigen VHF innerhalb von weniger als 10 ps abläuft. Über die Primärdynamik im Bereich der ersten 100 - 200 fs war es aufgrund der Zeitauflösung von 560 fs allerdings nicht möglich, eine Aussage zu machen. Nur Experimente mit einer Zeitauflösung von unter 50 fs können Aufschluss über alle an der Reaktion beteiligten Prozesse liefern. Als Beispiel kann hier der ballistische Protontransfer in 2-(2'-Hydroxy-phenyl)benzothiazol (HBT) [53], der innerhalb von maximal 60 fs abläuft, genannt werden. Die genaue Kenntnis des Reaktionsablaufs ist bei der systematischen Entwicklung eines Schalters, der zur Informationsspeicherung verwendet werden kann, äußerst wichtig.

Das Struktur des in dieser Arbeit untersuchten 1,8a-Dihydro-2-(p-cyanophenyl)azulen-1,1-dicarbonitril-Moleküls (DHA) ist aus einer Röntgenstrukturanalyse [82] bekannt. In Abbildung 6.1 ist erkennbar, dass der Siebenring des Moleküls nicht planar sondern bootähnlich verformt ist.

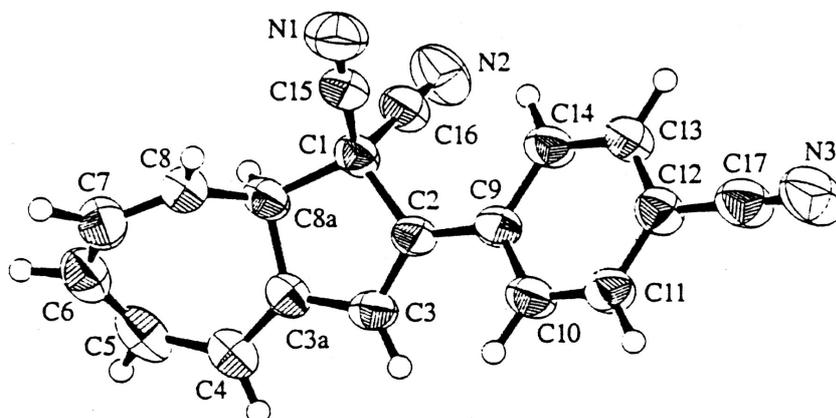


Abbildung 6.1: Struktur des 1,8a-Dihydro-2-(p-cyanophenyl)azulen-1,1-dicarbonitril-Moleküls (DHA) aus Ref. [82].

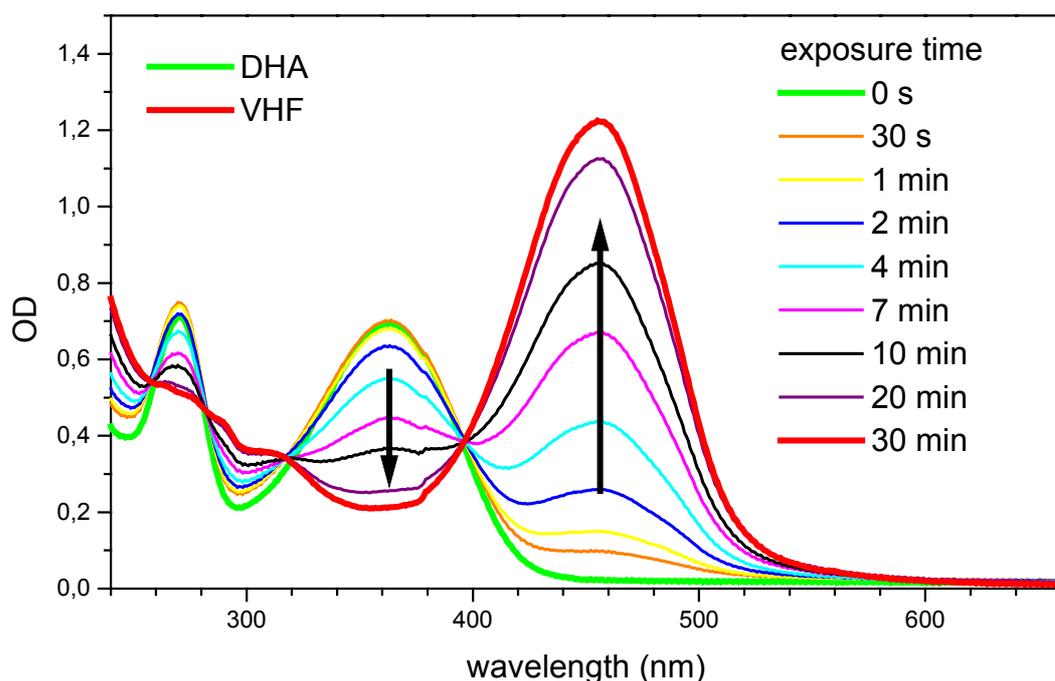


Abbildung 6.3: Veränderungen des Absorptionsspektrums während der Belichtung von in Cyclohexan gelöstem DHA bei 365 nm.

Dieses Verhalten bietet einen guten Ansatz zur Untersuchung der Primärdynamik des photoinduzierten Schaltprozesses vom DHA zum VHF. Mit einem Femtosekundenimpuls im Bereich der S_1 -Bande des DHA kann die Reaktion gestartet werden. Aus der zeitlichen Änderung der Transmission im Bereich der VHF-Bande sollte es dann möglich sein, Rückschlüsse auf die primären Schritte dieser Reaktion zu ziehen.

6.1 Die femtosekundenspektroskopische Untersuchung der Primärdynamik

Die im Folgenden beschriebenen Femtosekunden-Anreg-Abfrage-Experimente wurden alle mit Anregimpulsen bei 350 nm durchgeführt¹. Die Details zum Femtosekundenspektrometer und den Messungen sind im Anhang (Kapitel 8.2 bzw. 8.3) zu finden. Die Wellenlänge der

¹ Diese Wellenlänge ist gegenüber dem Absorptionsmaximum der S_1 -Bande etwas blauverschoben. Sie wurde gewählt, um mit dem gleichen Aufbau auch andere Moleküle spektroskopieren zu können, ohne zeitaufwendige Umbauten vornehmen zu müssen.

Abfrageimpulse wurde zwischen 495 nm und 690 nm variiert¹. Die Zeitauflösung aller Messungen lag im Bereich von 40 fs. Mit dieser extrem hohen Zeitauflösung sollten alle Prozesse, die wesentlich zur Primärdynamik des Schaltprozesses beitragen, beobachtbar sein. Die Abfragewellenlängen von 495 nm bis 610 nm liegen im Bereich des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des VHF. Die weiter rot verschobenen Wellenlängen liegen nicht mehr im Bereich dieser Bande. Ein kürzlich vorgestelltes Experiment [83] zeigte, dass auch mithilfe dieser Abfragewellenlängen Informationen über die Reaktionsdynamik gewonnen werden können, da in den Daten, die bei diesen Wellenlängen gewonnen wurden, Informationen über Absorption zu höheren Zuständen und auch über stimulierte Emission enthalten sein können, nicht jedoch über Absorption aus einem Grundzustand.

6.1.1 Messungen mit Abfragewellenlängen im sichtbaren Bereich des Spektrums

Für die Diskussion der Dynamik wurde exemplarisch die Kurve der Messung bei 568 nm ausgewählt. Diese, in Abbildung 6.4 dargestellte, Messkurve zeigt einen komplexen Verlauf der relativen Transmissionsänderung. Direkt am Zeitnullpunkt setzt eine starke Absorption ein, die sehr schnell wieder abklingt. Über mehrere hundert Femtosekunden bleibt dann eine schwache Absorption zurück. Im weiteren Verlauf nimmt die Absorption schließlich wieder langsam exponentiell zu. Eine zeitweise Dominanz der Kurve durch Fluoreszenz ist nicht zu erkennen. Dazu müsste das Transmissionssignal über die Nulllinie ansteigen. Über diese Grundtendenz sind während der ersten Pikosekunde zusätzlich noch gedämpfte oszillatorische Anteile erkennbar. Mit Ausnahme dieser Oszillationen wird der Verlauf der gemessenen Kurve von einer triexponentiellen Funktion gut wiedergegeben. Die bei den anderen Abfragewellenlängen gemessenen Kurven weisen ein ähnliches Verhalten auf, das sich ausnahmslos durch die Verwendung dreier Exponentialfunktionen anpassen lässt. Die Diskussion wird im Folgenden daher exemplarisch für die mit einer Abfragewellenlänge von 568 nm gemessene Kurve geführt.

¹ Die Abfragewellenlängen waren bei: 495 nm, 530 nm, 545 nm, 568 nm, 590 nm, 610 nm, 628 nm, 640 nm, 665 nm, 690 nm und 1000 nm.

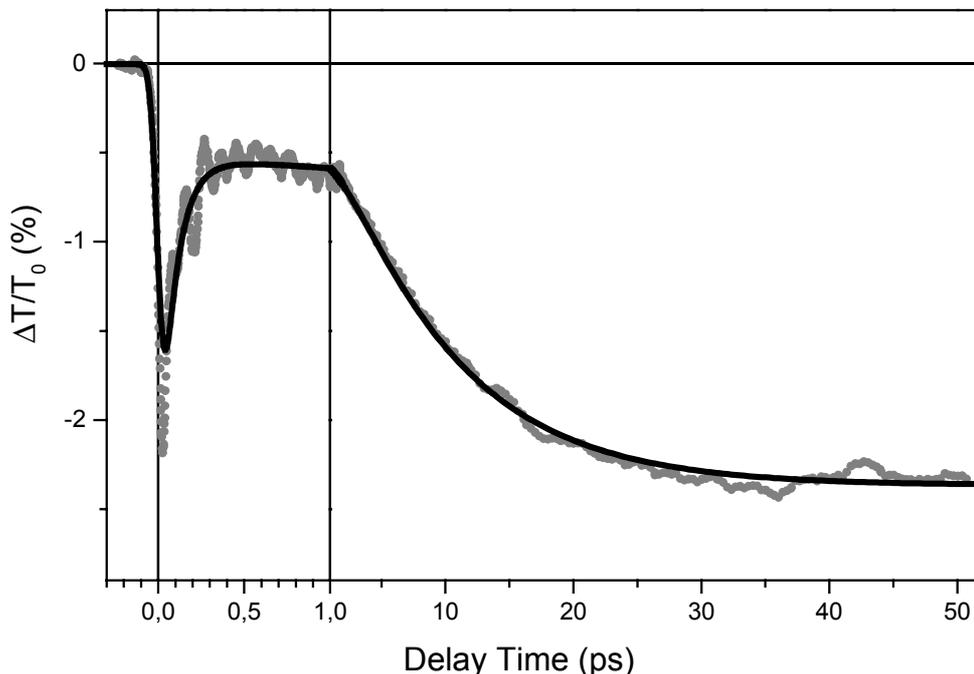


Abbildung 6.4: Relative Transmissionsänderung bei $\lambda_{\text{probe}} = 568 \text{ nm}$ nach der Anregung von DHA bei $\lambda_{\text{pump}} = 350 \text{ nm}$. Der Verlauf während der ersten Pikosekunde ist zur Verdeutlichung der ultraschnellen Dynamik gespreizt dargestellt. Die Messwerte sind als graue Punkte gezeichnet. Die schwarze Linie gibt den triexponentiellen Anteil des angepassten Modells wieder. Die deutliche Differenz zwischen der schwarzen Kurve und den Messdaten im Bereich des Zeitnullpunkts ist auf die hier nicht mit einbezogenen oszillatorischen Anteile zurückzuführen.

Wie auch z. B. in Experimenten am Azulen [28, 84, 85] und HBT [53, 85] gezeigt, ist es möglich, selbst solche komplexen Dynamiken in Einzelprozesse zu zerlegen. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am DHA ist eine solche Zerlegung im Anhang in Kapitel 8.3.2 dargestellt. Die Anpassung an die gemessenen Kurven erfolgte mithilfe einer Funktion $F(t)^1$, bestehend aus drei exponentiellen Zerfällen und einer Stufenfunktion, sowie zwei exponentiell gedämpften Oszillationen.

$$F(t) = F_{\text{exp}}(t) + \left(A_{o1} \cdot e^{-t/\tau_{o1}} \cdot \cos(\omega_1 t + \varphi_1) + A_{o2} \cdot e^{-t/\tau_{o2}} \cdot \cos(\omega_2 t + \varphi_2) \right) \cdot \theta(t) \quad (6.1)$$

mit

¹ $\theta(t)$ ist die Heavyside'sche Stufenfunktion. Bei der Datenanpassung wurde, wie im Anhang detailliert beschrieben ist, die Faltung der Funktion $F(t)$ mit einer Gaußfunktion, die die Gerätefunktion widerspiegelt, verwendet. Der Übersichtlichkeit halber wurde diese Faltung hier aber weggelassen.

$$F_{\text{exp}}(t) = (A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} + A_3 \cdot e^{-t/\tau_3} + A_S) \cdot \theta(t) = S_{\text{fit}}(t) \cdot \theta(t) \quad (6.2)$$

Im vorliegenden Fall bei der Abfragewellenlänge von 568 nm führte dies zu den in Tabelle 6.1 aufgeführten Werten für Amplituden und Zerfallszeiten :

Index i	Amplitude A_i der relativen Transmissionsänderung (%)	Zerfallszeit τ (ps)
1	-2,06	0,09
2	-0,57	2,1
3	2,40	9
S	-2,38	-

Tabelle 6.1: Die Amplituden und Zeitkonstanten der drei exponentiellen Anteile und des stufenförmigen Anteils der Anpassung an die Messkurve bei $\lambda_{\text{probe}} = 568$ nm.

Die auf diese Weise erhaltenen Amplituden und Zerfallszeiten lassen sich jedoch nicht auf direktem Wege einzelnen Zuständen zuordnen. Daher ist auch fraglich, ob es sich bei der dritten Exponentialfunktion wirklich um die Beschreibung eines fluoreszierenden Prozesses, worauf die positive Amplitude hindeutet, handelt.

Eine genaue Analyse kann nur stattfinden, wenn ein mikroskopisches Modell aufgestellt wird, mit dem einzelne Prozesse der Primärdynamik beschrieben werden können. Dazu ist die vorliegende Funktion $F(t)$ ein guter Ansatzpunkt. Sie zeigt deutlich, dass ein Modell gewählt werden muss, bei dem drei unterscheidbare Zerfallszeiten/Zerfallsraten vorhanden sind. Aus den vier angepassten Amplituden kann man schließen, dass dabei vier Zustände die tragende Rolle spielen.

Ein geeignetes Modell, das diese Voraussetzungen erfüllt, ist ein Ratengleichungsmodell, das auf drei nacheinander ablaufenden Prozessen basiert, wie es in Abbildung 6.5 skizziert ist. Dieses Ratengleichungsmodell berücksichtigt lediglich die exponentiellen Komponenten der an die Messdaten angepassten Funktion. Die beobachteten Oszillationen sind vermutlich auf Gerüstschwingungen zurückführbar. Diese unterstützen sicherlich den untersuchten Prozess, der im wesentlichen aber auch ohne Berücksichtigung der Schwingungen beschrieben werden kann. Zur einer ersten Beschreibung des Prozesses wird daher ein Modell verwendet, das nur die exponentiellen Teile der Fitfunktion $F(t)$ wiedergibt (siehe Anhang, Abschnitt 8.3.2). Dieses Ratengleichungsmodell wird im Folgenden aufgestellt und die zeitliche Entwicklung einzelner Zustände durch geeignete Umrechnung der Lösung erhalten. Ein anderer Ansatz, die zeitliche Entwicklung der Zustände zu finden, ist die Anwendung der *singular-value-decomposition* (SVD) [86].

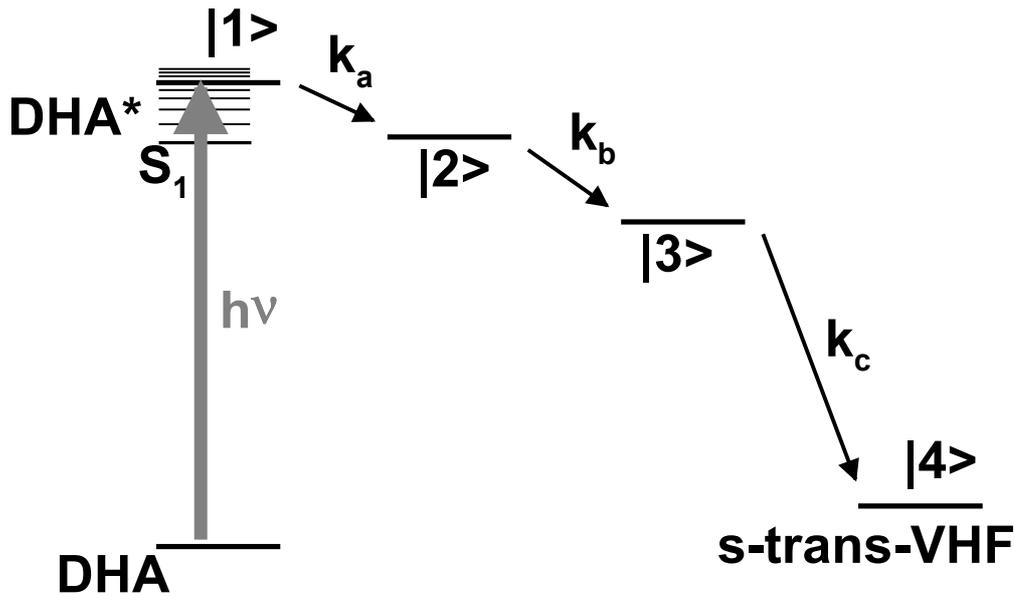


Abbildung 6.5: Das Ratengleichungsmodell, das zur Beschreibung der Primärdynamik verwendet wurde. Die Lage der Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ wurde bei dieser Skizze willkürlich gewählt.

Das in Abbildung 6.5 vorgestellte Ratengleichungsmodell lässt sich über vier gekoppelte Differentialgleichungen beschreiben:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_1(t) &= -k_a \cdot n_1(t) \\
 \dot{n}_2(t) &= k_a \cdot n_1(t) - k_b \cdot n_2(t) \\
 \dot{n}_3(t) &= k_b \cdot n_2(t) - k_c \cdot n_3(t) \\
 \dot{n}_4(t) &= k_c \cdot n_3(t)
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Die Funktionen $n_i(t)$ geben die Besetzung der Zustände $|i\rangle$ zur Zeit t wieder. Mit den Anfangsbedingungen $n_1(t=0) = n_{10}$ und $n_2(t=0) = n_3(t=0) = n_4(t=0) = 0$ erhält man die folgende Lösung:

$$\begin{aligned}
 n_1(t) &= n_{10} \cdot e^{-k_a \cdot t} \\
 n_2(t) &= n_{10} \cdot \left[-\frac{k_a}{k_a - k_b} \cdot \left(e^{-k_a \cdot t} - e^{-k_b \cdot t} \right) \right] \\
 n_3(t) &= n_{10} \cdot \frac{k_a \cdot k_b}{(k_a - k_b) \cdot (k_a - k_c) \cdot (k_b - k_c)} \cdot \left[(k_b - k_c) \cdot e^{-k_a \cdot t} - (k_a - k_c) \cdot e^{-k_b \cdot t} + (k_a - k_b) \cdot e^{-k_c \cdot t} \right] \\
 n_4(t) &= n_{10} \cdot \left\{ \frac{1}{(k_a - k_b) \cdot (k_a - k_c) \cdot (k_b - k_c)} \cdot \right. \\
 &\quad \left. \cdot \left[k_b \cdot k_c \cdot (k_b - k_c) \cdot e^{-k_a \cdot t} - k_a \cdot k_c \cdot (k_a - k_c) \cdot e^{-k_b \cdot t} + k_a \cdot k_b \cdot (k_a - k_b) \cdot e^{-k_c \cdot t} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

Bei dieser Lösung ist klar zu erkennen, dass der zeitliche Verlauf der Besetzungsdichten $n_i(t)$ allein von den Raten k_x bestimmt wird. Ersichtlich ist auch, dass die einzelne Besetzungs-

dichte im Allgemeinen von mehr als einer Rate abhängt. Mit dem Ratengleichungsmodell ist es möglich, die zeitliche Entwicklung der Besetzung der an der Reaktion beteiligten Zustände zu berechnen [87, 88]. Die experimentell gewonnene Kurve kann aus der zeitlichen Entwicklung der beteiligten Zustände $|i\rangle$ unter Verwendung geeigneter Amplituden $a_i(\lambda)$ für die optischen Übergangsstärken ebenfalls rekonstruiert werden:

$$S_{rate}(\lambda, t) = \sum_{i=1}^4 a_i(\lambda) \cdot n_i(t) \quad (6.5)$$

und schreibt man $n_i(t)$ in der Form

$$n_i(t) = \sum_{l=a}^c \left(n_{l0} \cdot \eta_{li} \cdot e^{-k_l \cdot t} \right) + n_{l0} \cdot \eta_{di} \quad (6.6)$$

erhält man¹

$$\begin{aligned} S_{rate}(\lambda, t) / n_{10} &= \sum_{i=1}^4 a_i(\lambda) \cdot \left(\eta_{di} + \sum_{l=a}^c \eta_{li} \cdot e^{-k_l \cdot t} \right) = \\ &= a_4(\lambda) \cdot \eta_{d4} + \sum_{i=1}^4 a_i(\lambda) \cdot \sum_{l=a}^c \eta_{li} \cdot e^{-k_l \cdot t} = \\ &= a_4(\lambda) \cdot \eta_{d4} + \sum_{l=a}^c \left(\sum_{i=1}^4 a_i(\lambda) \cdot \eta_{li} \right) \cdot e^{-k_l \cdot t} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Schreibt man nun die angepasste Funktion aus Gleichung 6.2 in der Form

$$S_{fit}(\lambda, t) = A_s(\lambda) + \sum_{j=1}^3 A_j(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_j}} \quad (6.8)$$

so erkennt man sofort, dass die Amplituden $a_i(\lambda)$ des Ratengleichungsmodells aus den Amplituden $A_j(\lambda)$, die durch die Anpassung des Modells gewonnen wurden, ausgedrückt werden können, sofern man jede der Raten k_i mit einer Zerfallszeit τ_j assoziiert.

¹ Es gilt $\eta_{b1} = \eta_{c1} = \eta_{d1} = 0$, $\eta_{c2} = \eta_{d2} = 0$ und $\eta_{d3} = 0$.

Man erhält so z. B. für $k_a=1/\tau_1$, $k_b=1/\tau_2$ und $k_c=1/\tau_3$ ¹:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= n_{10} \cdot (\eta_{a1} \cdot a_1 + \eta_{a2} \cdot a_2 + \eta_{a3} \cdot a_3 + \eta_{a4} \cdot a_4) \\
 A_2 &= n_{10} \cdot (\eta_{b2} \cdot a_2 + \eta_{b3} \cdot a_3 + \eta_{b4} \cdot a_4) \\
 A_3 &= n_{10} \cdot (\eta_{c3} \cdot a_3 + \eta_{c4} \cdot a_4) \\
 A_4 &= n_{10} \cdot \eta_{d4} \cdot a_4
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

Dies kann aufgelöst werden zu:

$$\begin{aligned}
 a_4 &= \frac{A_S}{n_{10}} \\
 a_3 &= \frac{A_3 \cdot (k_a - k_c) \cdot (k_b - k_c) + a_4 \cdot n_{10} \cdot k_a \cdot k_b}{n_{10} \cdot k_a \cdot k_b} = \frac{A_3 \cdot (k_a - k_c) \cdot (k_b - k_c) + A_S \cdot k_a \cdot k_b}{n_{10} \cdot k_a \cdot k_b} \\
 a_2 &= \frac{A_2 \cdot (k_a - k_b) \cdot (k_b - k_c) + a_3 \cdot n_{10} \cdot k_a \cdot k_b - a_4 \cdot n_{10} \cdot k_a \cdot k_c}{n_{10} \cdot k_a \cdot (k_b - k_c)} \\
 a_1 &= \frac{A_1 \cdot (k_a - k_b) \cdot (k_a - k_c) + a_2 \cdot n_{10} \cdot k_a \cdot (k_a - k_c) - a_3 \cdot n_{10} \cdot k_a \cdot k_b + a_4 \cdot n_{10} \cdot k_b \cdot k_c}{n_{10} \cdot (k_a - k_b) \cdot (k_a - k_c)}
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Die Amplituden $a_i(\lambda)$ sind Eigenschaften der Zustände $|i\rangle$, die mit den Formeln 6.10 aus den Parametern der Datenanpassung bestimmt werden können. Diese Amplituden $a_i(\lambda)$ sind negativ proportional zu den Extinktionskoeffizienten ε_i der Zustände $|i\rangle$.

Ein Wert $a_i(\lambda) > 0$ bedeutet, dass die stimulierte Emission gegenüber der transienten Absorption zu höheren Zuständen überwiegt. Wenn $a_i(\lambda) < 0$ ist, trifft genau das Gegenteil zu.

Das Ratengleichungsmodell legt eine Reihenfolge der Raten k_l fest. Aus der an die Kurve angepassten Funktion $F(t)$ geht jedoch keine spezifische Abfolge der Zerfallszeiten τ_j hervor. Aufgrund der drei Raten/Zerfallszeiten gibt es sechs Möglichkeiten, den Raten k_l die Zerfallszeiten τ_j zuzuordnen. Für jede dieser Zuordnungen ist es möglich, geeignete Amplituden $a_i(\lambda)$ zu finden, so dass die Gleichheit der beiden Beschreibungen zu jeder Zeit t erfüllt wird.

¹ Die Abhängigkeiten von λ wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Reihenfolge der Zeitkonst.			Amplitude a_1	Amplitude a_2	Amplitude a_3	Amplitude a_4
1.	2.	3.				
0,087	2,1	9	-260	-54	-57	-238
2,1	9	0,087	-260	4 862	-505 100	-238
9	0,087	2,1	-260	21 100	-65	-238
0,087	9	2,1	-260	-54	-65	-238
9	2,1	0,087	-260	21 100	-505 100	-238
2,1	0,087	9	-260	4 862	-57	-238

Tabelle 6.2: Die sechs verschiedenen Möglichkeiten der Abfolge der drei Raten, die hier als Zeitkonstanten der Exponentialfunktion (in ps) angegeben sind, ergeben deutlich verschiedene Koeffizienten $a_i(\lambda)$.

