

# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

Der benutzte experimentelle Aufbau basiert im wesentlichen auf der in den Arbeiten von Henry Heß<sup>24</sup> und Sebastian Wolf<sup>21</sup> vorgestellten Apparatur. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Elemente präsentiert. Zunächst werden die Clusterquelle und die Vakuumapparatur kurz beschrieben. Es folgt ein detaillierterer Abschnitt über die Oktopol-Ionenfalle. Anschließend wird das für die NeNePo-Experimente benutzte Femtosekundenlasersystem vorgestellt. Es wurde seit den Messungen von Henry Heß vollständig erneuert, was zu einer erheblichen Verbesserung bezüglich der Pulslänge und Durchstimbarkeit der Wellenlänge führte. Es werden der Femtosekunden-Oszillator und das Verstärkersystem beschrieben. Desweiteren wird das Prinzip der optischen parametrischen Verstärkung erläutert sowie abschließend der vollständige Pump-Probe-Aufbau gezeigt.

### 4.1 Clusterquelle und Vakuumapparatur

Die für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Reaktivität und Femtosekundendynamik von Clustern benutzte Vakuumapparatur ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Clusterionen werden mit einer *Sputterquelle* vom Typ CORDIS (*Cold Reflex Discharge Ion Source*) produziert.<sup>48</sup> Dazu wird in die Quellenkammer eingelassenes Xenongas durch von sechs Tantalfilamenten emittierte Elektronen ionisiert. Durch Anlegen einer Spannung von ca. 10 kV werden die entstehenden  $Xe^+$  Ionen durch ein Linsensystem mit vier Austrittsöffnungen extrahiert. Sie treffen in der sogenannten 8-Zylinder-Kammer auf vier symmetrisch angeordnete, wassergekühlte

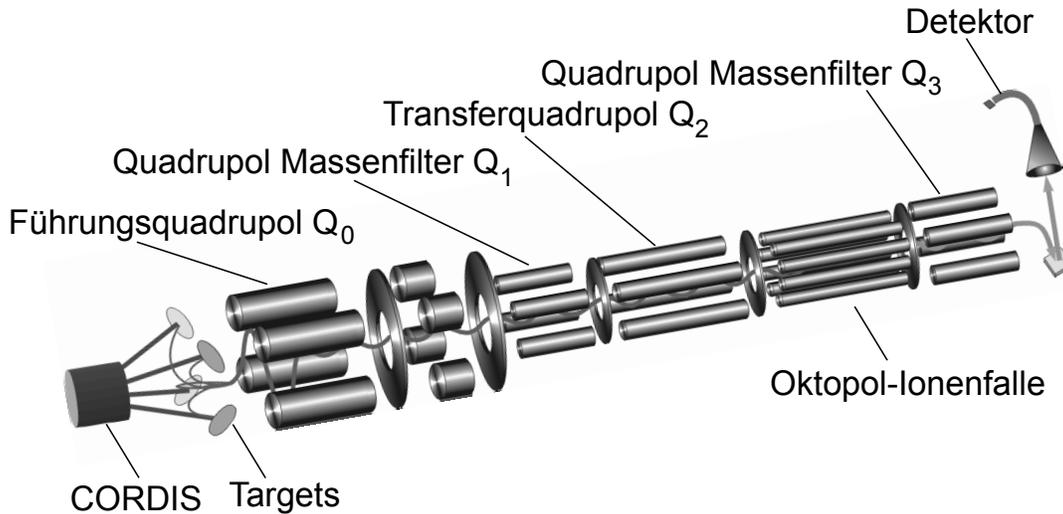


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der wichtigsten Elemente der Vakuumapparatur

Targets. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie können sie Atome und Cluster aus den Substraten herausschlagen. Der größte Anteil des zerstäubten Materials ist elektrisch neutral, nur ein geringer Prozentsatz<sup>48</sup> (ca. 1 %) der Teilchen ist positiv oder negativ geladen und steht für die hier vorgestellten Experimente zur Verfügung. Die entstehenden Ionen werden mittels einer Repellerelektrode und eines elektrostatischen Linsensystems in die Hauptkammer geführt. Dort werden sie von einem Führungsquadrupol ( $Q_0$ ) aufgenommen. Seine Aufgabe besteht darin, die durch den Zerstäubungsprozess stark aufgeheizten Clusterionen zu thermalisieren. Um dieses zu erreichen, wird Helium als Stoßgas in den  $Q_0$  eingelassen. Gleichzeitig führen die Stöße mit dem Helium auch zu einer Kollimierung des Clusterstrahls und zu einer Reduzierung der Verteilung seiner kinetischen Energie  $\Delta E_{kin}$ . Nach dieser Thermalisierungsstufe werden die Ionen in den ersten massenselektierenden Quadrupol ( $Q_1$ ) geführt. Mit diesem läßt sich die für die Untersuchungen gewünschte Clustergröße (bzw. deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) einstellen. Es folgen weitere elektrostatische Linsen und ein Transferquadrupol ( $Q_2$ ). Seine Rolle ist es, die Cluster von der Hauptkammer in die Fallenkammer zu führen, in der sich der Oktopol befindet.

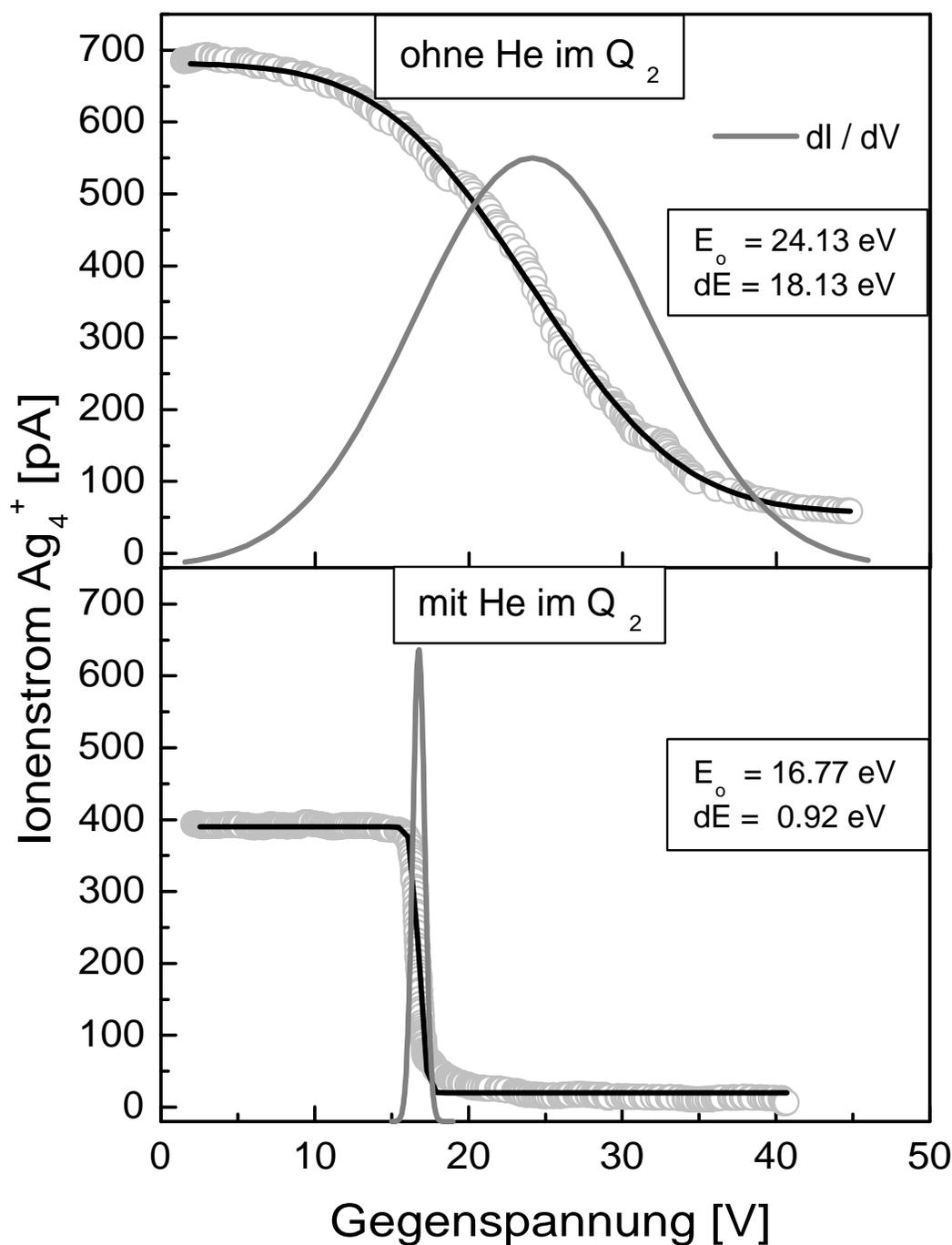


Abbildung 4.2: Auftragung des Clusterstroms (graue Kreise) und der Ableitung  $dI/dV$  (graue Kurve) für  $Ag_4^+$  als Funktion der an der Probe angelegten Gegenspannung.  $dE$  ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Ableitung bei einer Gegenspannung von  $E_0$ . Die schwarze Kurve entspricht dem über fünf Punkte gemittelten Clusterstrom.

Gleichzeitig besteht die Möglichkeit eine weitere Reduzierung von  $\Delta E_{kin}$  zu erreichen, indem auch in diesen Quadrupol Helium eingelassen wird. Dieses ermöglicht eine sanfte, d.h. fragmentierungsfreie, Deponierung der Cluster auf einer Oberfläche.

