

Entwicklung und Aufbau eines  
sub-50-fs-Spektrometers zur Untersuchung  
der ultraschnellen molekularen Dynamik  
von  $\text{ClO}_2$  und  $\text{SF}_6$

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat)  
eingereicht am  
Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin

von  
Diplom Physiker  
Oliver Dühr

Berlin 1998

Gutachter dieser Arbeit waren:

1. Gutachter: Prof. Dr. Hertel
2. Gutachter: Prof. Dr. Stehlik

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Erzeugung kurzer Laserpulse</b>	<b>5</b>
2.1	Eigenschaften kurzer Laserpulse . . . . .	5
2.2	Dispersionskontrolle . . . . .	8
2.2.1	Dispersive Spiegel . . . . .	14
2.3	Messmethoden der Ultrakurzzeitphysik . . . . .	15
2.3.1	Pulscharakterisierung . . . . .	15
2.3.2	Anrege-Abtast-Experimente . . . . .	21
2.4	Ultrakurzpulsquellen . . . . .	24
2.5	Verstärkung von fs-Laserpulsen . . . . .	29
2.5.1	Reflektive Pulsexpansion . . . . .	33
2.5.2	Regenerative Verstärkung . . . . .	38
2.5.3	Vielfachverstärkung . . . . .	44
2.5.4	Frequenzkonversion . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Impulsverkürzung</b>	<b>53</b>
3.1	Spektrale Verbreiterung . . . . .	53
3.1.1	Kompression bei 800 nm . . . . .	61

3.1.2	Kompression bei 400 nm . . . . .	66
3.1.3	Zwei-Farben-Verzögerungseinheit . . . . .	80
3.1.4	Spektroskopische Anwendung . . . . .	82
<b>4</b>	<b>fs-Dynamik von ClO<sub>2</sub></b>	<b>89</b>
4.1	Einführung . . . . .	89
4.2	Photochemie von ClO <sub>2</sub> . . . . .	90
4.3	ClO <sub>2</sub> -Synthese . . . . .	94
4.4	Experimenteller Aufbau . . . . .	95
4.5	Ergebnisse . . . . .	100
4.6	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Raman-Anregung auf der fs-Zeitskala</b>	<b>109</b>
5.1	Grundlegendes zur Raman-Anregung . . . . .	109
5.2	Impulsive Raman-Anregung von SF <sub>6</sub> . . . . .	113
5.2.1	Experimentelle Durchführung . . . . .	114
5.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	121
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Lasersynchronisation</b>	<b>131</b>
<b>B</b>	<b>Sellmeier-Formeln</b>	<b>133</b>

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Entwicklung ultraschneller dynamischer Vorgänge molekularer Strukturen mit Laserpulsen unter 50 fs Zeitdauer.

Die Grundlage für die Untersuchungen bildet das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und experimentell realisierte Laserspektrometer auf der Basis der Verstärkung ultrakurzer Laserpulse in Ti:Saphir mit 1 kHz Repetitionsrate. Laserpulse eines 15 fs-Ti:Saphir-Lasers werden in einem reflektiven Pulsexpander auf das 10000-fache der ursprünglichen Dauer verlängert und ihre Energie in einer nachfolgenden Kette aus regenerativer und Vielfachverstärkung auf das  $10^7$ -fache erhöht. Die Kompressorstufe verkürzt die Pulse bei 800 nm zentraler Wellenlänge auf 32 fs mit einer maximalen Energie von 2.5 mJ. Zentrales Element der Systemoptimierung ist die Simulation mit einem Strahldurchrechnungsprogramm, um die Anordnung der optischen Elemente im Verstärkersystem zu berechnen.

