

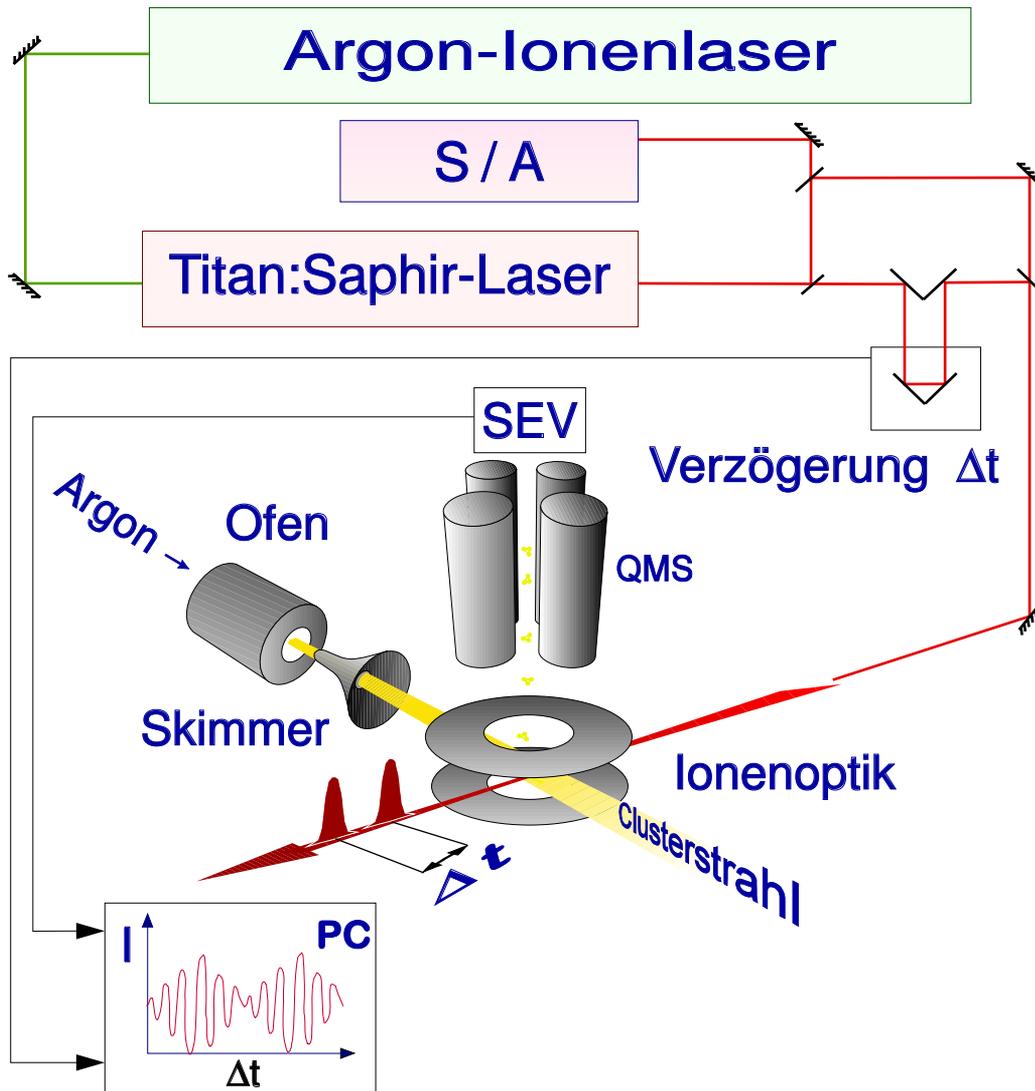
### 3. Experimenteller Teil

Das in Kapitel 2 vorgestellte Schema zur Durchführung von Pump&Probe-Experimenten ist in der Arbeitsgruppe Wöste seit 1990 realisiert [Schreiber 1996, Wöste 1996]. Dabei wurden zunächst Experimente in der Pikosekundendomäne unter Einsatz eines synchron gepumpten Farbstofflasers und eines modengekoppelten Pikosekunden-Titan:Saphir-Lasers durchgeführt [Schreiber et al 1992, Rutz 1992, Rutz et al 1993, Kühling et al 1993a]. Die Lasersysteme wurden in den sub-100 fs-Bereich erweitert, indem die Pikosekunden-Laserpulse durch den Einsatz eines Faserpulscompressors komprimiert wurden [Kobe 1993, Kühling 1993, Kühling et al 1993b, Kühling et al 1994].

Der hier eingesetzte experimentelle Basisaufbau wird in Abb. 3.1 vorgestellt. Der Aufbau ermöglicht die Durchführung von Pump&Probe-Experimenten, wobei die Meßwerterfassung kontinuierlich erfolgen kann. In einem Einfarben-Experiment wird ein Laserpulszug (in Abb. 3.1 der Ausgang eines modengekoppelten Titan:Saphir-Lasers) mittels eines Michelson-artigen optischen Aufbaus aufgeteilt und rekombiniert. Durch die Variation des einen Armes des Michelson-Spektrometers erfährt ein Laserpuls (Probepuls), der diesen Arm durchläuft, eine zeitliche Verzögerung gegenüber einem Laserpuls (Pumpuls), der durch den (festen) zweiten Arm des Spektrometers justiert wird. In Zweifarben-Experimenten wird die Frequenz des einen Laserpulses in andere Frequenzbereiche konvertiert (siehe Abschnitt 3.1).

Die rekombinierten Laserpulszüge treffen senkrecht auf den Clusterstrahl, worauf vom Laser erzeugte Ionen durch ein Quadrupol-Massenspektrometer gefiltert und nachgewiesen werden. Die Zahl der Ionen, dargestellt als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls, soll hier als Echtzeitspektrum oder Pump&Probe-Spektrum bezeichnet werden.

In dieser Arbeit wird als Lichtquelle meistens ein modengekoppelter Titan:Saphir-Laser mit integrierter Prismenkompensationseinheit eingesetzt, der Pulsdauern von  $\approx 70$  fs liefert. Das Spektrum ist im Gegensatz zu dem Spektrum eines komprimierten Pikosekundenlasers wesentlich regelmäßiger, die erzeugten Laserpulse sind nahezu bandbreitenbegrenzt. Der Frequenzbereich des Titan:Saphir-Lasers konnte mit Hilfe eines optisch parametrischen Oszillators in den sichtbaren Bereich hinein erweitert werden. Um Messungen bei höheren Pulsleistungen durchzuführen, werden die Laserpulse des Titan:Saphir-Lasers in einem regenerativen Verstärker verstärkt. Die Details zu den eingesetzten Lasersystemen und zum optischen Aufbau werden in Abschnitt 3.1 beschrieben.



**Abbildung 3.1:** Experimenteller Basisaufbau für ein Pump&Probe-Experiment. Ein Femtosekunden-Titan:Saphir-Laser wird durch einen Argon-Ionen-Laser gepumpt. Die Pulsparameter werden durch ein Spektrometer und einen Autokorrelator kontrolliert (S / A). In einem Michelson-Aufbau, in dem die Länge des einen Armes durch eine Verzögerungseinheit definiert verstellt werden kann, wird die Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probelaser realisiert. Die rekombinierten Laserstrahlen treffen senkrecht auf einen Strahl kleiner Alkaliaggregate, der durch eine adiabatische Expansion von Alkalimetalldampf mit Argon in einem Ofen erzeugt und durch einen Skimmer kollimiert wird. Photoionisierte Aggregate werden durch eine Ionenoptik und ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) geleitet und mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers (SEV) nachgewiesen. Die Steuerung und Meßwerterfassung erfolgt über eine Personalcomputer (PC). [Illustration nach Sommerer 1994]

Zur Erzeugung des Molekular- bzw. Clusterstrahls wird die in den früheren Experimenten bewährte, von Holger Kühling [Kühling 1993] aufgebaute Molekularstrahlapparatur eingesetzt (Abschnitt 3.2).

Schließlich wurde ein neues computergestütztes Steuer- und Datenerfassungsprogramm erstellt. Dieses Programm sowie die wesentlichen Methoden der Auswertung der Echtzeitspektren werden in Abschnitt 3.3 kurz beschrieben.

### 3.1 Optischer Aufbau und Erweiterung der Lasersysteme

Dieser Abschnitt befaßt sich mit dem optischen Aufbau der Experimente und der Erweiterung der Lasersysteme. Die hier erstmals in einer Dissertationsarbeit in der Arbeitsgruppe Wöste eingesetzten Ultrakurzzeitlaser werden anhand von Spektren und Autokorrelationen in den folgenden Unterabschnitten charakterisiert.