Dieses wird in Abbildung 4.2 verdeutlicht, wo der mit einem Pikoamperemeter<sup>a</sup> gemessene Clusterstrom und seine Ableitung als Funktion der an einer Meßprobe angelegten Gegenspannung aufgetragen ist. Dabei ist die Ableitung ein Maß für die Dispersion der kinetischen Energie.

Die Möglichkeit, die kinetische Energie der Cluster zu kontrollieren, ist für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen entscheidend. Mit diesem Aufbau ist es insbesondere möglich, die Cluster in den an den  $Q_2$  anschließenden Oktopol mit sehr geringer kinetischer Energie von  $E_{kin} \lesssim 1 \text{ eV}$  einzuspeisen. Die Funktionsweise des Oktopols wird im folgenden Abschnitt näher erklärt. An den Oktopol fügt sich eine vorletzte elektrostatische Linse an, die die Ionen in den zweiten massenselektierenden Quadrupol ( $Q_3$ ) leitet. Dort kann eine Analyse der im Oktopol entstandenen Reaktions- oder Ionisationsprodukte vorgenommen werden. Die Ionen werden schließlich mit Hilfe einer letzten elektrostatischen Linse in einen Channeltron-Detektor abgelenkt.

## 4.2 Oktopol - Ionenfalle

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen des Speicherungsprinzips von Ionen in Multipolfallen dargestellt. Es folgt eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit benutzten Oktopol-Ionenfalle.

### 4.2.1 Grundlagen

Die klassische Bewegung eines geladenen Teilchens der Ladung  $q$  und Masse  $m$  in einem elektrischen Feld  $\vec{E}$  läßt sich durch eine einfache Newtonsche Bewegungsgleichung beschreiben:

$$m \cdot \ddot{\vec{r}} = q \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

Falls  $\vec{E}$  explizit von der Zeit abhängt, ist Gleichung 4.1 im allgemeinen nicht analytisch lösbar. Wenn man jedoch annimmt, daß eine Zerlegung des Feldes in einen sta-

---

<sup>a</sup>Firma Keithley, Modell 617

tischen Anteil  $\vec{E}_s(\vec{r})$  und einen zeitabhängigen Anteil  $\vec{E}_0(\vec{r}) \cdot \cos(\Omega t + \delta)$  möglich ist, wobei  $\Omega$  die Schwingungsfrequenz des Feldes sei, läßt sich eine genäherte Bewegungsgleichung aufstellen. Die zusätzliche Annahme dabei ist, daß das Teilchen dem angelegten Feld folgt, d.h. daß sich seine Bewegung auch in einen langsamen Driftterm  $\vec{R}_0(t)$  und eine mit  $\Omega$  oszillierende Schwingung  $\vec{R}_1(t)$  zerlegen läßt. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} m \cdot \ddot{\vec{R}}_0 &= -\frac{q}{4m\Omega^2} \cdot \nabla \vec{E}_0^2 \\ \vec{R}_1(t) &= -\vec{a}(t) \cos \Omega t \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Driftbewegung kann daher mit Hilfe eines *effektiven Potentials*  $V^*$  beschrieben werden,

$$V^*(\vec{R}_0) = \frac{q^2 \vec{E}_0^2}{4m\Omega^2} + q\Phi_s \quad (4.3)$$

wobei das statische Potential  $\Phi_s$  aus dem statischen Feld  $\vec{E}_s(\vec{r})$  folgt ( $\vec{E}_s(\vec{r}) = -\nabla\Phi_s$ ). Die Näherung gilt nur für kleine Schwingungsamplituden  $\vec{a}$ , innerhalb derer sich  $\vec{E}_0(\vec{r})$  nur wenig ändert. Die Frage, ob eine instabile Trajektorie vorliegt, bei der das Teilchen resonant Energie aus dem Feld gewinnt, läßt sich durch Berechnung des sogenannten *Adiabatizitätsparameters*  $\eta$  klären.

$$\eta = \frac{2q|\nabla \cdot \vec{E}_0|}{m\Omega^2} \quad (4.4)$$

Empirisch konnte von Gerlich *et al.*<sup>49</sup> gezeigt werden, daß für  $\eta \leq 0.3$  die Ionen im Mittel keine Feldenergie aufnehmen, d.h. eine adiabatische Bewegung vorliegt. Die mittlere kinetische Energie entspricht dem ersten Term des Potentials  $V^*$ .

Die Berechnung des effektiven Potentials erfolgt durch Lösung der Laplace-Gleichung  $\Delta\Phi(\vec{r}) = 0$  unter Berücksichtigung der durch die Elektroden gegebenen Randbedingungen. Für Multipole, die aus  $2n$  im Abstand  $r_0$  von der Rotationsachse angebrachten Stäben bestehen, läßt sich  $V^*$  explizit angeben,

$$V^*(\hat{r}) = \frac{n^2 q^2 V_0^2}{4m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{2n-2} \quad (4.5)$$

wobei  $V_0$  die an den Stäben angelegte RF-Spannung und  $\hat{r} = r/r_0$  eine reduzierte Abstandskoordinate sind. Eine typische, stabile Ionentrajektorie ( $\eta = 0.3$ ) in einem Oktopol ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Entsprechend Gleichung 4.5, nimmt das Poten-

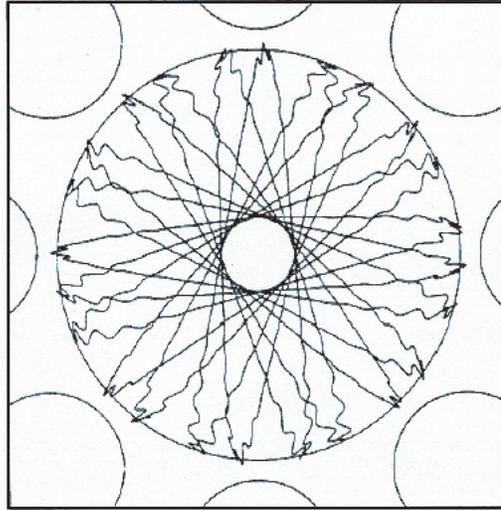


Abbildung 4.3: Stabile Iontrajektorie ( $\eta = 0.3$ ) in einem Oktopol, entnommen aus Gerlich *et al.*<sup>49</sup> Die Oktopolstäbe sind durch die Halbkreise am Bildrand angedeutet, und der eingezeichnete Kreis entspricht dem maximalen Radius von der Fallachse, innerhalb dessen sich die Trajektorie befindet.

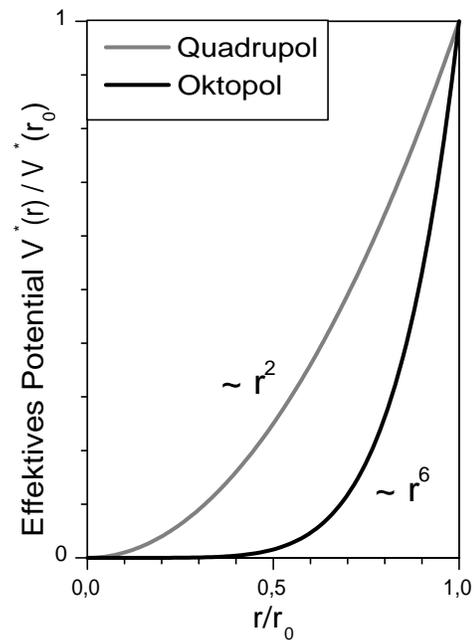


Abbildung 4.4: Auf  $V^*(r_0)$  normiertes, effektives Potential des Quadrupols und des Oktopols, dargestellt als Funktion der reduzierten Koordinate  $r/r_0$

tial im Fall eines Quadrupols quadratisch mit dem Abstand von der Fallenachse zu, während es für den Oktopol mit der sechsten Potenz ansteigt (vgl. Abbildung 4.4). Dieses bedeutet jedoch, daß die Ionen im Oktopol sich in einem größeren (fast) feldfreien Bereich aufhalten können als im Quadrupol. Dieses ist, wie im Abschnitt 4.2.3 geschildert wird, von entscheidender Bedeutung für die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse.

