

Kapitel 5

Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau umfaßt 4 Teilsysteme: das Lasersystem mit der Strahl-
diagnostik (Kap. 5.1), den optischen Aufbauten für die Frequenzkonversion mit der
Pump-Probe Strahltrennung (Kap. 5.2), die Clusterapparatur (Kap. 5.3) mit dem
Ionennachweis sowie die Experimentsteuerung und Datenaufnahme (Kap. 5.4).

Als Lichtquelle wird ein kommerzielles, verstärktes Ti:Saphir-Lasersystem verwen-
det. Die Strahlparameter haben sich im Laufe dieser Arbeit nur geringfügig geändert,
sodaß für eine genaue Beschreibung des Systems auf die Doktorarbeit von J. Höhndorf
[Höh96] verwiesen wird. Kapitel 5.1 gibt einen Einblick in Aufbau und Funktionsweise
sowie den Strahlparametern des Lasersystems.

Die Frequenzkonversion der Laserpulse wird nach dem Prinzip verschiedener
Dreiwellen-Mischverfahren, Frequenzverdopplung (engl.: Second Harmonic Genera-
tion, SHG), optisch parametrische Generation und Verstärkung (OPG/OPA) sowie
Summenfrequenz Generation (SFG) in verschiedenen optisch nichtlinearen Kristallen
erreicht. Aufbau und eine Charakterisierung der Frequenzkonversion waren ein Haupt-
bestandteil dieser Arbeit und werden in Kapitel 5.2 genauer beschrieben. Für die
Pump-Probe Meßtechnik wird der Laserpuls nach der Konversion in zwei Strahlen
aufgeteilt. Den Pumppuls leitet man auf eine feste Wegstrecke, der Probepuls wird
über eine Verzögerungseinheit geführt. Durch Veränderung einer optischen Weglänge,
läßt sich eine variable relative Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probestrahl errei-
chen. Nach der Verzögerung werden die Strahlen wieder vereinigt und kollinear in die

Clusterapparatur geleitet.

Hier erfolgt die Clusterbildung, die Anregung und Ionisation durch die Laserpulse. Der Nachweis der Ionen wird durch ein reflektierendes Flugzeit-Massenspektrometer erreicht. Die Clusterapparatur wurde im wesentlichen von C. Nitsch aufgebaut und detailliert in [Nit93] und [Höh96] beschrieben. Die Änderungen an der Apparatur im Rahmen dieser Arbeit beziehen sich im wesentlichen auf die Clusterquelle (Kap. 5.3.1).

Hinter der Clusterapparatur läßt sich die Strahlage des Lasers mit Hilfe einer Photodiode bestimmen. Zusätzlich kann das Strahlprofil mit einer CCD-Kamera ermittelt werden, wodurch Intensitätsbestimmungen schnell durchführbar sind. Eine weitere Photodiode ist zur Synchronisation der Signalaufnahme bestimmt.

Eine Beschreibung der Datenaufnahme und der Steuerung des Experiments wird schließlich in Kapitel 5.4 gegeben.