Da jede dieser sechs möglichen Reihenfolgen einen anderen Prozess beschreibt, gilt es, aus physikalischen Überlegungen heraus, zu beurteilen, welches die sinnvollste Abfolge der Raten ist.

In Tabelle 6.2 wurden für die bereits gezeigte Messkurve mit $\lambda_{probe} = 568$ nm die Amplituden¹ $a_i(\lambda)$ für die sechs möglichen Abfolgen der drei Raten berechnet. Vergleichbare Tabellen wurden für alle Abfragewellenlängen erstellt. Es zeigt sich, dass die Koeffizienten a_1 und a_4 unabhängig von der Abfolge der Raten sind. Beide Koeffizienten sind negativ, also überwiegt bei beiden Zuständen die Absorption gegenüber der stimulierten Emission.

Bei dem ersten Zustand muss es sich, so wie das Experiment durchgeführt wurde, um den ersten angeregten Zustand des DHA-Moleküls (S_1 -Zustand) handeln. Dieser wird also eindeutig von der transienten Absorption in höhere Zustände dominiert.

Aus früheren Experimenten [22] geht hervor, dass es eine schwache $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenz beim DHA gibt. Diese Tatsache konnte in eigenen Messungen bestätigt werden. Das Emissionsspektrum des DHA liegt im selben Spektralbereich wie das Absorptionsspektrum von VHF (vgl. Abbildung 6.6). Es ist daher wahrscheinlich, dass, obwohl die transiente Absorption zu höheren Zuständen überwiegt, die stimulierte $S_1 \rightarrow S_0$ -Emission einen Beitrag zu a_1 liefert.

¹ Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Amplituden von der Wellenlänge nicht mehr explizit mitgeführt.

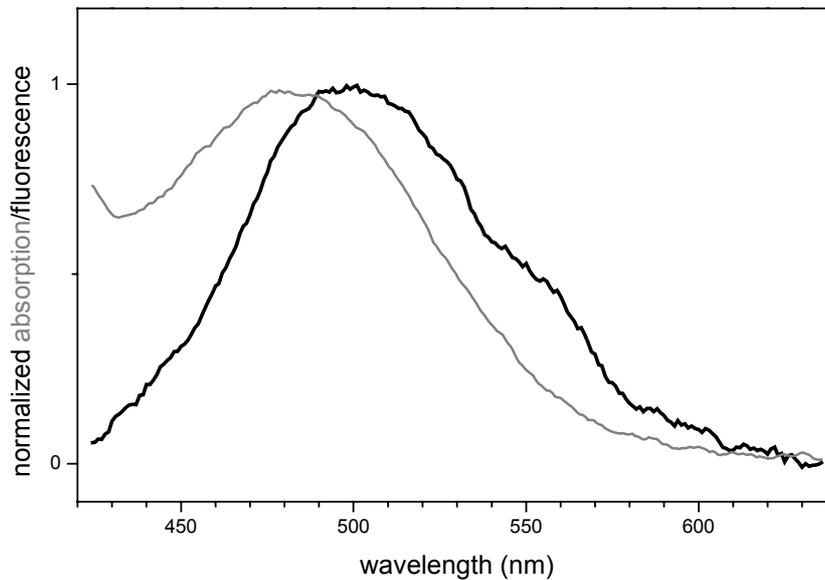


Abbildung 6.6: Das Fluoreszenzspektrum von DHA in Methanol (schwarz), gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 392 nm. Zum Vergleich das Absorptionsspektrum von VHF (grau).

Beim Endzustand des beobachteten Prozesses sollte es sich um den Grundzustand des VHF-Moleküls handeln. Aus diesem kann keine stimulierte Emission erzeugt werden. Dies passt gut mit dem negativen Vorzeichen von a_4 bei allen gemessenen Wellenlängen zusammen.

Genauere Informationen konnten aus den Messungen im Bereich der Absorption von VHF bzw. der Fluoreszenz von DHA gewonnen werden. In diesem Bereich von 495 nm bis 610 nm zeigen alle Messungen ebenfalls ein triexponentielles Verhalten der Transmissionsänderung. In Abbildung 6.7 sind diese Messkurven dargestellt. Aus den angepassten Kurven wurden wie für die Abfragewellenlänge 568 nm die Koeffizienten a_i des Ratengleichungssystems bestimmt. Aus den Koeffizienten $a_i(\lambda_{\text{probe}})$ können so transiente Spektren für die einzelnen Zustände gewonnen werden. Die Genauigkeit dieser Koeffizienten ist jedoch nicht vergleichbar mit denen, die aus einer Vielkanalmessung gewonnen werden können. Da die Messungen bei verschiedenen Abfragewellenlängen an verschiedenen Tagen stattfanden, war es leider nicht möglich, alle Parameter exakt zu reproduzieren. So wurde zwar die Energie der Anregimpulse bei jeder Messung bestimmt, aber Änderungen am Bündeldurchmesser beeinflussen ebenfalls die Intensität, mit der in die Probe eingestrahlt wird und so die Anzahl der angeregten Moleküle. Diese Änderungen an den Strahldurchmessern, die den Überlapp in der Probenschicht in der Küvette beeinflussen, konnten bei dem verwendeten Aufbau nicht gänzlich vermieden werden.

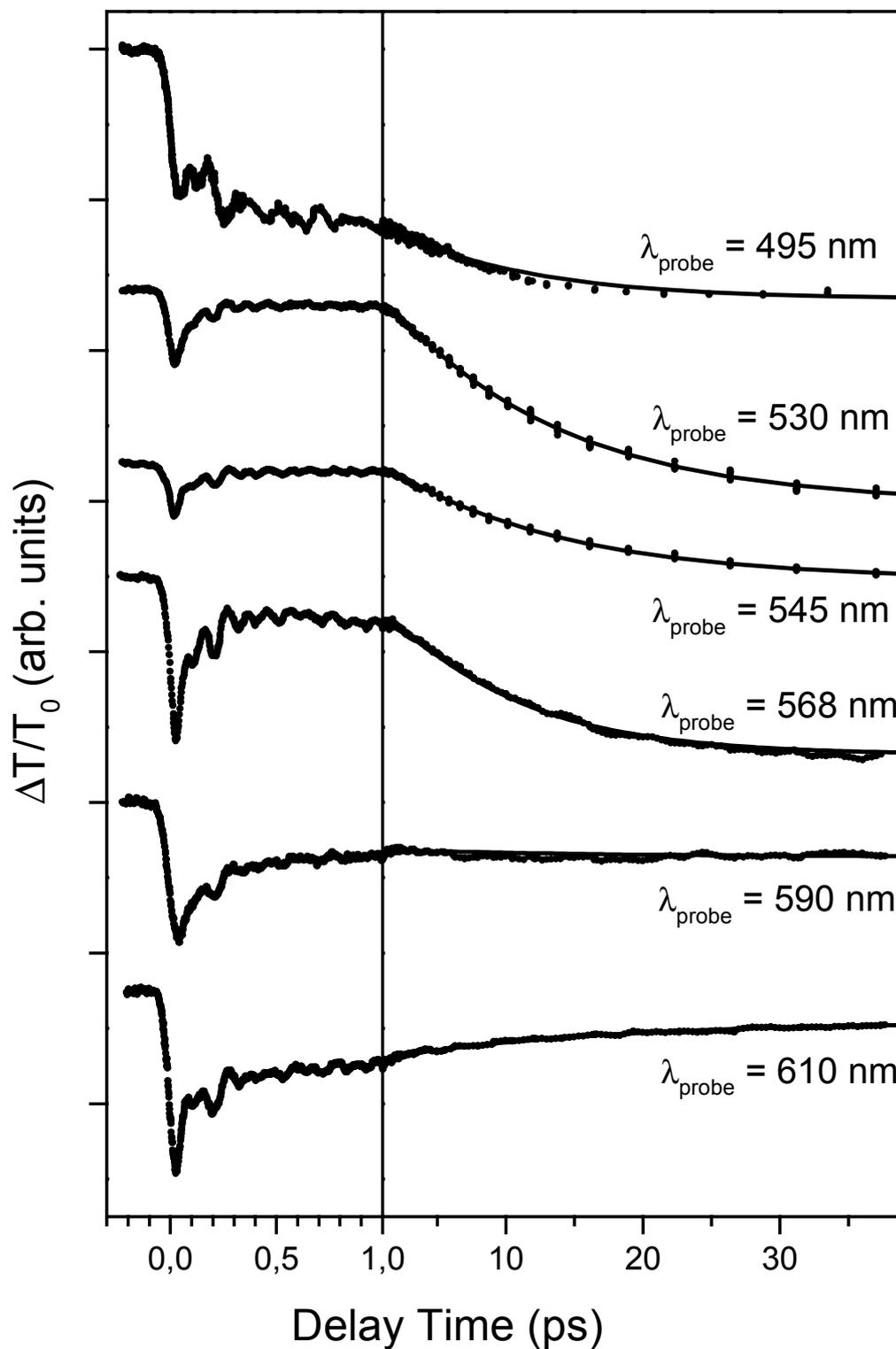


Abbildung 6.7: Die relativen Transmissionsänderungen bei den Abfragewellenlängen im sichtbaren Spektralbereich.

An jede der gemessenen Kurven wurde einzeln die Modellfunktion $F(t)$ angepasst. Aufgrund der zuvor geschilderten nicht vollkommenen Reproduzierbarkeit konnte keine perfekte Normierung der Kurven gegeneinander vorgenommen werden. Deshalb wurde auch keine globale Anpassung des Modells an die Kurven vorgenommen. Daraus resultieren allerdings auch geringfügig unterschiedliche Zeitkonstanten für die drei Prozesse. Alle Kurven haben gemeinsam einen schnellen Prozess mit einer Zeitkonstante im Bereich von 100 fs, einen etwas langsameren im Bereich von 1-2 ps und einen weiteren, dessen Dauer etwa 10 ps beträgt. Die aus den Anpassungen erhaltenen Zeitkonstanten sind in Abbildung 6.8 gezeigt.

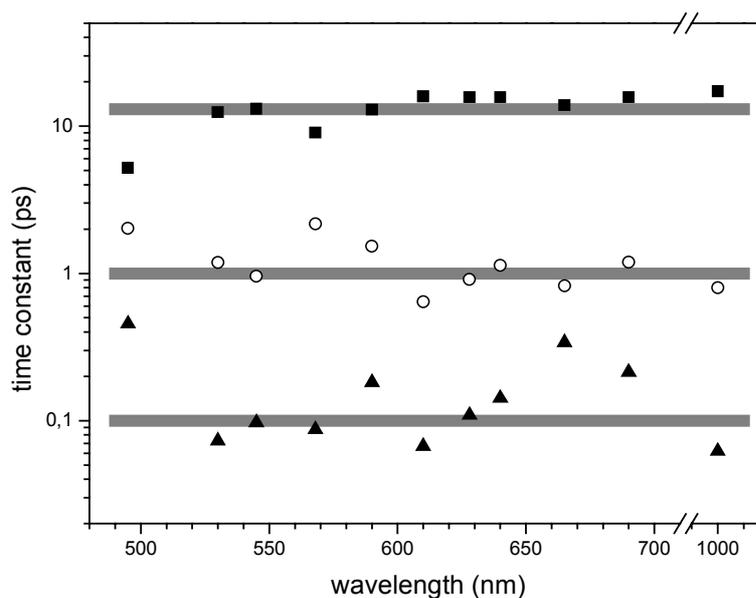


Abbildung 6.8: Die aus den einzelnen Anpassungen der Modellfunktion $F(t)$ gewonnenen Zeitkonstanten: τ_1 - gefüllte Dreiecke; τ_2 - offene Kreise; τ_3 - gefüllte Quadrate.

In Abbildung 6.9 ist das transiente Spektrum des Endzustands $|4\rangle$ gezeigt. Es folgt im Rahmen der Messgenauigkeit dem Absorptionsspektrum von VHF. Im Vergleich dazu ist es jedoch rotverschoben. Diese Verschiebung lässt sich damit erklären, dass die VHF-Moleküle im elektronischen Grundzustand, aber in höheren vibronischen Zuständen als im thermischen Gleichgewicht, sind.

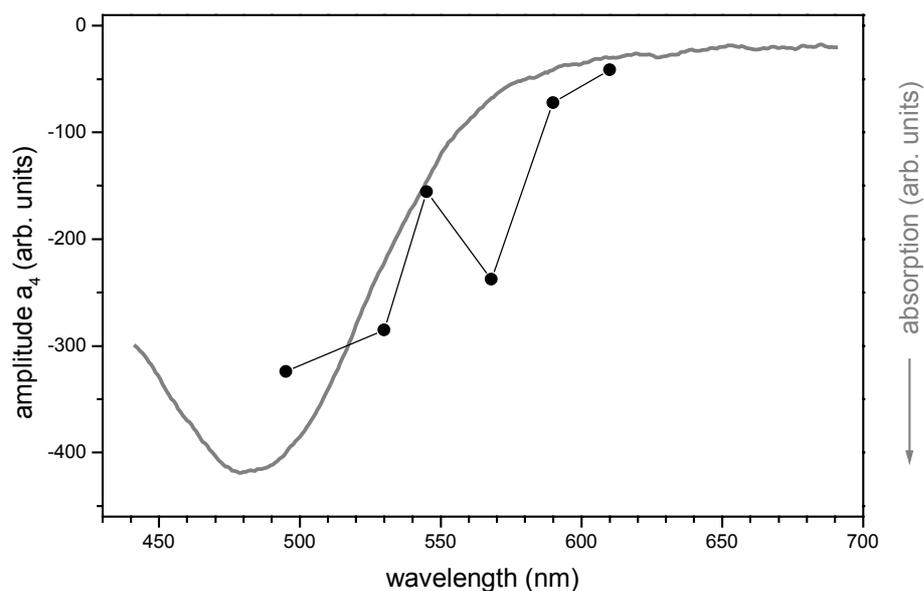


Abbildung 6.9: Das transiente Spektrum des Zustands $|4\rangle$, wie es sich aus den Koeffizienten $a_4(\lambda)$ ergibt. Zum Vergleich dazu das skalierte Absorptionsspektrum von VHF (grau, vgl. Abbildung 6.3).

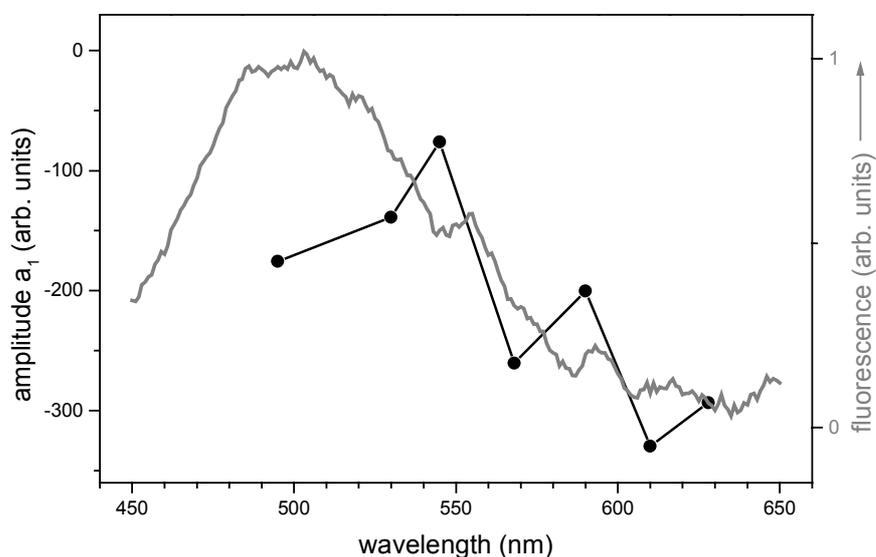


Abbildung 6.10: Das transiente Spektrum des Zustands $|1\rangle$, wie es sich aus den Koeffizienten $a_1(\lambda)$ ergibt. Zum Vergleich dazu das (entsprechend skalierte) Fluoreszenzspektrum von DHA (grau).

Auch für den Zustand $|1\rangle$ ist es möglich, ein solches transientes Spektrum, wie es in Abbildung 6.10 dargestellt ist, zu generieren. Hier zeigt sich eine tendenzielle Zunahme der

Absorption zum roten Spektralbereich hin. Ein Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum von DHA zeigt eine große Ähnlichkeit des Verlaufs beider Kurven im Bereich von etwa 530 – 610 nm. Dies bedeutet, dass in diesem Bereich die transiente Absorption zu höheren Zuständen nahezu konstant ist. Ähnliches wurde auch in Ref. [83] beobachtet.

Doch zurück zu dem Problem, welche Abfolge der Raten diesen Prozess am wahrscheinlichsten beschreibt: Es fällt auf, dass bei den beiden Modellen, bei denen der letzte Schritt innerhalb ca. 100 fs abläuft, der Koeffizient, der die Eigenschaften des Zustands n_3 beschreibt, betragsmäßig um mehrere Größenordnungen größer ist als die Koeffizienten a_1 und a_4 . Dies trifft auch bei den anderen Abfragewellenlängen in vergleichbarem Maße zu. Da in die Koeffizienten a_i sowohl der Extinktionskoeffizient als auch ein Wert, der proportional zur Zahl der angeregten Moleküle ist, eingeht, würde dieser Wert für a_3 bedeuten, dass aus dem Zustand n_3 eine extrem starke Absorption stattfindet, also dass der Absorptionsquerschnitt weit mehr als tausendfach größer ist, als der der Absorption aus dem VHF-Grundzustand. Dies kann als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden. Aus diesem Grund können diese beiden Möglichkeiten (2. und 5. Zeile in der Tabelle) verworfen werden.

Weiterhin fällt auf, dass bei allen Möglichkeiten, bei denen der schnellste Prozess nicht am Anfang stattfindet, der Zustand n_2 sehr stark von stimulierter Emission dominiert wird. In den Arbeiten der Regensburger Arbeitsgruppe wird die Fluoreszenz des DHA als ein möglicher Alternativprozess zu der Photoinduzierten Reaktion zum s-trans-VHF beschrieben. Dies geht eindeutig aus Fluoreszenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen hervor [22]. Die beobachtete Fluoreszenz nimmt umso mehr ab je wahrscheinlicher die Umwandlung zum s-trans-VHF wird. Aus diesen Überlegungen heraus folgt, dass der erste Prozess der schnellste der drei observierten sein muss.

Es bleiben also nur noch zwei mögliche Abläufe der Reaktion übrig:

1. Der erste Schritte erfolgt mit einer Zerfallszeit von etwa 100 fs, gefolgt von einem Schritt, der ca. 1 ps dauert. Der letzte Schritte läuft dann mit einer Zeitkonstante von etwa 10 – 15 ps ab.
2. Wie bei der ersten Möglichkeit erfolgt der erste Schritt innerhalb von 100 fs. Dann kommt jedoch der langsamste Schritt und zum Schluss ein Prozess, der etwa in 1 ps abläuft.

Die oben erwähnten Verhältnisse, die zum Verwerfen der Möglichkeiten führten, wurden bei allen Abfragewellenlängen gefunden. Dies unterstützt die bereits getroffene Auswahl. Mit ähnlichen Argumenten wie zuvor und der kritischen Einbeziehung aller gemessenen Daten konnte die oben angeführte zweite Möglichkeit des Reaktionsablaufs verworfen werden. Damit steht fest, dass der erste Reaktionsschritt zugleich auch der schnellste und der letzte auch der langsamste ist.

An den gezeigten Messkurven ist zu erkennen, dass bei allen Abfragewellenlängen am Zeitnullpunkt eine deutliche Absorption einsetzt. Dies ist auch bei den Wellenlängen der Fall, bei denen fast keine Absorption des Endproduktes mehr vorhanden ist. Ebenso dominiert bei allen untersuchten Wellenlängen zu allen Zeiten immer nur die transiente Absorption die Messkurve. Zu keiner Zeit konnte eine relative Transmissionsänderung $\Delta T/T_0 > 0$ gemessen werden.

6.1.2 Messungen im roten bis infraroten Spektralbereich

Im Wellenlängenbereich > 610 nm ist weder Absorption vom VHF-Grundzustand noch Fluoreszenz vom S_1 -Zustand des DHA vorhanden. Zum Messsignal in diesem Bereich kann also nur die transiente Absorption von den ersten drei Zuständen zu höheren Zuständen beitragen. Von VHF ist keine Fluoreszenz bekannt, daher sollte es auch zu keiner stimulierten Emission von einem eventuell beteiligten angeregten VHF-Zustand kommen. Bei dem bereits erwähnten Experiment am 1-DHA wurde die Primärdynamik der Reaktion mit einer Vielkanaldetektionsmessung untersucht. Die Zeitauflösung lag bei 560 fs. Im, von der VHF-Grundzustandsabsorption gesehenen, langwelligeren Bereich wurde nur Absorption beobachtet, die mit der gleichen Zeitkonstante (0,8 ps) verschwand, mit der das entsprechende 1-VHF entstand. Diese Absorption wurde daher der transienten Absorption aus dem angeregten 1-DHA zugeordnet. Dies legte es nahe, auch bei dem in dieser Arbeit untersuchten DHA-Derivat Messungen bei Abfragewellenlängen > 610 nm durchzuführen.

Um Informationen über die in den Zwischenzuständen eventuell verschieden starke transiente Absorption zu erhalten, wurden Experimente bei Abfragewellenlängen von 628 nm, 640 nm, 665 nm und 690 nm durchgeführt. Die relativen Transmissionsänderungen sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

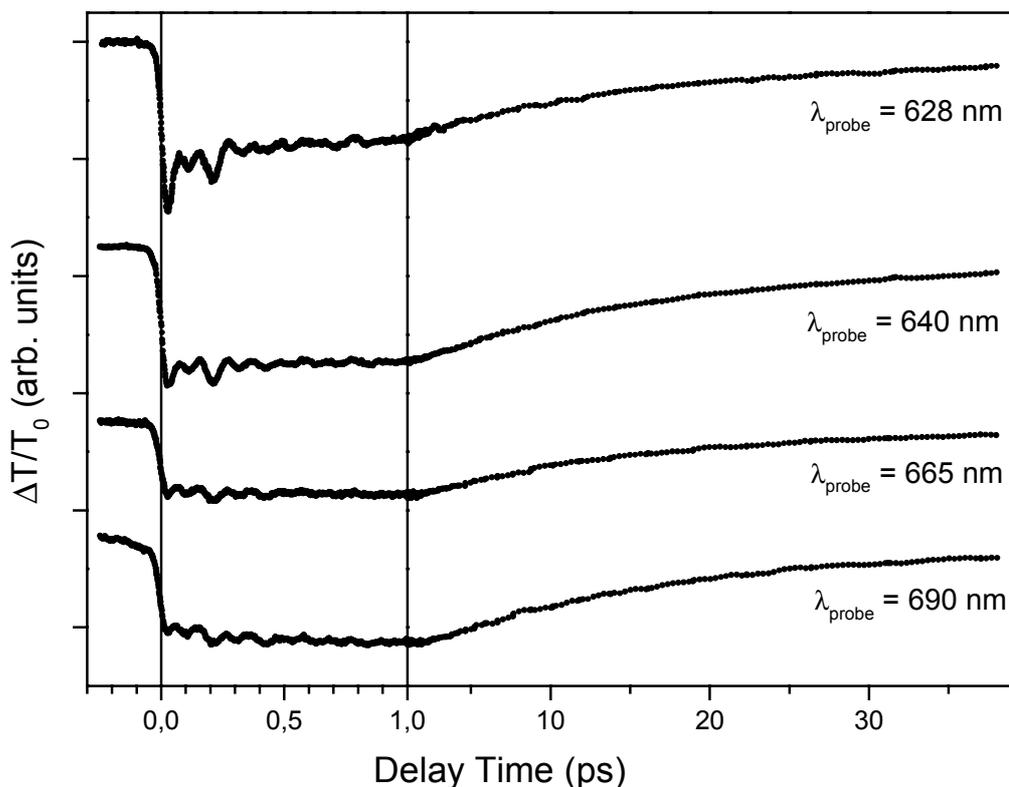


Abbildung 6.11: Die relativen Transmissionsänderungen bei den Messungen mit roten bis nahinfraroten Abfragewellenlängen.

An diesen Messkurven ist deutlich erkennbar, dass die starke, spitzenartige Absorption am Zeitnullpunkt, die bei den Messungen zwischen 530 nm und 610 nm deutlich ausgeprägt war, bei 628 nm noch erkennbar ist, weiter zum Nahinfraroten hin jedoch verschwindet. Allen Kurven in diesem Messbereich ist gemeinsam, dass die Absorption zum Ende des untersuchten Zeitbereichs hin abnimmt und bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Diese restliche Absorption ist höchstwahrscheinlich auf Fragmente, die bei einer lichtinduzierten Reaktion fast immer entstehen, zurückzuführen.

Die gemessenen Transmissionsänderungen in diesem Spektralbereich konnten mit dem selben Modell angepasst werden, wie die Messungen im Sichtbaren. Die aus den Messdaten berechneten transienten Spektren sind in Abbildung 6.12 für den Zustand $|2\rangle$ und in Abbildung 6.13 für $|3\rangle$ zu sehen.

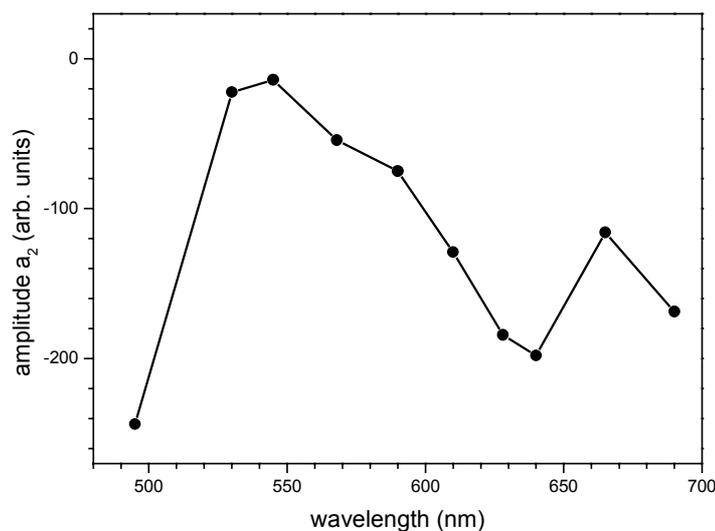


Abbildung 6.12: Das transiente Spektrum des Zustands n_2 , wie es sich aus den Koeffizienten $a_2(\lambda)$ ergibt.