## 4.2.2 Falleneigenschaften und Prinzip der Ionenspeicherung

Der von Henry Heß<sup>24</sup> in dieser Arbeitsgruppe entwickelte Oktopol ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Die Fallenstäbe sind in einem ca. 8 cm langen, vergoldeten Kupfergehäuse eingebettet (siehe rechter Bildausschnitt in Abbildung 4.5), welches mit dem Expander eines Helium-Kryostaten<sup>b</sup> über einen Kupferstab, den sogenannten Kühlfinger, verbunden ist. Zusammen mit einer um den Kühlfinger gewickelten Heizschlange ermöglicht dieser Aufbau eine kontrollierte Einstellung der Gehäusetemperatur zwischen Raumtemperatur (300 K) bis zu einer Minimaltemperatur von ca. 20 K. Die Fallentemperatur  $T_{\text{Falle}}$  wird durch ein Chromel-Alumel Thermoelement an der Fallenunterseite und ein Eisen-Gold Thermoelement an der Fallenaufhängung gemessen. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Fallenseiten betrug während der Messungen weniger als 5 K. Vor und hinter den Oktopolstäben sind per Computer ansteuerbare elektrostatische Linsen in das Gehäuse integriert, die das Einfangen und Extrahieren der Ionen ermöglichen. Um Ionen zu speichern und zu thermalisieren, muß ein Stoßgas in den Oktopol eingelassen werden. Hierzu ist das Falleninnere über einen ca. 1 mm dicken Teflonschlauch mit einem an der Fallenkammer befestigten Gaseinlaßsystem verbunden. Der geringe Durchmesser wurde gewählt, um thermische Kühlverluste möglichst gering zu halten. Hier können das Puffergas (Helium, Reinheit 6.0<sup>c</sup>; Argon, Reinheit 4.7<sup>c</sup>) und auch die Reaktivgase (Sauerstoff, Reinheit 6.0<sup>c</sup>; Kohlenmonoxid, Reinheit 4.7<sup>c</sup>; Stickstoffmonoxid, Reinheit 2.5<sup>d</sup>) über Feinstdosierventile<sup>e</sup> separat dosiert werden. Vor dem Eintritt in die Vakuumkammer durchströmen die Gase eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühltischschlange. Dieses sorgt für das Ausfrieren von Verunreinigungen und somit für eine zusätzliche

---

<sup>b</sup>Firma APD, Modell HC-2

<sup>c</sup>Firma Linde

<sup>d</sup>Firma Messer Griesheim

<sup>e</sup>Firma Swagelok, Serie S

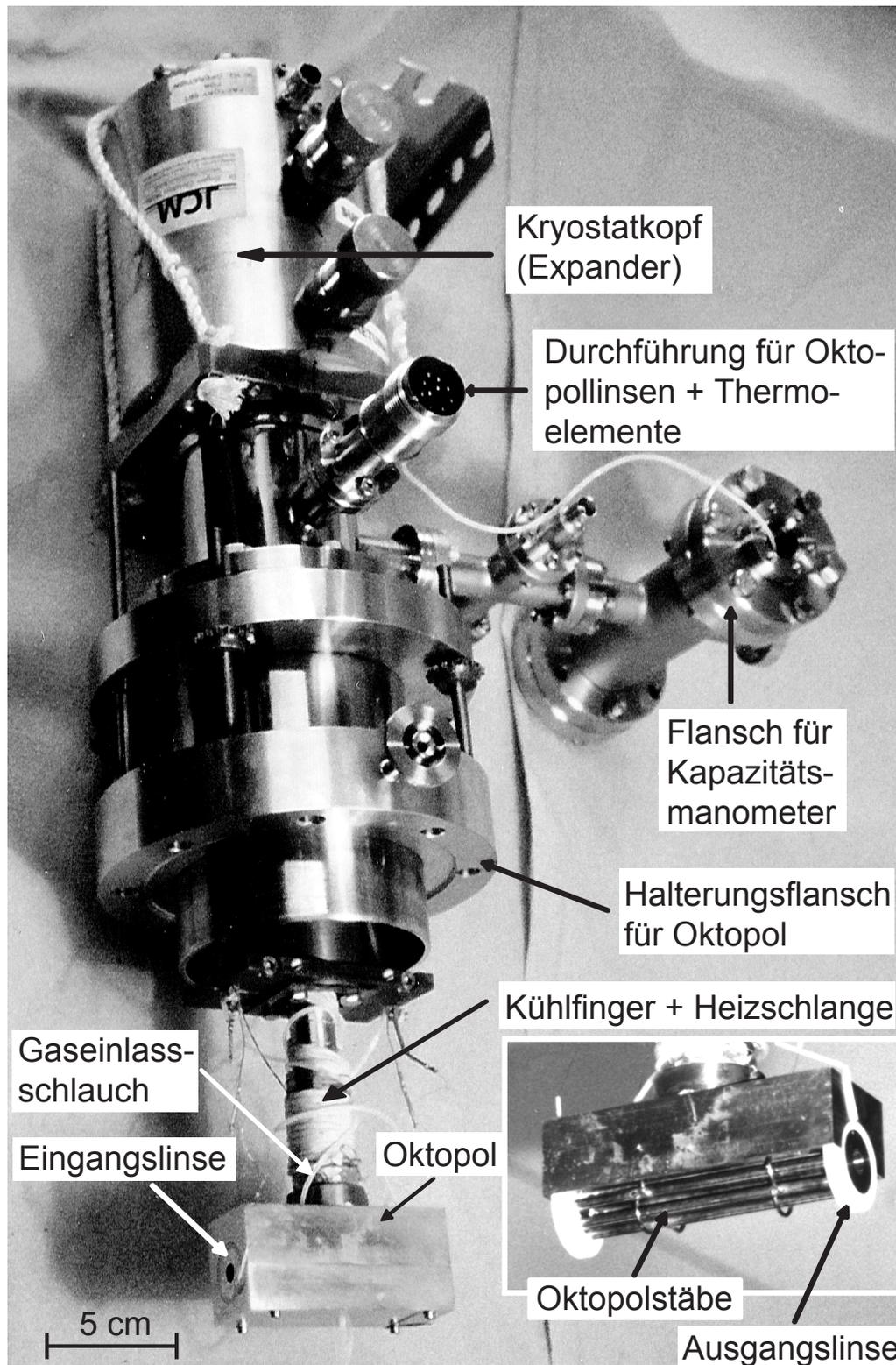


Abbildung 4.5: Halterungsflansch mit Oktopol-Ionenfalle. Bildausschnitt rechts: Oktopol-Ionenfalle ohne unteres Fallengehäuse.

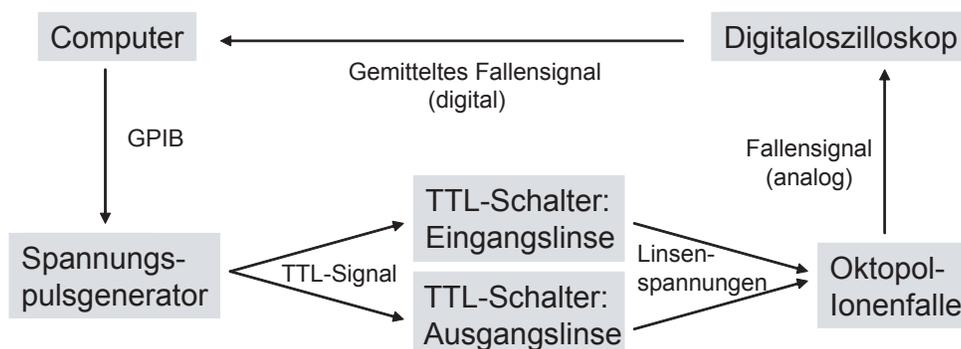


Abbildung 4.6: Schematischer Ablauf der Steuerung der Oktopol-Ionenfalle

Reinigung der eingelassenen Gase. Die Messung des Partialdrucks des jeweiligen Gases erfolgt mit Hilfe eines Kapazitätsmanometers<sup>f</sup>, das über einen zweiten, in der Fallenmitte angebrachten Teflonschlauch mit der Falle verbunden ist. Aufgrund des geringen Schlauchdurchmessers im Vergleich zur mittleren freien Weglänge, die bei einem Helium-Druck von 1 Pa ca. 3 cm beträgt, muß der gemessene Druck  $p_{Mess}$  mit dem Faktor für *thermische Transpiration*<sup>50</sup> korrigiert werden, um den wirklichen Fallendruck  $p_{real}$  zu erhalten:

$$p_{real} = p_{Mess} \sqrt{\frac{T_{Falle}}{T_{Mess}}} \quad (4.6)$$

Dabei ist  $T_{Mess}$  die Temperatur des Volumens, in dem  $p_{Mess}$  gemessen wird, hier also die Temperatur des Messvolumens des Kapazitätsmanometers. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte für den Druck beziehen sich stets auf  $p_{Mess}$ . In Fällen, wo  $p_{real}$  für Berechnungen benötigt wurde, wurde auf Formel 4.6 zurückgegriffen. Die Temperatur des Kapazitätsmanometers wird durch eine interne Steuerung auf konstanter Betriebstemperatur von  $T_{Mess} = 318 K$  gehalten.

Für die Reaktivitätsuntersuchungen wurde ein *LabView*<sup>g</sup>-Programm entwickelt, welches eine Steuerung der Ionenspeicherung in der Falle per Computer erlaubt. Der schematische Ablauf der Fallenteuerung ist in Abbildung 4.6 skizziert. Über eine GPIB-Karte wird zunächst ein Spannungspulsgenerator<sup>h</sup> angesteuert. Dieser kann

<sup>f</sup>Firma MKS, Modell *Baratron* 627 B

<sup>g</sup>Firma National Instruments, Version 5.1

<sup>h</sup>Firma Stanford Research Systems, Modell SRS 245

0 V/10 V) TTL-(Transistor-Transistor-Logik-) Signale über BNC-Ausgänge an zwei TTL-Schalter leiten, die für die Schaltung der Spannungen der Eingangs- bzw. Ausgangsline sorgen. Die zu schaltenden Spannungen werden durch separate Netzgeräte<sup>i</sup> generiert und an die Eingänge der TTL-Schalter angeschlossen.