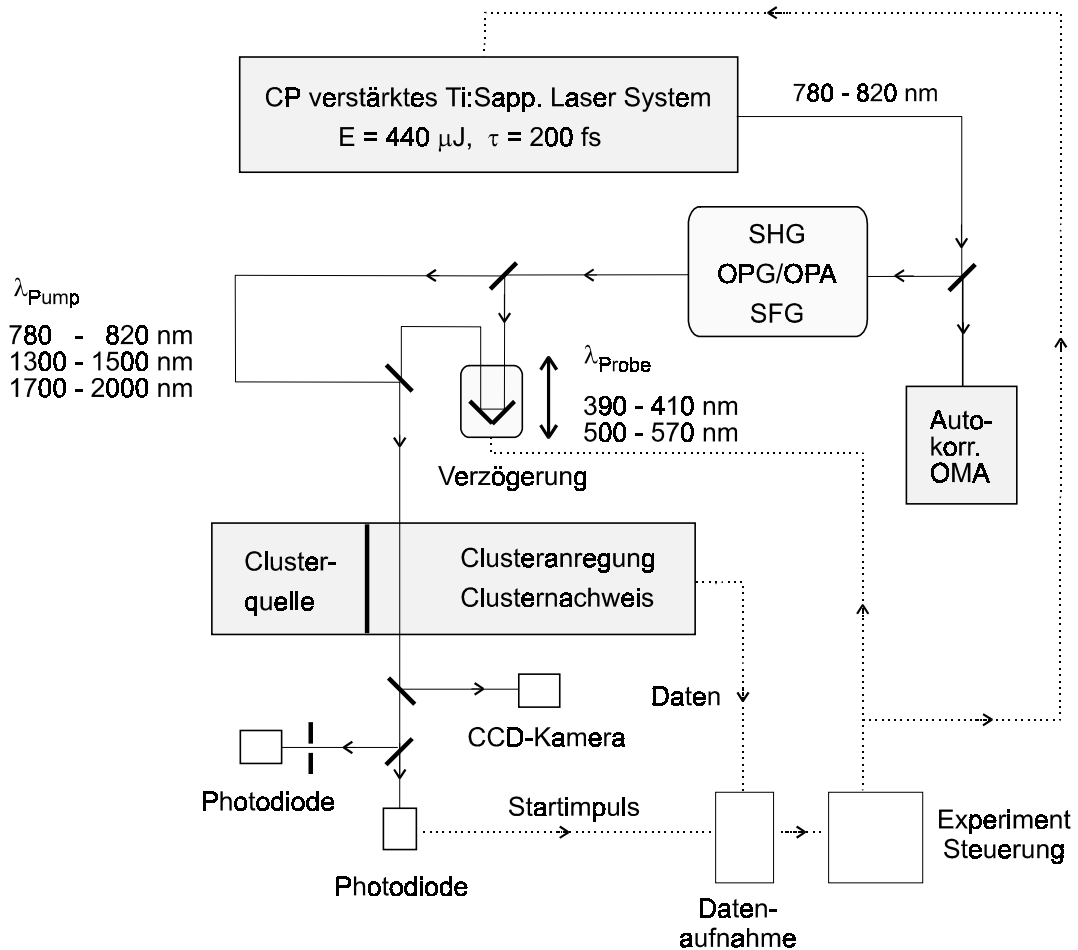


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus, bestehend aus einem regenerativ verstärkten Ti:Saphir Lasersystem, der Frequenzkonversion für die Wellenlängenerweiterung und der Strahlentrennung, der Clusterapparatur sowie der Datenaufnahme und Steuerung des Experiments.

5.1 Das Lasersystem

Verwendet wird ein kommerzielles, regenerativ verstärktes Femtosekunden-Lasersystem, welches sich in einem Spektralbereich von 760 - 840 nm betreiben läßt. Für die Experimente beschränkt sich der verwendete Wellenlängenbereich auf 780 - 820 nm ($12820 - 12195 \text{ cm}^{-1}$). Man erhält Pulsenergien bis zu $440 \mu\text{J}$ mit Pulsdauern von ca. 200 fs.

Abbildung 5.2 zeigt die einzelnen Komponenten des Lasersystems, bestehend aus einem Argon-Ionen-Laser gepumpten Titan:Saphir-Laser und einem Verstärkersystem. Das Verstärkersystem besteht aus einem Stretcher, einem linearen Ti:Saphir Verstärkerszillator, der von einem Nd:YLF-Laser gepumpt wird und einem Kompressor. Zur Strahldiagnostik dient ein Spektrometer mit CCD-Kamera (OMA), ein Autokorrelator und Photodioden. Die einzelnen Komponenten werden in diesem Kapitel kurz vorgestellt.