Das transiente Spektrum des Zustands $|2\rangle$ ähnelt (mit Ausnahme von $\lambda_{\text{probe}} = 495$ nm) dem transienten Spektrum des Zustands $|1\rangle$. Vom Grünen (530 nm) zum Roten (640 nm) hin nimmt der absorbierende Charakter dieses Zustands zu. Aus diesem Zustand dominiert also – besonders bei Wellenlängen im roten Spektralbereich – die transiente Absorption zu höheren elektronischen Zuständen. Im Bereich um 530 nm ergibt sich nur eine sehr schwache Transmissionsabnahme. Dies kann einerseits bedeuten, dass stimulierte Emission in den Grundzustand mit der transienten Absorption in höhere elektronische Zustände konkurriert oder andererseits, dass in diesem Spektralbereich sowohl eine transiente Absorption in höhere Zustände nur schwer möglich ist als auch keine stimulierte Emission stattfinden kann. Bei 495 nm zeigt sich bei diesem Zustand eine dominierende absorbierende Tendenz. Insgesamt scheint sich der Charakter dieses Zustands von dem des Zustands $|1\rangle$ zu unterscheiden. Dies kann z. B. bedeuten, dass sich das Übergangsdipolmoment oder auch die Geometrie des Moleküls beim Übergang vom $|1\rangle$ zum $|2\rangle$ bereits deutlich verändert hat.

Der Zustand $|3\rangle$ weist ein transientes Spektrum auf, das dem des $|2\rangle$ sehr ähnlich sieht. Dies bedeutet, dass diese beiden Zustände ähnliche optische Eigenschaften besitzen. Dennoch wurden bei allen Messkurven eindeutig drei Zeitkonstanten gefunden, so dass davon auszugehen ist, dass die Aufteilung in zwei, wenn auch spektroskopisch ähnliche Zustände richtig ist.

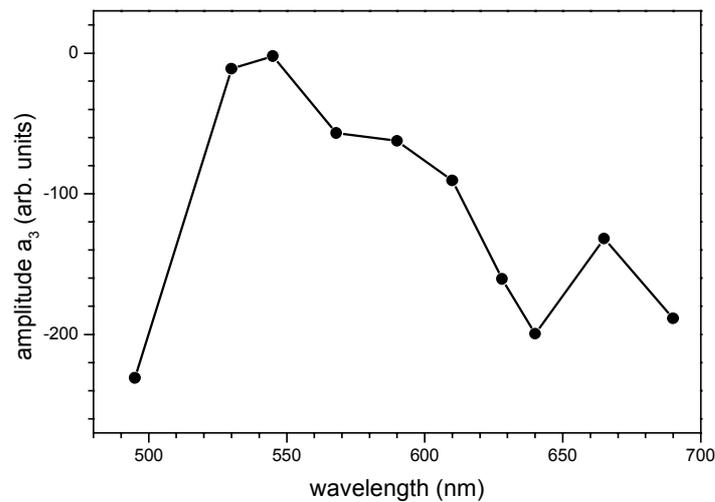


Abbildung 6.13: Das transiente Spektrum des Zustands $|3\rangle$, wie es sich aus den Koeffizienten $a_3(\lambda)$ ergibt.

Die Messungen oberhalb von etwa 630 nm, wo keine Absorption des VHF mehr vorhanden ist, deuten darauf hin, dass es sich bei den Zuständen $|1\rangle$ bis $|3\rangle$ um angeregte Zustände handelt. Dies könnte unter Umständen mit einem „Fluorescence-Upconversion“-Experiment bestätigt werden, bei dem aufgrund des Messprinzips keine transiente Absorption zum Messsignal beitragen kann. Für ein solches Experiment stand jedoch kein geeigneter Aufbau zur Verfügung.

Um dennoch die Information zu erhalten, ob es sich bei den ersten drei Zuständen um angeregte Zustände handelt, wurde eine Messung mit Abfrageimpulsen bei 1000 nm durchgeführt. Die Energie dieser Impulse entspricht ungefähr der Energie, die nötig ist, um DHA aus dem S_1 -Zustand in den Zustand, dem die nächste Bande im Absorptionsspektrum entspricht, weiter anzuregen. Wie quantenchemische Berechnungen zeigen, handelt es sich dabei um den $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergang [89]. Bei diesen langwelligen Impulsen kann definitiv ausgeschlossen werden, dass damit noch eine $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption möglich ist. Mit dieser Abfragemwellenlänge sollte es also möglich sein, ausschließlich Informationen über elektronisch angeregte Zustände zu bekommen.

Gegenüber der „Fluorescence-Upconversion“-Methode besaß diese Messmethode noch den Vorteil, dass der selbe Messaufbau wie zuvor verwendet werden konnte. Es war lediglich notwendig, den NOPA, mit dem die Abfrageimpulse erzeugt wurden, zweistufig aufzubauen, um Impulse ausreichendere Energie im Infraroten zu erzeugen. Die komplette Messtechnik, mit der bereits sehr viel Erfahrung gesammelt wurde, konnte beibehalten werden.

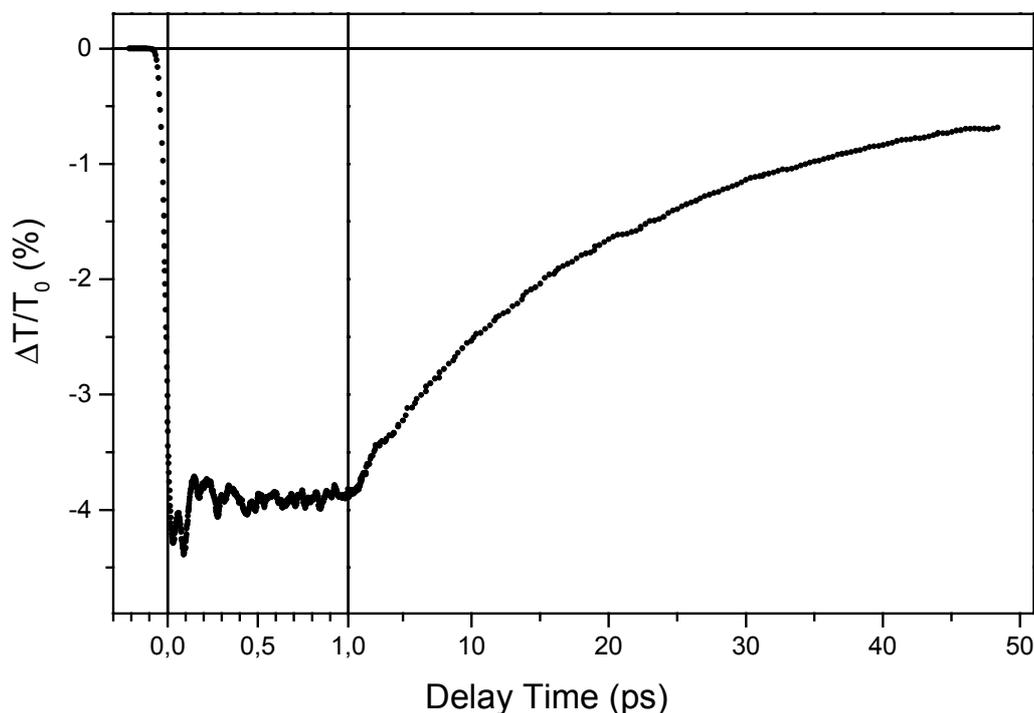


Abbildung 6.14: Die relative Transmissionsänderung bei einer Abfragewellenlänge von 1000 nm.

Das zeitliche Verhalten bei der Abfragewellenlänge von 1000 nm, das in Abbildung 6.14 gezeigt ist, ähnelt stark dem bei 690 nm. Bei der Anpassung des Ratengleichungsmodells ergeben sich auch vergleichbare Koeffizienten a_i . Der Verlauf dieser Messkurve bestätigt, dass es sich bei den Zuständen $|1\rangle$ bis $|3\rangle$ um elektronisch angeregte Zustände handeln muss.

6.2 Die Analyse und Interpretation der gemessenen Dynamik

6.2.1 Oszillatorische Anteile

Alle Messkurven zeigen mehr oder weniger stark ausgeprägte Signaloszillationen während der ersten Pikosekunde nach der Anregung der DHA-Moleküle. Diese Oszillation sind eindeutig von mehr als einer Schwingung erzeugt. Zur Analyse dieser Oszillationen wurde die Technik

der Fouriertransformation mit einem gleitenden Fenster (SWFT¹) herangezogen (vgl. Anhang, Abschnitt 8.3.3). Dabei wurden nicht die kompletten Messkurven mit diesem Werkzeug untersucht, sondern nur die Differenz aus Messsignal und dem triexponentiellen Anteil des Fits ($F_{osz}(t)$).

$$F_{osz}(t) = \left(A_{o1} \cdot e^{-t/\tau_{o1}} \cdot \cos(\omega_1 t + \varphi_1) + A_{o2} \cdot e^{-t/\tau_{o2}} \cdot \cos(\omega_2 t + \varphi_2) \right) \cdot \theta(t) \quad (6.11)$$

Bei allen gemessenen Kurven wurden zwei Schwingungsfrequenzen gefunden: Eine zwischen 150 und 200 cm^{-1} , die andere bei etwa 330 cm^{-1} , wie in Abbildung 6.15 ersichtlich ist.

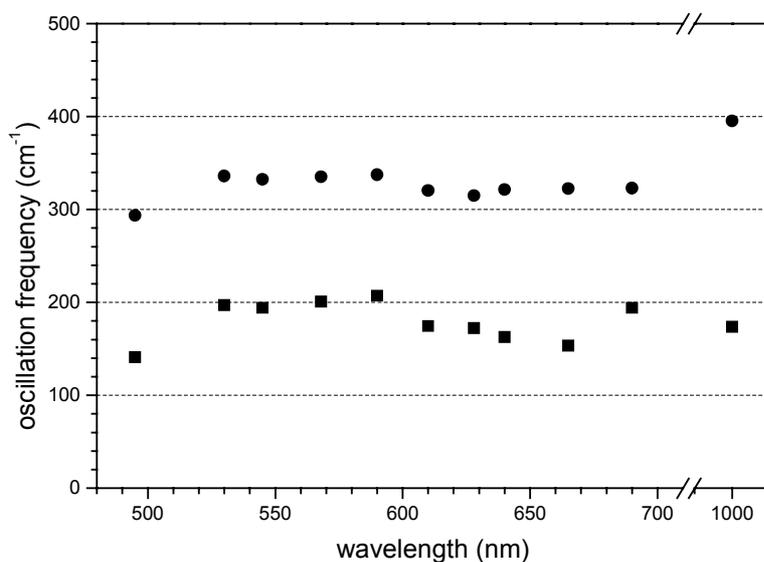


Abbildung 6.15: Die Frequenzen der beiden Oszillationen, wie sie sich aus den Fits ergeben.

Aus der Anpassung der Funktion $F(t)$ an die Daten ergaben sich die selben Schwingungsfrequenzen, wie aus den Fouriertransformationen. Diese Übereinstimmung und die Tatsache, dass in den Residuen keine offensichtlichen exponentiellen oder oszillatorischen Anteile mehr vorhanden sind, ist ein Zeichen für die gute Wahl der Funktion $F(t)$. In Abbildung 6.16 sind für einige ausgewählte Messungen die Verläufe der relativen Transmissionsänderung und die SWFTs gezeigt. Die oszillatorischen Anteile, wie sie für die SWFT verwendet wurden, sind in Abbildung 6.17 dargestellt.

¹ Aus dem Englischen: Sliding Window Fourier Transform

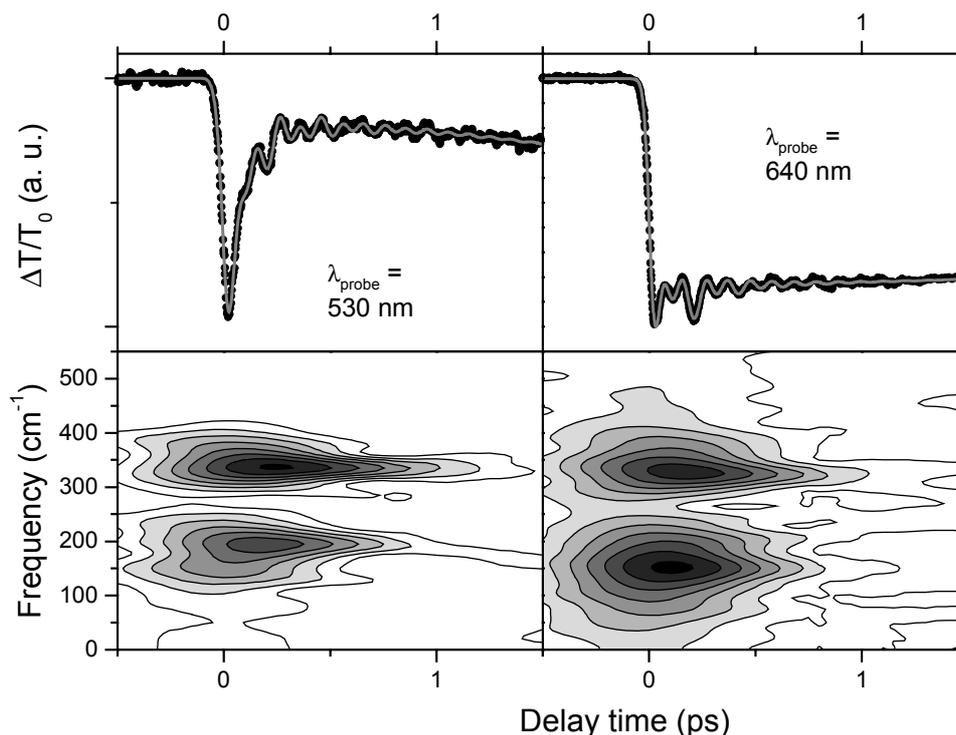


Abbildung 6.16: Die relativen Transmissionsänderungen während der ersten 1,5 ps bei Abfragewellenlängen von 530 und 640 nm. Die zugehörigen SW Fouriertransformationen geben deutlich die Frequenzen der beiden Oszillationen sowie deren Abklingen im Lauf der Zeit wieder.

Diese beobachteten Oszillationen geben die Dynamik eines Schwingungswellenpakets wieder. Unter einem Wellenpaket versteht man die kohärente Überlagerung von Eigenzuständen. Im Falle zweiatomiger Moleküle wurde an vielen Beispielen die Erzeugung von Wellenpaketen durch die Superposition mehrerer Vibrationszustände eines elektronischen Zustands demonstriert [2, 3, 8] und deren zeitlicher Verlauf beobachtet. Die experimentelle Beobachtung beruhte hier auf den unterschiedlichen Übergangsstärken zwischen den elektronischen Zuständen bei verschiedenen Kernabständen. Die Periodizität der beobachteten Oszillationen entspricht dabei der fundamentalen Frequenz der Schwingung der Atome im Molekül.

Bei größeren Molekülen ist die Interpretation ähnlich. Durch die kohärente Superposition von Schwingungszuständen wird hier ebenfalls ein Wellenpaket erzeugt. Es bewegt sich dann auf der Potentialhyperfläche des elektronischen Zustands. Die Bewegung des Wellenpakets wird dabei z. B. über die Oszillation des gesamten Fluoreszenzspektrums um die Zentralfrequenz detektiert. Vergleichbares gilt dabei für die transiente Absorption zu höheren elektronischen Zuständen. Eine detaillierte Diskussion dieser Wellenpaketdynamik und wie sie im Experiment beobachtbar ist, kann in den Refs. [90, 91] nachgelesen werden. Die Beschreibung von

Oszillationen mit Wellenpaketen ermöglicht es, die zeitliche Entwicklung von quantenmechanischen Zuständen über eine klassische Bewegung auszudrücken.

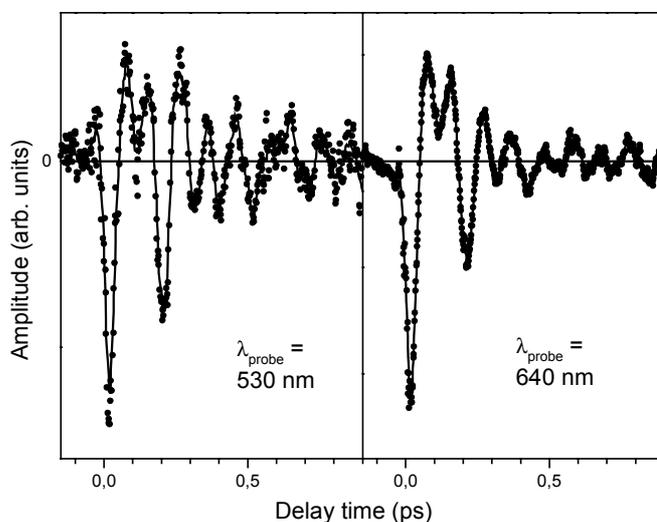


Abbildung 6.17: Die herauspräparierten oszillatorischen Anteile der Messkurven bei den Abfragewellenlängen 530 nm und 640 nm.

Der Ursprung dieser Schwingungen liegt in Gerüstbewegungen des Moleküls in einzelnen Schwingungsmoden, die die Ringöffnung unterstützen bzw. nach der Ringöffnung noch nachschwingen. Diese Schwingungen klingen sehr schnell ab. Die Zerfallszeiten τ_{oi} ($i=1,2$) liegen bei wenigen hundert Femtosekunden. Dies ist nicht weiter verwunderlich: In einem Molekül der Größenordnung von DHA gibt es mehrere Schwingungsmoden mit ähnlichen Frequenzen, so dass die Energie aus den beiden beobachteten Moden leicht in andere, optisch nicht zugängliche umverteilt werden kann. Die Vielzahl der niederfrequenten Schwingungsmoden hat auch zur Folge, dass es sehr schwierig ist, die beobachteten Oszillationen einzelnen Schwingungsmoden zuzuordnen, wie dies z. B. beim HBT eindrucksvoll gezeigt werden konnte [53, 85].

Eine Normalmodenanalyse ist bereits in Arbeit [89]. Die Größe des Moleküls bringt große Schwierigkeiten für quantenchemische Berechnungen mit sich. Um eine hinreichend gute Normalmodenanalyse durchführen zu können, muss außerdem zuerst eine gute Beschreibung des Moleküls im S_1 -Zustand erreicht werden. Erste Schritte in diese Richtung sind bereits getan. In den in Frage kommenden Frequenzbereichen gibt es jeweils mehrere Moden, die zur Erklärung der Oszillationen herangezogen werden könnten [89]. Bei den gemessenen Frequenzen gibt es z. B. einige Moden, die eine starke Deformierung des Fünfrings des Azulenteils des Moleküls unterstützen. Nur aufwendige Berechnungen können hier zu einer Lösung beitragen.

Aus den analysierten Messdaten lässt sich zusammenfassen, dass die Primärdynamik des photoinduzierten Schaltprozesses vom DHA zum s-trans-VHF mittels eines Raten-gleichungsmodells, das drei hintereinander ablaufende Raten enthält, beschrieben werden kann. Desweiteren werden Oszillationen beobachtet, die sich bei vertiefterer Analyse auf Normalmoden, die den Prozess unterstützen, zurückführen lassen sollten.

6.2.2 Interpretation

Im vorangegangenen Abschnitt wurde zur Datenanpassung ein Ratengleichungsmodell mit drei Raten herangezogen. Mit diesem Modell ist es möglich, die gemessenen Daten mathematisch zu beschreiben. Eine Beschreibung der mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle, die sich hinter diesem Modell verbergen, geht daraus jedoch noch nicht hervor. In diesem Abschnitt soll nun die Interpretation des Ratenmodells im Hinblick auf die mikroskopischen Eigenschaften des Moleküls erfolgen.

Von der Regensburger Arbeitsgruppe war bereits ein Modell für die Primärdynamik vorgeschlagen worden. Dies beruhte im Wesentlichen auf der Kenntnis von Ausgangs- und Endzustand der Reaktion und dem Wissen, dass kein Triplett-Zustand in den Prozess involviert ist. Dieses Modell sah vor, dass nach der lichtinduzierten Anregung des DHA noch eine schwache Barriere überwunden werden muss, bevor eine Konversion im angeregten Zustand über das s-cis-VHF zum s-trans-VHF erfolgen kann, von wo aus über eine strahlungslose Relaxation der Grundzustand des s-trans-VHF erreicht wird [22].

Das Vorhandensein der erwähnten Barriere kann aus den Fluoreszenz-Messungen am DHA bei verschiedenen Temperaturen geschlossen werden [22]. Ebenso zeigte sich bei Fluoreszenz-Messungen bei Raumtemperatur, dass die Fluoreszenz relativ zur Absorption des DHA anstieg (vgl. Abbildung 6.18), wenn das DHA im extrem langwelligen Teil der Absorptionsbande angeregt wurde [92].

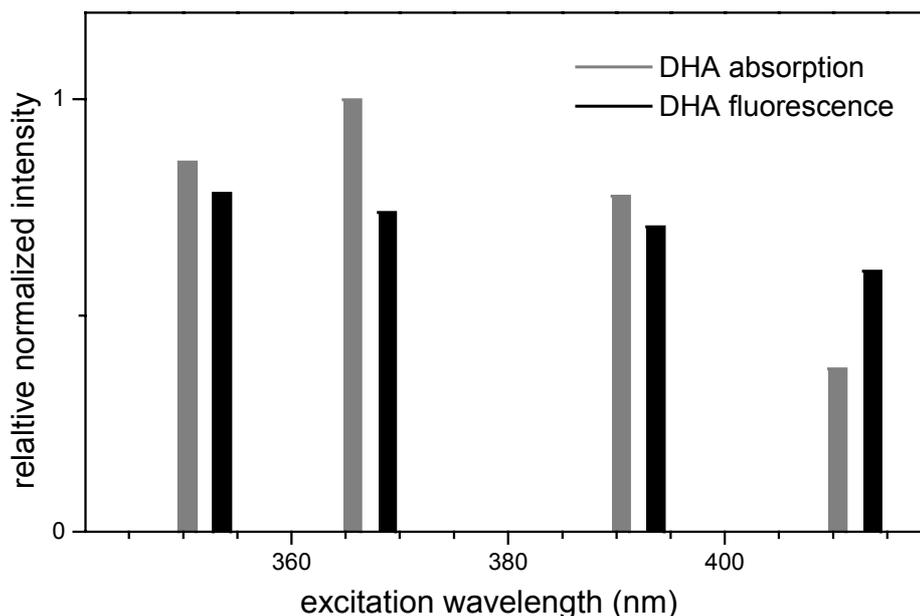


Abbildung 6.18: Die bei mehreren Anregungswellenlängen gemessenen Fluoreszenzspektren des DHA zeigen eine relative Zunahme der Gesamtfluoreszenz (schwarz) bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm gegenüber kurzwelligeren Anregungen. Zum Vergleich dazu die Absorption von DHA (grau).

Das Ratenmodell, das im vorigen Abschnitt aufgestellt wurde, schränkt in Verbindung mit der Tatsache, dass es sich bei den Zuständen $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ um elektronisch angeregte Zustände handeln muss, die Zahl der Möglichkeiten, die Primärdynamik zu beschreiben, ein. Im Wesentlichen kann noch von drei möglichen Modellen, die im Folgenden diskutiert werden sollen, ausgegangen werden:¹

- A. Nach der Anregung findet mit der Rate k_1 die Ringöffnung vom DHA* zum s-cis-VHF* statt. Im nächsten Schritt isomerisiert das Molekül im elektronisch angeregten Zustand mit der Rate k_2 zum s-trans-VHF*. Beim letzten Schritt handelt es sich um eine mit der Rate k_3 ablaufende interne Konversion zum s-trans-VHF-Grundzustand.
- B. Auch hier findet im ersten Schritt eine Ringöffnung vom DHA* zum s-cis-VHF* statt. Danach relaxiert das s-cis-VHF-Molekül von einem hochangeregten S_1 -Zustand über intramolekulare Vibrationsrelaxation mit der Rate k_2 in einen tief liegenden Schwingungszustand des S_1 -Zustands. Von dort aus geht der Übergang zum Grundzustand mit gleichzeitiger Isomerisierung zum s-trans-VHF vonstatten.

¹ Die drei Raten k_i des Modells werden im Folgenden immer entsprechend ihres Auftretens mit k_1 , k_2 und k_3 bezeichnet. Dem ersten Schritt wird also die Rate k_1 zugeordnet, ...

- C. Bei diesem Ansatz findet während des ersten Schritts der Übergang vom S_1 des DHA zu einem ladungstrennten Zustand (CT-Zustand¹). Mit der zweiten Rate kommt es dann zur endgültigen Formierung des s-cis-VHF*. Von hier aus findet der Übergang zum Grundzustand, wie im Ansatz B, mit gleichzeitiger Isomerisierung zum s-trans-VHF statt.

Zum Vergleich sind die drei Ansätze in der Abbildung 6.19 skizziert.

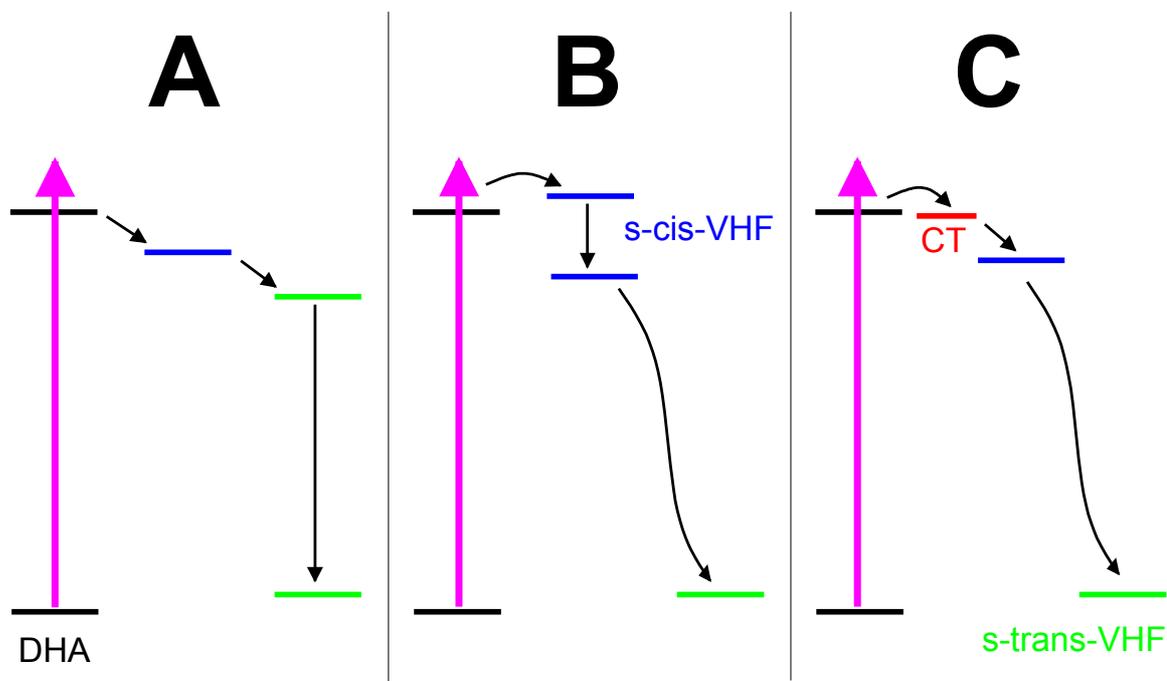


Abbildung 6.19: Grafische Darstellung der drei vorgeschlagenen Modelle. Lichtanregung der DHA-Moleküle (magenta). Die Moleküle wurden farblich kodiert, so dass die ange-deuteten Zustände leichter zugeordnet werden können: DHA (schwarz), s-cis-VHF (blau), s-trans-VHF (grün), CT-Zustand (rot). Die Energieniveaus sind nicht maßstäblich und dienen nur als Anhaltspunkte. Die drei Raten sind durch Pfeile symbolisiert.