Für den Füllvorgang der Oktopol-Ionenfalle, d.h. um Cluster einzufangen, werden über das *LabView*-Programm beide TTL-Schalter angesteuert. Dabei muss an der Eingangslinse eine so hohe Spannung eingestellt werden, daß die Cluster das elektrostatische Potential aufgrund ihrer kinetischen Energie gerade überwinden können. Gleichzeitig muss an der Ausgangslinse eine höhere Spannung anliegen, so daß die Ionen dort elektrostatisch reflektiert werden. Der entscheidende Prozess, der eine Speicherung der Ionen erst ermöglicht, ist das Einlassen des Puffergases in die Falle. Durch inelastische Stöße mit dem Puffergas verlieren die Cluster kontinuierlich ihren Überschuß an kinetischer Energie, bis sie vollständig mit dem Gas thermalisiert sind. Dieser Vorgang wird im folgenden Abschnitt näher erläutert. Die maximale Ionenkonzentration in der Falle ist durch die Raumladungsgrenze gegeben, die für den verwendeten Oktopol ca.  $7 \text{ pC}$  ( $\sim 4 \cdot 10^7$  Ionen) beträgt.<sup>24</sup> Dieses entspricht einer homogenen Ionendichte von ca.  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Die Raumladungsgrenze wird üblicherweise nach einer *Füllzeit* von  $t_{\text{füll}} = 100 \text{ ms}$  erreicht, so daß der Füllvorgang abgeschlossen ist.

Anschließend steuert das Programm den mit der Eingangslinse verbundenen TTL-Schalter an, welcher die Spannung der Eingangslinse auf die der Ausgangslinse anhebt. Die in der Falle vorhandenen Cluster können während der dann beginnenden sogenannten *Reaktionszeit*  $t_R$  (üblicherweise ist  $0 < t_R < 10 \text{ s}$ ) mit dem eingelassenen Gas Reaktionen eingehen. Gleichzeitig können keine neuen Cluster in die Falle eindringen, da die Eingangsspannung höher als die kinetische Energie der Cluster liegt.

Abschließend wird mittels des zweiten TTL-Schalters die Spannung der Ausgangslinse verändert. Dabei wird die Polarität der Spannung invertiert, so daß die Reaktionsprodukte und -edukte einem anziehenden Potential der Ausgangslinse ausgesetzt sind. Dadurch werden sie aus der Falle gepulst und dem  $Q_3$  zur Massenanalyse zugeführt werden. Die *Öffnungszeit* des Fallenausgangs beträgt üblicherweise  $t_{\text{auf}} = 40 \text{ ms}$ .

Die Abfolge dieser drei Schaltvorgänge stellt einen kompletten *Fallenzyklus* dar.

---

<sup>i</sup>Firma Delta Elektronik E0300-0.1

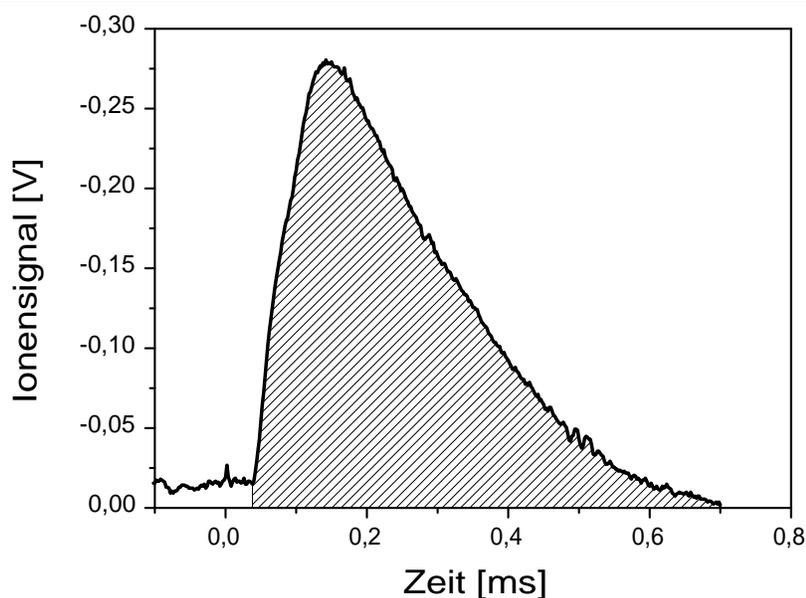


Abbildung 4.7: Zeitabhängigkeit des gepulsten, masseselektierten Fallensignals für in Helium gespeicherte  $Ag_2^+$  Ionen. Der schraffierte Bereich entspricht dem integrierten Fallensignal.

Das mit dem  $Q_3$  masseselektierte, gepulste Fallensignal wird durch eine Anordnung aus einem Channeltrondetektor, einem Trennkondensator (bei Messung von Anionen) und einem Spannungsverstärker<sup>j</sup> aufgefangen und verstärkt und anschließend mit einem Digitaloszilloskop<sup>k</sup> abgebildet. Letzteres ermöglicht eine Mittelung des Signal über mehrere Fallenzyklen. Das mit dem Digitaloszilloskop gemessene Signal eines Ionenschwall zeigt eine kurze Anstiegszeit von  $< 50 \mu s$  und einen langsameren Abfall von ca.  $200 \mu s$  (siehe Abbildung 4.7). Das Oszilloskopsignal wird vom Computer über die GPIB-Karte eingelesen und numerisch integriert. Mit dem *LabView*-Programm können zwei Arten von Reaktivitätsmessungen durchgeführt werden: Bei einem *Massenspektrum* wird die Detektionsmasse des  $Q_3$  über einen analogen  $0 V \dots 10 V$  Ausgang des Spannungspulsgenerators angesteuert, wobei der Spannungswert  $10 V$  der maximal detektierbaren Masse von  $4000 amu$  (atomaren Masseneinheiten) entspricht. Die Detektionsmasse wird in dem gewünschten Massenbereich schrittweise durchgeföhren, während die Parameter  $t_{füll}$ ,  $t_R$  und  $t_{auf}$  festgehalten werden. Für jeden Massenpunkt führt das Oszilloskop eine Mittelung des Signals über zehn Fallenzyklen durch. Durch die Aufnahme von Massenspektren werden zunächst die Produkte der

<sup>j</sup>Firma Femto, Modell DLPCA-200

<sup>k</sup>Firma LeCroy, Modell 9400A

Reaktion identifiziert. Als komplementäre Untersuchung bietet sich in der Regel die Messung von *Reaktionskinetiken* an. In diesem Fall wird die Masse des  $Q_3$  auf einen festen Wert (Masse eines Produkts) eingestellt und bei konstanten Parametern  $t_{füll}$  und  $t_{auf}$  wird  $t_R$  schrittweise verändert. Auch hierbei wird für eine feste Reaktionszeit eine Mittelung über zehn Fallenzyklen durchgeführt. Bei Bedarf läßt sich auch die Füllzeit durchfahren, wodurch bestimmt werden kann, nach welcher Zeit die Falle bis zur Raumladungsgrenze aufgefüllt ist.

### 4.2.3 Thermalisierung der Cluster

Da, wie in Kapitel 5 und 6 noch gezeigt wird, die Reaktivität und Femtosekundendynamik von der Temperatur des untersuchten Systems abhängen können, ist es wichtig abzuschätzen, inwiefern die vorgegebene Fallentemperatur wirklich mit der Clustertemperatur übereinstimmt.

Wie bereits erwähnt, bleibt die Gesamtenergie eines gespeicherten Ions in der adiabatischen Näherung erhalten. Es findet jedoch ein stetiger Austausch zwischen der kinetischen Energie der Driftbewegung, der schnellen Oszillation und der potentiellen Energie des Feldes statt. Während einer Reflektion an den Wänden des Potentials erreicht die maximale kinetische Energie den Wert  $3E_m$ , wobei  $E_m$  die ursprüngliche kinetische Energie des Teilchens ist. Simulationen von Gerlich *et al.*<sup>49</sup> zeigen jedoch, daß statistisch gesehen die meiste Zeit eine kinetische Energie von  $E_m$  angenommen wird. Die maximale kinetische Energie, mit der eintretende Cluster in der Falle gefangen werden können, läßt sich abschätzen. Sie entspricht dem effektiven Potential der Falle, welches von Henry Heß für diesen Oktopol berechnet wurde und ca.  $V^* \approx 1.1 \text{ eV}$  beträgt.<sup>24</sup> Dieser Wert ist nicht als die maximale Stoßenergie anzusetzen, da die kinetische Energie des Massenschwerpunktes der Stoßpartner nicht berücksichtigt werden darf. Man muß demnach einen Übergang vom Laborsystem in das Massenschwerpunktsystem durchführen. Unter der Annahme, daß das Gas eine im Vergleich zum eintretenden Ion vernachlässigbare kinetische Energie besitzt<sup>1</sup>, erhält man als maximale relative Stoßenergie:<sup>51</sup>

$$E_0^{max} = V^* \frac{m_{gas}}{m_{gas} + m_{ion}} \quad (4.7)$$

---

<sup>1</sup>Diese Annahme ist sicher gerechtfertigt, da bei Raumtemperatur  $\langle E_{kin}^{gas} \rangle = 3/2k_B T \approx 39 \text{ meV} \ll E_{kin}^{cluster} = V^* \approx 1.1 \text{ eV}$ .

Für den Fall eines Stoßes zwischen einem Silberatom mit Masse  $m_{Ag} = 107 \text{ amu}$  und einem  $O_2$  Molekül der Masse  $m_{O_2} = 32 \text{ amu}$  ist die maximale Stoßenergie demnach  $E_0^{max} \approx 0.25 \text{ eV}$ . Dieser Wert ist jedoch nicht mit der tatsächlichen kinetischen Energie der Cluster gleichzusetzen, da wie bereits erwähnt ein Stoßgas (Helium oder Argon) in die Falle eingelassen wird. Aufgrund der im Vergleich zu den Eintritts- und Austrittsöffnungen 200 Mal größeren Fallinnenfläche, ist die Annahme gerechtfertigt, daß das Gas die Falltemperatur annimmt.