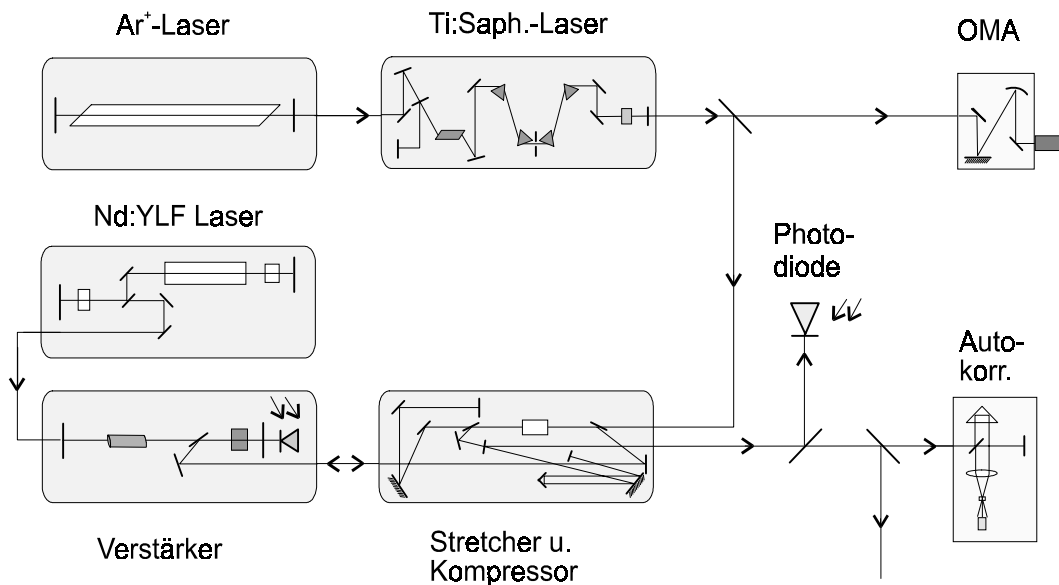


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Lasersystems.

5.1.1 Der Titan-Saphir-Femtosekunden Oszillator

Bei dem fs-Oszillator handelt es sich um einen Titan:Saphir-Laser (Spectra Physics, Tsunami), der mit dem verwendeten Spiegelsatz im Wellenlängenbereich zwischen 760

und 840 nm emittiert. Als Pumplaser dient ein Argon-Ionen-Laser (Spectra Physics, Modell 2080) mit einer Pumpleistung von ca. 7 W im kontinuierlichen Strahlbetrieb. Die Modenkopplung und somit die Erzeugung der ultrakurzen Pulse im Ti:Saphir-Laser erfolgt nach dem Prinzip der Kerrlinsen-Modenkopplung (siehe z.B. [Her94]). Zur Stabilisierung des Pulsbetriebs befindet sich innerhalb des Resonators ein Akusto-Optischer Modulator (AOM). Dieser moduliert die Verluste des Resonators periodisch und synchron mit dem im Resonator umlaufenden Puls. Auf diese Weise wird der eigentlich selbststartende und sich selbst aufrechterhaltende Modenkopplungsprozeß zusätzlich unterstützt.

Durch die unterschiedlichen optischen Komponenten im Resonator, vor allem dem Laserkristall, wird dem Puls als Folge der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) ein positiver Chirp auferlegt. Ein Chirp bedeutet, daß die verschiedenen spektralen Komponenten eines Laserpulses zeitlich an unterschiedlichen Stellen erscheinen; bei einem positiven Chirp ist die langwellige Komponente schneller als die kurzwellige. Voraussetzung für einen stabilen Pulsbetrieb mit kurzen Pulsdauern ist eine geringe GVD. Zur Kompensation der GVD im Resonator dienen 4 Prismen, die so angeordnet sind, daß die langwelligen Komponenten im Resonator einen längeren optischen Weg zurücklegen als die kurzwelligen. Auf diese Weise läßt sich die gesamte GVD minimieren und man erreicht bei optimaler Justage Pulsdauern zwischen 70 - 90 fs. Die Pulsrepetitionsrate entspricht mit 82 MHz der Umlaufzeit des Pulses im Resonator. Man erhält eine mittlere Ausgangsleistung von ca. 1 W, somit Pulsenergien von ca. 12 nJ.

Das Bandbreitenprodukt (Pulsdauer [s] · spektrale Breite [s^{-1}]) beträgt 0,33 mit der Annahme eines $\text{sech}^2(t)$ Pulsverlaufes und ist somit fast fourierlimitiert ($\text{sech}^2(t)$ fourierlimitiert = 0,315, Wert entnommen aus [SKH80]).