#### **Stichworte zum optischen Aufbau**

Der gesamte optische Aufbau ist auf einem schwingungs isolierten, druckluftgefederten optischen Tisch installiert. Die im Experiment zahlreichen Strahlumlenkungen sind über kommerziell erhältliche mechanische verstellbare Spiegelhalter realisiert. Die benutzten dielektrischen Spiegel sind für die einzelnen Wellenlängenbereiche der eingesetzten Laser optimiert. Es werden fast ausschließlich „single-stack“-Optiken benutzt, d.h. Optiken, deren reflektive dielektrischen Schichten nur die Dicke  $\frac{\lambda}{4}$  besitzen. Dadurch werden Pulsverbreiterungen durch die bei der Reflexion von Ultrakurzzeit-Laserpulsen auftretende Dispersion vermieden. Die Verzögerungseinheit zur Einstellung der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probestrahl wurde 1991 im Rahmen einer Diplomarbeit aufgebaut und ist seitdem in der Arbeitsgruppe im Einsatz [Rutz 1992]. Dabei handelt es sich um einen Verschiebetisch, der von einem Gleichstrommotor über ein spielfreies Getriebe bewegt wird. Für den Retroreflektor, der auf dem Verschiebetisch montiert ist, wurde aus Kostengründen eine reflektive Silberbedampfung gewählt. Die Position der Verzögerungseinheit wird durch einen optischen Encoder ausgelesen, der direkt an der Achse des Antriebsmotors installiert ist. Durch den Einbau einer neuen Motor-Getriebe-Kombination wird eine Ortsauflösung  $\Delta x < 0.015 \mu\text{m}$  erreicht [PI 1993]. Entsprechend liegt die Zeitauflösung  $\Delta t = \frac{2\Delta x}{c}$  eines Laserpulses, der die Verzögerungseinheit durchläuft, bei 0.1 fs. Allerdings beträgt die minimal realisierbare Schrittweite in einem

Pump&Probe-Experiment nur 0.5 fs. Derart kurze Schrittweiten spielen jedoch nur dann eine Rolle, wenn man die interferometrische Autokorrelation eines Laserpulses aufnehmen möchte [Ruppe 1995, Rutz et al 1996a].

## Modenkopplung

Die Basis der hier eingesetzten Femtosekundenlaser ist stets der regenerativ modenkoppelte Titan:Saphir-Laser.

Zur Modenkopplung werden hier einige Sachverhalte kurz zusammengestellt.<sup>†</sup> Die Voraussetzung für eine Modenkopplung in einem Laser ist eine große spektrale Bandbreite. Innerhalb dieser Bandbreite, zentriert um eine longitudinale Zentralmode der Kreisfrequenz  $\omega_0$ , gilt dann für das Feld der  $n$ -ten Mode bei einem gaußförmigen Verlauf der Einhüllenden des Laserübergangs

$$E_n = E_0 e^{-\left(\frac{2n\Delta\omega}{\Delta\omega_0}\right)^2 \ln 2} \quad , \quad (3.1)$$

wobei  $E_0$  die Feldamplitude bei  $\omega_0$  ist. Der Frequenzabstand  $\Delta\omega = 2\pi\frac{c}{2L}$  ist der Modenabstand in einem Resonator der Länge  $L$  und  $\Delta\omega_0$  beschreibt die volle Halbwertsbreite der Feldverteilung. Im Fall der Modenkopplung kann zwischen den Phasen  $\Phi_n$  der einzelnen Moden eine feste Beziehung angenommen werden, o.E.d.A. kann  $\Phi_n = 0$  gesetzt werden [Couillaud und Fossati-Bellani 1985b]. Gl. 3.1 läßt sich mit  $\omega_n = \omega_0 + n\Delta\omega$  umformen zu

$$E(t) = e^{i\omega_0 t} k(t) \quad \text{mit} \quad k(t) := \sum_{n=-\infty}^{\infty} E_n e^{in\Delta\omega t} \quad . \quad (3.2)$$

Die Summe  $k(t)$  besitzt die Form einer Fourierdarstellung, welche  $k(t)$  in Anteile der Frequenzen  $n\Delta\omega$  zerlegt, die Modulation  $k(t)$  ist somit eine periodische Funktion mit der Periode  $T = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{2L}{c}$ .  $L$  ist die Resonatorlänge des Lasers und  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit. Der Modenkoppelte Laser emittiert damit eine Folge von Laserpulsen mit der Repetitionsrate  $\frac{c}{2L}$ .

Setzt man Gl. 3.1 in  $k(t)$  aus Gl. 3.2 ein und approximiert  $k(t)$  durch ein Integral, so erhält man den zeitlichen Verlauf der Einhüllenden der Feldamplitude eines einzelnen Laserpulses. Ein Detektor registriert das Quadrat  $I_k(t)$  dieses Verlaufes. Mit  $I_{k_0} := \left(E_0 \frac{\Delta\omega_0}{2\Delta\omega} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\right)^2$  gilt für diese Intensität

$$I_k(t) = I_{k_0} e^{-\left(\frac{2t}{\Delta t}\right)^2 \ln 2} \quad , \quad (3.3)$$

wobei  $\Delta t := \frac{4\sqrt{2}}{\Delta\omega_0} \ln 2$  die volle zeitliche Halbwertsbreite (FWHM) dieses wiederum gaußförmigen Pulses ist [Couillaud und Fossati-Bellani 1985b].

---

<sup>†</sup> Zur genauen theoretischen Beschreibung und technischen Umsetzung der Modenkopplung sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen [siehe z.B. Couillaud und Fossati-Bellani 1985b, Couillaud und Fossati-Bellani 1985a, Kuizenga und Siegmann 1970, Haus 1984, Korpel 1980, New 1983].

Um die spektrale volle Halbwertsbreite zu betrachten muß analog Gl. 3.1 quadriert werden. Die meßbare spektrale Halbwertsbreite ist dann gegeben als  $\Delta\nu := \frac{\Delta\omega}{2\pi\sqrt{2}}$ . Man erhält dann das Bandbreitenprodukt für einen ideal modengekoppelten Laser mit gaußförmiger Modenverteilung,

$$\Delta\nu\Delta t = \frac{2 \ln 2}{\pi}. \quad (3.4)$$

Die Größe des Bandbreitenproduktes ist abhängig vom zeitlichen Intensitätsverlauf des Lasers. Für einen zeitlichen Intensitätsverlauf in Form eines quadrierten hyperbolischen Sekans, einer Pulsform, die dem Pulsverlauf im Titan:Saphir-Laser am nächsten kommt [Kafka et al 1992], gilt für ideal modengekoppelte Laserpulse  $\Delta\nu\Delta t = 0.315$  [Ippen und Shank 1977]. Im Allgemeinen, insbesondere wenn keine ideale Modenkopplung vorliegt, gilt  $\Delta\nu\Delta t \geq \text{konst.}$ , oder mit der spektralen Breite  $\Delta\bar{\nu}$  in (Einheiten  $\text{cm}^{-1}$ )

$$c\Delta\bar{\nu}\Delta t \geq \text{konst.} \quad , \quad (3.5)$$

wobei die Lichtgeschwindigkeit  $c$  in der Einheit „cm/s“ zu nehmen ist.

### 3.1.1 Der Titan:Saphir-Laser

Das laseraktive Medium im Titan:Saphir-Laser ist ein mit  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen dotierter Saphirkristall ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ). Dieser Kristall absorbiert in einem breiten Bereich um 500 nm herum. Durch die Wechselwirkung zwischen den dotierten Ionen und dem Kristallfeld des Wirtsgitters kommt es zu einem breiten Laserübergang im Bereich um 800 nm [Lacovara et al 1985, Moulton 1986].

Die Kopplung der longitudinalen Moden im Titan:Saphir-Laser findet durch die Kerr-Linsen-Modenkopplung statt [Haus et al 1992, Krausz et al 1992]. Diese Art der Modenkopplung nutzt aus, daß der Brechungsindex  $n$  sich aus einem linearen Anteil  $n_{\text{linear}}$  und einem nicht-linearen Anteil  $n_{\text{nichtlinear}}$  zusammensetzt, welcher proportional zur eingestrahnten Intensität ist [Yariv und Yeh 1984].

Zum Pumpen des Titan:Saphir-Lasers wird der Strahl eines Argon-Ionen-Lasers in den Laserkristall fokussiert. Im Fokus des Pumplasers, also in der Mitte des Kristalls ist damit auch die Intensität des emittierten Lichtes größer als an den Rändern. Der nichtlineare Anteil des Brechungsindex bewirkt dann durch den Intensitätsgradienten von der Mitte zum Rand eine Verbiegung der Wellenfronten, die in einer Selbstfokussierung des Strahls resultiert [Bergmann und Schäfer 1993]. Man spricht bei dieser Selbstfokussierung davon, daß der Kristall eine thermische oder Kerr-Linse bildet.