Simulationen und theoretische Berechnungen von Westergren *et al.*<sup>52</sup> zeigen, daß bereits nach ca. 1000 Kollisionen die Cluster die Temperatur des Stoßgases  $T_g$  annehmen. Für die Abhängigkeit der Clustertemperatur  $T_c$  von der Anzahl der Kollisionen  $m$  wird von den Autoren folgende Formel hergeleitet:

$$T_c(m) = (T_c(0) - T_g) \cdot \left(1 - \frac{k}{3nk_B}\right)^m + T_g \quad (4.8)$$

Dabei ist  $k$  die Energieaustauschkonstante, die von der Masse des Stoßgases, des Clusters und vom Wechselwirkungspotential abhängt und  $n$  die Clustergröße. Die Anzahl der Kollisionen läßt sich mit der Langevinschen Kollisionsrate aus Gleichung 2.22 verbinden. Unter den im Experiment gegebenen Bedingungen eines Partialdrucks des Stoßgases von ca.  $1 \text{ Pa}$  beträgt die so berechnete Thermalisierungszeit nur wenige  $ms$ .<sup>24</sup>

Numerisch bestimmte Verteilungen der kinetischen Energie für die Thermalisierung von  $H^+$  in der Gegenwart von  $H_2$  als Puffergas durch Gerlich *et al.*<sup>49</sup> zeigen, daß der Anteil der Ionen, die eine höhere Energie besitzen als bei einer durch die Temperatur des  $H_2$  gegebenen Maxwell-Boltzmann-Verteilung zu erwarten wäre, sehr klein ( $< 10^{-6}$ ) ist. Die Verteilung der kinetischen Energie läßt sich durch Maxwell-Boltzmann-Verteilungen bei zwei Temperaturen beschreiben. Zusammenfassend wurde von Gerlich *et al.* gezeigt, daß eine hohe Ordnung  $n$  des Multipols und die Verwendung eines im Vergleich zum Ion leichten Puffergases zu einem relativ geringen Einfluß des Feldes führt.

### 4.3 Femtosekundenlasersystem: Oszillator und Verstärker

Wie bereits erwähnt, wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ein neues Femtosekundenlasersystem aufgebaut. Zum einen wurde der kommerzielle fs-Oszillator<sup>m</sup> durch einen selbstgebaute fs-Oszillator nach den Plänen von H. C. Kapteyn und M. M. Murnane<sup>53</sup> ersetzt. Eine detaillierte Beschreibung des im Rahmen seiner Diplomarbeit von Marcel Krenz<sup>54</sup> aufgebauten fs-Lasersystems soll hier nicht erfolgen. Es werden jedoch einige wesentliche Aspekte zum Prinzip von Femtosekundenlasern aufgeführt.

Der Titan:Saphir (Ti:Sa) Kristall ist ein Lasermedium mit einer Absorptionsbande im blau-grünen Bereich ( $\sim 500 \text{ nm}$ ) des sichtbaren Spektrums. Das Fluoreszenzspektrum liegt zwischen  $650 \text{ nm} - 900 \text{ nm}$  mit einem Emissionsmaximum bei ca.  $790 \text{ nm}$  und erlaubt in einer Laserkavität die Verstärkung einer großen Anzahl (bis zu  $10^6$ ) von Moden. Entscheidend für den Betrieb des Lasers im gepulsten Femtosekundenmodus ist, dass die verschiedenen Moden des Lasers miteinander zeitlich gekoppelt sind<sup>n</sup>. Anschaulich gesagt, entspricht die Modenkopplung einer Fouriertransformation vom Frequenzraum in die Zeitdomäne. Dabei gilt aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation, daß je mehr Moden miteinander gekoppelt werden, umso kürzer der entstehende Laserpuls wird. Die Modenkopplung erfolgt im hier beschriebenen fs-Oszillator durch Nutzung des Prinzips des *Kerr-Lens-Mode-Locking*.<sup>55</sup> Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß Ti:Sa ein Medium mit einem hohen nicht-linearen Brechungsindex ist, der von der Intensität des eingestrahlteten elektrischen Lichtfeldes  $|\mathbf{E}_0|^2$  abhängt.

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_2(\omega)|\mathbf{E}_0(\omega)|^2 \quad (4.9)$$

Die Nichtlinearität von  $n_2(\omega)$  führt bei genügend hohen Laserintensitäten zu einer Selbstfokussierung des Strahls. Um diese Intensitäten im Kristall zu erreichen, sind zwei fokussierende, gekrümmte Spiegel im fs-Oszillator eingebaut. Die Modenkopplung wird durch die Selbstfokussierung aufrechterhalten, da der Überlapp zwischen dem Pumplaserstrahl und der stimulierten Emission des Kristalls nur auf ein kleines Volumen beschränkt ist. Somit sind die Verluste für alle nicht-gekoppelten Moden

<sup>m</sup>Firma Spectra Physics, Modell *Tsunami*

<sup>n</sup>In der englischsprachigen Literatur ist dieser Vorgang unter dem Begriff *mode-locking* bekannt.

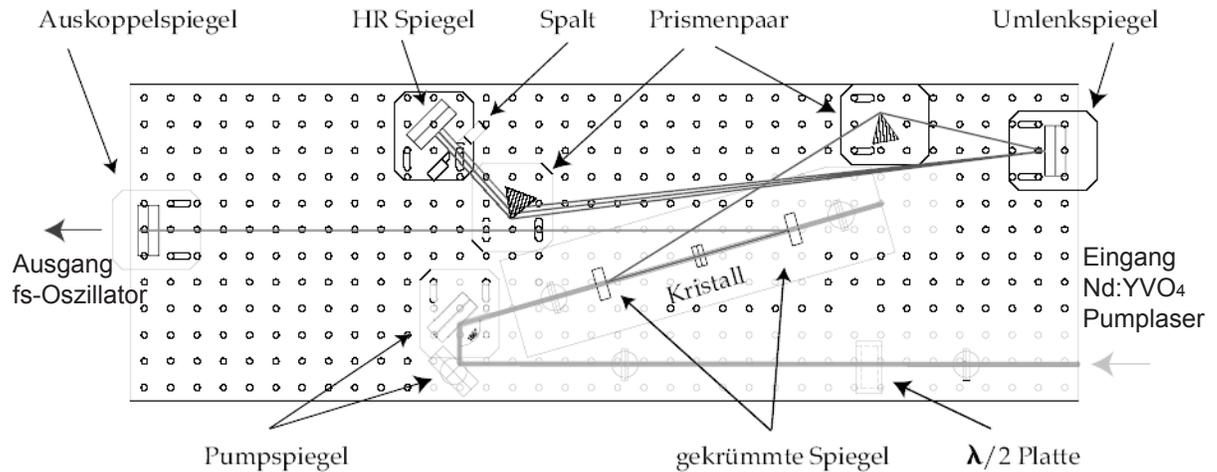


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des fs-Oszillators, entnommen aus Krenz<sup>54</sup>

hoch, während für die gekoppelten Moden eine Verstärkung stattfindet.

Ultrakurze Laserpulse unterliegen aufgrund ihrer spektralen Breite beim Durchgang eines Mediums einer zeitlichen Dispersion. Die meisten Medien besitzen eine positive Dispersion der Gruppengeschwindigkeit ( $GVD > 0$ ), die dazu führt, daß die roten Frequenzanteile des Pulses in dem Medium eine höhere Lichtgeschwindigkeit besitzen als die blauen. Der Puls läuft beim Durchlauf des Ti:Sa Kristalls zeitlich gesehen auseinander, wobei die roten Frequenzanteile den blauen vorausziehen. In diesem Fall spricht man von einem *positiven chirp*. In einem fs-Laser würde das Auseinanderlaufen des Pulses bereits nach wenigen Umläufen zu einem Verlust der Modenkopplung führen. Um dieses zu vermeiden, läßt sich durch eine vierfache Prismenanordnung ein dispersives Element mit negativer Dispersion ( $GVD < 0$ ) in die Kavität integrieren. Da dieser Aufbau recht platzaufwendig ist, wurde für den fs-Oszillator das Doppel-Prismenpaar durch ein Paar und einen hochreflektierenden (HR) Spiegel ersetzt, um einen spiegelsymmetrischen Durchgang durch nur ein einziges Prismenpaar zu erreichen (siehe Abbildung 4.8). Der Prozess der Modenkopplung läßt sich durch Auslenkung eines der Prismen initiieren. Diese Auslenkung führt zu einer Intensitätsfluktuation des Lasers, welche aufgrund des Kerr-Linsen-Effekts ei-