5.1.2 Das Verstärkersystem

Experimente zu Beginn dieser Arbeit zeigten, daß die spektrale Energiedichte bei Pulsenergien um 12 nJ auch unter Ausnutzung der hohen Repetitionsrate für den Nachweis der ionisierten Cluster nicht ausreichen und somit eine Verstärkung der Laserpulse erforderlich ist. Dies wird durch einen regenerativen Verstärker (Quantronix, 4810/20

RGA) erreicht, der auf dem Prinzip der „Chirped Pulse Amplification“ [SM85, Mou88] beruht. Dabei werden zunächst die spektralen Bestandteile des Laserpulses durch eine Gitteranordnung als dispersives Medium räumlich getrennt und durchlaufen unterschiedlich lange optische Wege (Stretcher). Auf diese Weise erhält der Puls einen linearen positiven Chirp und die Pulsdauer verlängert sich auf ca. 100 ps. Entsprechend verringert sich die Pulsintensität auf eine Größe, die während der Verstärkung unterhalb der Zerstörschwelle der verwendeten optischen Komponenten, vor allem der Pockelszelle und dem Verstärkerkristall, liegt.

Der zeitlich verlängerte Puls wird in den Verstärker, einen linearen Ti:Saphir-Oszillator, geleitet. Als Pumplaser für den Verstärker dient ein frequenzverdoppelter (527 nm), gütegeschalteter Nd:YLF-Laser (Quantronix, 527) mit einer Pumpleistung von 7 W bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Einkopplung des Seedpulses in den Verstärker geschieht durch Reflexion an einem Dünnschichtpolarisator, der sich innerhalb des Oszillators befindet. Für die Verstärkung dreht die Pockelszelle die Polarisation um 90° und der Laserpuls wird in ca. 20 Resonatorumläufen auf 1.2 mJ verstärkt. Für die Auskopplung des verstärkten Strahls wird die Polarisation durch die Pockelszelle um weitere 90° gedreht. Der Dünnschichtpolarisator wirkt nun auf den Strahl reflektierend, die Auskopplung erfolgt. Die Repetitionsrate der Auskopplung ist variabel einstellbar und auch extern anzusteuern. In den hier vorgestellten Experimenten wird das Lasersystem extern angesteuert. Aufgrund der Pumpkapazität in der Clusterkammer (siehe Kap. 5.3.1) wird eine Pulsrepetitionsrate von 250 Hz gewählt.

Die Synchronisation des fs-Oszillators mit dem Verstärker wird durch die elektronische Ansteuerung des AOM realisiert. Die Ansteuerung erzeugt ein Signal mit einer Frequenz von 41 MHz, welches in fester Phase zum Laserpuls steht. Der Pockelszellentreiber teilt das Signal durch einen variabel einstellbaren Wert und man erhält die gewünschte Pulsrepetitionsrate, mit welcher der Nd:YLF-Laser einen ca. 100 ns langen Pumpimpuls emittiert. Ein stabiler Pulsbetrieb ist in einem Repetitionsbereich von 50 - 1000 Hz möglich.

Der Chirp des verstärkten Pulses wird im Kompressor kompensiert. Dieser besteht, wie der Stretcher, aus einer Gitteranordnung, deren dispersive geometrische Eigenschaft die Weglängen der verschiedenen spektralen Komponenten für ein zeitliches Überlagern angleicht und die Pulsdauer wieder verkürzt. Dies gelingt jedoch nicht

auf die ursprünglichen 70 - 100 fs des Oszillators, nach Verstärkung und Kompression beträgt die Pulsdauer ca. 200 fs. Hierfür gibt es verschiedene Gründe:

- Bei der Gitteranordnung im Stretcher werden die Frequenzanteile des Laserspektrums wie erwähnt räumlich getrennt. Der Strahl trifft 2 mal auf das Gitter, bevor er in den Verstärker eingekoppelt wird. Bei der zweiten Beugung am Gitter hat das Spektrum eine räumliche Ausdehnung, die bei optimaler Justage des fs-Oszillators die geometrische Abmessung des Gitters (4 cm) überschreitet. Auf diese Weise werden spektrale Randbereiche abgeschnitten. Für ein zeitlich gaußförmiges Pulsprofil muß das Spektrum des fs-Oszillators an die Geometrie des Gitters angepaßt werden.