Im folgenden wird nun diskutiert, welcher der drei Ansätze am besten zu den Messungen und weiteren bekannten Eigenschaften der beteiligten Moleküle passt.

Modell A

Von der Kenntnis, dass vier Zustände, von denen drei elektronisch angeregt sind, die Hauptrolle bei der Primärdynamik spielen und mit dem Wissen, dass es keine Fluoreszenz aus dem angeregten VHF gibt, ist es ein geradliniger Gedankengang, diese Dynamik mit Modell A beschreiben zu wollen.

¹ Die Abkürzung CT stammt von der Englischen Bezeichnung „Charge Transfer“ und wird im Weiteren verwendet.

Bei diesem Ansatz bricht nahezu instantan die Bindung auf. Die beobachteten Oszillationen könnte man in diesem Fall als ein Nachschwingen des Moleküls interpretieren. Die darauffolgende Isomerisierung ist mit 1 ps sehr schnell. In der Literatur können sowohl kürzere als auch längere Isomerisierungszeiten gefunden werden. Es wurde bereits gezeigt, dass eine sehr schnelle Isomerisierung in Verbindung mit der sogenannten Hula-Twist-Bewegung möglich ist [93]. Diese wurde z. B. auch zur Beschreibung der Isomerisierung des Azobenzols verwendet [94]. In Anbetracht der Größe und Gestalt des VHF-Moleküls ist es aber alles andere als offensichtlich, wie im vorliegenden Fall eine Hula-Twist-Bewegung aussehen müsste bzw. ob sie überhaupt möglich ist.

Bei diesem Modell ist auch nicht unbedingt einsichtig, warum die beiden Zustände n_2 (s-cis-VHF*) und n_3 (s-trans-VHF*) derart ähnliche transiente Spektren besitzen.

Da bisher keine Fluoreszenz von VHF nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass der Übergang zum VHF-Grundzustand über den Weg der internen Konversion passiert. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dies auf einer Zeitskala von 10 – 15 ps geschieht.

In einem Experiment zur Untersuchung des intramolekularen Protontransfers am HBT [53, 85] wurden ähnliche Oszillationen, wie in diesem Experiment am DHA/VHF beobachtet. Dort konnten die Schwingungsfrequenzen eindeutig Gerüstschwingungen zugeordnet werden, die den Protontransfer unterstützen. Daher ist auch im vorliegenden Fall davon auszugehen, dass die Oszillationen mit Gerüstschwingungen, die mit dem Bindungsbruch verknüpft sind, in Verbindung gebracht werden können. Die beobachteten Oszillationen klingen aber nur wenig schneller ab als die Zeit, die in diesem Modell für die Isomerisierung vorgeschlagen wird. Für die Isomerisierung sind jedoch gänzlich andere Bewegungen des Moleküls notwendig. Dies sollte dazu führen, dass die Oszillationen noch schneller abklingen sollten.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass dieses Modell einen Ansatz darstellt, die Primärdynamik zu beschreiben, aber mit einigen Schwächen bzw. Ungereimtheiten verbunden ist.

Modell B

Auch dieses Modell geht wie das vorangegangene von einer instantanen Ringöffnung aus. Im Unterschied zu Modell A wird hier jedoch davon ausgegangen, dass nach der Ringöffnung das s-cis-VHF in einem „heißen“ elektronisch angeregten Zustand vorliegt. Aus quantenchemischen Berechnungen geht hervor, dass der erste angeregte Zustand des s-cis-VHF deutlich unterhalb des S_1 -Zustands von DHA liegt. Mit semi-empirischen Methoden wurde diese Energiedifferenz auf etwa 4000 cm^{-1} abgeschätzt [89]. Außerdem wurde das DHA im Experiment so angeregt, dass eine Überschussenergie von ca. 3000 cm^{-1} im S_1 -Zustand vorlag. Die Annahme, dass das s-cis-VHF nach der Ringöffnung in einem „heißen“ Zustand ist, ist damit sicher gerechtfertigt.

Dieser Ansatz geht darüber hinaus davon aus, dass der Zustand n_2 mit einem „heißen“ s-cis-VHF* und der Zustand n_3 mit einem „kalten“ s-cis-VHF verknüpft ist. Unter dieser Annahme ist die Ähnlichkeit der transienten Spektren von $|2\rangle$ und $|3\rangle$ offensichtlich.

Bei diesem Ansatz passt auch die Abklingzeit der Oszillationen gut in das Modell. Sie ist nur wenig schneller als die Zeit, die für die Abkühlung des Moleküls benötigt wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese beiden Prozesse miteinander verknüpft sind. Ein Punkt, für den die Ähnlichkeit der Zeitkonstanten spricht. Allerdings bleibt zu erwähnen, dass die Zeit von etwa 1 ps etwas kurz ist, um das Molekül gegen Lösungsmittelmoleküle zu kühlen. In anderen Experimenten wurden für einen solchen Prozess Zeitkonstanten in der Größenordnung von mehreren Pikosekunden angegeben [95].

In diesem Modell wird für die Isomerisierung eine Zeitkonstante von 10 – 15 ps angenommen. Geht man davon aus, dass diese Umformung im Wesentlichen durch die Gegeneinanderbewegung des Sieben- und des Phenylrings vonstatten geht, so ist diese Annahme bei der Größe des VHF-Moleküls sicherlich gerechtfertigt. In der Literatur sind sogar Isomerisierungszeiten im Bereich von 100 ps zu finden [96].

Modell C

Dieser Ansatz basiert auf der bekannten Ladungsverschiebung innerhalb des Moleküls, die von den Cyanogruppen hervorgerufen wird. Diese beiden Cyanogruppen am Fünfring des Dihydroazulens spielen eine nicht unbedeutende Rolle bei der Reaktion. Von ihnen ist bekannt, dass sie die Elektronen aus den Bindungen, die in der Nähe liegen, „absaugen“ können (siehe Abbildung 6.20) und so für ein Ladungsungleichgewicht innerhalb des Moleküls sorgen [79].

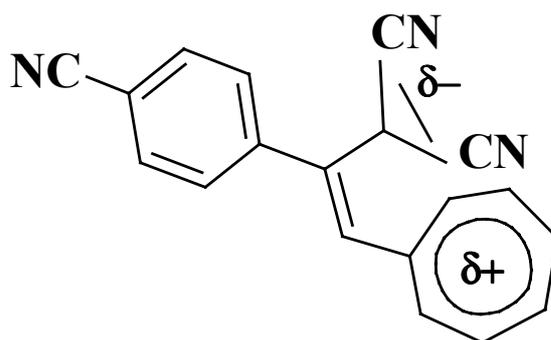


Abbildung 6.20: Die beiden Cyanogruppen am Fünfring führen zu einer Ladungstrennung im angeregten Zustand des VHF.

Daher wird hier davon ausgegangen, dass es sich bei dem Zustand $|2\rangle$ um einen CT-Zustand handelt. Ob in diesem Zustand die Bindung des Fünfrings noch geschlossen und eventuell gedehnt, oder schon aufgebrochen ist, kann dabei nicht gesagt werden. Dieses Modell passt

gut zu der ersten, sehr schnellen Rate, da eine Verschiebung der elektronischen Ladung extrem schnell vor sich geht.

Bei diesem Modell wird angenommen, dass der Zustand n_3 mit dem s-cis-VHF* identifiziert wird. Dies würde bedeuten, dass der Übergang vom CT-Zustand etwa 1 ps dauert. Wenn man davon ausgeht, dass dabei auch noch eine gewisse Relaxation stattfindet, ist diese Dauer nicht unwahrscheinlich. Auch hier passt das Abklingverhalten der Oszillationen gut ins Bild. Sie könnten ebenfalls mit einer Unterstützung des Bindungsbruchs bzw. einem Nachschwingen des Moleküls in Verbindung gebracht werden.

Die weitere Isomerisierung findet dann wie bei Modell B gleichzeitig mit dem Übergang zum Grundzustand statt.

6.2.2.1 Welches Modell beschreibt den Prozess am besten?

Diese Frage anhand der vorliegenden experimentellen Daten zu beantworten, fällt nicht leicht. Das bereits mehrfach erwähnte ähnliche Molekül aus der Gruppe der Dihydroazulene wurde ebenfalls bereits mit ultrakurzzeitspektroskopischen Methoden untersucht [83]. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit untersuchten DHA-Derivat handelt es sich um ein einfacheres Molekül, bei dem nach der Lichtanregung nur eine VHF-Form geben kann. Dieses im folgenden 1-DHA¹ genannte Molekül ist zur Veranschaulichung des Unterschieds in Abbildung 6.21 zusammen mit dem zugehörigen 1-VHF dargestellt..

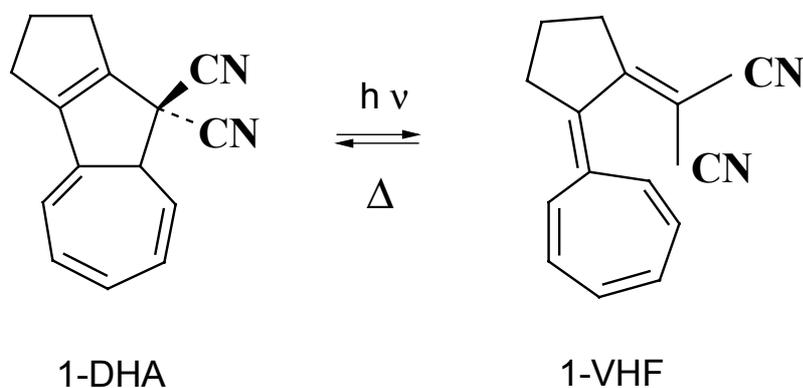


Abbildung 6.21: Die Strukturen von 1-DHA und dem zugehörigen 1-VHF. Eine cis-trans-Isomerisierung findet hier nicht statt.

Aufgrund der fehlenden cis-trans-Isomerisierung nach der Bindungsöffnung und der, im Vergleich zu den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, schlechteren Zeitauflösung von 560 fs, wird bei der Primärdynamik der Ringöffnung des 1-DHA nur eine Zeitkonstante beobachtet. Diese liegt mit 0,8 ps im Bereich der hier beobachteten zweiten

¹ Die korrekte Bezeichnung lautet: 1,2,3,8a,9-pentahydrocyclopent[*a*]azulene-9,9-dicarbonitrile.

Zeitkonstanten von ca. 1 ps. Beim Experiment am 1-DHA wurde bereits nach wenigen Piko-
sekunden, und danach unverändert bleibend, nur 1-VHF im Grundzustand beobachtet.

Zu diesem Molekül wurde eine theoretische Untersuchung des Reaktionsmechanismus an
einem vereinfachten Modellmolekül durchgeführt [97]. Im Rahmen dieser Studie wurde eine
konische Durchschneidung für den Übergang vom 1-DHA* zum 1-VHF vorausgesagt. Diese
konische Durchschneidung wird dabei auch für die bei diesem Derivat ebenfalls fehlende
VHF-Fluoreszenz verantwortlich gemacht. Es ist daher anzunehmen, dass auch in dem in
dieser Arbeit untersuchten DHA-Derivat bzw. dem zugehörigen VHF eine konische Durch-
schneidung vorliegt, die die Fluoreszenz aus dem elektronisch angeregten Zustand des VHF
verhindert.

Die Ladungsverschiebung im elektronisch angeregten Zustand ist ein nicht zu vernachlässi-
gender Aspekt, der für das Modell C mit dem ladungsgetreunten zweiten Zustand spricht.
Diese Ladungstrennung im angeregten Zustand des VHF sorgt auch dafür, dass sich die
Dipolmomente der beiden VHF-Isomere im angeregten Zustand unterscheiden. Theoretische
Untersuchungen zeigen, dass keine Absorption aus dem s-cis-VHF im sichtbaren Spektralbe-
reich stattfinden kann [89]. Dies passt gut mit dem vom s-trans-VHF verschiedenen Dipol-
moment zusammen und erklärt auch, warum die beiden VHF-Isomere im Absorptionsspekt-
rum nicht unterschieden werden können.

Der ganze Prozess vom DHA* zum s-trans-VHF kann nicht nur durch elektronische Übergän-
ge stattfinden. Die Überschussenergie, die beim strahlungslosen Übergang zum Grundzustand
entsteht, kann nur durch Umverteilung in Schwingungsenergie und durch Kühlen gegen das
Lösungsmittel abgebaut werden. Die Energieabgabe ans Lösungsmittel kann dabei je nach
Molekül und Lösungsmittel auf Zeitskalen von 1 ps [98] bis mehrere 10 ps [98, 99] ablaufen.
Dieses Abkühlen läuft gleichzeitig mit den anderen an dieser Reaktion beteiligten Prozessen
ab. Eine strikte Trennung wie bei Modell B ist daher nicht unbedingt anzunehmen.

Alles in allem dürfte Modell C die beste Beschreibung der Primärdynamik vom DHA zum s-
trans-VHF liefern. Es bezieht die Verschiebung der Bindungselektronen, die zur Ladungstren-
nung im angeregten Zustand führt, ein. Ebenso passt hier der letzte Schritt, besser als Mo-
dell A mit der fehlenden Fluoreszenz des VHF's und der beim Modellmolekül postulierten
konischen Durchschneidung zusammen. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um diesen hier
vorgeschlagenen Reaktionsweg zu bestätigen.

6.3 Ausblick

Die vorgestellten Messungen am DHA haben gezeigt, dass die photoinduzierte Reaktion, die
schließlich zum VHF führt, äußerst komplex ist. Weitere Experimente sind nötig, um den

Reaktionsweg eindeutig beschreiben zu können. Auch ist es unumgänglich, quantenchemische Berechnungen durchzuführen, um diese bei der Interpretation der Messergebnisse zur Rate ziehen zu können. Bei den hier vorliegenden Ergebnissen sind Unsicherheiten bei den transienten Spektren vorhanden, die auf die zuvor beschriebene Problematik zurückzuführen sind. In Verbindung mit einem Vielkanalexperiment, mit dem jedoch nur sehr schwer die gleiche Zeitauflösung erreicht wird, sollte es möglich sein, die einzelnen Messkurven gegeneinander zu normieren und so die Genauigkeit der Spektren der transienten Spezies zu erhöhen.

Wichtige Aufschlüsse über die an der Reaktion beteiligten Zustände können sicherlich gewonnen werden, wenn versucht wird, auf einzelne Schritte Einfluss zu nehmen. Eine Möglichkeit besteht darin, über die Lösungsmittleigenschaften das Reaktionsverhalten zu beeinflussen. Ein Lösungsmittel anderer Polarität würde zu veränderten Eigenschaften eines CT-Zustands führen. Eine höhere Viskosität könnte zu einer Verlangsamung der cis-trans-Isomerisierung beitragen. So sollte es schrittweise möglich sein, einzelne Raten zu verändern, um so diesen Raten einfacher die damit verbundenen Prozesse zuordnen zu können.

Weitere Möglichkeiten, mehr über den Reaktionsweg zu erfahren, bestehen auch darin, chemisch modifizierte DHA-Derivate zu untersuchen. Dabei wäre es sicherlich hilfreich, wenn die Isomerisierung vom s-cis-VHF zum s-trans-VHF unterbunden werden könnte. Zwar findet auch beim 1-DHA keine Isomerisierung statt, aber dieses DHA-Derivat unterscheidet sich deutlich von dem hier untersuchten. Denkbar wäre es z. B. die in Abbildung 6.22 gekennzeichneten Atome mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen zu verbrücken, falls es überhaupt möglich ist, ein solches Molekül zu synthetisieren.

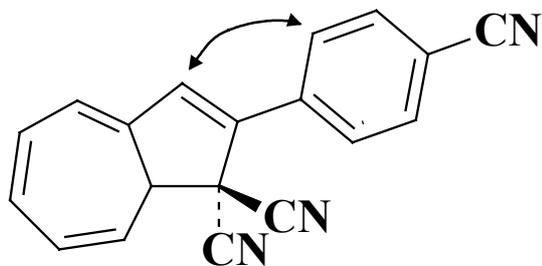


Abbildung 6.22: Eine Verbrückung des Moleküls an der gezeigten Stelle könnte die cis-trans-Isomerisierung verhindern, ohne weitere Eigenschaften des Moleküls stark zu verändern.

Mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten kann eine theoretische Beschreibung des Schaltprozesses entwickelt werden. Die Vielzahl und Qualität der Messkurven stellt dafür einen guten Ausgangspunkt dar.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung ultrakurzer Impulse (< 30 fs) im ultravioletten Spektralbereich untersucht. Die temporale Charakterisierung dieser Impulse stellte ebenfalls einen wichtigen Teil dar. Hierbei wurden mehrere Methoden und Detektoren auf ihre Funktion und Tauglichkeit in der Praxis geprüft. Ausgehend von diesem eher technologisch orientierten Teil wurde die Primärdynamik des optischen Schaltermoleküls DHA untersucht. Als Anregimpulse bei diesem Experiment mit extrem hoher Zeitauflösung kamen dabei Impulse von weniger als 25 fs Dauer bei einer Wellenlänge von 350 nm zum Einsatz.

Zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse im ultravioletten Spektralbereich wurden zwei Ansätze verfolgt:

1. Die Erzeugung der zweiten bzw. dritten Harmonischen aus den Impulsen eines Cavity-Dumped-Titan-Saphir-Femtosekundenlasers, die eine Dauer von weniger als 20 fs bei Energien von mehreren 10 nJ und einer Repetitionsrate von 100 kHz bis 1 MHz aufwiesen.
2. Mithilfe eines nichtkollinear phasenangepassten optisch parametrischen Verstärkers (NOPA) wurden an einem regenerativen Verstärkersystem (1 kHz Repetitionsrate, Impulsdauer > 100 fs) ultrakurze Impulse (< 20 fs) im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich erzeugt und anschließend deren Frequenz verdoppelt.

Für den erstgenannten Ansatz konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die zweite Harmonische der Impulse eines Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers mit hoher Effizienz (> 20 %) zu erzeugen. Die spektrale Breite der Impulse blieb dabei erhalten. Mithilfe einer Kreuzkorrelationsmessung konnte gezeigt werden, dass die so erzeugten Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 400 nm eine Dauer von 23 fs hatten. Außerdem wurden aus diesen Impulsen zusammen mit den Impulsen bei der fundamentalen Wellenlänge die Summenfrequenz (3. Harmonische) erzeugt. Diese Impulse bei 267 nm wiesen bei der Verwendung eines extrem dünnen Kristalls (25 μm) bei der Summenfrequenzerzeugung ebenfalls die selbe spektrale Bandbreite wie die Impulse der Fundamentalen auf. Um die noch niedrige Effizienz bei der Erzeugung der dritten Harmonischen zu steigern wurde die Verwendung nicht bandbreitebegrenzter Impulse beim Summenfrequenzmischen untersucht. Entgegen theoretischer Vorhersagen konnten allerdings keine Vorteile gegenüber der Verwendung bandbreitebegrenzter Impulse festgestellt werden.

Die Impulse, die mittels eines Cavity-Dumped-Femtosekundenlasers hergestellt werden können, besitzen genügend Energie zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums in einer

Monomode-Glasfaser [12]. Zur Untersuchung der Dynamik kleiner organischer Moleküle wäre es nötig, gleichzeitig energetische Impulse im Bereich der zweiten oder dritten Harmonischen des Titan-Saphir-Lasers als Anregeimpulse und abstimmbare Abfrageimpulse oder ein Kontinuum zum Abfragen bereitzustellen. Die Energie der Impulse eines CD-Femtosekundenlasers reicht jedoch nicht aus, um diese beiden Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen.

Aus diesem Grund wurde ein Verstärker entworfen, der für die nötige Erhöhung der Impulsenergie sorgte. Der Doppeldurchgang durch einen dauerstrichgepumpten Titan-Saphir-Kristall sollte hierfür ausreichen. Bei einer eingestrahltten Pumpleistung von 5 W könnte theoretisch eine 2,5-fache Verstärkung erreicht werden. Dies würde für ein Experiment, wie es zuvor vorgeschlagen wurde, ausreichen. Der aufgebaute Verstärker erreichte eine 1,8-fache Erhöhung der Impulsenergie im Einfachdurchgang bzw. eine dreifache Energiesteigerung im Doppeldurchgang.

Die andere Möglichkeit zur Erzeugung kurzer Impulse im UV besteht darin, die sichtbaren Impulse, die von einem NOPA emittiert wurden, in der Frequenz zu verdoppeln. Um hier auch bei Wellenlängen im Bereich von 350 nm noch Impulse mit mehreren hundert Nanojoule oder sogar über einem Mikrojoule Energie herstellen zu können, musste die Ausgangsenergie des NOPAs im Sichtbaren gesteigert werden. Dies geschah in einem zweistufigen Verstärker-aufbau. Die zweite Verstärkerstufe führt dabei nur zu geringen Beschränkungen bei der Impulserzeugung im Sichtbaren hinsichtlich der spektralen Bandbreite bzw. der damit verknüpften Impulsdauer. Es ist damit weiterhin problemlos möglich, Impulse von weniger als 25 fs Dauer zu generieren. Der Einsatzbereich des NOPAs als Quelle abstimmbarer Femtosekundenimpulse konnte auf diese Weise sogar noch auf den Bereich von 870 bis 1600 nm erweitert werden. Mittels der Erzeugung eines Weißlichts zwischen der ersten und zweiten Verstärkerstufe ist es zusätzlich möglich, im Bereich von 750 bis 870 nm abstimmbare Impulse von unter 30 fs Dauer zu generieren. Damit erstreckt sich der direkte Abstimmbereich des zweistufigen NOPAs von 480 bis 1600 nm. Mit keinem anderen optisch parametrischen Verstärkerdesign ist es möglich, über den gleichen Wellenlängenbereich lückenlos abstimmbare Impulse zu erzeugen.

Für die Frequenzverdopplung wurden die NOPA-Impulse bei 700 nm mithilfe von „chirped mirrors“ teilweise komprimiert und in einen 100 μm dicken BBO-Kristall fokussiert. Aufgrund der nur teilweisen Kompression der Impulse wurden zu hohe Spitzenintensitäten im Verdopplungskristall und somit unerwünschte Nebeneffekte, wie z. B. Selbstphasenmodulation, vermieden. So konnten Konversionseffizienzen von über 25 %, bzw. Impulsenergien im UV von 2 μJ erzielt werden. Die so hergestellten ultravioletten Impulse ließen sich wieder auf unter 25 fs komprimieren.

Ein wichtiger Punkt für die Anwendung ultrakurzer Impulse im UV ist die präzise temporale Charakterisierung derselben. Die im Sichtbaren und Nahinfraroten angewandte Methode der

Autokorrelationsmessung in nichtlinear optischen Kristallen kann im UV aufgrund der nicht mehr möglichen Phasenanpassung nicht benutzt werden. Daher wurden Untersuchungen, die Autokorrelation mittels Zwei-Photonen-Absorption in einem geeigneten Detektor zu messen, durchgeführt. Als Detektoren wurden dabei lichtabhängige Widerstände auf LiNbO_3 -Basis für Untersuchungen im Sichtbaren und auf Basis von Diamant fürs UV getestet. Es zeigte sich, dass sie, wohl aufgrund von Verunreinigungen, keine geeigneten Detektoren darstellten. Mit einer bipolaren Röhre, deren spektrale Empfindlichkeit im Sichtbaren um mehrere Größenordnungen geringer ist als im UV ($< 250 \text{ nm}$), war es möglich, eine Autokorrelation zu messen.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Dauer ultravioletter Impulse besteht darin, die Kreuzkorrelation mit sichtbaren oder nahinfraroten Impulsen zu messen. Hier zeigte sich, dass die Transmissionsabnahme aufgrund der Zwei-Photonen-Absorption in einer dünnen Quarzscheibe zwar messbar ist, aber der über Summen- oder Differenzfrequenzmischung in einem $25 \mu\text{m}$ dünnen BBO-Kristall gemessenen Kreuzkorrelation besonders in der Handhabbarkeit deutlich unterlegen ist. Zur zeitlichen Charakterisierung ultrakurzer Impulse im UV stellt die Kreuzkorrelationsmessung durch Differenzfrequenzmischen mit einem sichtbaren Impuls momentan die am besten nutzbare Methode dar.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die primäre Reaktionsdynamik der Umwandlung von Dihydroazulen (DHA) in *s-trans*-Vinylheptafulven (VHF) mit sehr hoher Zeitauflösung von typischerweise 40 fs untersucht. Bei einer Vielzahl von Messungen wurde DHA im UV bei 350 nm angeregt und die zeitliche Änderung der Transmission im Bereich des Sichtbaren zwischen 495 und 690 nm beobachtet. Dabei zeigte sich ein komplexes Verhalten, aus dem mehrere Schlüsse auf die Dynamik der Reaktion gezogen werden können:

Alle Messungen zeigen einen Verlauf der relativen Transmissionsänderung, der mithilfe von drei exponentiellen Anstiegen bzw. Abklingkurven, deren Zeitkonstanten sich deutlich unterscheiden, und oszillatorischen Anteilen, die auf Gerüstschwingungen des angeregten Moleküls zurückführbar sind, wiedergegeben werden kann.