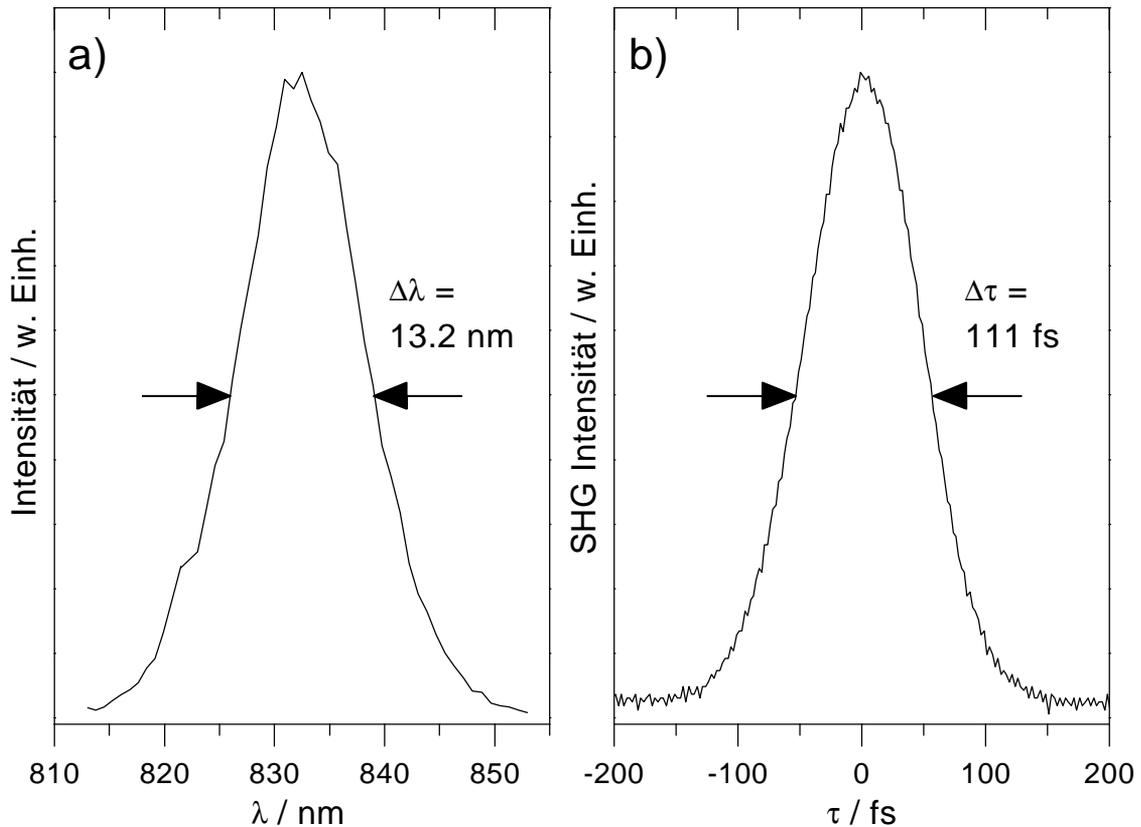
Der Resonator des Titan:Saphir-Lasers ist so konfiguriert, daß die stärker fokussierten Anteile eine größere Verstärkung erfahren [Kafka et al 1992]. Ähnlich wie bei einer passiven Modenkopplung kann sich aus anfänglichen, zufälligen Schwankungen der Intensität ein stabiler Puls herausbilden.

Hier wird ein kommerziell erhältlicher Titan:Saphir-Laser [Spectra 1992] mit resonatorinterner Prismenkombination zur Kompensation der in den optischen Elementen im Resonator auftretenden Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) [Fork et al 1984, Gordon und Fork 1984] eingesetzt. Dieser Laser enthält wie bei der aktiven Modenkopplung einen akusto-optischen Modulator [Kafka et al 1992], der die Aufgabe hat, den Modenkopplungsprozeß zu stabilisieren und ihn bei Wellenlängen, die weit entfernt vom Emissionsmaximum des Titan:Saphir-Kristalls liegen, überhaupt erst zu initialisieren. Über eine Regelschleife, die die momentane Repetitionsrate des Lasers aufnimmt, wird die Frequenz des akusto-optischen Modulators kontinuierlich nachgeregelt. Deswegen spricht man hier von einem regenerativ modengekoppelten Laser [Kafka et al 1992]. Die Repetitionsrate des Lasers beträgt 80 MHz. Der Titan:Saphir-Laser ist durchstimmbare im Bereich von 700 . . . 1000 nm, wobei jedoch insgesamt vier Spiegelsätze für entsprechende Teilbereiche dieses Spektralbereiches verwendet werden müssen. Um Echtzeitexperimente am A Zustand des  $K_2$  durchzuführen, wurde der Laser bei Wellenlängen von 820 . . . 840 nm betrieben.

Die spektrale Verteilung der hier eingesetzten Laser wird mit einem 0.25 m Spektrometer mit einem Photomultiplier als Detektor aufgenommen. Autokorrelationsmessungen werden mit einem kommerziell erhältlichen Gerät [Spectra 1991] und einem während seiner Diplomarbeit von Harald Ruppe aufgebauten Eigenbau [Ruppe 1995] durchgeführt. Zur Theorie der Autokorrelationsmessungen möchte ich auf die Literatur verweisen [siehe z.B. Ippen und Shank 1977, Armstrong 1967, Sala et al 1980, Diels et al 1978]. Eine übersichtliche Darstellung der Theorie der Autokorrelationsmessungen und der Technik einiger Autokorrelatoren findet man in den Diplomarbeiten von H. Ruppe [Ruppe 1995] und J. Hohlfeld [Hohlfeld 1992].

### **Pulsparameter des Titan:Saphir-Lasers**

In Abb. 3.2 ist das Spektrum und die Autokorrelation eines Laserpulses bei  $\lambda = 833$  nm gezeigt. Die gemessene spektrale Breite und die Autokorrelationsbreite (jeweils FWHM) betragen  $\Delta\lambda = 13.2$  nm bzw.  $\Delta\tau = 111$  fs. Mit  $\Delta\bar{\nu} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$  läßt sich die spektrale Breite in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  bestimmen, hier ist  $\Delta\bar{\nu} = 190 \text{ cm}^{-1}$ . Aus der Autokorrelationsbreite  $\Delta\tau$  kann man die zeitliche Breite (FWHM) errechnen, wenn man einen bestimmten zeitlichen Intensitätsverlauf für den Laserpuls annimmt [Ippen und Shank 1977]. Zwischen den



**Abbildung 3.2:** Spektrum (a) und Autokorrelation (b) eines von einem Titan:Saphir-Laser emittierten Laserpulses. Bei der Autokorrelation handelt es sich um eine nichtkollineare, damit untergrundfreie Messung. Detektiert wird dabei das in einem LBO-Kristall frequenzverdoppelte (SHG) Licht. [Spectra 1991, nähere Erläuterungen in Ruppe 1995].

genannten zeitlichen Breiten besteht der Zusammenhang

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta\lambda} = \text{konst} \quad (3.6)$$

mit einer Konstanten, die abhängig vom Intensitätsverlauf ist. Für die Pulsform „quadrierter hyperbolischer Sekans“ beträgt der Umrechnungsfaktor 1.55 und das Bandbreitenprodukt für ideal modengekoppelte Pulse hat den Wert 0.315 [eine Tabelle mit den Umrechnungsfaktoren findet sich z.B. in Ippen und Shank 1977]. Die Pulsdauer beträgt also 72 fs. Damit erhält man das Bandbreitenprodukt gemäß Gl. 3.5  $c\Delta\nu\Delta t = 0.41$ , also Laserpulse, die 1.3 mal bandbreitenbegrenzt sind.

Die Durchschnittsleistung in einem Arm des Pump&Probe-Aufbaus direkt vor der Experimentierkammer beträgt  $\approx 200 \text{ mW}$ . Bei der Pulswiederholrate von 80 MHz erhält man somit

Pulse der Energie 2.5 nJ, bei einer Pulsdauer von 72 fs also Pulse der Leistung 35 kW. Fokussiert man die Pulse, so daß ein Fokus des Durchmessers 100  $\mu\text{m}$  entsteht, ergeben sich so Pulsleistungsdichten von  $\approx 0.5 \text{ GWcm}^{-2}$ .