- Ein weiterer Grund für die Verlängerung der Pulsdauer ergibt sich durch die Pockelszelle. Die Transmission des Laserpulses ist für seine verschiedenen spektralen Bestandteile unterschiedlich. Auf diese Weise verringert sich die Bandbreite des Pulses und entsprechend verlängert sich die Pulsdauer.

Nach der Kompression beträgt die Pulsenergie ca. 440 μJ . Die geringe Transmission des Kompressors von ca. 37 % ist durch den geringen Reflexionsgrad (ca. 78 %) der verwendeten Gitter begründet, auf die der Laserpuls bei der Komprimierung 4 mal trifft.

Die Pulslänge vor der Kompression ist von der verwendeten Zentralwellenlänge und der Zahl der Umläufe des Pulses im Verstärker abhängig. Da sich die Bedingungen häufig ändern, ist im Kompressor der Wegunterschied der einzelnen spektralen Komponenten variabel einstellbar.

5.1.3 Strahldiagnostik und Strahlparameter

Voraussetzung für die Durchführung der Experimente sind stabile Strahlparameter, vor allem die Frequenzkonversion durch Dreiwellen-Mischung reagiert extrem sensibel auf sich ändernde Bedingungen. Im Laufe eines Meßtages muß aufgrund langsamer thermischer Stabilisierung der Systemkomponenten das Lasersystem mehrfach nachjustiert werden. Um die Strahleigenschaften zu kontrollieren, werden verschiedene Parameter permanent überprüft.

Mit einer Diode im Verstärkerresonator wird die Intensität und zeitliche Entwicklung des im Oszillator umlaufenden Pulses beobachtet. In Verbindung mit einer zweiten Diode, auf die ein geringer Teil des Pulses nach der Verstärkung trifft, läßt sich das Optimum der Auskopplung relativ zum Pumpuls des Verstärkers finden und gegebenenfalls nachregeln. Für den anschließenden parametrisch optischen Aufbau mit Summenfrequenzbildung (Kap. 5.2.3) ist eine Pulsenergie von $440 \mu\text{J}$ erforderlich. Die Pulsenergie wird mit einem geeichten pyroelektrischen Meßgerät bestimmt.

Ein Teil des Laserstrahls vor dem Stretcher wird in ein Spektrometer mit CCD-Kamera (engl. Optical Multichannel Analyser, OMA) geleitet, wodurch man das Laserspektrum des fs-Oszillators jederzeit überprüfen kann. Häufig treten spektral schmalbandige, intensive Bestandteile im Spektrum auf, die durch einen kontinuierlichen Strahlungsuntergrund verursacht werden. Diese cw-Anteile (engl. continuous wave) müssen für eine optimale Pulsverstärkung durch Minimierung der GVD unterdrückt werden. Mit dem OMA läßt sich auch die spektrale Breite des verstärkten Laserstrahls bestimmen. Bei einer Zentralwellenlänge von 818 nm (12225 cm^{-1}) erhält man eine spektrale Breite von $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$ (70 cm^{-1}).

Hinter dem Kompressor wird ein geringer Teil (ca. 5 %) des verstärkten Laserstrahls zu einem mittelnden Autokorrelator geleitet. Da der Korrelator ständiger Bestandteil des optischen Aufbaus ist, läßt sich zu jeder Zeit die Pulsdauer überprüfen und gegebenenfalls optimieren. Abbildung 5.3 zeigt den Aufbau des Autokorrelators.

