

Kapitel 1

Einleitung

Die zeitaufgelöste Spektroskopie ist seit langem ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung physikalischer und chemischer Prozesse von Atomen und Molekülen in Wechselwirkung mit Licht. Standen mit Beginn dieser Experimente ausschließlich Blitzlampen zur Anregung der Atome oder Moleküle zur Verfügung, die Lichtimpulse im μs -Bereich (10^{-6} s) liefern können, so reicht diese Zeitauflösung für viele dynamische Prozesse um Größenordnungen nicht aus. Z.B. liegen die Schwingungsperioden einfacher Moleküle im Bereich von 10 fs bis 120 fs ($1 \text{ fs}=10^{-15}$ s). Damit verbundene Bindungsbrüche und Umorientierungen laufen auf Zeitskalen vergleichbarer Dauer ab. Lichtpulse solcher Dauer, zur Analyse der atomaren oder molekularen Dynamik, können nur noch mit kohärenten Lichtquellen, also Lasern, erzeugt werden. So lieferten bereits zu Beginn der Laserentwicklung 1961 freilaufende Laser Pulsbreiten im ns-Bereich. Mit der Güteschaltung konnte Mitte der 60er Jahre bereits in den sub-ns-Bereich mit hoher Spitzenleistung vorgedrungen werden. Am Ende der Dekade lieferte die Entdeckung der Modenkopplung bei Lasern den entscheidenden Sprung in die sub-ps-Zeitauflösung. Mit der Entdeckung von Ti:Saphir als Lasermedium am Anfang dieses Jahrzehnts war der Durchbruch für den Einzug der fs-Laser in die Forschungslabore geschafft. Die Kerrlinsen-Modenkopplung in diesem Medium lässt einen äusserst stabilen Laserbetrieb zu und mit der enormen Verstärkungsbandbreite von über 200 nm können Pulsdauern bis unter 5 fs realisiert werden. Ziel der Entwicklung war es nun, die Leistung der Laserpulse zu erhöhen, um auch das nichtlineare Verhalten von Materie studieren zu können, das um viele Größenordnungen kleiner ist als das lineare. Die Erzeugung hoher Harmonischer bis über $n=120$ der Fundamentalwellenlänge ist durch diese Ent-

wicklung erst möglich geworden, ebenso wie die impulsive Ramananregung einfacher Modellsysteme, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden und neue Einsichten in die Entwicklung der Molekülschwingung bringen.

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten 1-kHz-Laserspektrometer auf Basis der **Chirped Pulse Amplification** in Ti:Saphir ($\lambda_0=800$ nm) wird eine Pulsdauer von 32 fs mit einer Energie von 2.5 mJ erzeugt. Die Impulsspitzenleistung erreicht damit nahezu 0.1 TW. Das entspricht der gesamten elektrischen Kraftwerksleistung der Bundesrepublik! Die Herausforderung der Laserpulsverstärkung bis zu Energien von mehreren mJ wird in Kapitel 2 dargestellt. Dabei sind die Dispersionskontrolle und -optimierung zentrale Elemente der Betrachtungen.

Für eine Reihe von Untersuchungen liegt die erreichte Pulsdauer des Verstärkersystems jedoch an der Grenze der Auflösung der von uns untersuchten molekulardynamischen Prozesse. Um kürzere Pulse zu generieren, ohne aber wesentliche Verluste der Pulsenergie hinzunehmen, wird in Kapitel 3 die spektrale Verbreiterung der verstärkten Pulse durch Selbstphasenmodulation in gasgefüllten Hohlfasern erörtert. Die so erzeugten Pulse werden mit einer Kombination aus dispersiven Spiegeln und Prismensequenzen auf eine Pulsdauer von 9 fs bei 800 nm komprimiert. Erstmals konnte mit diesem Verfahren die Kompression auf eine Pulsdauer von 8 fs bei 400 nm demonstriert werden. Die Anforderungen an die Parameter des gesamten Systems werden untersucht und diskutiert. Eine auf dieser spektralen Verbreiterungstechnik basierende Spektrometeranordnung zeigt am Ende des Kapitels die einfache Möglichkeit, abstimmbare Laserpulse im Wellenlängenbereich von 370 nm bis 450 nm und einer Pulsdauer um 50 fs bereitzustellen.

Die ultraschnelle molekulare Dynamik von ClO_2 in verschiedenen Lösungsumgebungen wird in Kapitel 4 untersucht. ClO_2 ist als Molekül besonders interessant, da ihm Bedeutung beim Abbau stratosphärischen Ozons beigemessen wird. Zeitaufgelöste Experimente untersuchten das Verhalten bisher jedoch nur mit Pulsdauern von 150 fs und darüber. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird das System mit einer Pulsdauer von 50 fs (400 nm) vom Grundzustand elektronisch angeregt und mit die zeitliche Entwicklung der Grundzustandskonfiguration mit den gleichen Pulsparametern abgetastet. Der Vergleich mit Literaturwerten aus Gasphasenmessungen zeigt Abweichungen vom erwarteten Verhalten, die im Rahmen der verfügbaren experimentellen Daten diskutiert werden.

Im abschließenden Kapitel 5 werden die Untersuchungen der impulsiven Ramananregung von gasförmigem SF_6 auf der fs-Zeitskala dargestellt, mit einer Laserpulsdauer, die kürzer als die Schwingungsperiode der angeregten Mode ist. SF_6 dient dabei als Ein-Moden-Ramanoszillator ohne Rotationsstruktur, was die theoretische Beschreibung der Wechselwirkung mit Licht deutlich vereinfacht. Kernstück des dargestellten Experiments ist die Hohlleiterfaser. Sie wird zur Erzeugung ultrakurzer Pulse um 20 fs bei 800 nm und 400 nm sowie als Element zur effizienten Ramananregung des gasförmigen SF_6 mit einer Schwingungsperiode von 43 fs verwendet. Die Anregung bei 800 nm und Abtastung mit 400 nm macht deutlich, dass das Modell des Ein-Moden-Oszillators gültig ist. Das auf der theoretischen Analyse der Wellengleichung beruhende Modell zeigt, dass die Anregung des ramanaktiven Mediums mit Pulsen, die deutlich kürzer als die Schwingungsperiode des Moleküls sind, neue Frequenzkomponenten mit spektraler Verschiebung zu längeren Wellenlängen generiert. Die Kompression der frequenzverschobenen Pulse weist vielversprechend in eine neue Richtung abstimmbarer ultrakurzer Lichtquellen. Mit der guten Übereinstimmung von theoretischem Modell und experimentellen Ergebnissen wird die Gültigkeit des Modells demonstriert. Der Unterschied zwischen der Anregung des Moleküls mit Pulsdauern unterhalb der Schwingungsperiode (impulsive Anregung) und der spektralen Verbreiterung durch Selbstphasenmodulation in atomaren Gasen wird diskutiert.