Daraus wurde geschlossen, dass der Übergang vom in den S_1 -Zustand angeregten DHA zum Grundzustand des *s-trans*-VHF in drei Schritten stattfindet. Zur Beschreibung dieses Prozesses wurde ein Ratengleichungsmodell, in das drei sequentiell ablaufende Prozesse und vier Zustände eingehen, verwendet. Bei dem ersten dieser vier Zustände handelt es sich um das in den S_1 -Zustand angeregte DHA. Es befindet sich dabei in einem angeregten Schwingungszustand dieses elektronischen Zustands. Der letzte der betrachteten vier Zustände ist der Grundzustand des *s-trans*-VHF-Moleküls. Auch hier liegt das Molekül noch in einem schwingungsangeregten Zustand vor. Die Messungen lassen darauf schließen, dass es sich bei den beiden dazwischen liegenden Zuständen um elektronisch angeregte Zustände handelt.

Um diese Aussage zu überprüfen wurde eine Messung durchgeführt, bei der DHA ebenfalls bei 350 nm angeregt wurde, die Abfrage jedoch im nahen Infrarot zu höheren elektronischen Zuständen stattfand. In diesem Experiment wurde ebenfalls eine bislang unerreichte Zeitauflösung im Bereich von 40 fs eingesetzt. Bei einer Wellenlänge von 1000 nm der Abfrageimpulse konnte sichergestellt werden, dass keine Absorption aus einem Grundzustand detektiert wird. So gelang es, die Aussage, dass die ersten beiden Schritte der Reaktion im elektronisch angeregten Zustand stattfinden, zu erhärten.

Für die mikroskopische Beschreibung der Reaktion wird angenommen, dass der erste Schritt innerhalb 100 fs vom elektronisch angeregten DHA zu einem ladungstrennten Zustand (CT-Zustand) führt. Daran schließt sich die Bildung des s-cis-VHF im elektronisch angeregten Zustand an. Dieser Prozess läuft während 1 – 2 ps ab. Inwieweit die Bindung des Fünfrings des DHA bei der Formierung des CT-Zustands noch intakt oder bereits gebrochen ist, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Vom s-cis-VHF* folgt dann die Isomerisierung zum s-trans-VHF in einem schwingungsangeregten S_0 -Zustand. Dieser letzte Teil der Reaktion dauert etwa 10 – 15 ps.

Bei allen Messungen konnten während der ersten Pikosekunde zwei gedämpfte Oszillationen mit Schwingungsfrequenzen im Bereich von $150 - 200 \text{ cm}^{-1}$ und 330 cm^{-1} beobachtet werden. Welche Rolle diese Oszillationen bei der Reaktion spielen und mit welchen Gerüstschwingungen sie verbunden sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden.

Mit diesen ersten Messungen mit extrem hoher Zeitauflösung am photochromen Schaltermolekül DHA wurden Grundsteine zum Verständnis dieser Reaktion gelegt. Allein anhand der Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist es jedoch noch nicht möglich, eine endgültige Aussage über den Weg vom DHA zum s-trans-VHF zu machen. Bei der Beantwortung der noch offenen Fragen können Untersuchungen an weiteren DHA-Derivaten, z. B. mit gehinderter Isomerisierung, helfen. Die hier gezeigten Daten stellen eine Basis für weitere Arbeiten an dem System, vor allem im Hinblick auf die theoretische Beschreibung dar. Detaillierte Modelle zur Beschreibung des Reaktionswegs können entwickelt und an die in dieser Arbeit gemessene Dynamik des Schaltprozesses angepasst werden.

8 Anhang

8.1 Der Nichtkollinear phasenangepasste optisch parametrische Verstärker

Der nichtkollinear phasenangepasste optisch parametrische Verstärker (NOPA¹) wurde 1997 zuerst von Wilhelm et al. in dieser Arbeitsgruppe entwickelt [45]. Nahezu zeitgleich fanden ähnliche Entwicklungen auch in der Gruppe von De Silvestri [47] und der Gruppe von Kobayashi [46] statt. Das Ziel, eine Quelle für kürzeste, abstimmbare Femtosekundenimpulse (< 20 fs) im sichtbaren Spektralbereich zu haben, konnte damit erreicht werden.

Beim NOPA handelt es sich um einen blau gepumpten² optisch parametrischen Verstärker. Um die für ultrakurze Impulse (< 20 fs) notwendige Verstärkungsbandbreite im Sichtbaren zu erreichen, wird die nichtkollineare Phasen Anpassung eingesetzt, d. h. dass die k-Vektoren von Pump- und Signalimpulsen unter einem Winkel größer 0° im Verstärkerkristall aufeinandertreffen. Detaillierte Beschreibungen von Theorie und Praxis sind in den Arbeiten von Wilhelm [28] und Piel [54] sowie in Ref. [100] zu finden.

Das eigentliche Anwendungsgebiet des NOPAs liegt im sichtbaren Spektralbereich von etwa 480 – 720 nm. Hier kommt der nichtkollineare Aufbau voll zum Tragen und ermöglicht es Impulse von sogar weniger als 10 fs zu erzeugen [48, 50, 51, 100, 101]. In der Dissertation von Wilhelm wurde darauf hingewiesen, dass es mit dem selben Aufbau möglich ist, Impulse im Bereich von etwa 900 – 1600 nm zu erzeugen. Mit dem damaligen Aufbau konnten jedoch speziell in diesem Spektralbereich nur Impulse geringer Energie erzeugt werden.

Für die Spektroskopie an organischen Molekülen ist es oft wünschenswert, Impulse im ultravioletten Spektralbereich zur Verfügung zu haben. Diese können z. B. durch Frequenzver-

¹ Die Abkürzungen kommen aus dem Englischen: **O**ptical **P**arametric **A**mplifier (OPA) bzw. **N**oncollinear phase matched **O**ptical **P**arametric **A**mplifier (NOPA).

² Die Bezeichnung *blau gepumpt* kommt von der typischen Verwendung an einem Titan-Saphir-Femtosekundenlaser. Die frequenzverdoppelten Impulse dieses Lasers liegen bei etwa 400 nm und erscheinen auf einer weißen Karte blau. Entsprechend spricht man bei OPAs, die mit der fundamentalen Wellenlänge (≈ 800 nm) des Titan-Saphir-Femtosekundenlasers gepumpt werden, von *rot gepumpten* Verstärkern.

dopplung der sichtbaren Impulse aus einem NOPA erzeugt werden. Verwendet man dazu einen Aufbau wie in [45], kann man zwar kurze Impulse im UV erzeugen [53], man erreicht aber nur geringe Impulsenergien. Es zeigte sich, dass ein zweistufiger Aufbau in den beiden genannten Fällen das Problem der geringen Impulsenergien löst, ohne nennenswerte Nachteile bei der Impulsdauer und der spektralen Breite in Kauf nehmen zu müssen.

Die beiden folgenden Veröffentlichungen entstanden im Rahmen dieser Arbeit. In ihnen sind die Verbesserungen, die am NOPA gemacht wurden, festgehalten.¹

In der ersten der beiden Veröffentlichungen (Optics Letters, Vol. 25, No. 3, pp 180 - 182) wird gezeigt, daß es mit einem zweistufigen Aufbau des NOPAs möglich ist, Impulse von 865 – 1600 nm zu erzeugen, auch wenn die extreme Erhöhung der Bandbreite, die im Sichtbaren durch die nichtkollineare Anordnung erzielt wird, im Nahinfraroten nicht möglich ist. Im Gegensatz zu rot gepumpten OPAs ist es damit sogar möglich, den Bereich zwischen 865 und 1100 nm direkt zu erreichen.

Bei der zweiten Veröffentlichung (Applied Physics B, Vol. 71, pp 457 - 465) handelt es sich um einen Übersichtsartikel² zum NOPA. Nach einer ausführlichen Erklärung, wie die breitbandige Verstärkung im Sichtbaren zustande kommt und welchen Einfluss dabei Chirp und Gruppengeschwindigkeiten haben, wird nochmals die Anwendung des NOPAs zur Impulserzeugung im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich diskutiert. Danach wird gezeigt, dass es sogar möglich ist im Bereich zwischen 700 und 900 nm kurze Impulse zu erzeugen, wenn man zwei NOPA-Stufen in Serie betreibt und dabei mit dem Ausgang des ersten Verstärkers das Weißlicht-Kontinuum für den zweiten Verstärker erzeugt. Somit ist es möglich mit dem Prinzip der nichtkollinear phasenangepassten optisch parametrischen Verstärkung den gesamten Bereich von 450 – 1600 nm lückenlos abzudecken. Berücksichtigt man auch noch die Möglichkeit der Frequenzverdopplung der Impulse, so wird der Wellenlängenbereich sogar noch bis ca. 240 nm vergrößert. Somit ist der NOPA ein ausgezeichnetes Werkzeug für die Ultrakurzzeitspektroskopie.

¹ Die elektronisch veröffentlichte Version dieser Arbeit enthält die URLs auf die elektronischen Versionen der beiden Artikel, um urheberrechtliche Probleme mit den Verlagen, in denen die Journale Optics Letters bzw. Applied Physics B erscheinen, zu vermeiden. Nachdrucke können angefordert werden bei:

Prof. Dr. Eberhard Riedle

Universität München

Sektion Physik

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik

Oettingenstr. 67

D-80538 München

E-Mail: eberhard.riedle@physik.uni-muenchen.de

² Ein weiterer Übersichtsartikel zum Thema NOPA, jedoch mit anderen Schwerpunkten, wurde von Kobayashi publiziert [49].

Die beiden Veröffentlichungen können direkt über die beiden folgenden Links erreicht werden¹:

[Optics Letters, Vol. 25, No. 3, pp 180 - 182:](#)

J. Piel, M. Beutter, and E. Riedle: *20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*

[Applied Physics B, Vol. 71, pp 457 - 465:](#)

E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, W. Zinth: *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*

¹ Die folgenden Leerseiten wurden eingefügt, um die Seitennummerierung mit der gedruckten Version in Einklang zu bringen.

8.2 Das Femtosekundenspektrometer

Für die Untersuchung der Primärdynamik des DHA / s-trans-VHF-Schaltprozesses wurde ein Femtosekundenspektrometer (siehe Abbildung 8.2.1), basierend auf einem regenerativen Titan-Saphir-Verstärkersystem mit 1 kHz Repetitionsfrequenz, verwendet. Mit diesem Verstärker wurden zwei NOPAs gepumpt, von denen einer zweistufig betrieben wurde, um Femtosekundenimpulse bei 700 nm mit 4-5 μJ Impulsenergie zu erzeugen. Diese Impulse wurden mit „Chirped Mirrors“ teilweise komprimiert und dann in einem 100 μm dicken BBO-Kristall frequenzverdoppelt (siehe Abschnitt 3). Die so erzeugten Impulse mit einer Zentralwellenlänge von 350 nm wurden in einem Quarzprismenkompressor so komprimiert, dass sie am Ort der Probe möglichst kurz waren. Um die Reflexionsverluste im Kompressor gering zu halten und gleichzeitig die breitbandigere Reflexion der dielektrischen Spiegel, bei Verwendung von s-polarisiertem Licht möglichst gut auszunutzen, wurde vor dem Prismenkompressor eine extrem dünne $\lambda/2$ -Platte (Firma Halle, Typ RAC 2.2.15, gesamte Materialstärke: 325 μm) zur Drehung der Polarisation im Doppeldurchgang eingesetzt.

Mit dem zweiten NOPA wurden die Abfrageimpulse im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich erzeugt und ebenfalls mit Quarzprismen komprimiert. Dieser NOPA wurde je nach Bedarf ein- oder zweistufig betrieben.

Die beiden Impulse wurden in einen Verzögerungsaufbau (VA) eingekoppelt, an dessen Ende sie gemeinsam mithilfe eines „off-axis“-Parabolspiegels (Brennweite = 4“) in die Probe fokussiert wurden. Der Winkel zwischen den beiden Bündeln betrug dabei ungefähr 4°. Der Aufbau wurde so entworfen, dass anstelle der Probenküvette, am selben Ort ein BBO-Kristall zur Messung der Autokorrelation der sichtbaren bzw. nahinfraroten Impulse und zur Messung der Kreuzkorrelation von Anreg- und Abfrageimpulsen eingebaut werden konnte, ohne dabei die Justage zu verändern. Um die Dispersion des Küvettenfensters zu berücksichtigen, wurde bei den Korrelationsmessungen eine Quarzglasscheibe gleicher Dicke vor dem fokussierenden Spiegel in den Strahlengang gestellt. Alle, bei den verschiedenen Messungen entstandenen Signale wurden mit Si-Photodioden erfasst.

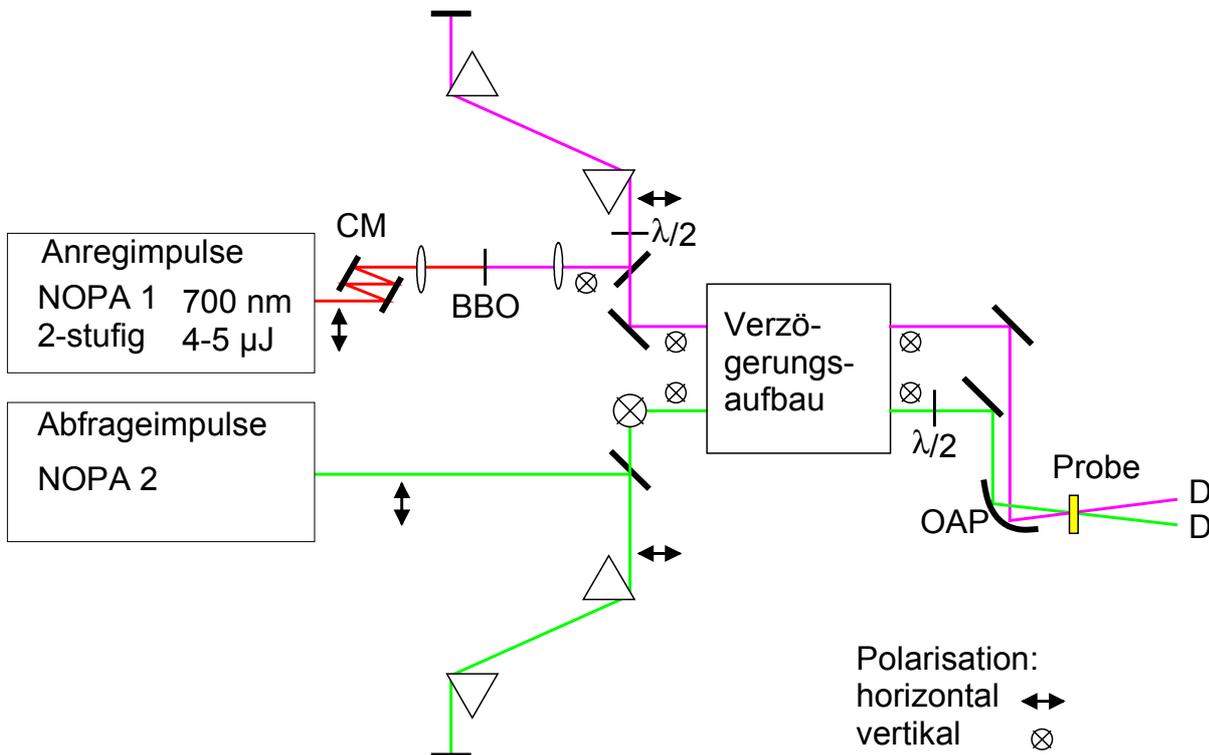


Abbildung 8.2.1: Zur Erzeugung der Anregimpulse wurden nahinfrarote Impulse (700 nm, 4-5 μJ) von einem zweistufigen NOPA generiert. Diese wurden mit „Chirped Mirrors“ (CM) teilkomprimiert und in einem 100 μm dicken BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Die ultravioletten Impulse wurden in einem Prismenkompressor (Quarzprismen, 60° Apexwinkel) komprimiert und in den Verzögerungsaufbau (VA) eingekoppelt. Ein zweiter NOPA (je nach Bedarf ein- oder zweistufig) erzeugte die Abfrageimpulse, die ebenfalls in einem Prismenkompressor (Quarzprismen, 60° oder 68,7°) komprimiert wurden und deren Polarisation vor dem Eintritt in den VA mit einem Periskop (PR) gedreht wurde. Die Polarisationen der Impulse sind an allen wesentlichen Punkten eingetragen. Nach dem VA konnte die Polarisation der Abfrageimpulse mit einer $\lambda/2$ -Platte (WP) gedreht werden, so dass Messungen im *Magischen Winkel* ermöglicht wurden. Mittels eines off-axis-Parabolspiegels (OAP, 4" Brennweite) wurden die Impulse in die Probe fokussiert. Die Transmissionsänderung wurde mit Si-Photodioden (D) detektiert.

8.2.1 Der Verzögerungsaufbau

Der Aufbau der Verzögerungseinheit, mit der der zeitliche Abstand von Anreg- und Abfrageimpuls eingestellt werden kann, wurde dergestalt gewählt, dass mit nur geringen Änderungen sowohl die Autokorrelation der (sichtbaren bzw. nahinfraroten) Abfrageimpulse als auch die Kreuzkorrelation von Anreg- und Abfrageimpulsen gemessen werden konnte. Eine Messung der Autokorrelation der extrem kurzen ultravioletten Anregimpulse ist derzeit noch nicht möglich (siehe Abschnitt 5) und wurde daher im Aufbau nicht berücksichtigt. Direkt vor der Zusammenführung der Anreg- und Abfrageimpulse wurde eine Wellenplatte ($\lambda/2$) zur Polarisationsdrehung in den Weg der Abfrageimpulse eingebaut. Dies erlaubte es, Messungen im *Magischen Winkel* von 54,7° zwischen den Polarisationen der Anreg- und Abfrageimpul-

se durchzuführen. Die Verwendung des Magischen Winkels ermöglicht es, Signale, die aufgrund von Depolarisationseffekten in der Probe entstehen, zu unterdrücken [102, 103].

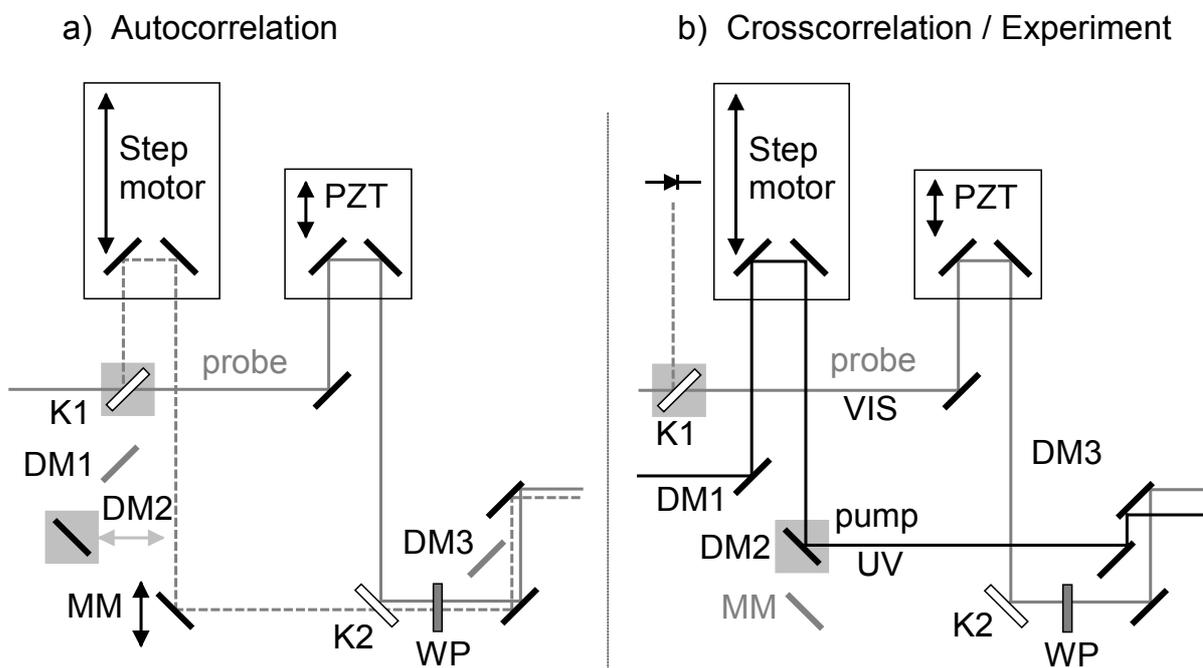


Abbildung 8.2.2: a) der Aufbau für die Autokorrelationsmessung. b) der für die Kreuzkorrelationsmessung bzw. die Messung der ultraschnellen Dynamik von Molekülen. Nicht genutzte Elemente sind grau gezeichnet, der Spiegel und die Keilplatte, die bewegt werden mussten, sind grau unterlegt. Die Autokorrelation bzw. Kreuzkorrelation konnten sowohl durch die Längenänderung des einen Arms mithilfe eines Piezos als auch durch die Längenänderung des anderen Arms mithilfe eines Schrittmotors gemessen werden. Für die Experimente wurde immer die Länge des Zweigs, über den der Anregimpuls lief, mittels des Schrittmotors geändert. Der Spiegel MM war über einen Linearversteller verschiebbar, so dass zwischen einer interferometrischen und einer hintergrundfreien Autokorrelationsmessung gewählt werden konnte. (Keilplatten K1, K2, $\lambda/2$ -Platte WP, dielektrische Breitbandspiegel DMx)

Für die Autokorrelationsmessung wurde der in Abbildung 8.2.2a gezeigte Aufbau verwendet. Die erste Keilplatte K1 diente dabei als sehr breitbandiger Strahlteiler. An der zweiten Keilplatte K2 wurden die Teilstrahlen dann wieder zusammengeführt. Es wurden jeweils die Reflexe von den Vorderseiten der Keilplatten verwendet. Die Reflexe von den Rückseiten konnten über den Keilwinkel leicht identifiziert und verworfen werden. Beide Teilstrahlen durchlaufen je einmal eine Keilplatte und werden jeweils einmal an einer Vorderseite reflektiert. Die Impulse der beiden Teilstrahlen kommen also mit gleichen Energien am Ort der Autokorrelationsmessung an. Die Reflektivität der Keilplattenoberflächen unter s-Polarisation reicht aus, um problemlos Autokorrelationsmessungen zu ermöglichen. Mit dem Aufbau war es außerdem möglich, zwischen einer Justage für eine hintergrundfreie oder eine interferometrische Autokorrelation zu wählen. Zur Bestimmung der Impulslänge der Abfrageimpulse wurde immer nur die hintergrundfreie Autokorrelation verwendet, da die Erfassung im Vergleich zur interferometrischen Autokorrelation wesentlich unkritischer ist und für die Impuls-

längen von ca. 20 – 30 fs, die bei den Experimenten verwendet wurden, ausreichende Informationen lieferte.

Zur Messung der Kreuzkorrelation musste lediglich die Keilplatte (K1) verschoben werden und der dielektrische Spiegel (DM2) in den Strahlengang geschoben werden (siehe Abbildung 8.2.2b). Der Reflex von dieser Keilplatte wurde während der Experimente als Referenzsignal für die Messung verwendet.

Die beweglichen Teile des Aufbaus (K1, DM2) wurden mit Positionierungsvorrichtungen versehen, um einen schnellen Umbau von einer Autokorrelationsmessung zu einer Kreuzkorrelationsmessung zu ermöglichen. So konnten die Impulse vor jeder Messung genau charakterisiert werden.

8.3 Details zu den Messungen am DHA

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an DHA treten mehrere Schwierigkeiten auf, die bei der Durchführung des Experiments berücksichtigt werden mussten:

1. Die optische Anregung wandelt die DHA-Moleküle in s-trans-VHF-Moleküle um.
2. Die extrem hohe Zeitauflösung, die mit dem Femtosekundenspektrometer prinzipiell erreicht werden kann, soll für die Messung erhalten bleiben.

Diese Anforderungen lassen sich weitestgehend durch die Verwendung einer geeigneten Durchflussküvette erfüllen. Damit kann garantiert werden, dass zwischen den einzelnen Laserimpulsen (Schüssen) das belichtete Volumen ausgetauscht wird. Um die hohe Zeitauflösung zu erhalten, muss mit einer möglichst geringen Schichtdicke der Probenlösung gearbeitet werden. Es kam eine Durchflussküvette mit verstellbarer Schichtdicke, die am Lehrstuhl aus einer kommerziell erhältlichen Durchflussküvette (Firma Oriol) weiterentwickelt worden war [104], zum Einsatz. Es stellte sich heraus, dass eine Schichtdicke von 120 μm für die Messungen am DHA geeignet war. Für die Experimente wurde eine Probenlösung mit einer Konzentration von 1,2 mMol/l DHA in Methanol (Firma Merck, Uvasol-Qualität) verwendet. Methanol ermöglichte die Arbeit mit wesentlich höher konzentrierten Lösungen als z. B. Cyclohexan, das in einer Vielzahl anderer Experimente als Lösungsmittel verwendet wurde (z. B. Ref. [53, 84]). Außerdem ist Methanol bis weit ins UV transparent, so dass auch keine Probleme aufgrund von Zwei-Photonen-Absorption im Lösungsmittel zu erwarten waren. Bei der gewählten Schichtdicke konnte so eine Absorption von etwa 50 % bei der Zentralwellenlänge der Anregimpulse erreicht werden.

Trotz dieser geringen Schichtdicke nimmt die Zeitauflösung im Experiment gegenüber der prinzipiell möglichen, die mit einer Kreuzkorrelationsmessung in einem 25 μm dünnen BBO-Kristall bestimmt werden kann, ab. Der Grund dafür ist der Gruppengeschwindigkeitsunterschied von Anrege- und Abfrageimpuls in der Probenlösung [28]. Dieser ist so groß, dass die beiden gleichzeitig in die Probe einlaufenden Impulse nach dem Durchlaufen der Probe einen zeitlichen Abstand haben, der im Bereich der Dauer der einzelnen Impulse liegt. In Abbildung 8.3.1 ist der zeitliche Abstand, mit dem die Abfrageimpulse die Probe früher als die Anregeimpulse verlassen, in Abhängigkeit von der Abfragewellenlänge aufgetragen. Zur Berechnung dieses Gangunterschiedes wurde der Brechungsindex von Methanol anhand der von Bertie et al. [105] angegebenen Formel bestimmt. Daraus kann mit Formel in Gleichung 8.1 die Gruppengeschwindigkeit v_g berechnet werden.

$$\frac{1}{v_g} = \frac{n(\lambda)}{c} \cdot \left(1 - \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda} \right) \quad (8.1)$$

Im Bereich des sichtbaren Spektrums beträgt der, aus den Gruppengeschwindigkeiten berechnete, Gangunterschied 20 – 27 fs in 120 μm Methanol und erhöht sich zum Nahinfraroten auf über 30 fs.