Die mit dem Verstärkersystem erreichte Pulsdauer und Wellenlänge wird für die Durchführung der Experimente weiter verkürzt. Basierend auf der spektralen Verbreiterung der Laserpulse durch Selbstphasenmodulation in Medien mit Suszeptibilität dritter Ordnung ( $\chi^{(3)}$ ) werden Pulse mit hoher Energie auf eine Dauer von unter 10 fs reduziert. Die in einem 100  $\mu\text{m}$  dicken BBO-Kristall verdoppelte Frequenz (d.h.  $\lambda = 400$  nm) des Laserverstärkers wird mit reflektiver Optik in eine edelgasgefüllte Hohlfasern mit 220  $\mu\text{m}$  Kapillardurchmesser fokussiert, was zur Verbreiterung des Spektrums von 8 nm auf 55 nm führt. Die Kompression des selbstphasenmodulierten Spektrums mit

Prismen und erstmalig für diesen Spektralbereich erstellten dispersiven Spiegeln führt auf Pulse von 8 fs Dauer mit einer Energie von  $15 \mu\text{J}$ . Der Vergleich mit theoretisch zu erwartenden Werten wird diskutiert. Die Kompression von Laserpulsen bei 800 nm zentraler Wellenlänge mit einem vergleichbaren Schema führt zu 9 fs-Pulsen mit einer Energie von über 0.5 mJ. Die unabhängige Variation der Phasen zweiter und dritter Ordnung des Laserpulses mit Prismen- und Spiegelkompressoren als bester Weg zur Kompression mit hoher Energie wird experimentell verifiziert. Basierend auf der spektralen Verbreiterung in Hohlfasern wird erstmals eine Verzögerungseinheit vorgestellt, die einfach abstimmbare Laserpulse mit einer Dauer von 50 fs im Wellenlängenbereich von 360 nm bis 430 nm liefert.

Die Untersuchung des Gases  $\text{ClO}_2$  in verschiedenen Lösungsumgebungen mit Laserpulsen um 400 nm (Anregung und Abtastung) und einer zeitlichen Auflösung von 50 fs werden in Kapitel 4 dargestellt. Ziel ist es, die Photodissoziationsdynamik in Flüssigkeiten unterhalb einer Zeitdauer von 1 ps nach resonanter Anregung des ersten elektronischen Niveaus ( ${}^2\text{A}_2$ ) zu klären. Als polare Umgebungen des  $\text{ClO}_2$  dienen Wasser und Acetonitril, als unpolare Cyclohexan. Das zeitliche Verhalten innerhalb der ersten 300 fs erweist sich in den drei Lösungsmitteln als vergleichbar. Die Moleküle verlassen (mit unterschiedlicher Effizienz) den Franck-Condon-Bereich für stimulierte Emission in den Grundzustand. In Wasser kehrt ein geringer Teil der Moleküle in diesen Bereich zurück, um innerhalb der nächsten ps aus dem gebildeten Lösungsmittelkäfig zu entweichen. In Cyclohexan läuft dieser Prozess deutlich effektiver ab, nahezu alle Moleküle kehren mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ps in den Bereich der stimulierten Emission in den Grundzustand zurück. Anders dagegen das Verhalten von  $\text{ClO}_2$  in Acetonitril, dessen gebildeter Lösungsmittelkäfig nach spektroskopischen Untersuchungen vergleichbar mit dem des Wassers sein sollte. Hier verlassen 25% der Moleküle den Lösungsmittelkäfig mit einer Zeitkonstanten von 420 fs, während der übrige Anteil in den Bereich der stimulierten Emission zurückkehrt, wie wir es für eine hohe Lösungsmittelbarriere erwarten. Das Auftreten kohärent angeregter Schwingungsniveaus von  $\text{ClO}_2$  mit einer Periode von 102 fs in allen Lösungsmitteln steht im Widerspruch zu bisherigen Messungen von  $\text{ClO}_2$ , sowohl in Flüssigkeiten, als auch in der Gasphase.

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird mit der impulsiven Ramananregung von gasförmigem  $\text{SF}_6$  mit Laserpulsen, die kürzer als die Schwingungsperiode des Moleküls (43 fs) sind, die Erzeugung neuer, langwelliger spektraler Komponenten studiert. Im Vergleich mit der Theorie wird gezeigt, dass die Frequenzverschiebung nur