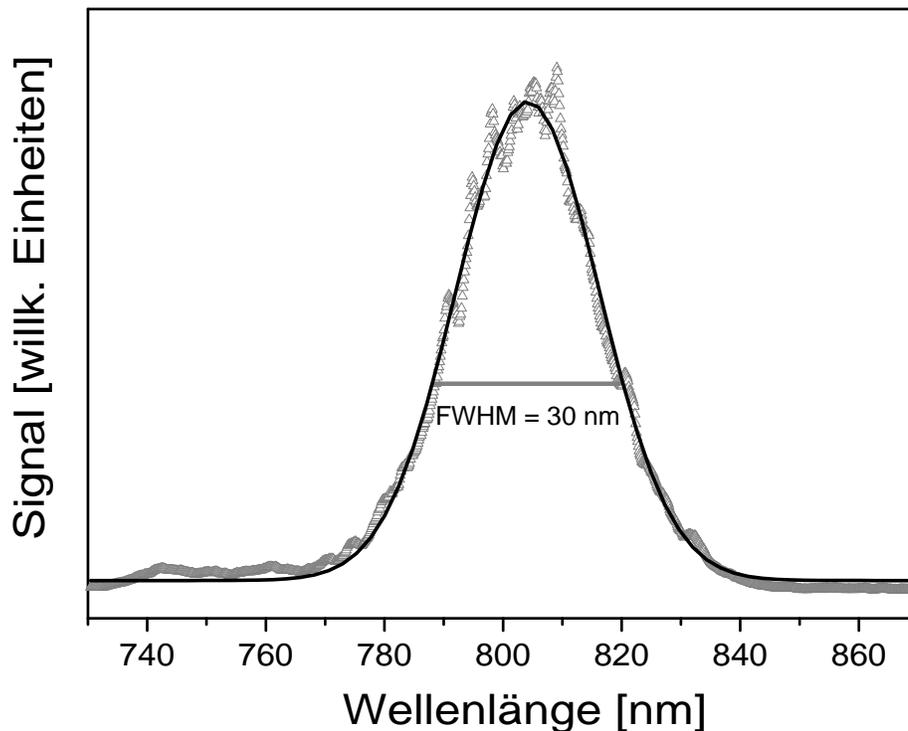


Abbildung 4.9: Typische, mit dem Faserspektrometer gemessene, spektrale Verteilung der Pulse des fs-Oszillators (offene Dreiecke). Die schwarze Kurve entspricht einem Gauß-Fit des Spektrums, die graue horizontale Linie deutet die Halbwertsbreite (FWHM) an.

ne spontane Kopplung der Moden initiiert. Mit Hilfe eines verstellbaren Spalts, der vor den HR-Spiegel angebracht ist, läßt sich das spektrale Profil des Lasers innerhalb der Verstärkungsbande einstellen. Der fs-Oszillator wurde typischerweise auf eine Zentralwellenlänge von  $\lambda_0 = 805 \text{ nm}$  justiert, um eine korrekte Kalibrierung der optischen parametrischen Verstärker zu erreichen (siehe Abschnitt 4.4). Die Messung der Wellenlänge erfolgte mittels eines Faserspektrometers<sup>o</sup>. Die bei einem stabilen Betrieb erreichbare spektrale Breite des Pulses betrug ca.  $\Delta\lambda = 30 - 40 \text{ nm}^p$  (siehe Abbildung 4.9). Die minimale Pulslänge  $\Delta\tau$  läßt sich über die Formel für das

<sup>o</sup>Firma Avantes, Modell AVS-S2000, Wellenlängenbereich: 600 nm - 900 nm

<sup>p</sup>Diese Zahlenwerte geben die Halbwertsbreite (FWHM) der spektralen Verteilung an.

Puls-Bandbreitenprodukt abschätzen,

$$\begin{aligned}\Delta\tau \cdot \Delta\omega &\geq 2\pi K \\ \Rightarrow \Delta\tau &\geq K \cdot \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda c_0}\end{aligned}\quad (4.10)$$

wobei  $K$  ein von der zeitlichen Pulsform abhängiger Faktor ist. Für einen gaußförmigen Puls ist  $K = 0.441$  und bei  $\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$  sind somit sub-30  $fs$  Pulse möglich. Die Wiederholrate des Lasers beträgt ca. 87  $MHz$ . Sie entspricht dem einmaligen Durchlauf der Kavität. Als Pumplaser wurde ein Nd:YVO<sub>4</sub> Laser<sup>q</sup> benutzt. Die mittlere Leistung des fs-Oszillators betrug bei einer Pumpleistung des Nd:YVO<sub>4</sub> Lasers von 5  $W$  ca. 500  $mW$ , was einer Pulsenergie von ca. 6  $nJ$  entspricht. Etwa 30 % der Leistung des fs-Oszillators wurden mit Hilfe eines Strahlteilers abgetrennt und in eine Photodiode geleitet, mit der die Pockelszelle des Verstärkersystems getriggert wurde. Für die Wellenlängenmessung mit dem Faserspektrometer wurden hiervon nochmals ca. 1% ausgekoppelt. Die restlichen 70 % dienten als Seedpulse für das nachgeschaltete Verstärkersystem.

Das neu installierte Verstärkersystem ist ein sogenannter Multipass-Verstärker<sup>r</sup>. Aufgrund der hohen Pulsintensitäten, die von vielen optischen Komponenten nicht verkräftet werden, wird für die Verstärkung von Femtosekundenpulsen das Prinzip der *chirped pulse amplification*<sup>56</sup> benutzt. Dabei wird zunächst der spektral breite Seedpuls mit Hilfe einer Anordnung von optischen Gittern, dem sogenannten Stretcher, stark geschirpt, d.h. die Frequenzkomponenten des Pulses kommen nicht wie beim transformlimitierten Puls zeitgleich, sondern zueinander verzögert. Dadurch wird der Puls zeitlich auf 30 – 100  $ps$  auseinandergezogen. Eine Verstärkung aller 87 Millionen Pulse pro Sekunde ist nicht möglich. Daher werden die Seedpulse mit Hilfe einer Pockelszelle selektiert, d.h. bei einer typischen Wiederholrate des fs-Verstärkers von 1  $kHz$  wird nur einer von 87000 Pulsen durchgelassen. Die Seedpulse tragen die durch einen Nd:YLF Pumplaser<sup>s</sup> im Ti:Sa Kristall des fs-Verstärkers aufgebaute Besetzungsinversion durch stimulierte Emission ab. Dazu wird jeder Puls acht Mal durch den Kristall geschickt, wobei die Strahlengänge auf den reflektierenden optischen Elementen räumlich leicht versetzt sind, im Kristall sich jedoch überlappen (siehe Abbildung 4.10). In diesem Multipass-Aufbau erfahren die Pulse

<sup>q</sup>Firma Spectra Physics, Modell *Millenia V*

<sup>r</sup>Firma Quantronix, Modell *Odin DQ*

<sup>s</sup>Firma Quantronix, Modell 527 DQ-1

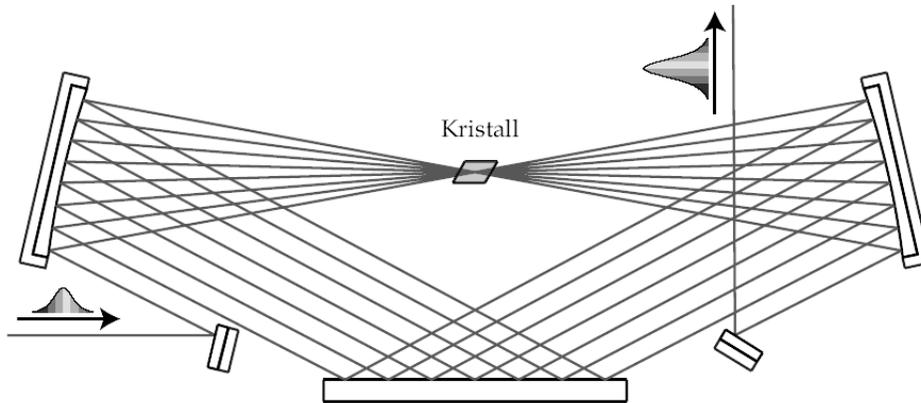


Abbildung 4.10: Strahlengang durch den Ti:Sa Kristall im Multipass-Verstärker, entnommen aus Krenz<sup>54</sup>

eine Gesamtverstärkung von ca.  $2.5 \cdot 10^5$ .<sup>54</sup> Der verstärkte Puls wird anschließend beim Durchlauf eines Gitter-Kompressors wieder auf die kürzeste Pulslänge gebracht. Der Verstärkungsprozess führt zu einer spektralen Einengung der Pulse und zu einer Verschiebung der Zentralfrequenz. Die Verstärkungseinengung<sup>t</sup> liegt daran, daß die spektralen Anteile des Pulses, die nahe am Fluoreszenzmaximum des Ti:Sa Kristalls liegen eine höhere Verstärkung erfahren. Die spektrale Verschiebung ergibt sich durch den chirp des Seedpulses, der dazu führt, daß die roten Frequenzanteile, die zuerst den Kristall durchlaufen mehr verstärkt werden als die blauen Anteile. Dieser Effekt der Verstärkungsverschiebung<sup>u</sup> beschränkt auch die mögliche Anzahl der Durchläufe im Multipass. Die verstärkten Pulse aus dem Multipass-Verstärker haben bei einer Pumpleistung des Nd:YLF von ca. 14 W und einer Repetitionsrate von 1 kHz typischerweise eine mittlere Leistung von 1 W. Die Zentralwellenlänge ist um bis zu 10 nm zu den roten Frequenzen verschoben. Die minimale Pulslänge beträgt ca. 50 fs.

Zur Messung der Länge der verstärkten Pulse stand ein Autokorrelator zur Verfügung<sup>v</sup>.

<sup>t</sup>In der englischsprachigen Literatur wird hierfür der Begriff *gain narrowing* verwendet.

<sup>u</sup>In der englischsprachigen Literatur wird hierfür der Begriff *gain shifting* verwendet.