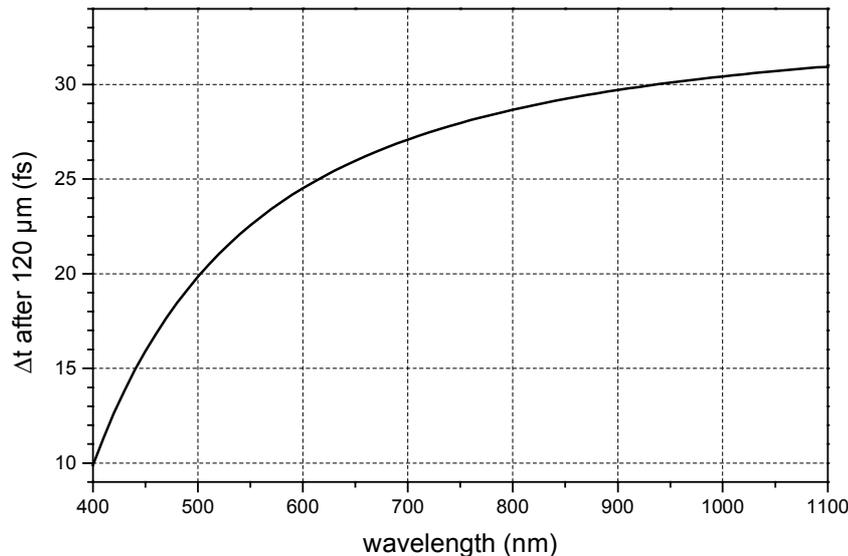


Abbildung 8.3.1: Der Gangunterschied zwischen Anrege- und Abfrageimpulsen nach dem Durchlaufen der 120 μm dicken Probe. Die Abfrageimpulse eilen dabei den Anregeimpulsen voraus.

8.3.1 Datenerfassung und Normierung

Die Erfassung der Daten spielt eine zentrale Rolle im Experiment. Da Signaländerungen im Promillebereich beobachtet werden, musste auf eine möglichst rauscharme Signalverarbeitung geachtet werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden ausschließlich Silizium-Photodioden zur Detektion der Signale verwendet. Die Stromimpulse der Dioden wurden mithilfe eines Strom-Spannungs-Wandlers [106] und innerhalb eines Zeitfensters integriert. Für diese Signalkonditionierung und die anschließende Analog-Digital-Wandlung wurde ein QTC Modell 2249W von LeCroy verwendet. Um jeden, der im Abstand von 1 ms auftretenden, Stromimpulse mit dem Computer erfassen zu können, wurden die Daten über den CAMAC-Bus dieses Geräts direkt ausgelesen.

Um die Transmission unabhängig von der Energie der Abfrageimpulse zu messen, wurde das Messsignal S_{probe} durch ein Referenzsignal $S_{referenz}$, das proportional zur Energie der Abfrageimpulse ist, dividiert. Außerdem wurde mithilfe eines mit der Repetitionsfrequenz des

Lasersystems synchronisierten Chopperrades (Firma HMS, Modell 2022) jeder zweite Anregeimpuls ausgeblendet. Zu jedem Messwert, bei dem die Probe angeregt wurde $S^{angeregt}$, folgte ein Messwert der nicht angeregten Probe $S^{unangeregt}$. Auf diese Weise konnte die normierte Transmission, berechnet werden:

$$T_{norm} = \frac{\frac{S^{angeregt}_{probe}}{S^{unangeregt}_{probe}}}{\frac{S^{angeregt}_{referenz}}{S^{unangeregt}_{referenz}}} \quad (8.2)$$

Bei jedem gemessenen Datenpunkt wurde dabei über 500 – 1000 Lichtimpulspaare gemittelt.

Zur Kontrolle wurden Messungen mit dem reinen Lösungsmittel durchgeführt. Dabei konnten bei Abfragewellenlängen im blauen und grünen Spektralbereich schwache Effekte im Bereich des Zeitnullpunkts beobachtet werden. Als Beispiel ist dies für eine Abfragewellenlänge von 530 nm in Abbildung 8.3.2 dargestellt. Diese Effekte sind zum Teil auf Chirp höherer Ordnungen in den Anrege- und Abfrageimpulsen [107] oder Kreuzphasenmodulation [108] zurückführbar.

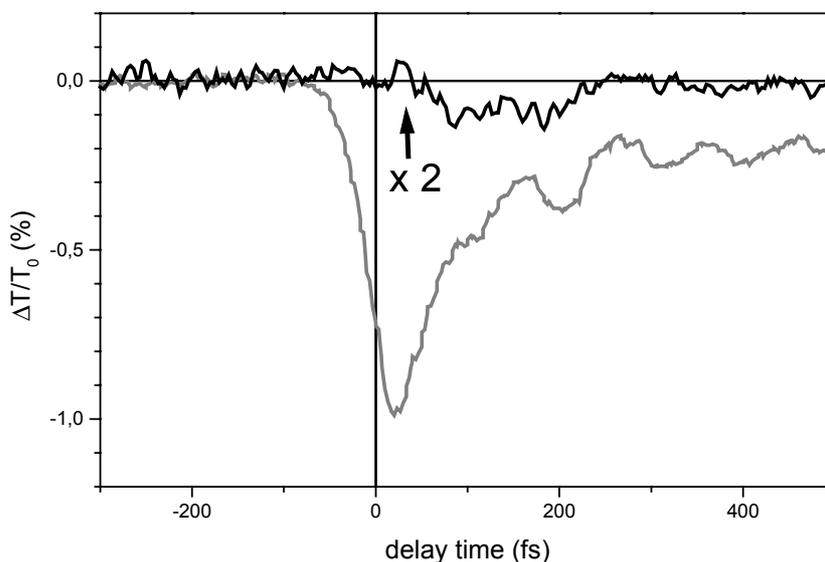


Abbildung 8.3.2: Die relative Transmissionsänderung in der Umgebung des Zeitnullpunkts im reinen Lösungsmittel (schwarze Kurve, zweifach vergrößert) ist deutlich kleiner als die in der Probenlösung (graue Kurve). Die gezeigte Kurven wurden bei einer Abfragewellenlänge von 530 nm gemessen.

Bei allen Abfragewellenlängen war der Lösungsmittelleffekt jedoch wesentlich kleiner als die Transmissionsänderungen, die von der eigentlichen Probe hervorgerufen wurden und konnte daher vernachlässigt werden.

Um einen genau definierten Zeitnullpunkt zu bestimmen, wurden die Messungen an der Probe im Wechsel mit Messungen der Kreuzkorrelation in einem 25 μm dicken BBO-Kristall durchgeführt. Der Messplatz war aus diesem Grund so ausgelegt, dass ein Wechsel zwischen der Kreuzkorrelationsmessung und der Messung am Molekül innerhalb von 1-2 Minuten ohne jegliche Veränderung der Strahllagen erfolgen konnte.

Die auf diese Weise erhaltenen Messkurven bei den verschiedenen Wellenlängen mussten noch von Hand nachbearbeitet werden:

1. Offensichtliche Ausreißer innerhalb eines Scans wurden entfernt. Diese Ausreißer rühren hauptsächlich von winzigen Blasen und Partikeln, die gemeinsam mit der Probenlösung durch die Küvette gepumpt werden, her. Im Schnitt mussten pro Scan ca. 4-5 von mehreren hundert Messpunkten aus diesem Grund korrigiert werden.
2. Aus der so erhaltenen normierten Transmission T/T_0 der Probe lässt sich die relative normierte Transmissionsänderung $\Delta T/T_0$ berechnen: $\Delta T/T_0 = (T - T_0)/T_0$. Dazu wurde der Mittelwert der Messpunkte zu Zeiten deutlich vor dem Zeitnullpunkt ($< -0,2$ ps) gebildet und von allen Datenpunkten subtrahiert. Erwartungsgemäß war dieser Mittelwert sehr nahe an 1. Die Differenz betrug in der Regel weniger als 10^{-3} .
3. Alle Scans einer Abfragewellenlänge wurden auf einen gemeinsamen Mittelwert normiert. Dieser wurde hier aus den Werten der einzelnen, geglätteten, Kurven zum Zeitpunkt $t \approx 1$ ps berechnet.
4. Aus allen Scans bei einer Abfragewellenlänge wurde derjenige ausgesucht, bei dem die Zeitnullpunkte der direkt vorausgegangenen und der unmittelbar nachfolgenden Kreuzkorrelationsmessungen keine Abweichungen voneinander aufwiesen. Aufgrund thermischer Schwankungen im Labor waren Verschiebungen des Zeitnullpunkts um mehrere Femtosekunden im Verlauf einiger Stunden zu beobachten. Ein einzelner Scan dauerte je nach Zahl der Messpunkte und Mittelungen zwischen zehn Minuten und einer halben Stunde. Für die Festlegung des Nullpunktes wurden immer Scans gewählt, die innerhalb weniger Minuten erfasst worden waren. Die Zeitnullpunkte der anderen Scans wurden anhand der steilen Transmissionsabnahme im Bereich des Zeitnullpunkts an die zuvor ausgewählte Messkurve angepasst.
5. Schließlich wurden alle Scans einer Wellenlänge zu einem einzigen Datensatz kombiniert. Die Auswertung fand dann immer anhand dieses einen Datensatzes ohne weitere Glättungen, Interpolationen, o. ä. statt.

8.3.2 Die Anpassung einer Modellfunktion

Die an die Messkurven anzupassende Funktion $S(t)$ wurde aus mehreren Komponenten zusammengesetzt. Die Scans zeigen offensichtlich eine Dynamik der Reaktion, zu deren Beschreibung mehrere exponentielle Zerfälle notwendig sind. Alle Kurven ließen sich mit drei exponentiellen Zerfällen hinreichend gut anpassen. Um die nur endliche, wenn auch sehr gute Zeitauflösung zu berücksichtigen, wurden die exponentiellen Zerfälle für die Datenanpassung mit einer Gaußfunktion, die der Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse entspricht, gefaltet. Um eventuelle verzögert einsetzende Prozesse beschreiben zu können, wurde dabei noch eine Verschiebung des Zeitnullpunkts des Zerfalls über den Parameter t_0 erlaubt. Alle Zerfälle besaßen einen gemeinsamen Wert für t_0 , da nicht davon ausgegangen wurde, dass ein Prozess gegenüber den anderen verzögert einsetzt. Im Wesentlichen diente der Parameter t_0 also dazu, Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Zeitnullpunkts auszugleichen. Jede der drei gefalteten Exponentialfunktionen wurde für die Datenanpassung durch die folgende Formel repräsentiert:

$$S_{\text{exp}} = s_{\text{exp}} \otimes KK(t) = A_{\text{exp}} \cdot \theta(t-t_0) \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau_{\text{exp}}}} \otimes KK(t) \quad (8.3)$$

Mit der Kreuzkorrelationsfunktion, bei der Δt_{kk} die volle Halbwertsbreite (FWHM) angibt,

$$KK(t) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta t_{kk}} e^{-\frac{4 \ln 2}{\Delta t_{kk}^2} (t-t_0)^2} \quad (8.4)$$

ergibt sich dann durch Umformen:

$$S_{\text{exp}} = A_{\text{exp}} e^{-\frac{\Delta t_{kk}^2}{\pi^2 \ln 2} \frac{(t-t_0)}{\tau_{\text{exp}}}} \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\Delta t_{kk}}{4\sqrt{\ln 2} \cdot \tau_{\text{exp}}} - \frac{2(t-t_0)\sqrt{\ln 2}}{\Delta t_{kk}} \right) \right] \quad (8.5)$$

Bei der Funktion erf handelt es sich um die Fehlerfunktion, deren Definition wie folgt lautet:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-x^2} dx \quad (8.6)$$

Die Fehlerfunktion erf ist üblicherweise in der Mathematikbibliothek gängiger Programmiersprachen implementiert und erspart so die numerische Integration des zur Berechnung der Faltung nötigen Integrals.

Um die Bildung von VHF, das nicht weiter zerfällt, modellieren zu können, wurde als weiterer Summand eine Stufenfunktion gewählt. Diese wurde aus Gründen der Implementierung in die Fitprogramme ebenfalls von einer mit der Kreuzkorrelationsfunktion gefalteten Exponentialfunktion mit einer Zerfallszeit von 10 ns repräsentiert. Im untersuchten Zeitrahmen von deutlich weniger als 100 ps ist diese Vorgehensweise problemlos möglich.

In Abbildung 8.3.3 ist für eine beispielhafte Messkurve die Zerlegung in die drei exponentiellen Anteile und die Stufenfunktion dargestellt. Die aus diesen vier Anteilen zusammengesetzte Funktion beschreibt den gemessenen Verlauf der relativen Transmissionsänderung schon sehr gut.

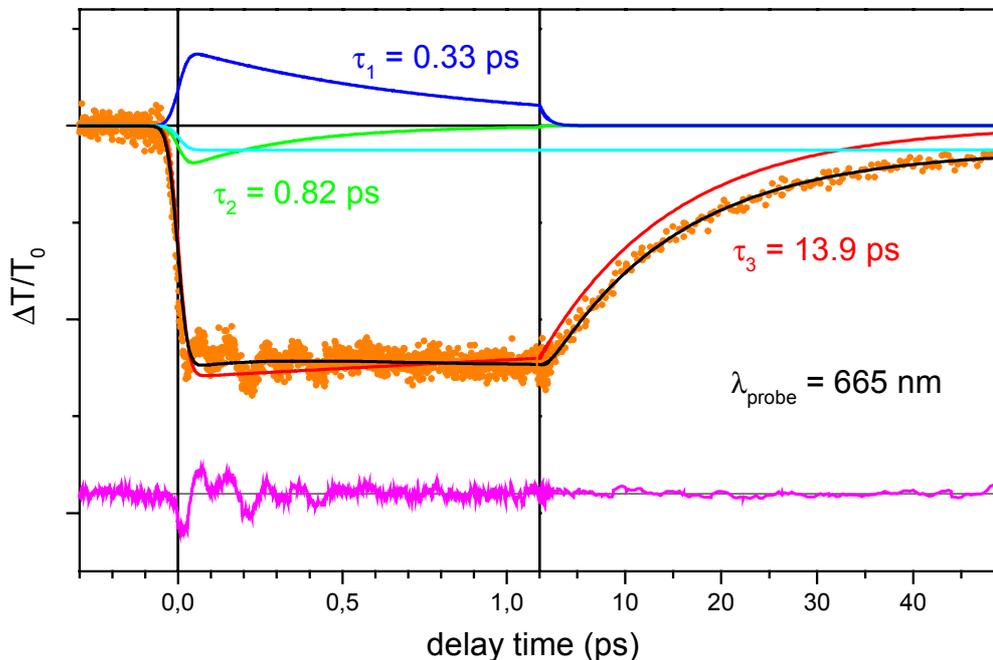


Abbildung 8.3.3: Die gefüllten orangefarbenen Kreise zeigen die gemessene Transmissionsänderung. Bei der schwarzen Kurve handelt es sich um die triexponentielle Anpassung an die Messwerte, die sich aus den drei exponentiellen Anstiegs- bzw. Abklingkurven (grün, dunkelblau, rot) und der Stufenfunktion (cyan) zusammensetzen lässt. Das Residuum (magenta) zeigt deutliche Oszillationen.

Offensichtlich ist, dass die Oszillationen, die im Residuum während der ersten Pikosekunde deutlich erkennbar sind, noch nicht wiedergegeben werden. Klar zu sehen ist ebenfalls, dass sie nicht mit einer Schwingung allein beschrieben werden können.

Für die Beschreibung der Oszillationen wurden zwei exponentiell gedämpfte Kosinusschwingungen verwendet. Für deren mathematische Beschreibung wurde die Amplitude einer mit der Kreuzkorrelationsfunktion gefalteten Exponentialfunktion mit einer Kosinusschwingung

moduliert. Der Fehler, der gegenüber der korrekten Berechnung entsteht, ist äußerst gering und macht sich im Wesentlichen nur in einer Dämpfung der Amplitude bemerkbar.

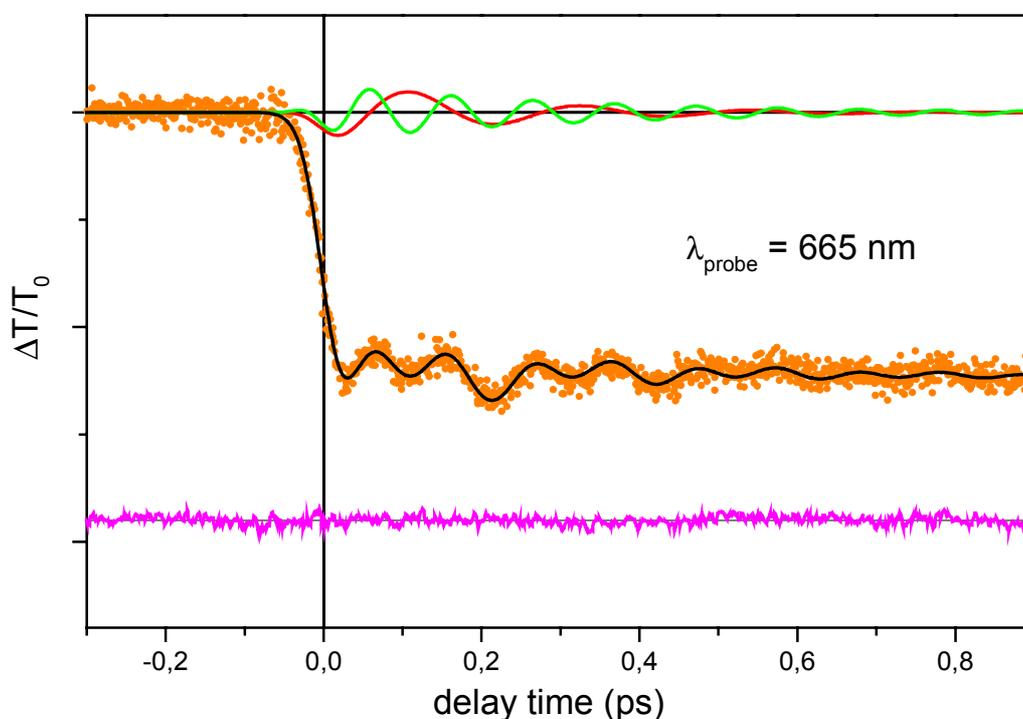


Abbildung 8.3.4: Die Messkurve (gefüllte orangefarbene Kreise) und die endgültige Anpassung, die neben einem triexponentiellen Zerfall und einer Stufe auch noch zwei gedämpfte Oszillationen (rot, grün) enthält. Das vergrößerte Residuum (magenta) weist keine signifikanten Anzeichen weiterer Oszillationen oder exponentieller Zerfälle mehr auf.

Das endgültige Modell, das an alle gemessenen Kurven gleichermaßen angepasst wurde, lautet also folgendermaßen:

$$M = S_{\text{exp1}} + S_{\text{exp2}} + S_{\text{exp3}} + S_{\text{Stufe}} + S_{\text{oszi1}} + S_{\text{oszi2}} \quad (8.7)$$

Insgesamt sind darin 18 freie Parameter enthalten.

Diese Modellfunktion gibt den Verlauf der gemessenen Kurve sehr gut wieder, wie in Abbildung 8.3.4 zu erkennen ist. Das Residuum weist keine signifikante Signatur einer Schwingung oder eines Zerfalls mehr auf.

8.3.3 Durchführung der Fits

Angesichts der Komplexität der an die Daten anzupassenden Modellfunktion und der Vielzahl der darin enthaltenen freien Parameter wurden die Fits in zwei Schritten durchgeführt. Ein erster annähernder Fit wurde mit dem Programm *SOFA* (siehe Abschnitt 8.5) durchgeführt. Die Intervallgrenzen für die einzelnen Parameter wurden dabei großzügig gewählt und waren für alle Messkurven identisch. Die auf diese Weise bestimmten Parameter wurden als Startwerte für einen NLSQ-Algorithmus¹ verwendet. Mit diesem wurde dann die endgültige Anpassung des Modells an die experimentellen Daten vorgenommen, wobei sich oft nur noch geringfügige Änderungen des Werts der einzelnen Parameter ergaben.

Die Frequenzen der Oszillationen, die die Schwingungswellenpaketdynamik repräsentieren, wurden mit einer Sliding-Window-Fouriertransformation [101] überprüft. Dazu wurde jeweils das Residuum von Messkurven und der Summe der exponentiellen Anteile berechnet. Dieses Residuum wurde dann Fouriertransformiert, wobei das gleitende Fenster Gaußförmig mit einer Halbwertsbreite von 500 fs war. Auf diese Weise lässt sich der zeitliche Verlauf der beiden oszillatorischen Signalanteile wie z. B. in Abbildung 8.3.5 darstellen.

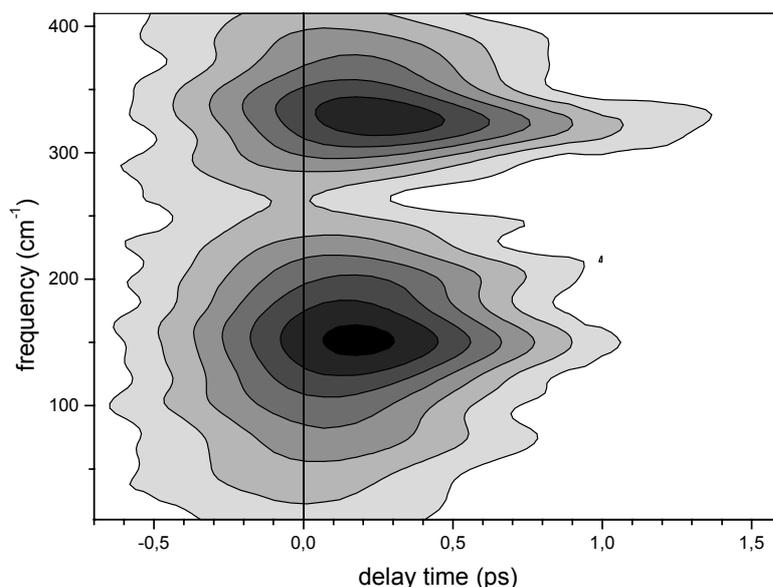


Abbildung 8.3.5: In der Sliding-Window-Fouriertransformation des Residuums von Messkurve und triexponentiellen Anteilen der Datenanpassung bei einer Abfragewellenlänge von 640 nm sind deutlich die zwei Frequenzen der Oszillationen, sowie deren Abklingen erkennbar.

¹ NLSQ: Nonlinear Least Squares

Die Schwingungsfrequenzen, wie sie mittels der Sliding-Window-Fouriertransformation gewonnen wurden, erwiesen sich in allen Fällen konsistent mit denen, die aus den NLSQ-Fits hervorgingen. Dies kann als gutes Zeichen für die Qualität der Wahl des angepassten Modells gesehen werden.

8.3.4 Die ermittelten Modellparameter

Im Folgenden sind die Parameter für den Offset, die Kreuzkorrelationsbreite (FWHM) und die Verschiebung des Zeitnullpunkts tabellarisch für alle gemessenen Wellenlängen aufgeführt. Die Verschiebungen des Zeitnullpunkts betragen nur wenige Femtosekunden und weisen keine signifikante Tendenz in eine Richtung auf.

Desweiteren werden die Amplituden und Zerfallszeiten, wie sie sich aus dem in Kapitel 6 eingeführten Ratengleichungsmodell ergeben, angegeben. Außerdem sind die Parameter der beiden Oszillationen (Amplitude, Frequenz, Phase und Zerfallszeit) tabelliert.

Wavelength (nm)	495	530	545	568	590	610
Offset	1,8	< 0,1	-0,3	-0,3	0,2	< 0,1
Crosscorrelation (fs)	132	65	73	77	68	92
Time Zero Shift (fs)	8	-8	-20	-3	-17	5
Rate model constants						
Amplitude a_1	-176	-139	-76	-260	-200	-330
Decay Time τ_1 (ps)	0,450	0,073	0,097	0,087	0,182	0,067
Amplitude a_2	-244	-22	-12	-54	-75	-129
Decay Time τ_2 (ps)	2,0	1,2	1,0	2,2	1,5	0,6
Amplitude a_3	-231	-11	-2	-57	-62	-91
Decay Time τ_3 (ps)	5,2	12,5	13,1	9,0	13,0	15,9
Amplitude a_4	-324	-285	-156	-238	-72	-41
Oscillation 1						
Amplitude	108	12	11	47	18	127
Decay Time (ps)	0,13	0,24	0,29	0,18	0,31	0,10
Frequency (cm^{-1})	141	197	194	201	207	175
Phase ($^\circ$)	117	123	111	113	70	162
Oscillation 2						
Amplitude	48	9	13	45	6	35
Decay Time (ps)	0,17	0,40	0,29	0,25	0,61	0,22
Frequency (cm^{-1})	294	336	332	335	337	320
Phase ($^\circ$)	102	133	118	120	88	153

Wavelength (nm)	628	640	665	690	1000
Offset	-0,8	-0,7	-0,2	> -0,1	1,2
Crosscorrelation (fs)	51	60	58	131	50
Time Zero Shift (fs)	9	5	-2	-12	-13
Rate model constants					
Amplitude a_1	-293	-484	-125	-159	-463
Decay Time τ_1 (ps)	0,109	0,142	0,339	0,213	0,062
Amplitude a_2	-184	-396	-116	-169	-386
Decay Time τ_2 (ps)	0,9	1,1	0,8	1,2	0,8
Amplitude a_3	-161	-399	-132	-189	-402
Decay Time τ_3 (ps)	15,7	15,7	13,9	15,7	17,2
Amplitude a_4	-30	-58	-13	-13	-50
Oscillation 1					
Amplitude	105	135	17	119	27
Decay Time (ps)	0,11	0,11	0,20	0,05	0,27
Frequency (cm^{-1})	172	163	153	194	174
Phase ($^\circ$)	159	158	173	100	29
Oscillation 2					
Amplitude	56	58	13	31	35
Decay Time (ps)	0,17	0,26	0,32	0,18	0,15
Frequency (cm^{-1})	315	321	322	323	395
Phase ($^\circ$)	161	151	156	162	113

Die angegebenen Amplituden der relativen Transmissionsänderung wurden mit dem Faktor 10^4 multipliziert. Eine Amplitude von -100 bedeutet also eine Transmissionsabnahme um 1 %.