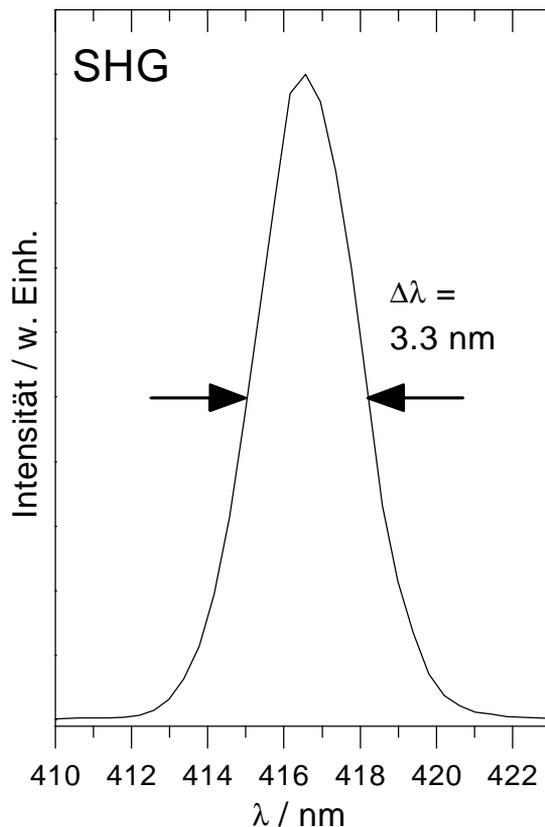
### Die Frequenzverdopplung des Titan:Saphir-Lasers

Mit Hilfe eines Lithiumtriborat-Kristalls (LBO) am Ausgang des Titan:Saphir-Lasers wird das Licht des Lasers durch Frequenzverdopplung (SHG) [Armstrong et al 1962, Yariv und Yeh 1984] in den Frequenzbereich in der Region um 400 nm konvertiert. Der eingesetzte Kristall hat eine Dicke von 1 mm. Die Effizienz der Frequenzverdopplung beträgt für die Fundamentale der Wellenlänge 833.7 nm etwa 15%, der Hauptteil des erzeugenden Lichtes wird also transmittiert. So können Zweifarben-Experimente an  $\text{K}_2$  unter Ausnutzung der Fundamentalen und der ersten Harmonischen (Frequenzverdoppelten) durchgeführt werden. Dazu werden die beiden Laserwellenlängen am ersten Strahlteiler des Michelson-Aufbaus in Abb. 3.1 durch einen dichroitischen Spiegel getrennt und beim zweiten Strahlteiler entsprechend wieder zusammengeführt. Der weitere Strahlverlauf erfolgt über dielektrische Doppelspiegel, die sowohl die Fundamentale als auch die erste Harmonische mit einer Reflektivität  $R > 99\%$  reflektieren. Die Leistung direkt vor der Wechselwirkungskammer beträgt noch 90 mW, Verluste werden vor allem durch die Strahlteiler verursacht.

Für die Frequenzverdoppelte ist das Spektrum in Abb. 3.3 gezeigt. Die Aufnahme einer Autokorrelation war für die Wellenlänge um 400 nm mit den vorhandenen Autokorrelatoren nicht möglich. Die zeitliche Breite der Pulse bei 416.8 nm sollte sich durch die Erzeugung in einem Kristall der Dicke 1 mm kaum von der des erzeugenden Lasers unterscheiden. Bei dieser Kristalldicke haben die Verbreiterung der Pulsdauer durch GVD im SHG-Kristall und die Verkürzung durch den Faktor  $\sqrt{2}$  beim Verdopplungsprozeß etwa denselben Betrag. Damit liegt die Pulsdauer weit unter 100 fs. Die Pulsenergie eines Laserpulses der Frequenzverdoppelten liegt bei etwa 1.25 nJ vor der Experimentierkammer (Pulsleistung bei einer Pulsdauer von 100 fs: 11 kW). Die Pulsleistungsdichte beträgt somit  $0.1 \text{ GWcm}^{-2}$ .

#### 3.1.2 Der regenerative Verstärker

Ein regenerativer Verstärker für die Laserpulse des Titan:Saphir-Lasers wird ins Lasersystem integriert, um zunächst Einfarben-Pump&Probe Messungen mit hohen Leistungen durchzuführen. Weiterhin können die hohen Spitzenleistungen ausgenutzt werden, um durch nichtlineare Prozesse (optisch parametrische Verstärkung von Superfluoreszenz, Kontinuums-generation) zeitsynchronisierte Laserpulse in verschiedenen Wellenlängenbereichen zu



*Abbildung 3.3:* Spektrum der Frequenzverdoppelten des Titan:Saphir-Lasers. Die volle Halbwertsbreite beträgt  $\Delta\lambda = 3.3 \text{ nm}$ , also umgerechnet  $\Delta\bar{\nu} = 190 \text{ cm}^{-1}$ .

erzeugen. Hier wird der Verstärker bei  $\approx 830 \text{ nm}$  betrieben, um die Dynamik im  $K_2 A^1 \Sigma_u^+$  Zustand auch bei Spitzenleistungsdichten von  $> 5 \text{ TWcm}^{-2}$  zu untersuchen.

### Prinzip des regenerativen Verstärkers

Die ersten regenerativen Verstärker für Titan:Saphir-Laser wurden in der Gruppe G. Mourou entwickelt [Squier et al 1991]. Alle heute kommerziell erhältlichen regenerativen Verstärker basieren auf demselben damals beschriebenen Konzept. Diese regenerativen Verstärker bestehen im Prinzip aus drei Komponenten, einem zeitlichen Pulsaufweiter, dem eigentlichen Verstärker und einem Pulskompressor.

Der eigentliche Verstärker bildet selbst einen Titan:Saphir-Resonator, welcher durch einen im Bereich  $1 \dots 10^4 \text{ Hz}$  pulsierenden, frequenzverdoppelten Nd:YAG- oder Nd:YLF-Laser gepumpt wird. Mittels einer Pockels-Zelle kann dieser Resonator gütegeschaltet sowie mit der Zelle als Cavity Dumper betrieben werden [Quantronix 1993]. Die Pockels-Zelle dient im regenerativen Verstärker eigentlich dazu, in Kombination mit Dünnpolarisatoren einen Titan:Saphir-Laserpuls zur Verstärkung in den Resonator hinein- und nach einigen Umläufen wieder herauszulassen. Der zu verstärkende Laser wird im englischen Sprachraum als Seedlaser bezeichnet. Bei jedem Durchlauf durch den Kristall des Verstärkerresonators räumt der

Laserpuls einen Teil der durch den Pump Laser erzeugten Besetzungsinversion ab und wird dadurch verstärkt.

Würde man den sub-100 fs-Laserpuls des im vorigen Abschnitt beschriebenen Titan:Saphir-Lasers direkt in den Verstärkerresonator einleiten, würde sich der Laserpuls schon nach wenigen Umläufen derart verstärken, daß die Pulsleistungsdichte des Laserpulses über der Zerstörschwelle des Kristalls liegen würde. Um dies zu vermeiden werden die modengekoppelten Laserpulse vor dem Eintritt in den Verstärkerresonator in dem zeitlichen Aufweiter zeitlich aufgeweitet. Dies geschieht durch das mehrmalige Auftreffen des Lasers auf ein optisches Gitter, welches zur Minimierung von Astigmatismen in Littrow-Anordnung installiert ist [nach Martinez 1987]. Bisher wurde über die zeitliche Aufweitung von 100 fs Laserpulsen bis zu Dauern von 1.2 ns berichtet [Salin et al 1992]. Nach der Verstärkung dieser zeitlich gestreckten Laserpulse, bei der die Zerstörschwelle des Verstärkerkristalls nicht überschritten wird findet eine zeitliche Kompression im Pulskompressor statt, der nach demselben Prinzip wie der zeitliche Aufweiter arbeitet [Martinez 1987].

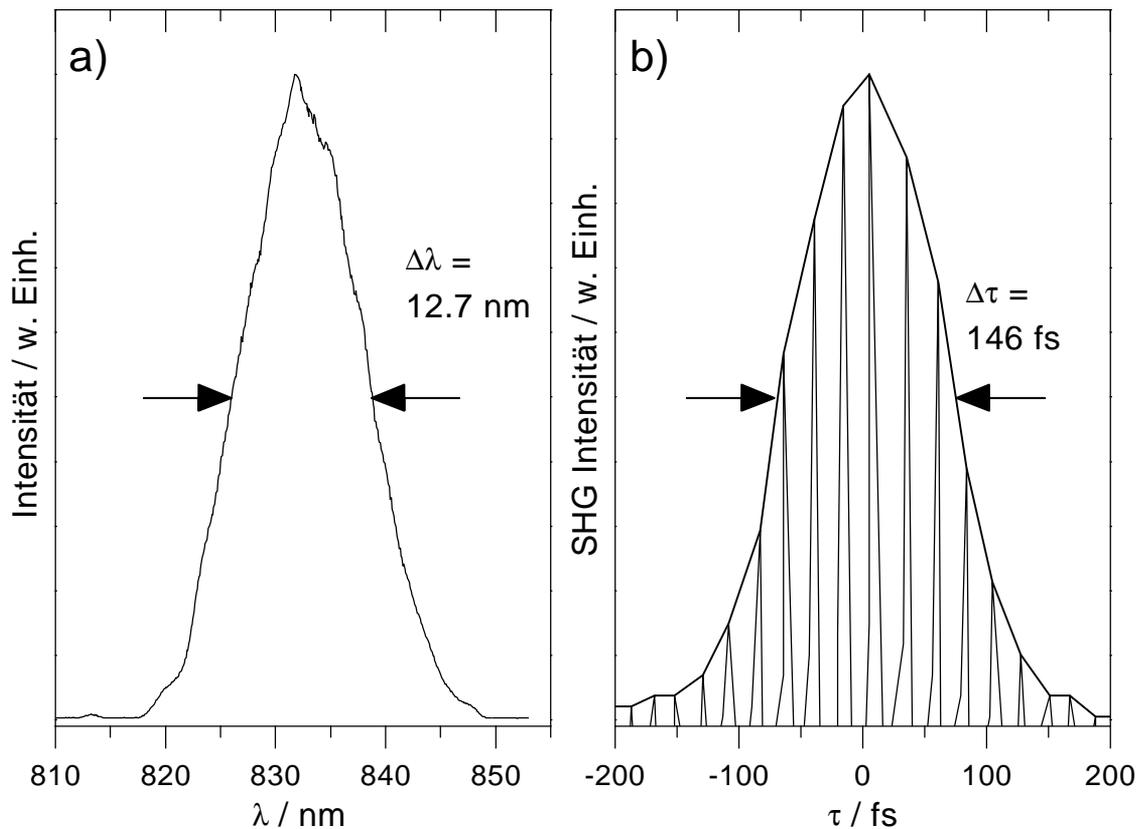
### **Pulsparameter des regenerativen Verstärkers**