<sup>v</sup>Firma APE, Modell PulseCheck

## 4.4 Optische Parametrische Verstärkung

Um eine, für die NeNePo-Experimente besonders wichtige, Durchstimbarkeit der Laserwellenlänge zu erreichen wurden dem Verstärkersystem zwei optische parametrische Verstärker (OPA) nachgeschaltet. OPA beruhen auf dem Prinzip der Frequenzmischung. Relevant hierfür sind insbesondere die nichtlinearen optischen Prozesse zweiter Ordnung. Medien mit einer nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)} \neq 0$  ermöglichen die Erzeugung der zweiten Harmonischen  $\omega_3 = 2\omega_1$  (SHG) der eingestrahlten Frequenz  $\omega_1$ . Bei der Einstrahlung zweier Frequenzen  $\omega_1, \omega_2$  sind darüberhinaus die Bildung der Summenfrequenz  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  (SFG) und der Differenzfrequenz  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$  (DFG) möglich. Dabei muß für die Frequenzkonversion die Energie- und Impulserhaltung gelten,

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 &= \hbar\omega_3 \\ \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \Delta\vec{k} &= \vec{k}_3 \end{aligned} \quad (4.11)$$

wobei  $\Delta\vec{k}$  die Fehlanpassung der Impulse  $\vec{k}_i$  ist. Um einen effizienten Konversionsprozess zu erhalten muß  $\Delta\vec{k} = \vec{0}$  sein. Dieses läßt sich insbesondere in doppelbrechenden Kristallen wie z.B. Beta-Bariumborat (BBO) realisieren. Dabei wird bei der sogenannten Typ1-Phasen Anpassung der Kristall so angeordnet, daß die Harmonische außerordentlich und die Grundwelle ordentlich polarisiert sind. Durch Drehen des Kristalls kann eine Anpassung der Brechungsindizes<sup>w</sup> von Grundwelle und Harmonischer erreicht werden und somit auch eine verschwindende Fehlanpassung  $\Delta\vec{k}$ .

Im OPA wird über einen DFG-Prozess ein breites Spektrum im Infraroten Spektralbereich erzeugt. Dazu wird ein intensiver Pumpstrahl  $\omega_p$  in einen nichtlinearen Kristall geschickt. Dort kann ein Pumpphoton mit einem aus dem Quantenrauschen im Kristall entstehenden sogenannten *Signal*-Photon  $\omega_s$  mischen und ein sogenanntes *Idler*-Photon  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$  generieren. Bei der parametrischen Verstärkung führt die Wechselwirkung von Pump-, Signal- und Idlerwelle bei geeigneter Phasen Anpassung zu einer gegenseitigen Verstärkung von Signal und Idler.

Der TOPAS<sup>x</sup> (*Travelling Wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence*) ist ein sehr effizienter OPA (bis zu 25 % Konversionseffizienz bezogen auf die Pumpleistung) für Femtosekundenpulse, in dem eine fünfstufige Frequenzkonversion und

<sup>w</sup>In der englischsprachigen Literatur wird hierfür der Begriff *phase-matching* benutzt.

<sup>x</sup>Firma Light Conversion, Modell 4/800

-verstärkung erzielt wird. Ca. 5 % der Pumpleistung werden verwandt, um in drei kollinearen Durchgängen durch einen Lithium-Tri-Borat (LBO) Kristall ein (zunächst) schwaches DFG-Signal zu erzeugen (siehe Abbildung 4.11). Dabei wird im ersten Durchgang ein IR-Superfluoreszenzspektrum erzeugt. Mit Hilfe eines computergesteuerten Gitters wird die gewünschte Signal- bzw. Idlerwellenlänge selektiert und in den zweiten und dritten Durchgängen parametrisch generiert. Da die Gitter- und Kristallorientierung von der Pumpwellenlänge abhängen, ist es wichtig, die Pumpwellenlänge möglichst konstant zu halten. In diesem experimentellen Aufbau wurden die beiden TOPAS auf eine Zentralwellenlänge des fs-Verstärkersystems von 810 nm kalibriert. Im vierten Durchgang wird mit weiteren 5 % der Eingangsleistung eine erste und schließlich im fünften Durchgang mit den restlichen 90 % eine zweite Verstärkung von Signal und Idler durchgeführt. Am Ausgang des TOPAS befinden sich optional Frequenzmischkristalle, mit denen eine weitere Konversion der generierten Pulse erreicht werden kann, so daß der gesamte sichtbare Spektralbereich und das nahe IR und UV abgedeckt werden können. Für die hier vorgestellten NeNePo-Experimente war insbesondere der Bereich zwischen 320 – 350 nm relevant. Dieser konnte mittels SH(SH(Signal)), also zweifacher Frequenzverdopplung der Signalwelle abgedeckt werden. Die Messung der Wellenlänge des TOPAS erfolgte mittels eines zweiten Faserspektrometers mit breitem Spektralbereich<sup>y</sup>. Bei einer Pumpleistung von ca. 600 mW für TOPAS 1 wurden typischerweise Pulsenergien von 2  $\mu J$  bei  $\lambda_{TOPAS} = 320 \text{ nm}$  und 5  $\mu J$  bei  $\lambda_{TOPAS} = 350 \text{ nm}$  erreicht. Die hier und bei der Diskussion der NeNePo-Messungen in Kapitel 6 angegebenen Werte für die Pulsenergien wurden stets auf dem Lasertisch gemessen. Die im Experiment verfügbare Pulsenergie lag aufgrund von Reflexionsverlusten an Breitbandspiegeln um ca. 50% niedriger.

---

<sup>y</sup>Firma Avantes, Modell AVS-S2000, 180 nm - 880 nm

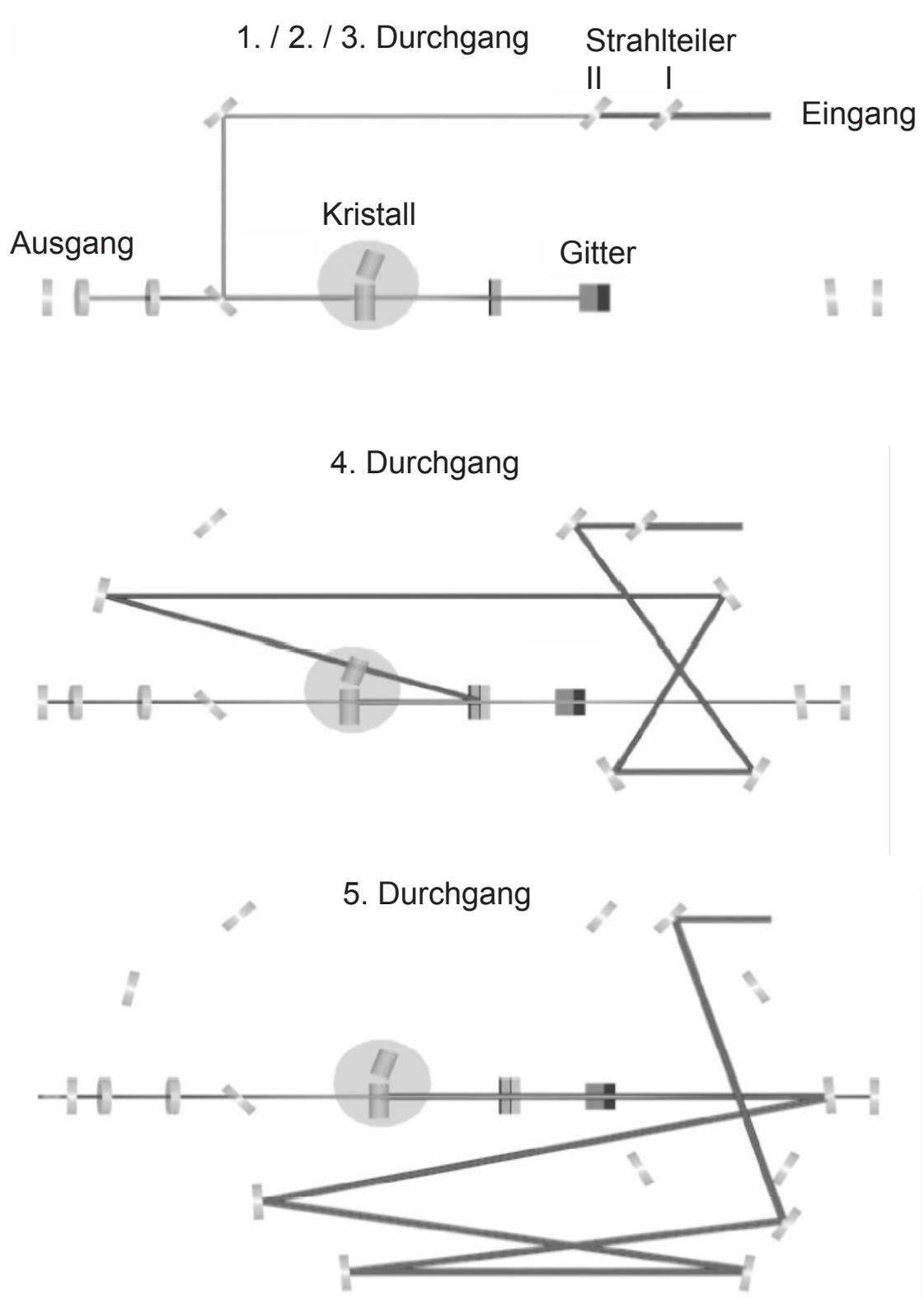


Abbildung 4.11: Schematischer Strahlengang im TOPAS, entnommen aus Krenz<sup>54</sup>