mit Pulsen unterhalb der Schwingungsdauer der ramanaktiven Mode des angeregten Gases möglich ist. Der Unterschied zum konkurrierenden Prozess der Selbstphasenmodulation im Medium, der eine symmetrische Verbreiterung um die zentrale Wellenlänge hervorruft, wird diskutiert. Zentrales Element der experimentellen Untersuchung ist die Hohlleiter, die zur Pulskompression und effektiven Wechselwirkungskammer des Laserpulses mit dem ramanaktiven Medium eingesetzt wird. Die Anregung des SF<sub>6</sub> mit Pulsdauern von 22 fs (800 nm) und der Abtastung mit 400 nm (11 fs) zeigt im Experiment die ausschließliche Schwingung der A<sub>1g</sub>-Mode. Die spektrale Verschiebung nach Anregung mit intensiven Laserpulsen unter 40 fs bei 400 nm beträgt in Abhängigkeit des Gasdrucks mehr als 45 nm. Verschiebungen bis 80 nm konnten bei einem Gasdruck von 3 bar realisiert werden. Die Kompression des frequenzverschobenen Spektrums demonstriert die Erzeugung abstimmbarer Laserpulse mit einer Dauer bis herab zu 16 fs.



# Lebenslauf

Name: Oliver Dühr  
geboren am 11. Januar 1965  
in Oberhausen/Rhld.

## Schulbesuch

1971-1975 Grundschule in Mülheim/Ruhr  
1975-1984 Gustav-Heinemann-Schule Mülheim  
1984 Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulausbildung

1984-1987 Studium Maschinenbau an der Universität Duisburg  
1987-1988 Zivildienst in der Altenpflege  
1988-1990 Grundstudium Physik an der Universität Duisburg  
1991-1995 Hauptstudium Physik an der Freien Universität Berlin

## Aufbaustudium (Promotion)

1995-1998 Max-Born-Institut Berlin-Adlershof

# Danksagung

**Herrn Prof. Dr. Hertel**, dem Direktor des Bereichs A "Cluster und Grenzflächen", des Max-Born-Institutes danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in einem materiell und finanziell gut ausgestatteten Labor durchführen zu können.

Ebenso bedanke ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Stehlik**, der bereit war, die Aufgabe des Zweitgutachters zu übernehmen.

Mein ganz besonderer Dank gilt **Dr. Georg Korn**, ohne dessen Unterstützung und Wissen der Aufbau des gesamten Ultrakurzzeit-Spektrometers und die Durchführung der Raman-Experimente kaum möglich gewesen wäre. Sein Enthusiasmus hat meine Begeisterung für die Femtosekunden-Welt belebt.

Besonders danke ich auch **Dr. Erik Nibbering**, der mir viele späte Abende bei der Durchführung der  $\text{ClO}_2$ -Experimente treu zur Seite stand. Von seinem handwerklichen und physikalischen Geschick habe ich viel gelernt. Besonders die Technik der Selbstdiffraktion samt der schnellen Signalfindung.

**Dr. Alexander Nazarkin** danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und die Erkenntnis, dass nah am Experiment stehende Theoretiker für das Zustandekommen guter Ergebnisse unersetzlich sind.

**Herrn Thiemann**, unserem Techniker, danke ich für die prompte Erstellung der feinmechanischen Präzisionskomponenten und der Kammer für die Hohlaser.

Meinen Dank auch an **Michael Dose** und **Wolfgang Krüger** ohne die ein elektronischer Betrieb im Labor gar nicht möglich gewesen wäre. Ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe war immer klasse.

Den Mitarbeitern der Abteilung A3 danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre während der drei Jahre.

Mein Dank gilt auch **Axel Scholz**, meinem treuen Mitstreiter aus A2, mit dem zusammen ich manch' nette Fortbildung gemacht und gute Diskussionen über physikalische Problemchen geführt habe.

Und natürlich bedanke ich mich bei meinen Leidensgenossen **Christiana Bobbert**, **Parviz Farmanara** (auch für seine ausführlichen Korrekturen) und **Torsten Quast** für die oft sehr angeregte Arbeitsatmosphäre in unserem Großraumbüro.

Mein Dank gilt ebenfalls **Christian Kusch**, der mir zum Verreisen seinen Laptop geliehen hat. Mit etwas Fingerspitzengefühl ließ sich sogar das abgebrochene Scharnier des Bildschirms öffnen.

Zum Schluss möchte ich mich ganz besonders herzlich bei der **Rechtschreibreform** bedanken die mir mal dass und mal daß beschehrt hat. Und das nicht ausschließlich.