In dieser Arbeit wird ein kommerziell erhältliches System eingesetzt, das mit einer Repetitionsrate von 1 kHz arbeitet. Als Pump Laser für den regenerativen Verstärker wird ein resonatorintern frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser, betrieben mit etwa 7 W, benutzt. Im zeitlichen Aufweiter werden die modengekoppelten Pulse auf Pulsdauern von  $\approx 160$  ps gestreckt. Die Pulsenergie nach der zeitlichen Komprimierung durch den Pulskompressor beträgt  $500 \mu\text{J}$ . Die Verstärkung ist also bei Titan:Saphir-Laserpulsen der Energie 5 nJ etwa hunderttausendfach.

Die Pulsparameter des Ausgangs des regenerativen Verstärkers bei 833 nm sind in Abb. 3.4 gezeigt. Die Autokorrelationsspur wird mit dem von H. Ruppe aufgebauten mittelnden Autokorrelator aufgezeichnet [Ruppe 1995]. Die Signalspitzen entstehen durch die mit 1 kHz für einen mittelnden Autokorrelator eigentlich zu niedrige Repetitionsrate. Um die Autokorrelationsbreite (FWHM) ablesen zu können, wird zusätzlich die Einhüllende der gemessenen Autokorrelationsspur dargestellt.

Die gemessene spektrale Breite beträgt  $12.7 \text{ nm}$  ( $183 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Autokorrelationsbreite liegt bei 146 fs. Unter der Annahme eines zeitlichen Intensitätsverlaufes in Form eines quadrierten hyperbolischen Sekans führt die Autokorrelationsbreite zur Pulsdauer (Pulsbreite, FWHM) von 94 fs. Das Bandbreitenprodukt beträgt somit 0.52, ein Wert, der dem 1.6-fachen des Produktes für ideal modengekoppelte Pulse entspricht.

Am Ort des Experiments beträgt die Pulsenergie im Pump- und im Probepuls jeweils  $50 \mu\text{J}$ , die Pulsleistung erreicht somit 0.5 GW. Der Frequenzbereich des regenerativen Verstärkers

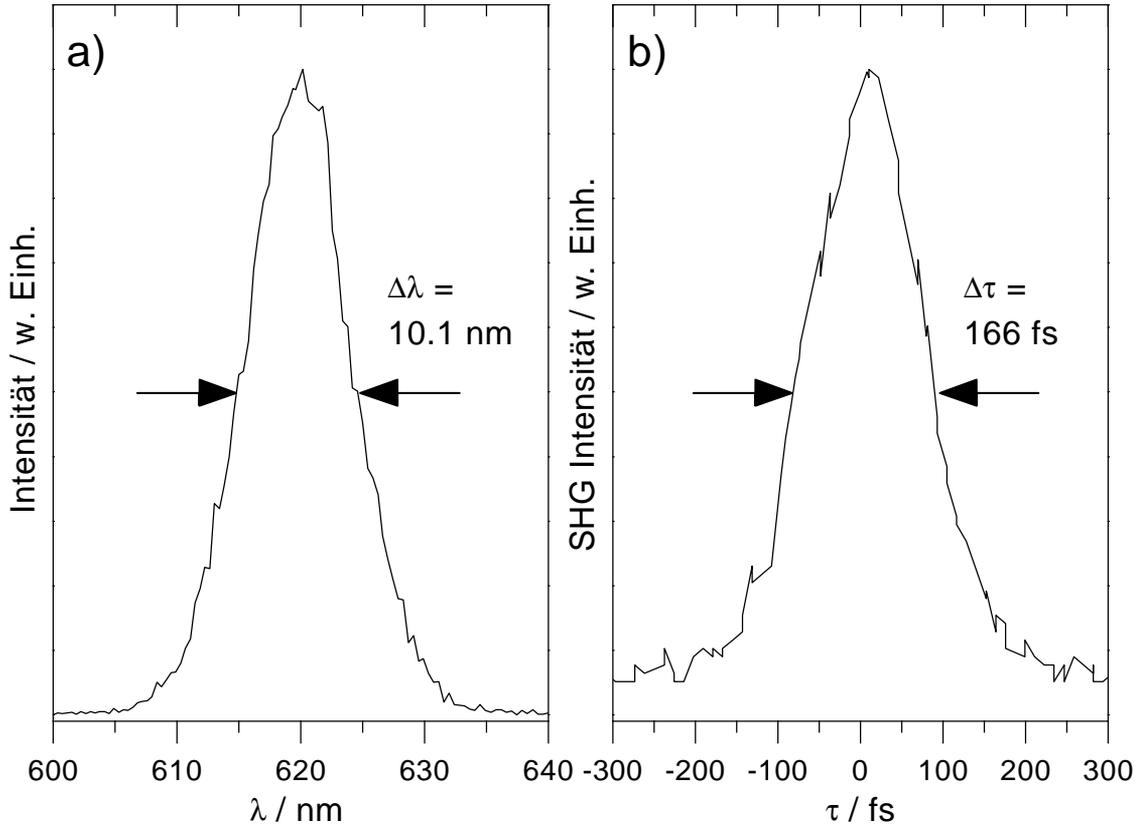


*Abbildung 3.4:* Spektrum (a) und Autokorrelation (b) eines von dem regenerativen Titan:Saphir-Verstärkers emittierten Laserpulses. Bei der Autokorrelation handelt es sich um eine mittelnde Messung. Die Spitzen in der Autokorrelationsspur werden durch die für den Autokorrelator eigentlich zu niedrige Wiederholrate des regenerativen Verstärkers verursacht, Zur Verdeutlichung ist zusätzlich die Einhüllende dargestellt.

kann mittels Frequenzkonversion in einem optisch parametrischen Generators/optisch parametrischen Verstärkers (OPG/OPA) und daran anschließenden nichtlinearen Prozessen erheblich erweitert werden, um Pump&Probe-Experimente mit verschiedenen Wellenlängen durchführen zu können. Messungen mit dieser Erweiterung des Lasersystems konnten aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden.

### 3.1.3 Der synchron gepumpte optisch parametrische Oszillator

Auch der Frequenzbereich des Basislasers, des Titan:Saphir-Lasers, kann durch den Einsatz eines synchron gepumpten optisch parametrischen Oszillators erweitert werden. Durch diese



**Abbildung 3.5:** Spektrum (a) und Autokorrelation (b) der zweiten Harmonischen des Signals des synchron gepumpten optisch parametrischen Oszillators.

Technik bleibt die volle Repetitionsrate von 80 MHz des Titan:Saphir-Oszillators erhalten [Wachman et al 1990].

Die Frequenzkonversion durch einen optisch parametrischen Prozeß kann als Umkehrung der Summenfrequenzmischung aufgefaßt werden [Yariv und Yeh 1984]. Dabei wird das Licht eines Pumplasers der Kreisfrequenz  $\omega_P$  durch die Wechselwirkung in einem nichtlinearen Kristall zerlegt in Licht der Frequenzen  $\omega_S$  und  $\omega_I$ . Dabei sind die Energieerhaltung und die Impulserhaltung für die Wellenzahlvektoren  $\vec{k}_{P,S,I}$  gegeben:

$$\omega_P = \omega_S + \omega_I \quad , \quad \vec{k}_P = \vec{k}_S + \vec{k}_I \quad . \quad (3.7)$$

Die Indizes  $S$  und  $I$  stehen für „Signal“ und „Idler“. Eine ausführliche Diskussion des optisch parametrischen Prozesses findet man in [Boyd und Kleinmann 1968].