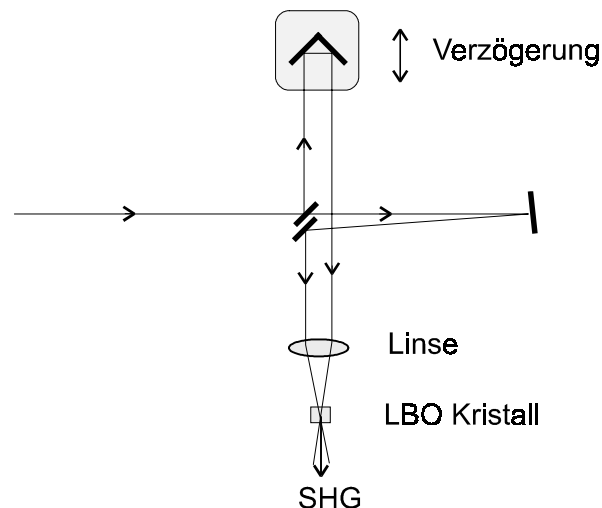


Abbildung 5.3: *SHG-Autokorrelator zur Pulsdauer Bestimmung der Grundwelle.*

Der Puls wird mit einem 50 % reflektierenden dc-Spiegel (S1) in zwei Teilpulse aufgeteilt. Die Pulse werden variabel gegeneinander zeitlich verzögert und mit einer Linse in einen LBO-Kristall (Typ I, $\theta = 32^\circ$, Dicke = 0,3 mm) fokussiert. Mit einer Photodiode wird das resultierende SHG-Signal in Abhängigkeit der Verzögerung detektiert und mit einem Computer verarbeitet. Abbildung 5.4 zeigt das Autokorrelationssignal der Pulse.

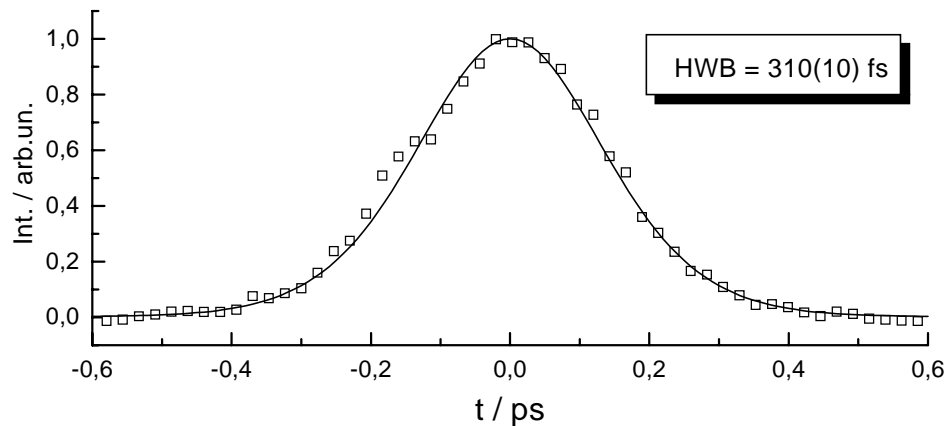


Abbildung 5.4: *SHG-Autokorrelationssignal der Grundwelle, es ergibt sich eine Halbwertsbreite (HWB) von 310(10) fs, angepaßt ist eine Korrelationsfunktion für eine $\text{sech}^2(t)$ -Pulstorm.*

Die volle Halbwertsbreite (HWB) des Korrelationssignals beträgt 310(10) fs, dies entspricht bei einem angenommenen $\text{sech}^2(t)$ -förmigen Zeitprofil einer Pulsdauer von $t = 200(6)$ fs.

Weiterhin ist es möglich, das Strahlprofil zu vermessen. Dies geschieht in diesem Fall nach der Clusterapparatur mit einer CCD-Kamera. Auf diese Weise läßt sich die genaue Intensitätsverteilung des Laserpulses und somit die Pulsintensität bestimmen.

Zusammenfassend die resultierenden Strahlparameter bei optimaler Justage, die den optischen Aufbauten zur Verfügung stehen:

Pulsenergie	440 μJ (330 μJ zu Beginn der Arbeit)
Pulsdauer	200 fs
spektraler Bereich	760 - 840 nm (11900 - 13160 cm^{-1})
spektrale Breite	$\approx 70 \text{ cm}^{-1}$
Bandbreitenprodukt ($\Delta\nu \cdot \Delta\tau$)	0,41
Strahlprofil	8 mm^2 (nahezu gaußförmig)
Repetitionsrate	$\leq 1000 \text{ Hz}$

5.2 Die optischen Aufbauten

Für Echtzeit-Untersuchungen von dynamischen Prozessen mit Hilfe der optischen Pump-Probe Meßtechnik ist es notwendig, den Laserpuls in zwei Teilpulse aufzuteilen. Diese werden zeitlich relativ zueinander verzögert, dann wieder räumlich überlagert und, in diesem Fall kollinear, in die Clusterapparatur geleitet.