8.4 Spritzenpumpe und Durchflussküvette

Die Spektroskopie von Molekülen in Lösung mit höchster Zeitauflösung erfordert es, dass

1. die Schichtdicke der Probe ausreichend dünn ist, um die Verschlechterung der Zeitauflösung aufgrund von unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten von Pump- und Abfrageimpuls möglichst gering zu halten (vgl. Abschnitt 8.3).
2. das Volumen, in dem Moleküle vom Pumpimpuls angeregt werden, von Schuss zu Schuss ausgetauscht wird.

Eine Möglichkeit, diese beiden Anforderungen zu erfüllen, ist die Verwendung eines Flüssigkeitsfreistrahls. Dies setzt allerdings voraus, dass genügend Substanz vorhanden ist, um mehrere Liter Lösung in der erforderlichen hohen Konzentration ansetzen zu können.

Im vorliegenden Fall konnten nur wenige Milliliter einer für das spektroskopische Experiment ausreichend konzentrierten Lösung hergestellt werden. Daher wurde ein anderer Weg gewählt, um die obigen Forderungen zu erfüllen:

Eine kommerziell erhältliche Durchflussküvette (Firma Oriol), die am Lehrstuhl weiterentwickelt [104] wurde, erlaubt es, variable Schichtdicken von 0,1 bis 1 mm zu verwenden. Die Schichtdicke wird dabei mittels eines Teflon-Abstandhalters eingestellt. Für die Messungen am DHA wurde so eine Schichtdicke von 120 μm eingestellt.

Um die wenigen Milliliter der Probenlösung durch die Durchflussküvette zu pumpen, wurde eine Spritzenpumpe (TSE, Typ 540210) verwendet. In diesem aus der Medizintechnik stammenden Gerät wird der Kolben einer Spritze, in der sich die Probenlösung befindet, mittels eines Elektromotors in die Spritze gedrückt, so dass die Probenlösung durch die über dünne Schläuche angeschlossene Küvette gedrückt wird. Gleichzeitig wird die bereits durch die Küvette geflossene Probenlösung von einer zweiten Spritze angesaugt, deren Kolben vom selben Gerät bewegt wird. Mit einer solchen Spritzenpumpe ist es möglich, eine laminare Strömung der Probenlösung in der Küvette zu erreichen, welche eine Voraussetzung für rauscharme Messungen ist. Geeignet gewählte Spritzen erlauben es, mit einer Probenlösung von nur ca. 5 ml zu arbeiten.

Es stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, die Lösung während der Messung abwechselnd vorwärts und rückwärts durch die Küvette zu pumpen, da dies zu Stufen in der Messkurve (siehe Abbildung 8.4.1) führt. Es war leider nicht möglich, diesen Effekt durch eine verbesserte Justage zu eliminieren.

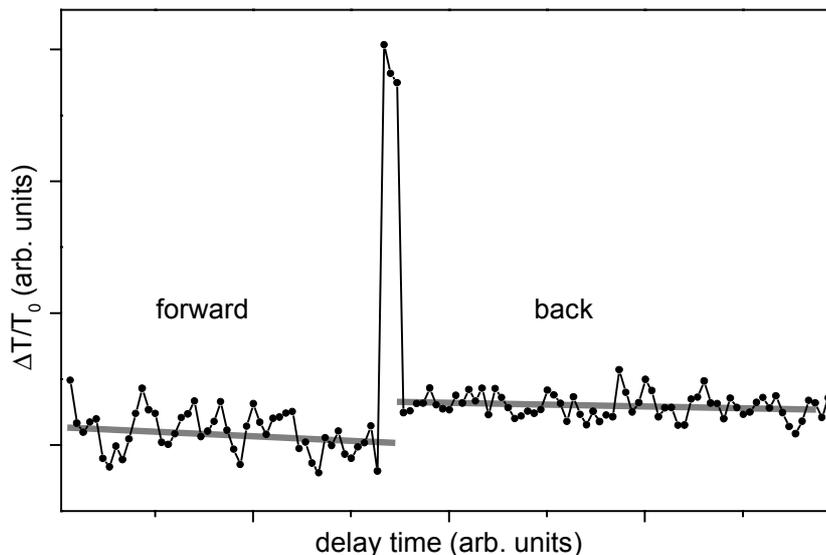


Abbildung 8.4.1: Die Richtungsumkehr der Spritzenpumpe hat deutliche Auswirkungen auf die Messkurve: Am Umkehrpunkt kommt es aufgrund des nicht ausgetauschten Probenvolumens zu einem starken Ausreißer. Anhand der grauen Linie ist deutlich zu erkennen, dass die Bewegungsrichtung der Probenlösung in der Küvette die relative Transmissionsänderung beeinflusst.

Wo dieser Effekt seinen Ursprung hat, ist unklar. Bei Messungen an zyklisierten Azopeptiden wurde Ähnliches beobachtet [94], während bei Messungen an Protonentransfersystemen im gleichen Messaufbau derartige Probleme nicht auftraten [109].

Dieses Problem wurde gelöst, indem die Probe während der Messung nur in einer Richtung durch die Küvette gepumpt wurde. Da jedoch während eines Durchlaufs der Spritzenpumpe keine komplette Messkurve aufgezeichnet werden konnte, musste die Probenlösung während der Erfassung einer Messkurve mehrfach zurückgepumpt werden, ohne dass während des Zurückpumpens Daten aufgezeichnet wurden. Dies wurde mithilfe der in Abbildung 8.4.2 gezeigten Schaltung und des Messprogramms automatisiert.

Die Steuerung der Spritzenpumpe stellt an zwei Ausgängen elektrische Signale zur Verfügung, anhand derer festgestellt werden kann, ob und in welche Richtung die Pumpe arbeitet. Mithilfe eines von einem elektrischen Drehmagneten angesteuerten Verschlusses können die Pumpimpulse in der Messanordnung vor der Küvette blockiert werden. Wenn keine Pumpimpulse nach der Probe detektiert werden, unterbricht das Messprogramm die Datenerfassung.

Die Schaltung sorgt dafür, dass der Verschluss beim Betrieb der Pumpe in Vorwärtsrichtung verzögert geöffnet wird, um eine gleichmäßige Strömung in der Küvette zu gewährleisten. Sowie die Pumpe stehen bleibt oder rückwärts pumpt, wird der Verschluss geschlossen.

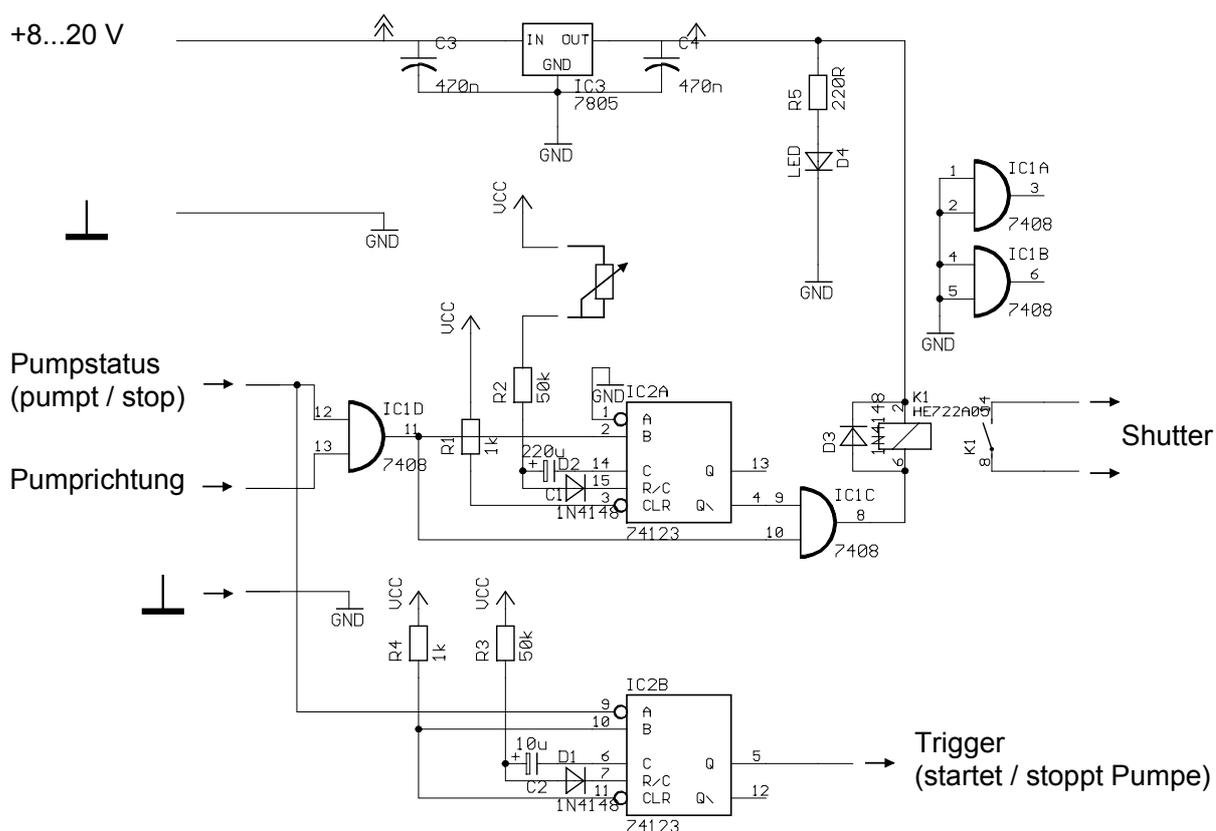


Abbildung 8.4.2: Die Schaltung zur Steuerung der Spritzenpumpe und des Verschlusses. Anhand der Signale von den Ausgängen der Pumpe (Bewegungsrichtung, Bewegungszustand) kann diese Schaltung, bestehend aus zwei Monoflops und ein wenig Schaltlogik, leicht nachvollzogen werden. Der Spannungsregler 7805 stellt dabei die für die TTL-Logikbausteine nötige Versorgungsspannung von +5 V zur Verfügung. Die Eingänge der nicht benötigten AND-Gatter wurden auf Masse gelegt, um ein Schwingen der Gatter zu verhindern.

Die Spritzenpumpe wird dabei in einem Modus betrieben, bei dem unterschiedliche Geschwindigkeiten für das Pumpen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gewählt werden können. In diesem Modus muss die Pumpe nach jedem Umlauf neu gestartet werden. Auch diese Aufgabe wird von der Schaltung übernommen, so dass ein vollautomatischer Pumpenbetrieb möglich ist.

8.5 Stochastische Optimierung zur Findung von Anfangswerten

Die Modellfunktion, die an die Messkurven des DHA-Experiments angepasst wurde, hat 18 Parameter. Ein Algorithmus, der deterministisch das gewählte Modell an die experimentelle Kurve anpasst, benötigt Startwerte, von denen ausgehend er die Parameter bestimmen kann. Bei einer solch großen Zahl von Parametern ist es notwendig, dass die Startwerte gut gewählt werden, da andernfalls die Stabilität des Fitalgorithmus nicht mehr gewährleistet ist. Die Startwerte können iterativ bestimmt werden, jedoch setzt dies viel Erfahrung voraus und ist teilweise sehr zeitaufwendig. In dieser Arbeit wurde daher ein anderer Weg gewählt.

Ein stochastischer Algorithmus kann diese Aufgabe übernehmen. Die Suche nach dem Punkt im Parameterraum, für den die Qualität des Fits am besten ist, erfolgt dabei zufällig. Die Konvergenz eines solchen Verfahrens kann nicht uneingeschränkt mathematisch bewiesen werden [110]. Jedoch wurden im Rahmen dieser Arbeit damit gute Erfahrungen gemacht.

Für die Bestimmung der Startwerte für die Modellanpassung an die experimentellen Daten der DHA-Experimente wurde das Programm SOFA (Stochastische Optimierung zur Findung von Anfangswerten) geschrieben. Das Programm verwendet eine 1,1-Evolutionsstrategie, d. h. ein Elter¹ erzeugt einen Nachkommen, wobei der bessere von beiden überlebt und Elter der nächsten Generation wird [110]. Diese Evolutionsstrategie wurde folgendermaßen implementiert:

1. Das Programm liest die Intervallgrenzen für die N Parameter ein.
2. Jedes Intervall wird auf das Intervall $[0,1]$ abgebildet. Dies erleichtert wesentlich die zufällige Wahl der N Parameter. Für die Bestimmung der Qualität des Fits anhand der Summe der Abstandsquadrate muss dann die Umkehrabbildung durchgeführt werden.
3. Es wird ein Startpunkt P_1 im N-dimensionalen Parameterraum zufällig gewählt und die Qualität des Fits für diese Parameter bestimmt.
4. Der nächste Punkt R_1 im Parameterraum wird zufällig auf der Kugelschale einer N-dimensionalen Kugel um den Startpunkt gewählt. Dabei wird jedoch keine „feste“ Kugel genommen, sondern eine Kugel, deren Radius innerhalb einer Gaußverteilung um einen festen Wert liegt.

¹ Dieser Ausdruck für einen Elternteil ist in der Biologie und im Bereich der evolutionären Algorithmen üblich.

5. Die Qualität des Fits $Q(P_1)$ für P_1 und $Q(R_1)$ für R_1 und wird berechnet.
6. Der Punkt im Parameterraum, für den die Qualität des Fits die bessere von beiden ist, wird als neuer Startpunkt P_2 gewählt.
7. Die Schritte 3 – 6 werden so lange wiederholt, bis eine bestimmte Qualität des Fits oder die maximale Iterationszahl erreicht ist. Dabei wird der Radius der „Gaußverschmierten“ Kugel ständig verringert.

Dieser Algorithmus ist in dem Flussdiagramm in Abbildung 8.5.1 verdeutlicht.

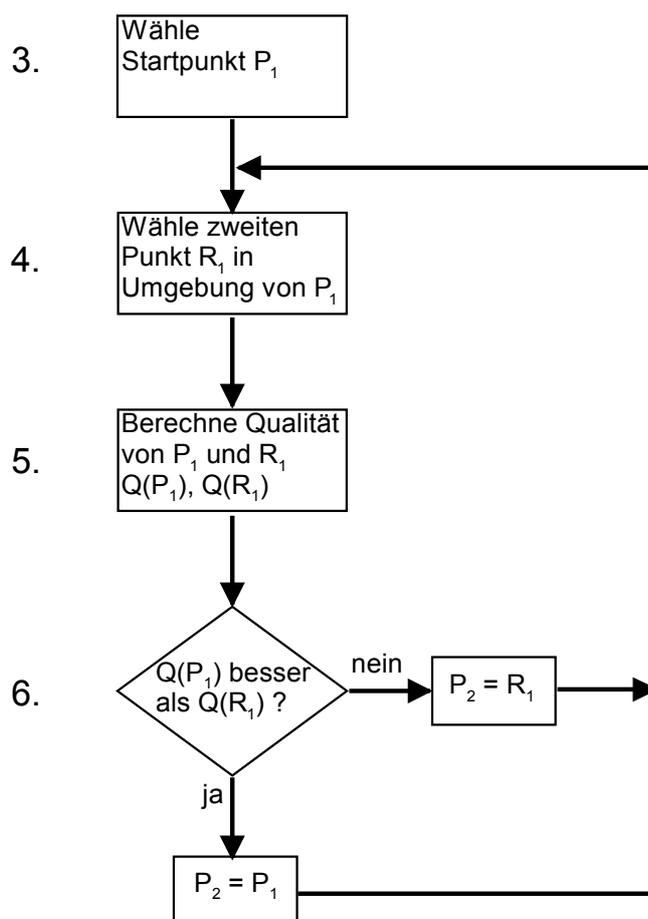


Abbildung 8.5.1: Flussdiagramm zur Verdeutlichung des Algorithmus der 1,1-Evolutionsstrategie anhand des ersten Iterationsschritts. Die Nummerierung der Schritte wurde aus dem Text übernommen.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens wurde festgestellt, dass der Algorithmus sehr stabil ist. Der stochastische Ursprung macht dabei mehrere Programmdurchläufe¹ erforderlich, um einen guten Satz von Startwerten zu erhalten. Für eine typische Messkurve ist dies in

¹ Auf einem Computer mit Pentium II 400 MHz Prozessor dauert ein Programmdurchlauf mit 50000 Iterationen etwa 5 Minuten.

Abbildung 8.5.2 dargestellt. Aus dieser Kurvenschar wurde die augenscheinlich beste ausgewählt. Deren Parametrisierung wurde dann für den Startwertesatz eines deterministischen Algorithmus verwendet.

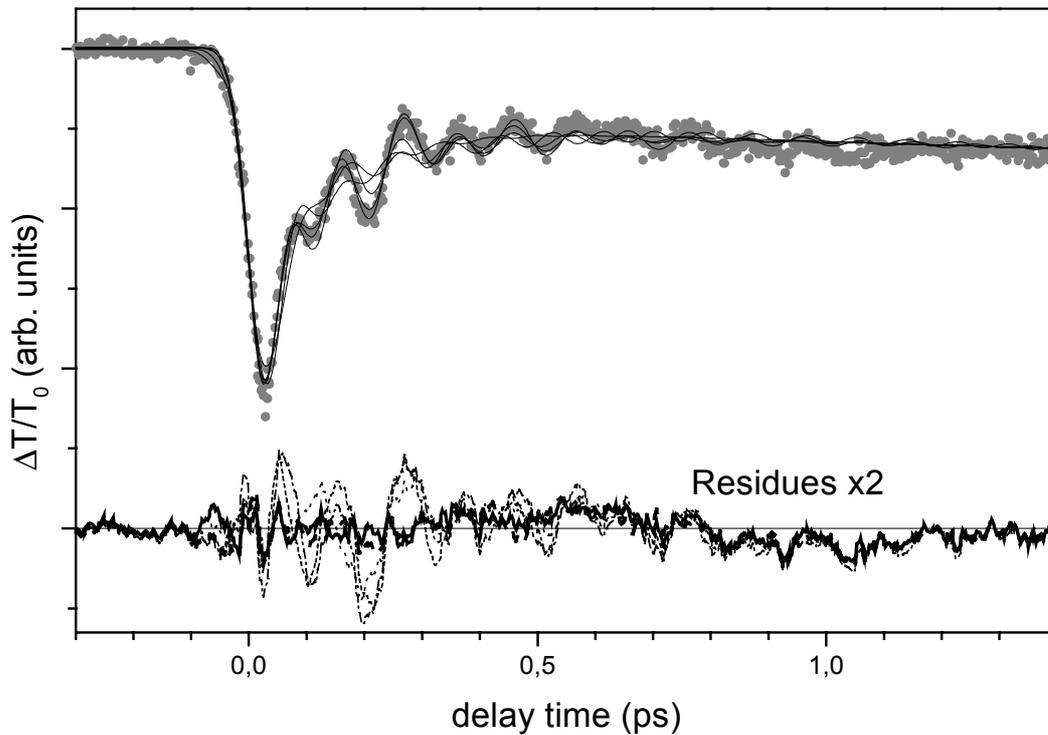


Abbildung 8.5.2: Die Messkurve (graue Punkte) und Anpassungen (schwarz), aus fünf Durchläufen des Programms *SOFA* (mit jeweils maximal 50000 Iterationen). Für lange Zeiten (> 2 ps) geben alle Anpassungen den Verlauf der Messkurve gut wieder. Bei den Oszillationen während der ersten Pikosekunde ist erkennbar, dass bei einigen ProgrammDurchläufen kein guter Parametersatz gefunden wurde. Besonders deutlich ist die Güte der Anpassungen an den auf das Zweifache vergrößerten Residuen zu sehen.

Es zeigte sich, dass dieses Programm sehr gute Startwerte für die Anpassung des gewählten Modells an alle gemessenen Kurven lieferte. Die Intervallgrenzen, innerhalb derer die einzelnen Parameter gewählt werden konnten wurden lediglich grob gewählt und waren für alle Messkurven der verschiedenen Abfragemwellenlängen, die gleichen. Auch bei der Anwendung des Programms auf andere Messdaten erwies sich dieser Algorithmus stabil und unproblematisch, auch gegenüber Abhängigkeiten einzelner Parameter.

8.6 Prismenkompressoren

Bei Experimenten mit Laserimpulsen im Bereich von 20-30 fs ist man auf die Verwendung von Kompressoren zum Ausgleich der Dispersion beim Durchgang durch Linsen, nichtlinear optische Kristalle, Luft, usw. angewiesen. In diesem Bereich der Pulslängen ist die Auswirkung selbst von nur geringen Materialdurchgängen verheerend. Während z. B. ein 100 fs Impuls bei 620 nm nach einem Weg durch 5 mm BK7-Glas auf 101 fs verlängert wird, wird ein ursprünglich 20 fs langer Impuls bei der gleichen Wellenlänge auf 55 fs - also fast um einen Faktor drei - gedehnt [111].

Am einfachsten kann der Chirp mithilfe eines Prismenkompressors, wie Fork et al. [112] ihn vorschlugen, kompensiert werden. Dieser Kompressor hat den kleinen Nachteil, dass damit nur Chirp zweiter Ordnung ausgeglichen werden kann. Höhere Ordnungen können nur mit einer Kombination aus einem Gitter- und einem Prismenkompressor oder anderen komplizierten Methoden wie z. B. LCD-Arrays zur spektralen Amplituden- und/oder Phasenmodulation kompensiert werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten war ein einfacher Prismenkompressor immer ausreichend.

Die größte Schwierigkeit beim Aufbau eines solchen Kompressors ist die Bestimmung des Abstandes der beiden Prismen. Gerade bei der Verwendung von NOPAs verschiedenster Art und bei einer Vielzahl von Wellenlängen kann es manchmal sehr mühsam sein, die richtige Kompressorlänge zu finden. Aus diesem Grund wurde das Programm PCC (Prism Compressor Calculator) geschrieben. Das Programm basiert auf dem Algorithmus, der von Sherriff vorgestellt [113] wurde und mit dem es recht einfach möglich ist, den Chirp zweiter und dritter Ordnung für beliebige Prismensequenzen zu berechnen. In dem Programm wurde der Algorithmus vereinfacht in JAVA implementiert, so dass nur einfache (Fork-) Prismenkompressoren berechnet werden können.

Das Programm berechnet nach der Vorgabe der Materialmengen, die der Laserimpuls durchläuft, die Länge des Kompressors für ebenfalls wählbare Prismen (Apexwinkel, Material). Dabei ist es möglich, für eine einmal eingegebene Materialmenge, die Dispersion bei verschiedenen Wellenlängen und ebenso verschiedene Prismenkompressoren zu berechnen.

Die Praxis hat gezeigt, dass es damit recht einfach möglich ist, die Kompressorlänge bis auf wenige cm Abweichung zu berechnen, womit das Programm seinen Zweck erfüllt.

Prismenkompressoren der Fork'schen Bauweise haben einen Nachteil: Wenn sehr viel Chirp zweiter Ordnung kompensiert werden muss, wird ein solcher Kompressor aus Quarzprismen sehr lang. Werden statt der Quarzprismen solche aus hochbrechenden Gläsern (z. B. SF 10) gewählt, verringert sich zwar der Abstand der Prismen, dafür steigt aber der Chirp dritter

Ordnung sehr stark an, und verhindert, dass die Impulse gut komprimiert werden können. Einen Ausweg bietet hier die Lösung, die Proctor und Wise [36] vorschlugen: Die mehrfache Verwendung von Prismen, um den Impuls zu dispergieren und danach wieder zu kollimieren, reduziert die Länge des Kompressors gegenüber eines Fork-Kompressors mit Prismen gleichen Materials drastisch; der Chirp dritter Ordnung steigt dabei aber nur moderat an. Diese Eigenschaft ist in Abbildung 8.6.1 dargestellt. Gerade bei der Berechnung eines solchen Kompressors zeigt sich die Stärke des Algorithmus von Sherriff. Damit können sehr einfach verschiedenste Bauweisen berechnet werden [114].

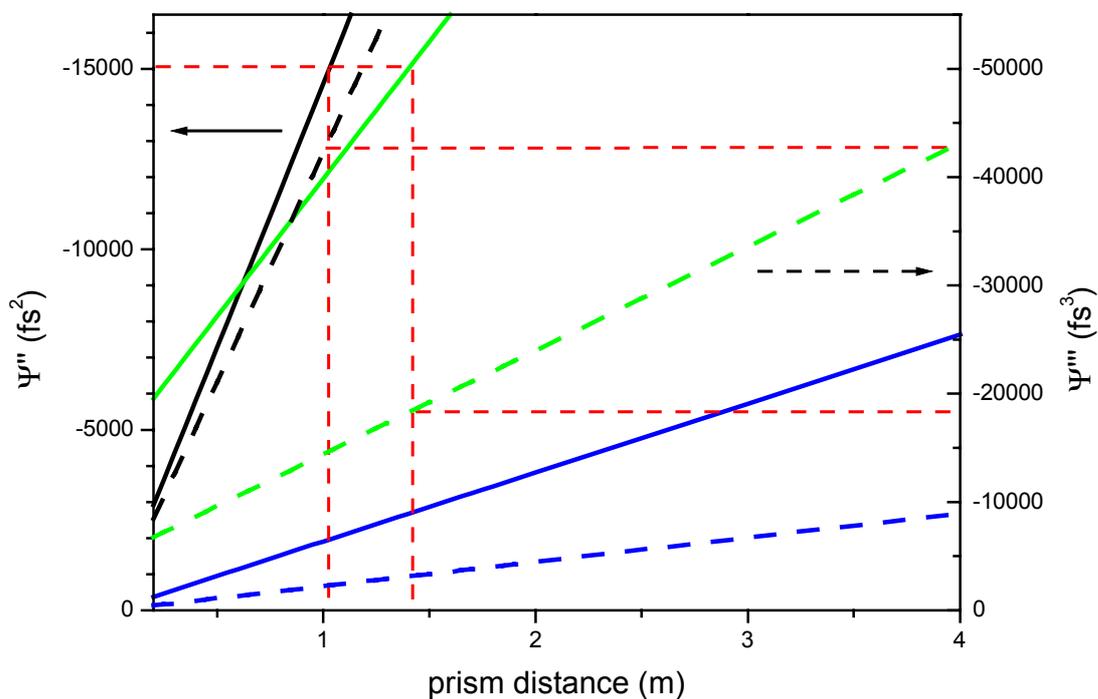


Abbildung 8.6.1: Der Vergleich von drei Prismenkompressoren (PC) bei der Verwendung von Impulsen mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Fork-Kompressoren aus SF 10-Prismen (60° Apexwinkel), schwarz und aus Quarzprismen (69° Apexwinkel), blau sowie ein Proctor-Wise-Kompressor aus Quarzprismen (69° Apexwinkel), grün. Um eine benötigte Dispersion zweiter Ordnung von 15000 fs^2 zu kompensieren, benötigt der Fork-PC aus SF 10-Prismen 1 m, der Proctor-Wise-PC mit Quarzprismen 1,4 m und der Fork-PC aus Quarzprismen etwa 8 m Prismenabstand. Es ist deutlich erkennbar, dass der Proctor-Wise-PC weniger als die Hälfte Dispersion dritter Ordnung im Vergleich zum Kompressor aus SF 10 erzeugt, ohne dass der Prismenabstand wesentlich vergrößert werden muss.