### **Funktionsweise des optisch parametrischen Oszillators**

Der optisch parametrische Prozeß wird in dem hier eingesetzten kommerziell erhältlichen synchron gepumpten parametrischen Oszillator (OPO) ausgenutzt [OPAL, Spectra 1993]. Die Frequenzkonversion findet in einem LBO-Kristall statt, der vom Ausgang des Titan:Saphir-Lasers mit einer Durchschnittsleistung von 2 W gepumpt wird. Der Kristall befindet sich im Fokus eines Laserresonators für den Wellenlängenbereich der zu erwartenden Signalwelle (wahlweise  $1.1 \dots 1.3 \mu\text{m}$  oder  $1.3 \dots 1.5 \mu\text{m}$ ). Eine durch den parametrischen Prozeß generierte Signalwelle kann sich durch diesen Resonator bei jedem Durchlauf durch den Kristall verstärken. Wie beim synchron gepumpten Farbstofflaser muß dabei die Resonatorlänge des OPOs der Resonatorlänge des Titan:Saphir-Oszillators angepaßt werden. Im hier eingesetzten Gerät findet eine aktive Resonatorlängen Anpassung statt, die mit Hilfe von Resonatorspiegeln, die auf einem langsamen Verschiebetisch und einem schnellen Piezostellelement montiert sind, realisiert wird. Die Resonatorlänge wird kontinuierlich auf ein maximales Ausgangssignal hin optimiert [Spectra 1993]. Die Idlerwelle wird nicht im Resonator verstärkt.

### **Pulsparameter des optisch parametrischen Oszillators**

Mit einigem Justieraufwand ist es möglich, im Signalausgang des OPO eine Durchschnittsleistung von  $\approx 400 \text{ mW}$  bei einer Wellenlänge von  $1.2 \dots 1.3 \mu\text{m}$  zu erreichen. Die Pulsparameter des Signals können nicht direkt gemessen werden, da für den genannten Wellenlängenbereich weder ein Detektor noch ein Optiksatz für den Autokorrelator vorhanden ist. Da Experimente an  $\text{Na}_2$  und  $\text{Na}_3$  im Bereich von 620 nm durchgeführt werden, wird die Signalwelle mittels eines LBO-Kristalls verdoppelt. Die spektrale Verteilung der Harmonischen der Signalwelle bei 620 nm und deren Autokorrelation sind in Abb. 3.5 gezeigt.

Die gemessene spektrale Breite (FWHM) beträgt  $10.1 \text{ nm}$  ( $260 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Breite der Autokorrelation liegt bei 166 fs. Die Pulsbreite (FWHM) liegt damit, wiederum unter der Annahme eines zeitlichen Intensitätsverlaufes der Form eines quadrierten hyperbolischen Sekans [Spectra 1993], bei 107 fs. Das Bandbreitenprodukt beträgt dann gemäß Gl. 3.5 0.8, also etwa das 2.5-fache des Produktes für bandbreitenbegrenzte Laserpulse. Die Durchschnittsleistung beträgt 60 mW, durch die Strahlaufteilung und Wiederausführung in einem Einfarben-Experiment haben Pump- und Probepuls jeweils die Leistung 15 mW. Die Pulsenergie beträgt damit  $\approx 0.2 \text{ nJ}$  (Pulsleistung 1.75 kW).

**Tab. 3.1:** Übersicht über die wichtigsten Laserpulsparmeter (Durchschnittsleistung  $P$ , hier angewandte Wellenlänge  $\lambda$ , Pulsdauer  $\Delta t$ ) der in den Experimenten eingesetzten Ultrakurzzeitlaser. Die Pulsenergie  $E_{Puls}$  und die Pulsleistung  $P_{Puls}$  beziehen sich auf die direkt vor der Experimentierkammer gemessenen Werte.

Laser	$P/W$	$\lambda/nm$	$\Delta t/fs$	$E_{Puls}/J$	$P_{Puls}/W$
Titan:Saphir-Laser <sup>†</sup>	1.2	820–840	72	$2.5 \times 10^{-9}$	$35 \times 10^3$
SHG <sup>‡</sup>	0.15	410–420	$< 100$	$1.25 \times 10^{-9}$	$11 \times 10^3$
reg. Verstärker*	0.5	$\approx 830$	95	$50 \times 10^{-6}$	$500 \times 10^6$
OPO <sup>§</sup> & SHG	0.4	600–660	107	$0.2 \times 10^{-9}$	$1.8 \times 10^3$

<sup>†</sup> Pumpleistung des Argon-Ionen-Lasers: 8 W.

<sup>‡</sup> Mit LBO-Kristall der Dicke 1 mm.

\* Seedlaser: Titan:Saphir-Laser bei 700 mW.

<sup>§</sup> Gepumpt mit dem Titan:Saphir-Laser bei 2 W.

### Zusammenfassung der wichtigsten Laserparameter

Tab. 3.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Laserpulsparmeter.

## 3.2 Überblick über die Experimentierkammer

In diesem Teil des experimentellen Aufbaus soll auf die Experimentierkammer eingegangen werden, die in der zurückliegenden Zeit in der Arbeitsgruppe von Holger Kühling aufgebaut wurde [Kühling 1993].

Diese Apparatur besteht aus zwei Vakuumkammern, welche durch ein Ventil verbunden sind. Die erste Kammer dient der Molekularstrahlerzeugung durch eine Überschallexpansion (Ofenkammer). Dabei wird der Dampf eines Alkalimetalls zusammen mit einem inerten Trägergas durch eine kleine Düse expandiert. Bisher waren Experimente mit Natrium, Kalium, Lithium, Cäsium sowie einer Legierung aus Natrium und Kalium erfolgreich. Die zweite Kammer ist der eigentliche Experimentierraum mit dem Nachweissystem (Nachweiskammer, siehe Abb. 3.6).

### Erzeugung des Vakuums

Das Vakuum der Molekularstrahlapparatur wird durch eine Kombination von Pumpen differentiell erzeugt. Die Ofenkammer wird von einer Öldiffusionspumpe mit aufgesetzter Kühlfalle (Saugleistung 3070  $\ell/\text{min}$ ) evakuiert. Während des Experimentierens beträgt das Vakuum in der Ofenkammer etwa  $5 \times 10^{-4} \dots 3 \times 10^{-3}$  mbar. In der Nachweiskammer sorgt eine Turbomolekularpumpe (2200  $\ell/\text{min}$ ) für ein ausreichendes Vakuum ( $1 \times 10^{-5}$  mbar). Beide angesprochenen Pumpen werden durch eine Wälzkolbenpumpe vorgepumpt, der wiederum eine Drehschieberpumpe vorgeschaltet ist. Dadurch arbeitet jede der genannten Pumpen im jeweils optimalen Vakuumbereich.

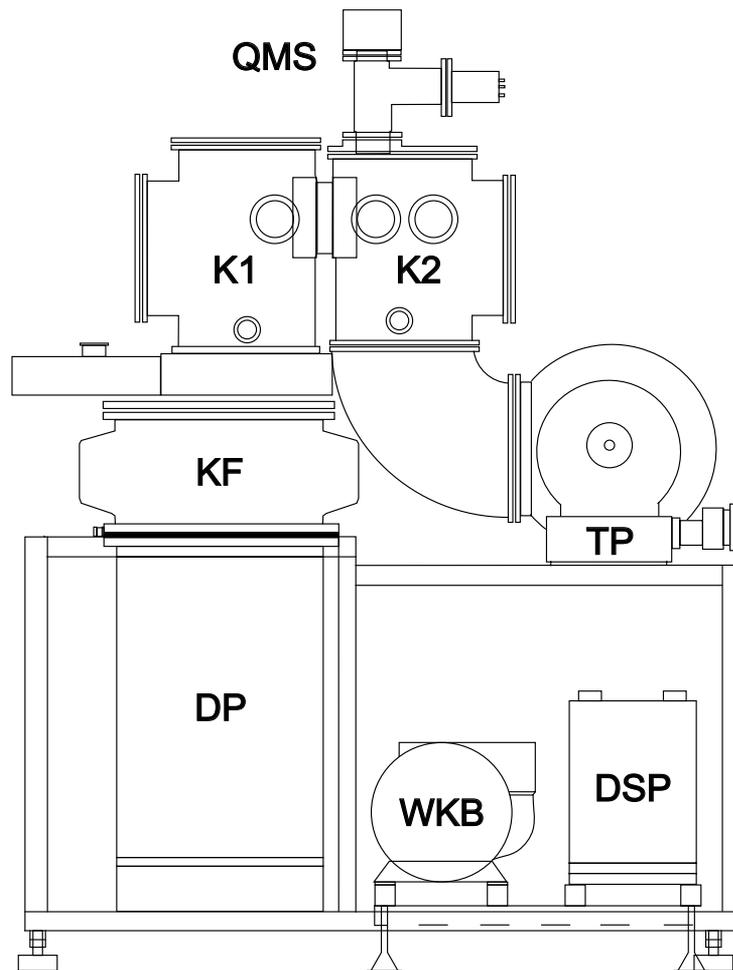
### Erzeugung der Alkaliaggregate

Der in der Apparatur erzeugte Überschallmolekularstrahl ist dadurch gekennzeichnet, daß die in ihm enthaltenen Moleküle bzw. Cluster dieselbe einheitliche Geschwindigkeit besitzen und Stöße auf diese Weise weitgehend vermieden werden [Anderson et al 1966].