Da sich die spektroskopischen Eigenschaften der untersuchten Natrium-Ammoniak-Cluster mit ihrer Größe ändern, sind spezifische Anregungs- und Ionisationsenergien notwendig. Die Grundwellenlänge des Ti:Saphir-Lasersystems liegt zwischen 760 nm und 840 nm ($11900 - 13150 \text{ cm}^{-1}$), so daß die Experimente eine Konversion der Laserwellenlänge erfordern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene optische Aufbauten für die Frequenzkonversion realisiert, um die spektroskopischen Anforderungen zu erfüllen. Die Aufbauten und die resultierenden Strahlparameter werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert.

5.2.1 Pump-Probe Aufbau für die Wellenlängen 818 nm und 409 nm (12252 cm^{-1} , 24450 cm^{-1})

Für die Pump-Probe Experimente an Na(Ammoniak), Na(Ammoniak)₂ wird eine Anregungsenergie von 12225 cm^{-1} benötigt, dies entspricht einer Wellenlänge von 818 nm. Die minimale Ionisationsenergie aus dem ersten angeregten Zustand beträgt 22170 cm^{-1} (450 nm) für Na(NH₃) und 16625 cm^{-1} (600 nm) für Na(NH₃)₂.

Zur Untersuchung dieser Cluster wird für die Anregung die Grundwelle des Lasersystems (12225 cm^{-1} , 818 nm) genutzt, für die Ionisation die zweite Harmonische (24150 cm^{-1} , 409 nm). Abbildung 5.5 zeigt den optischen Pump-Probe Aufbau für diese Experimente.

Die Grundwelle ω des verstärkten Laserstrahls wird mit einem Lithium-Triborate-Kristall (LBO, Typ I, $\theta = 32^\circ$, Dicke 3 mm) frequenzverdoppelt. Die Umwandlungseffizienz beträgt ca. 25 %, ohne daß auf den Kristall fokussiert werden muß. Nach der Frequenzverdopplung wird die zweite Harmonische (2ω) von dem nichtkonvertier-

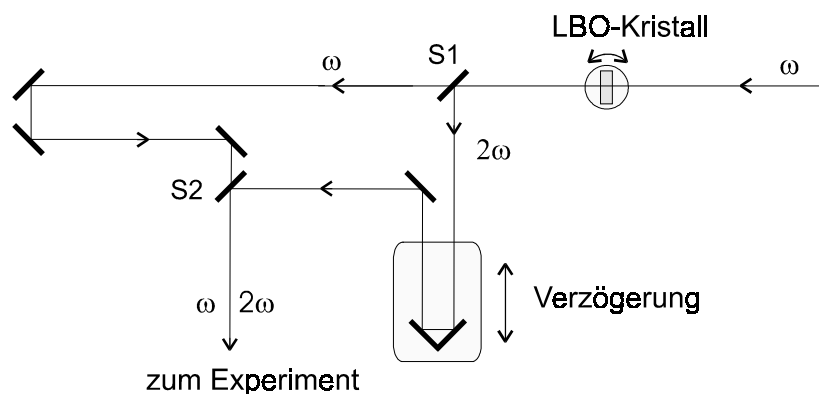


Abbildung 5.5: Optischer Aufbau für Grundwelle und der zweiten Harmonischen

ten Teil der Grundwelle (ω) durch einen dichroitischen Spiegel (S1) getrennt und auf die variable Verzögerungseinheit (Newport, Typ ITL09, maximale Verzögerung 500 ps, Zeitauflösung 7 fs) gelenkt. Beide Pulse werden nach der Verzögerung durch einen weiteren dichroitischen Spiegel (S2) wieder vereinigt und kollinear in die Clusterapparatur geführt.