Da der nachverstärkte cavity-dumped-Titan-Saphir-Laser eine Kompensation von sehr viel Chirp zweiter Ordnung, der vor allem vom Faraday-Rotator herrührt, erfordert, wurde mithilfe einer Implementierung des vollständigen Algorithmus untersucht, ob es eine besonders günstige Kombination von Prismen gibt, um die Impulse wieder so gut als möglich zu komp-

rimieren. Um die Verluste im Kompressor gering zu halten wurde dabei als Nebenbedingung gewählt, dass nur Brewsterprismen (d. h. Prismen, bei denen ein- und ausfallende Strahlen im Brewsterwinkel auf die Seitenfläche des Prismas treffen) zum Einsatz kommen sollten. Es zeigte sich, dass ein Doppelprismenkompressor der Bauweise von Proctor und Wise mit Quarzprismen die geeignete Wahl sein sollte: Ein Einfachprismenkompressor mit SF10-Prismen würde wesentlich mehr Chirp dritter Ordnung produzieren. Ein derartiger mit Quarzprismen wäre für die benötigte Dispersionskompensation über 8 m lang geworden. Eine Länge, die nicht mehr praktikabel ist. Prismenkompressoren mit verschiedenen Prismen (z. B. Quarz und SF10) bringen keine Vorteile.

9 Literaturverzeichnis

- [1] K. Wiseman, http://www.rambus.com/general/press_releases/pr_073100.htm
- [2] R. M. Bowman, M. Dantus, and A. H. Zewail, "Femtosecond Transition-State Spectroscopy of Iodine: From Strongly Bound to Repulsive Surface Dynamics", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 161, pp. 297, 1989.
- [3] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber, "Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na₂ system.", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, pp. 3753, 1991.
- [4] M. Dantus, R. M. Bowman, M. Gruebele, and A. H. Zewail, "Femtosecond real-time probing of reactions. V. The reaction of IHgI", *J. Chem. Phys.*, vol. 91, pp. 7437, 1989.
- [5] U. Morgner, F. X. Kärtner, S. H. Cho, Y. Chen, H. A. Haus, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, and T. Tschudi, "Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 411, 1999.
- [6] L. Xu, G. Tempea, A. Poppe, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz, A. Stingl, and K. Ferencz, "High-power sub-10-fs Ti:sapphire oscillators", *Appl. Phys. B*, vol. 65, pp. 151, 1997.
- [7] I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, G. Zhang, U. Keller, V. Scheuer, M. Tilsch, and T. Tschudi, "Self-starting 6.5-fs pulses from a Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 1009, 1997.
- [8] L.-E. Berg, M. Beutter, and T. Hansson, "Femtosecond laser spectroscopy on the vibrational wave packet dynamics of the $A\ ^1\Sigma^+$ state of NaK", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 253, pp. 327, 1996.
- [9] M. Lenzner, C. Spielmann, E. Wintner, F. Krausz, and A. J. Schmidt, "Sub-20-fs, kilohertz-repetition-rate Ti:sapphire amplifier", *Opt. Lett.*, vol. 20, pp. 1397, 1995.
- [10] Clark-MXR Inc., "CPA 2001"
- [11] M. S. Pshenichnikov, W. P. de Boeij, and D. A. Wiersma, "Generation of 13-fs, 5-MW pulses from a cavity-dumped Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol. 19, pp. 372, 1994.
- [12] A. Baltuska, Z. Wei, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, and R. Szipöcs, "All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser", *Appl. Phys. B*, vol. 65, pp. 175, 1997.
- [13] A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, "Amplitude and phase characterization of 4.5-fs pulses by frequency-resolved optical gating", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 1474, 1998.
- [14] A. Leitenstorfer, Persönliche Mitteilung, 2000
- [15] M. T. Asaki, C. Huang, D. Garvey, J. Zhou, H. C. Kapteyn, and M. M. Nurnane, "Generation of 11-fs pulses from a self-mode-locked Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 977, 1993.

- [16] G. N. Gibson, R. Klank, F. Gibson, and B. E. Bouma, "Electro-optically cavity-dumped ultrashort-pulse Ti:sapphire oscillator", *Opt. Lett.*, vol. 21, pp. 1055, 1996.
- [17] Y. Nagasawa, Y. Ando, A. Watanabe, and T. Okada, "Generation of 30 fs pulses at 635 nm by frequency doubling of cavity-dumped chromium-doped forsterite laser, and its application to spectroscopy", *Appl. Phys. B*, vol. 70, pp. S33, 2000.
- [18] M. Ramaswamy, M. Ulman, J. Paye, and J. G. Fujimoto, "Cavity-dumped femtosecond Kerr-lens mode-locked Ti:Al₂O₃ laser", *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 1822, 1993.
- [19] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*: Springer-Verlag, 1993.
- [20] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*: Wiley-Interscience, 1991.
- [21] J. K. Ranka, R. S. Windeler, and A. J. Stentz, "Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm", *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 25, 2000.
- [22] H. Görner, C. Fischer, S. Gierisch, and J. Daub, "Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Effects of Substituents, Solvent, and Temperature in the Pohtorearrangement of Dihydroazulenes to Vinylheptafulvenes", *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 4110, 1993.
- [23] S. Ashworth, M. Joschko, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser, "Generation of 16-fs pulses at 425 nm by extracavity frequency doubling of a mode-locked Ti:sapphire laser", *Opt. Lett.*, vol. 20, pp. 2120, 1995.
- [24] R. Trebino, K. W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J. N. Sweetser, M. A. Krumbügel, B. A. Richman, and D. J. Kane, "Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, pp. 3277, 1997.
- [25] A. Fürbach, T. Le, C. Spielmann, and F. Krausz, "Generation of 8-fs pulses at 390 nm", *Appl. Phys. B*, vol. 70, pp. S37, 2000.
- [26] D. Steinbach, W. Hügel, and M. Wegener, "Generation and detection of blue 10.0-fs pulses", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 1231, 1998.
- [27] V. Blanchet, M. A. Bouchene, O. Cabrol, and B. Girard, "One-color coherent control in Cs₂, observation of 2.7 fs beats in the ionization signal", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 233, 1995.
- [28] T. Wilhelm, "Spektroskopie auf der 10 fs-Zeitskala: Abstimmbare, sichtbare Lichtimpulse durch nichtkollineare parametrische Verstärkung und Untersuchung der S₁-Dynamik von Azulen", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1998
- [29] K. Osvay and I. N. Ross, "Broadband sum-frequency generation by chirp-assisted group-velocity matching", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, pp. 1431, 1996.
- [30] F. Raoult, A. C. L. Boscheron, D. Husson, C. Rouyer, C. Sauteret, and A. Migus, "Ultrashort, intense ultraviolet pulse generation by efficient frequency tripling and adapted phase matching", *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 354, 1999.
- [31] K. Osvay and I. N. Ross, "Efficient tuneable bandwidth frequency mixing using chirped pulses", *Optics Comm.*, vol. 166, pp. 113, 1999.

- [32] T. B. Norris, "Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation", *Opt. Lett.*, vol. 17, pp. 1009, 1992.
- [33] C. P. J. Barty, C. L. Gordon III, and B. E. Lemoff, "Multiterawatt 30-fs Ti:sapphire laser system", *Opt. Lett.*, vol. 19, pp. 1442, 1994.
- [34] H. W. Kogelnik, E. P. Ippen, A. Dienes, and C. V. Shank, "Astigmatically Compensated Cavities for CW Dye Lasers", *IEEE J. Quantum Elec.*, vol. QE-8, pp. 373, 1972.
- [35] B. Stör, "Entwicklung einer elektronischen Strahlpositionsstabilisierung mit Hilfe von Piezostellelementen", FII-Praktikumsbericht, 1999.
- [36] B. Proctor and F. Wise, "Quartz prism sequence for reduction of cubic phase in a mode-locked Ti:Al₂O₃ laser", *Opt. Lett.*, vol. 17, pp. 1295, 1992.
- [37] R. Trebino, <http://www.wco.com/~fsoft/>
- [38] E. Zeek, K. Maginnis, S. Backus, U. Russek, M. M. Murnane, G. Mourou, H. C. Kapteyn, and G. Vdovin, "Pulse compression by use of deformable mirrors", *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 493, 1999.
- [39] R. A. Kaindl, D. C. Smith, M. Joschko, M. P. Hasselbeck, M. Woerner, and T. Elsaesser, "Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18 μm at an 88-MHz repetition rate", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 861, 1998.
- [40] R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, and T. Elsaesser, "Broadband phase-matched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe: Experiment and theory", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 1060, 1999.
- [41] F. Eickemeyer, R. A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, and A. M. Weiner, "Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range", *Opt. Lett.*, vol. 25, pp. 1472, 2000.
- [42] M. Seel, S. Engleitner, and W. Zinth, "Wavepacket motion and ultrafast electron transfer in the system oxazine 1 in N,N-dimethylaniline", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 275, pp. 363, 1997.
- [43] Z. Liu, H. Murakami, T. Kozeki, H. Ohtake, and N. Sarakura, "High-gain, reflection-double pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77 W average power, 82 MHz repetition rate, femtosecond pulses", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 3182, 2000.
- [44] Z. Liu, H. Murakami, T. Kozeki, H. Ohtake, and N. Sarakura, "Reflection-double-pass, Ti:sapphire continuous-wave amplifier delivering 5.77-W average power, 82-MHz repetition rate, 100-fs pulses", presented at The Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena, Charlston, 2000.
- [45] T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, "Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 1494, 1997.
- [46] A. Shirakawa and T. Kobayashi, "Noncollinearly phase-matched femtosecond optical parametric amplification with a 2000 cm^{-1} bandwidth", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 147, 1998.
- [47] G. Cerullo, M. Nisoli, and S. De Silvestri, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pp. 3616, 1997.

- [48] A. Shirakawa, I. Sakane, M. Takasaka, and T. Kobayashi, "Sub-5-fs visible pulse generation by pulse-front-matched noncollinear optical parametric amplification", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2268, 1999.
- [49] T. Kobayashi and A. Shirakawa, "Tunable visible and near-infrared pulse generator in a 5 fs regime", *Appl. Phys. B*, vol. 70, pp. S239, 2000.
- [50] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, and S. De Silvestri, "Sub-8-fs pulses from an ultrabroadband optical parametric amplifier in the visible", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 1283, 1998.
- [51] A. Shirakawa, I. Sakane, and T. Kobayashi, "Pulse-front-matched optical parametric amplification for sub-10-fs pulse generation tunable in the visible and near infrared", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 1292, 1998.
- [52] S. Lochbrunner, Persönliche Mitteilung, 2000
- [53] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, and E. Riedle, "Ultrafast excited-state proton transfer and subsequent coherent skeletal motion of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole", *J. Chem. Phys.*, vol. 112, pp. 10699, 2000.
- [54] J. Piel, "Erzeugung und Charakterisierung abstimmbarer ultravioletter 30-fs-Lichtimpulse", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1998
- [55] E. Sidick, A. Knoesen, and A. Dienes, "Ultrashort-pulse second-harmonic generation. I. Transform-limited fundamental pulses", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1704, 1995.
- [56] E. Sidick, A. Knoesen, and A. Dienes, "Ultrashort-pulse second-harmonic generation. II. Non-transform-limited fundamental pulses", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 12, pp. 1713, 1995.
- [57] R. Szipöcs and A. Köházi-kis, "Theory and design of chirped dielectric laser mirrors", *Appl. Phys. B*, vol. 65, pp. 115, 1997.
- [58] S. Backus, J. Peatross, Z. Zeek, A. Rundquist, G. Taft, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "16-fs, 1- μ J ultraviolet pulses generated by third-harmonic conversion in air", *Opt. Lett.*, vol. 21, pp. 665, 1996.
- [59] C. G. Durfee III, S. Backus, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, "Ultrabroadband phase-matched optical parametric generation in the ultraviolet by use of guided waves", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 1565, 1997.
- [60] C. G. Durfee III, S. Backus, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, "Intense 8-fs pulse generation in the deep ultraviolet", *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 697, 1999.
- [61] L. D. Ziegler, J. Morais, Y. Zhou, S. Constantine, M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, and D. Lommel, "Tunable 50-fs Pulse Generation in the 250-310-nm Ultraviolet Range", *IEEE J. Quantum Elec.*, vol. 34, pp. 1758, 1998.
- [62] I. D. Jung, F. X. Kärtner, N. Matuschek, D. H. Sutter, F. Morier-Genoud, Z. Shi, V. Scheuer, M. Tilsch, T. Tschudi, and U. Keller, "Semiconductor saturable absorber mirrors supporting sub-10-fs pulses", *Appl. Phys. B*, vol. 65, pp. 137, 1997.
- [63] A. V. Smith, "SNLO nonlinear optics code", 20 ed. Albuquerque, NM 87185-1423: Sandia National Laboratories, 2000.

- [64] D. T. Reid, M. Padgett, C. McGowan, W. E. Sleat, and W. Sibbett, "Light-emitting diodes as measurement for femtosecond laser pulses", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 233, 1997.
- [65] J. K. Ranka, A. L. Gaeta, A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, "Autocorrelation measurement of 6-fs pulses based on the two-photon-induced photocurrent in a GaAsP photodiode", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 1344, 1997.
- [66] T. Feurer, A. Glass, and R. Sauerbrey, "Two-photon photoconductivity in SiC photodiodes and its application to autocorrelation measurements of femtosecond optical pulses", *Appl. Phys. B*, vol. 65, pp. 295, 1997.
- [67] S. Lochbrunner, P. Huppmann, and E. Riedle, "Crosscorrelation measurements of ultrashort visible pulses: Comparison between nonlinear crystals and SiC photodiodes", *Optics Comm.*, vol. 184, pp. 321, 2000.
- [68] W. Rudolph, M. Sheik-Bahae, A. Bernstein, and L. F. Lester, "Femtosecond autocorrelation measurements based on two-photon photoconductivity in ZnSe", *Opt. Lett.*, vol. 22, pp. 313, 1997.
- [69] A. M. Streltsov, J. K. Ranka, and A. L. Gaeta, "Femtosecond ultraviolet autocorrelation measurements based on two-photon conductivity in fused silica", *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 798, 1998.
- [70] Almaz Optics, <http://www.almazoptics.com/homepage/LiNbO3.htm>
- [71] Hamamatsu, "How to use UV TRON", 1991.
- [72] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*: W. B. Saunders Company, 1976.
- [73] J. I. Dadap, G. B. Focht, D. H. Reitze, and M. C. Downer, "Two-photon absorption in diamond and its application to ultraviolet femtosecond pulse-width measurement", *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 499, 1991.
- [74] A. Reuther, A. Laubereau, and D. Nikogosyan, "A simple method for the in situ analysis of femtosecond UV pulses in the pump-probe spectroscopy of solutions", *Optics Comm.*, vol. 141, pp. 180, 1997.
- [75] A. J. Taylor, R. B. Gibson, and J. P. Roberts, "Two-photon absorption at 248 nm in ultraviolet window materials", *Opt. Lett.*, vol. 13, pp. 814, 1988.
- [76] D. H. Reitze, T. R. Zhang, W. M. Wood, and M. C. Downer, "Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 7, pp. 84, 1990.
- [77] M. C. Downer and C. V. Shank, "Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 761, 1986.
- [78] J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, and K. Ulrich, "Molecular materials for chemical and physical switching IV: Photomodulation of electric current by light-sensitive electron-transfer compounds - Aryl/Dihydroazulene-conjugates", *Adv. Mater.*, vol. 2, pp. 366, 1990.
- [79] H. Spreitzer and J. Daub, "Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Effect of π -Arylenes on the Switching Behaviour", *Liebigs Ann.*, pp. 1637, 1995.

- [80] H. Spreitzer and J. Daub, "Multi-Mode Switching Based on Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Synergism of Photochromism and Redox Switching in Heteroaryl-Functionalized Systems", *Chem. Eur. J.*, vol. 2, pp. 1150, 1996.
- [81] J. Daub, S. Gierisch, U. Klement, T. Knöchel, G. Maas, and U. Seitz, "Lichtinduzierte reversible Reaktionen: Synthesen und Eigenschaften photochromer 1,1-Dicyan-1,8a-dihydroazulene und thermochromer 8-(2,2-Dicyanvinyl)heptafulvene", *Chem. Ber.*, vol. 119, pp. 2631, 1986.
- [82] M. Kaftory, M. Botoshansky, J. Daub, C. Fischer, and A. Bross, "2-p-Cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1,1-dicarbonitrile and Methyl 1-Cyano-2-p-cyanophenyl-1,8a-dihydroazulene-1-carboxylate", *Acta Cryst.*, vol. C53, pp. 1665, 1997.
- [83] J. Ern, M. Petermann, T. Mrozek, J. Daub, K. Kuldová, and C. Kryschi, "Dihydroazulene/vinylheptafulvene photochromism: dynamics of the photochemical ring-opening reaction", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 259, pp. 331, 2000.
- [84] A. J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, "Comprehensive measurement of the S₁ azulene relaxation dynamics and observation of vibrational wavepacket motion", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 299, pp. 296, 1999.
- [85] A. J. Wurzer, "Aufklärung reaktiver nichtstrahlender Relaxationsprozesse durch die Echtzeitbeobachtung vibratorischer Moleküldynamik", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2000
- [86] N. P. Ernsting, S. A. Kovalenko, T. Senyushkina, J. Saam, and V. Farztdinov, "Wavepacket-assisted decomposition of femtosecond transient UV/vis absorption spectra: application to excited-state intramolecular proton transfer in solution", *submitted to J. Phys. Chem. A*.
- [87] U. Finkle, K. Dressler, C. Lauterwasser, and W. Zinth, "Analysis of Transient Absorption Data from Reaction Centers of Purple Bacteria," in *Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria*, vol. 6, *Springer Series in Biophysics*, M.-E. Michel-Beyerle, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [88] C. Lauterwasser, "Temperaturabhängigkeit der Primärschritte der Photosynthese von Reaktionszentren in Rhodobakter sphaeroides", Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1993
- [89] V. De Waele, Persönliche Mitteilung, 2000
- [90] W. T. Pollard, H. L. Fragnito, J.-Y. Bigot, C. V. Shank, and R. A. Mathies, "Quantum-mechanical theory for 6 fs dynamic absorption spectroscopy and its application to Nile blue", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 168, pp. 239, 1990.
- [91] W. T. Pollard, S.-Y. Lee, and R. A. Mathies, "Wave packet theory of dynamic absorption spectra in femtosecond pump-probe experiments", *J. Chem. Phys.*, vol. 92, pp. 4012, 1990.
- [92] U. Schmidhammer, Persönliche Mitteilung, 2000
- [93] A. M. Müller, S. Lochbrunner, W. E. Schmid, and W. Fuß, "Tieftemperaturphotochemie von Prävitamin D: Hula-Twist-Isomerisierung eines Triens", *Angw. Chem.*, vol. 110, pp. 520, 1998.
- [94] S. Spörlein, Persönliche Mitteilung, 1999

- [95] S. Lochbrunner, W. Fuss, W. E. Schmid, and K.-L. Kompa, "Electronic Relaxation and Ground-State Dynamics of 1,3-Cyclohexadiene and *cis*-Hexatriene in Ethanol", *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, pp. 9334, 1998.
- [96] N. A. Anderson, J. J. Shiang, and R. J. Sension, "Subpicosecond Ring Opening of 7-Dehydrocholesterol Studied by Ultrafast Spectroscopy", *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, pp. 10730, 1999.
- [97] M. Boggio-Pasqua, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, "Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photochromism: Theoretical Study of the 1,2,3,8a,9-pentahydrocyclopenta[a]zulen-9,9-dicarbonitrile Isomerization", to be published.
- [98] L. Nikowa, D. Schwarzer, and J. Troe, "Transient hot UV spectra in the collisional deactivation of highly excited trans-stilbene in liquid solvents", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 233, pp. 303, 1995.
- [99] J. Takeda, D. D. Chung, J. Zhou, and K. A. Nelson, "Intramolecular proton-transfer of a 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine studied by femtosecond transient absorption spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 290, pp. 341, 1998.
- [100] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein, and W. Zinth, "Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR", *Appl. Phys. B*, vol. 71, pp. 457, 2000.
- [101] G. Cerullo, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, G. Tempea, F. Krausz, and K. Ferencz, "Mirror-dispersion-controlled sub-10-fs optical parametric amplifier in the visible", *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 1529, 1999.
- [102] G. R. Fleming, J. M. Morris, and G. W. Robinson, "Direct observation of rotational diffusion by picosecond spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 91, 1976.
- [103] H. E. Lessing and A. von Jena, "Separation of rotational diffusion and level kinetics in transient absorption spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 42, pp. 213, 1976.
- [104] P. Huppmann and S. Lochbrunner, Persönliche Mitteilung, 1997
- [105] J. E. Bertie and Z. Lan, "The refractive index of colorless liquids in the visible and infrared: Contributions from the absorption of infrared and ultraviolet radiation and the electronic molar polarizability below 20500 cm^{-1} ", *J. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 10152, 1995.
- [106] M. Seel, E. Wildermuth, and W. Zinth, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 449, 1997.
- [107] P. Langot, S. Montant, and E. Freysz, "Measurement of non-instantaneous contribution to the $\chi^{(3)}$ in different liquids using femtosecond chirped pulses", *Optics Comm.*, vol. 176, pp. 459, 2000.
- [108] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L.-E. Berg, S. Pommeret, R. Nasrecki, and J.-C. Mialocq, "Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 2340, 2000.
- [109] K. Stock, J. Piel, and S. Lochbrunner, Persönliche Mitteilung, 2000
- [110] E. Schöneburg, F. Heinzmann, and S. Feddersen, *Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien*, 1st ed: Addison-Wesley, 1994.

- [111] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*: Academic Press, 1996.
- [112] R. L. Fork, O. E. Martinez, and J. P. Gordon, "Negative dispersion using pairs of prisms", *Opt. Lett.*, vol. 9, pp. 150, 1984.
- [113] R. E. Sherriff, "Analytic expression for group-delay dispersion and cubic dispersion in arbitrary prism sequences", *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, pp. 1224, 1998.
- [114] R. Krupinski, "Beiträge zur Verstärkung, Kompression und Frequenzkonversion ultrakurzer Lichtimpulse aus einem gütegeschalteten Titan-Saphir-Laser", Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 1999

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

Herrn **Prof. Dr. Eberhard Riedle**, der es verstand, mich mit seiner Begeisterung für die Thematik anzustecken und der immer ein offenes Ohr für meine Ideen, auch wenn sie manchmal verrückt klangen, hatte.

Herrn **Prof. Dr. Wolfgang Zinth**, der mir in vielen Gesprächen mit Rat und Tat zur Seite stand und die Ergebnisse meiner Arbeit stets mit Interesse verfolgte.

Herrn **Prof. Dr. Jörg Daub** und Herrn **Dr. Thomas Mrozek** von der Universität Regensburg für die Synthese der DHA-Moleküle und fruchtbare Diskussionen bei der Interpretation meiner Messungen.

Herrn **Johannes Piel**, mit dem ich unzählige Stunden im Labor und auf dem Ammersee verbrachte für die gute Zusammenarbeit. Auf dass wir noch oft gemeinsam eine Handbreit Wasser unter'm Kiel haben.

Frau **Dr. Petra Huppmann**, mit der ich lange Zeit das Büro teilte, für das äußerst angenehme Arbeitsklima und die netten Plaudereien zwischendurch.

Herrn **Dr. Stefan Lochbrunner** und Herrn **Dr. Vincent de Waele**, für deren stete Bereitschaft über die sich manchmal täglich ändernde Interpretation der Moleküldynamik zu diskutieren sowie für ihr schier unerschöpfliches Wissen auf vielen Gebieten der Physik.

Herrn **Bernd Stör**, für die tatkräftige Unterstützung bei der Entwicklung der aktiven Strahl-nachführung im cw-gepumpten Verstärker.

Herrn **Jörg Krebs** für die Hilfe bei der Fertigung unzähliger kleiner elektronischer Schaltungen ebenso wie für die flotte und präzise Präparation diverser Farbstofflösungen, die die Arbeit im Labor erleichterten.

Den Herren der mechanischen und optischen Werkstätten am Lehrstuhl für die oft ultraschnelle Fertigung kleiner oder großer Sonderwünsche. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn **Rudi Schwarz**, der mit vielen pffiffigen Ideen meine Entwürfe noch weiter verbesserte.

Den **Sekretärinnen**, die mir beim Kampf mit der Bürokratie stets hilfsbereit zur Seite standen.

Meinen Kollegen bei der Administration der Computer am Lehrstuhl: **Arne Sieg**, **Robert Huber** und **Benno Fonrobert**; besonders **Dr. Ingmar Hartl** und **Anselm Kruis**, die mich in die Geheimnisse der Vernetzung dieser Maschinen einweihten.

Alle andern nicht persönlich genannten aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls für die angenehme Atmosphäre am BiMO.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Matthias Beutter
Geburtsdatum: 4. Juli 1971
Geburtsort: Karlsruhe
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1977 – 1981 Grundschule (Hebelschule Gaggenau)
1981 – 1990 Goethe Gymnasium Gaggenau

Wehrdienst

1990 – 1991 Grundwehrdienst in Dillingen a. d. Donau

Studium

1991 – 1997 Studium der Physik an der Universität Karlsruhe
1995 – 1996 Diplomarbeit an der Königlich Technischen Hochschule Stockholm
1997 Diplom
seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für BioMolekulare Optik (vormals Institut für Medizinische Optik)