Während der Entstehung der Cluster und Moleküle im Expansionsraum direkt hinter der Düse eines Verdampfungsrofens sorgen Stöße mit den Atomen eines zugegebenen inerten Trägergases (hier: Argon) dafür, daß die Cluster ihre Energie an die Trägergasatome abgeben. Diese adiabatische Expansion des Molekularstrahls wird durch die mittlere freie Weglänge bestimmt, welche durch Erhöhung des Trägergasdrucks verkleinert werden kann, was eine größere Abkühlung der kondensierenden Aggregate zur Folge hat [Anderson 1974]. In der vorhandenen Molekularstrahlapparatur besitzen die Cluster im Strahl Vibrationstemperaturen  $T_{vib} < 50$  K und Rotationstemperaturen  $T_{rot} < 10$  K innerhalb des elektronischen Grundzustandes (siehe [Ulbricht 1991]).

Der Alkalimetalldampf wird in einem durch Strahlungswärme beheizten Ofen aus Titan-Zirkon-Molybdän (TZM) durch Verdampfung erzeugt. Die Legierung TZM wurde wegen der Beständigkeit dieses Materials gegen hohe Temperaturen (wichtig vor allem bei der Verdampfung von Lithium) und wegen der hohen chemischen Resistenz gegen Alkalimetalle gewählt. Der Ofen hat die Form eines Rohres, welches an einer Seite verschlossen ist. In dieser Seite befindet sich eine Düsenöffnung von etwa 70  $\mu\text{m}$  Durchmesser, durch die das verdampfende Alkalimetall expandieren kann und in deren Expansionsraum die eigentliche Clusterbildung stattfindet. Das Alkalimetall selbst wird in einem Schiffchen von der anderen Seite in den Ofen geschoben. Durch diese Rückseite des Ofens kann das Trägergas mit Drucken von 2...25 bar in den Ofen geleitet werden.

Die Beheizung des Ofens erfolgt durch sieben Wolframfilamente, welche U-förmig um den Ofen angeordnet sind. Zwei Gruppen von Filamenten, die ersten drei in der Düsenregion des Ofens, und die anderen vier bei dem Teil des Ofenrohres, welcher das zu verdampfende



*Abbildung 3.6: Übersicht über die Molekularstrahlapparatur — in der linken Kammer ( $K_1$ ) werden die Cluster erzeugt, in der rechten ( $K_2$ ) befindet sich das Nachweissystem, das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) sowie der Sekundärelektronen-Vervielfacher. Die Erzeugung des Vakuums erfolgt in  $K_1$  durch eine Öldiffusionspumpe (DP) mit Kühlfalle (KF),  $K_2$  wird durch eine Turbopumpe (TP) evakuiert. Beide Pumpen arbeiten gegen ein Vorvakuum, welches durch eine Kombination aus einer Wälzkolbenpumpe (WKB) und einer Drehschieberpumpe (DSP) erzeugt wird. [aus Kühling 1993]*

Alkalimetall enthält, können getrennt beheizt werden. Diese Technik ermöglicht es, einen Temperaturgradienten zwischen diesen Bereichen von etwa 100 K einzustellen, der notwendig ist, um ein Verstopfen der Düse durch kondensierendes Alkalimetall zu vermeiden. Details

*Tabelle 3.2: Typische Parameter bei der Clustererzeugung während einer Messung an Natrium- bzw. Kaliumaggregaten.*

	Natrium	Kalium
Ofentemperatur	850 K	800 K
Düsentemperatur	950 K	900 K
Argondruck	2 . . . 7 bar	
DüsenØ	70 µm	
$T_{vib}$	< 50 K	
$T_{rot}$	< 10 K	
Strahldauer	bis 24 h	bis 14 h

zum Aufbau des Ofens können der Dissertation von Holger Kühling entnommen werden [Kühling 1993].

Typische Temperaturen bei der Erzeugung eines Natrium-(Kalium-) Molekularstrahl liegen bei 850 K (800 K) für den Ofen (Schiffchenposition) und 950 K (900 K) für die Düsenregion. Die Experimentierparameter werden in Tab. 3.2 zusammengefaßt. Messungen zur Charakterisierung eines Kaliumclusterstrahls wurden von Ansgar Ruff im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt [Ruff 1994].

### Die Nachweiskammer

In die Nachweiskammer gelangt der erzeugte Molekularstrahl durch einen Skimmer, durch den der diffuse Rand des Strahls ausgeblendet wird. Die Laser treffen senkrecht zum Molekularstrahl in der Experimentierkammer ein.

Zum massenselektiven Nachweis der durch die Wechselwirkung mit den Lasern ionisierten Alkaliaggregate enthält die Molekularstrahlapparatur in der Reaktions- und Nachweiskammer eine Ionenoptik und ein Quadrupol-Massenspektrometer sowie einen Sekundärelektronen-Vervielfacher. Die Ionenoptik bewirkt eine Fokussierung ionisierter Teilchen in die Achse des Massenspektrometers, die senkrecht zum Laser- und zum Molekularstrahl liegt. Durch das Massenspektrometer massenselektierte Aggregate lösen im Sekundärelektronen-Vervielfacher eine Elektronenkaskade aus, die von der Steuerelektronik des Massenspektrometers verstärkt und als Spannung im Bereich 0 . . . 10 V ausgegeben wird. Diese Spannung wird im folgenden Text als Ionensignal bezeichnet.

Gegenüber einem Flugzeit-Massenspektrometer bietet ein Quadrupol-Massenspektrometer den Vorteil der großen Nähe des Nachweissystems zur Clusterquelle. Dadurch erhält man ein relativ starkes Ionensignal. Außerdem ist durch den Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers eine kontinuierliche Aufnahme des Ionensignals möglich. Damit kann die Durchführung der Pump&Probe-Experimente mit der vollen Repetitionsrate der Laser (80 MHz) erfolgen.

### 3.3 Meßwerterfassung und Aufbereitung der Daten

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der Steuerung des Experiments durch einen Personal-Computer (PC) und mit der Datenaufnahme. Weiterhin wird beschrieben, wie die Daten der Echtzeitmessungen aufbereitet werden, um mittels einer Fourieranalyse die Frequenzkomponenten des Echtzeitspektrums auszurechnen. Wie schon einmal am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wird unter einem Echtzeitspektrum der Verlauf des mit dem Aufbau in Abb. 3.1 aufgenommenen Ionensignals als Funktion der Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probe-Puls verstanden.

#### 3.3.1 Steuerung des Experiments und Datenaufnahme

Die Steuerung des Pump&Probe-Experiments (siehe Abb. 3.1) erfolgt über einen PC. Die einzelnen Geräte zur Steuerung und Datenaufnahme werden über eine in den PC eingebauten IEEE-Schnittstellenkarte angesprochen und ausgelesen (siehe auch: Geräteliste im Anhang). Die Steuerung des Quadrupol-Massenspektrometers erfolgt über die serielle Schnittstelle des PC. Im Experiment anfallende analoge Signale (z.B. Ausgang der Nachweiselektronik des Massenspektrometers, Ausgang des Versorgungsgerätes des Photomultipliers) werden durch ein Computer-Interface, welches über die IEEE-Schnittstelle ausgelesen werden kann, digitalisiert.

Innerhalb der Entwicklungsumgebungs-Software (Labview für Windows) wird ein Meßprogramm entwickelt. Von diesem Meßprogramm aus können die verschiedenen Experimente gesteuert werden. Im Einzelnen ist es möglich,

- Echtzeitspektren aufzunehmen. Dabei wird das vom Computer-Interface digitalisierte Ionensignal als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit, die von der Steuereinheit des Verschiebetisches über den Verschiebeweg eingestellt und ausgelesen wird, aufgenommen.
- Massenspektren durchzuführen. Das Ionensignal wird dabei als Funktion der durch das Massenspektrometer gefilterten Masse registriert.
- spektrale Verteilungen der Laserpulse aufzunehmen. Als Detektor hinter dem Spektrometer dient dabei ein Photomultiplier.
- Autokorrelationsspuren durch das Auslesen eines Oszilloskopes aufzunehmen.