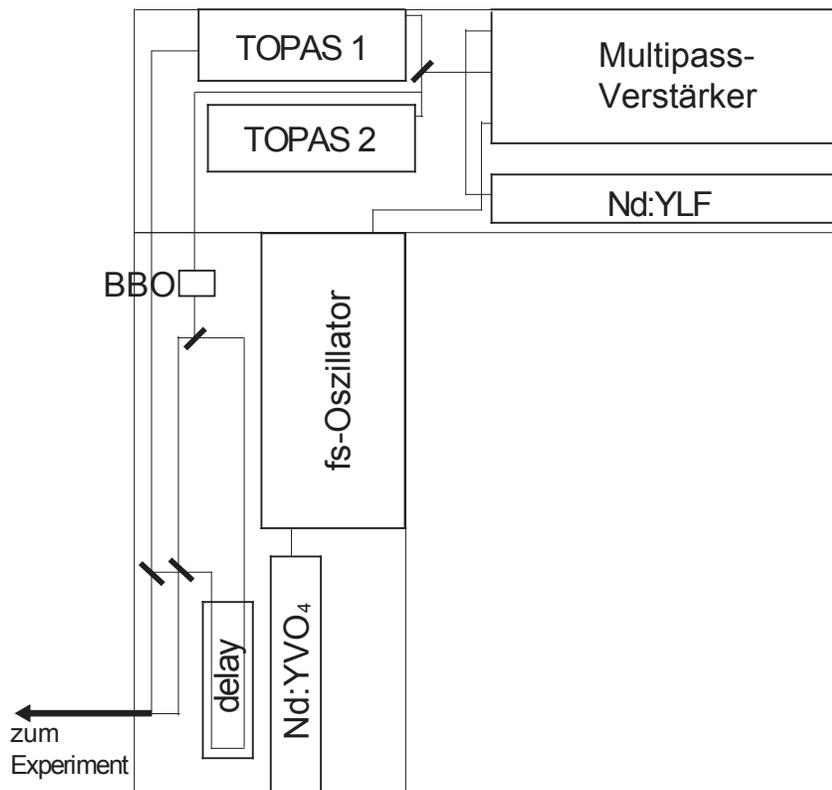


Abbildung 4.12: schematischer Aufbau des Femtosekundenlasersystems, sowie Pump-Probe Aufbau

## 4.5 Pump - Probe Aufbau

Der vollständige Aufbau des Lasersystems mit dem Strahlengang für die Pump-Probe-Experimente ist in Abbildung 4.12 skizziert. Der Laserstrahl wurde mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Arme aufgeteilt, wobei der erste Strahl mit ca. 60 % der Leistung des fs-Verstärkers in TOPAS 1 geschickt wurden. Die restlichen 40 % konnten mittels eines 0.3 mm dünnen BBO-Kristalls<sup>z</sup> frequenzverdoppelt werden. Das frequenzverdoppelte Licht wurde durch eine Reihe von hochreflektierenden Spiegeln auf eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke (delay) gelenkt und anschließend mit dem TOPAS-Strahl mittels eines Spiegels vereinigt. Diese Konfiguration wurde benutzt, um zweifarbig Pump-Probe-Experimente durchzuführen. Alternativ kann

<sup>z</sup>Firma Linos

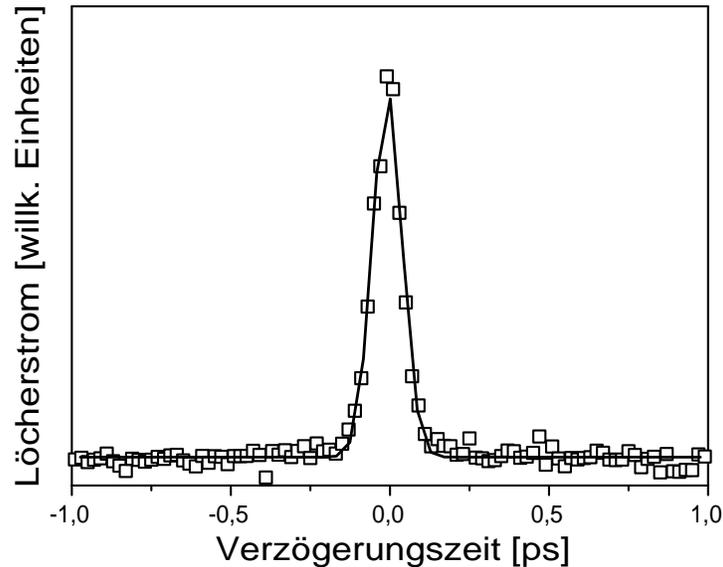


Abbildung 4.13: Auf dem Goldplättchen gemessene Kreuzkorrelation (offene Quadrate) für  $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ ,  $P_{pump} = 2 \text{ mW}$ ,  $P_{probe} = 4 \text{ mW}$ . Die schwarze Kurve entspricht einem Gauss-Fit der Kreuzkorrelation.

te der frequenzverdoppelte Strahl mittels eines klappbaren Strahlteilers in Pump- und Probepuls aufgeteilt werden, so daß einfarbige Pump-Probemessungen möglich waren.

Die Charakterisierung der Pulse wurde *in situ* vorgenommen. Dieses ist wichtig, da dispersive Elemente wie Spiegel und Linsen zu einer Pulsverlängerung (chirp) führen. Dazu wurde die Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls auf einem Goldplättchen gemessen, das mit Hilfe eines Probentranslaters vor den Oktopol geschoben werden konnte. Das Messprinzip beruht darauf, daß Elektronen mittels eines zweiphotonischen Photoeffekts aus dem Goldfestkörper extrahiert werden. Dabei macht man sich zunutze, daß die Austrittsarbeit von Gold bei ca.  $5.2 \text{ eV}^{57}$  liegt und somit zwei blaue, bzw. ein blaues und ein UV-Photon notwendig sind, um ein Elektron herauszulösen. Prinzipiell ist auch eine Messung mit anderen Oberflächen möglich. Gold besitzt den Vorteil, daß die Lebensdauer des ersten angeregten Photons verglichen mit der Pulslänge sehr kurz ist (ca.  $< 2 \text{ fs}^{58}$ ) und somit zu keiner signifikanten Verfälschung der Pulslänge führt. Ausserdem ist Gold korrosionsbeständig, so daß keine die Messung beeinträchtigende Oberflächenprodukte (z.B. Oxide) entstehen können. Durch Messung des in dem Goldplättchen erzeugten Löcherstroms

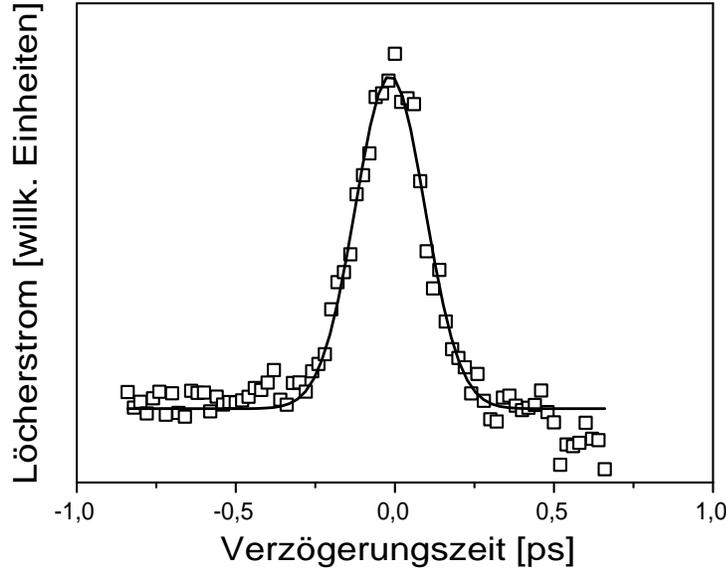


Abbildung 4.14: Auf dem Goldplättchen gemessene Kreuzkorrelation (offene Quadrate) für  $\lambda_{pump} = 350 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ ,  $P_{pump} = 4 \text{ mW}$ ,  $P_{probe} = 2.5 \text{ mW}$ . Die schwarze Kurve entspricht einem Gauss-Fit der Kreuzkorrelation.

mit Hilfe des Pikoamperemeters als Funktion der Verzögerung  $\tau$  läßt sich somit die Kreuzkorrelationskurve  $I(\tau)$  zwischen Pump- und Probepuls messen.

$$I(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |\mathbf{E}(t) + \mathbf{E}(t - \tau)|^2 dt \quad (4.12)$$

Unter der zumindest für die einfarbigen Messungen gerechtfertigten Annahme gleicher Pulslängen für Pump- und Probepuls ergibt sich die Pulslänge  $\Delta t$  aus der gemessenen Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation  $\Delta \tau$  durch

$$\Delta t = \frac{\Delta \tau}{K} \quad (4.13)$$

wobei  $K$  der sogenannte Autokorrelationsfaktor ist. Für gaußförmige Pulse beträgt er  $K = \sqrt{2}$ . Eine typische Kreuzkorrelationskurve für ein einfarbiges Pump-Probepuls-Experiment ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die unter Annahme eines Gaußpulses mit Gleichung 4.13 errechnete Pulslänge beträgt  $\Delta t \approx 70 \text{ fs}$ . Bei zweifarbigem Experimenten war die Kreuzkorrelationskurve breiter und  $\Delta t$  betrug unter der Annahme identischer Pulslängen für beide Farben  $\Delta t \approx 100 \text{ fs}$  (siehe Abbildung 4.14). Ein weiterer Vorteil der Messmethode ist, daß stets der Zeitnullpunkt zwischen Pump- und Probepuls zuverlässig bestimmt werden kann.