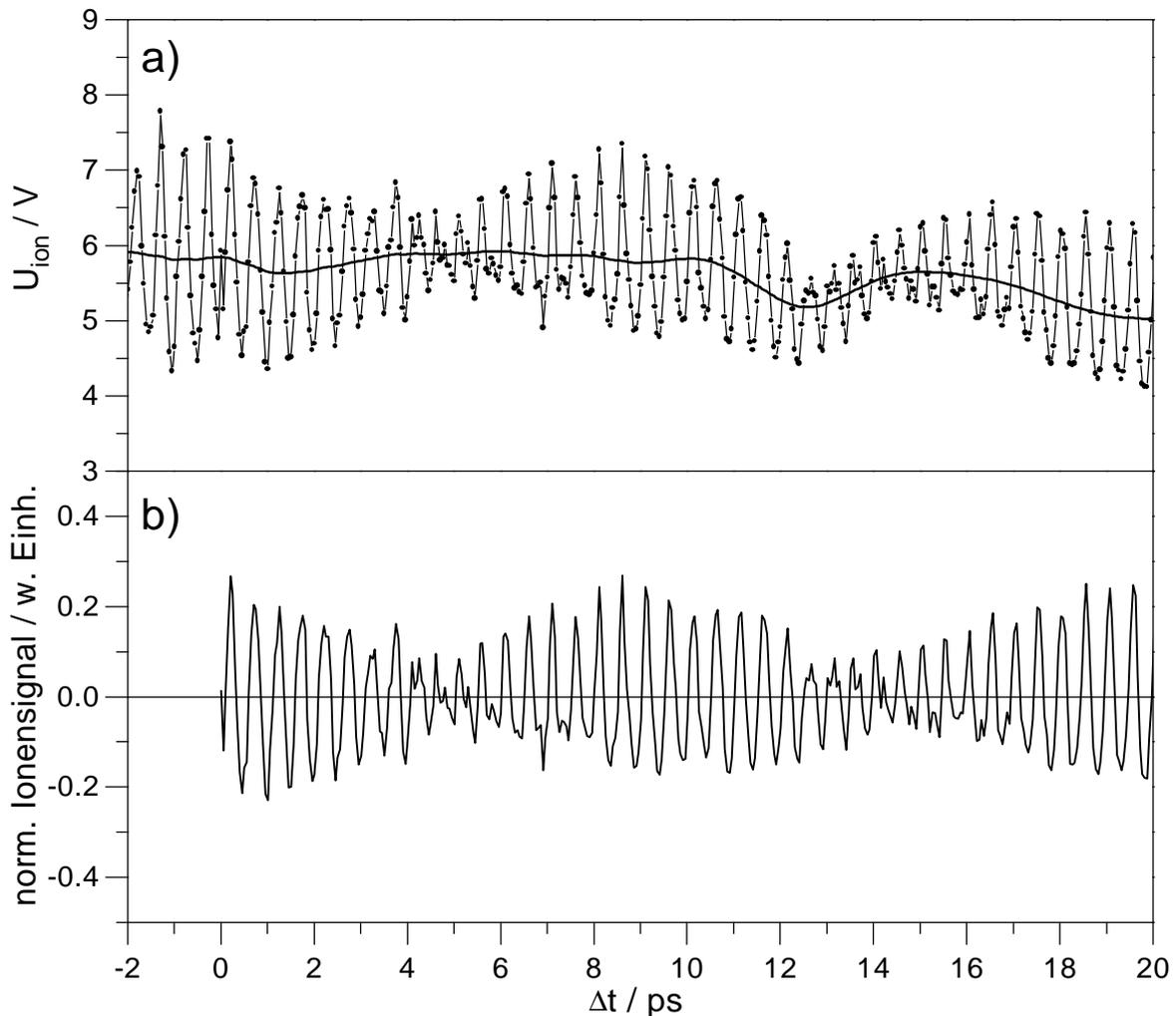
### 3.3.2 Auswertung der Echtzeitmessungen

Die hier aufgenommenen Echtzeitspektren werden zunächst in der Zeitdomäne analysiert. Um genauere Aussagen über die im Echtzeitspektrum enthaltenen Frequenzen machen zu können, werden die Echtzeitdatensätze nach einer Aufbereitung einer diskreten Fourieranalyse [mit dem Algorithmus für eine schnelle Fouriertransformation (FFT) der Press et al 1992] unterzogen.

#### Fouriertransformation und Spektrogramm

Vor der Aufnahme eines Echtzeitspektrums wird grob abgeschätzt, in welchen Frequenzbereichen Fourierkomponenten zu erwarten sind. Dabei muß beachtet werden, daß Frequenzen die durch kohärente Anregung von Vibrationszuständen mit  $\Delta v > 1$  ebenfalls Beiträge zum Echtzeitspektrum liefern können, wenn die spektrale Breite des Anregungslasers groß genug ist [Gruebele et al 1990]. Die zeitliche Schrittweite  $\Delta t_{step}$  im Experiment wird daher so gewählt, daß die kritische Nyquist-Frequenz  $\omega_c = \frac{1}{2\Delta t_{step}c}$  ( $\omega_c$  in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit) deutlich größer ist, als die zu erwartenden Frequenzen. Dadurch wird ein bei einer diskreten schnellen Fouriertransformation auftretendes falsches Transformieren von Frequenzkomponenten  $> \omega_c$  in den ausgerechneten Frequenzraum der Frequenzen  $\omega$  mit  $0 < \omega < \omega_c$  (engl.: Aliasing) bedeutungslos [Brigham 1974, Press et al 1992]. So wird für die Echtzeitmessungen an  $\text{K}_2$  die Schrittweite 50 fs gewählt ( $\Rightarrow \omega_c = 333\text{cm}^{-1}$ ). Bei einem  $\omega_e$  des  $\text{K}_2$   $\text{A}^1\Sigma_u^+$  Zustandes von  $70.5\text{cm}^{-1}$  [Jong et al 1992b] werden somit die Frequenzen, die sich aus einer kohärenten Anregung von Vibrationszuständen mit  $\Delta v = 4$  ergeben, durch die Fouriertransformation richtig ausgerechnet. Das Erscheinen dieser oder noch größerer Frequenzen ist im Echtzeitspektrum aufgrund der begrenzten spektralen Breite der Laser kaum zu erwarten, ein Aliasing spielt also keine Rolle.

Vor der Durchführung der Fouriertransformation werden die Datensätze bis zur nächstgrößeren Zweierpotenz mit Nullen aufgefüllt (Zero-Padding), um alle gemessenen Datenpunkte auszunutzen. Um Aussagen über den Zeitpunkt des Auftretens bestimmter Frequenzen zu gewinnen, werden für einige Echtzeitdatensätze Spektrogramme erstellt. In einem Spektrogramm wird die Amplitude der Fourierkomponenten als Funktion der Frequenz und der Zeit angegeben [Stolow 1995]. Zur Erstellung eines Spektrogrammes eines Echtzeitdatensatzes wird der Datensatz in Teildatensätze von der Größe einer Zweierpotenz zerlegt. Jeder dieser Teildatensätze wird einer mittleren Verzögerungszeit zugeordnet und einer Fourieranalyse unterzogen, deren Resultat die Frequenzkomponenten bei der mittleren Verzögerungszeit ergibt. Dazu wurde das Transformationsprogramm modifiziert. Einige Spektrogramme sind in Kapitel 4 als Konturplot dargestellt.



*Abbildung 3.7: Vorgehensweise der Normalisierung der Meßdaten am Beispiel einer Pump&Probe-Messung an  $K_2$ . (a) Ionensignal als Spannung, die von der Steuerelektronik des Massenspektrometers ausgegeben wird (—•—) und mittleres Ionensignal (—). (b) Normalisiertes Ionensignal in willkürlichen Einheiten.*

### Aufbereitung der Meßdaten

Die Variation des Ionensignals eines Echtzeitspektrums wird leider nicht nur durch die Molekulardynamik beeinflusst, sondern ist Schwankungen unterworfen, die durch zeitliche Änderungen der Leistung des Lasers (Titan:Saphir-Laser:  $< 2\%$ , OPAL  $< 5\%$ ) und insbesondere durch Instabilitäten der Intensität des Molekularstrahls verursacht werden. Diese Unregelmäßigkeiten wirken sich auf die Durchführung der Fouriertransformation aus.

Um einen Echtzeitdatensatz für die Fouriertransformation vorzubereiten, werden die Daten derart normalisiert, daß im Echtzeitspektrum enthaltene Oszillationen um die Intensität  $I = 0$  erfolgen. Dazu wird für den Verlauf des Ionensignals durch eine Mittelung über die auf die Molekulardynamik zurückzuführenden Oszillationen das momentane mittlere Ionensignal bestimmt. Schwankungen durch Intensitätsänderungen des Molekularstrahls werden dadurch korrigiert, daß man den Echtzeitdatensatz durch den Datensatz des mittleren Ionensignals dividiert. Von der so erhaltenen Oszillation um  $I = 1$  braucht nur noch 1 abgezogen zu werden. Für die Fourieranalyse werden ausschließlich Datenpunkte für positive Zeiten verwendet. Unregelmäßigkeiten im Bereich des zeitlichen Nullpunktes, wie z.B. Interferenzen bei Einfarben-Experimenten, werden vor der Frequenzanalyse entfernt. Dieses Verfahren ist in Abb. 3.7 kurz illustriert.