5.2.1.1 Strahlparameter

Die folgenden Strahlparameter beziehen sich auf eine Pulsenergie des Lasersystems von ca. $330 \mu\text{J}$.

5.2.1.1.1 Grundwelle Die Strahlparameter der Grundwelle entsprechen den bereits in Kapitel 5.1.3 aufgeführten Werten, lediglich in der Pulsenergie ergeben sich Differenzen. Am Clusterstrahl beträgt die Pulsenergie $200 \mu\text{J}$.

5.2.1.1.2 Zweite Harmonische Die Pulsenergie der zweiten Harmonischen am Clusterstrahl beträgt $E = 60 \mu\text{J}$.

Der Wellenlängenbereich der zweiten Harmonischen ergibt sich entsprechend der Grundwelle im Bereich zwischen 380 nm und 420 nm ($23800 - 26320 \text{ cm}^{-1}$). Die spektrale Breite des Pulses beträgt ca. 70 cm^{-1} .

Für die Bestimmung der Pulsdauer wird der nichtlineare Prozeß der Selbstdiffraktion (SDF) verwendet. Abbildung 5.6 zeigt den Aufbau des Autokorrelators. Dieser Aufbau wird optional durch Einbringen des Strahlteilers S1 und des Spiegels S2 in den experimentellen Aufbau alternativ zu der Pump-Probe Messung verwendet.

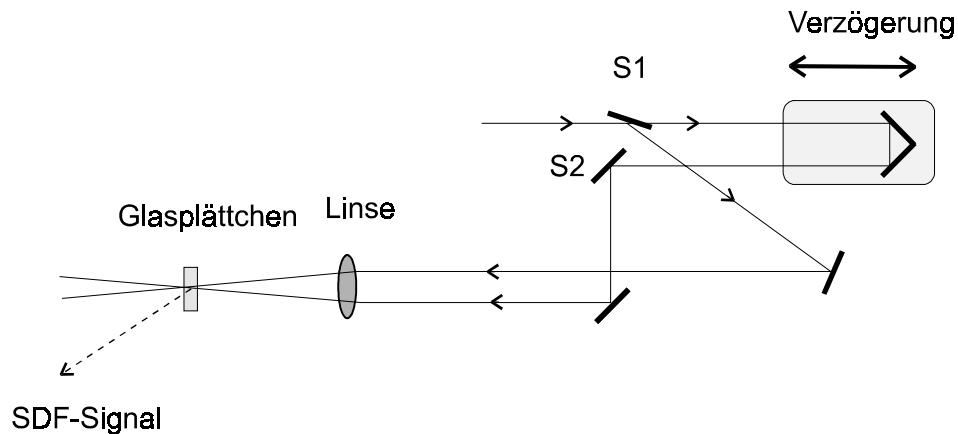


Abbildung 5.6: *SDF-Autokorrelator zur Pulsdauer Bestimmung der zweiten Harmonischen.*

Der SDF-Autokorrelator ähnelt prinzipiell dem SHG-Autokorrelator. Eine einfache BK7-Glasplatte (S1) teilt den Puls in zwei Teilpulse gleicher Intensität, die nach einer zeitlichen Verzögerung auf eine dünne BK7-Glasprobe fokussiert werden. Durch die Laserpulse wird innerhalb der Glasplatte ein instantanes Brechungsindex-Gitter induziert, an dem die Pulse gebeugt werden. Dieser Prozeß, der Selbstdiffraktion (z.B. [Kai93]), ist proportional zu $I(t)^3$ des Pulses. Die Intensität des gebeugten Pulses, z.B. in erster Ordnung, wird in Abhängigkeit der Verzögerung beider Pulse mit einer Photodiode gemessen und durch den Meßcomputer verarbeitet. Dieser nichtlineare Prozeß wird häufig für FROG-Messungen (engl. Frequency Resolved Optical Gating) [TDF97] verwendet, um den zeitlichen Phasenverlauf des Pulses zu untersuchen. Abbildung 5.7 zeigt das SDF-Autokorrelationssignal der zweiten Harmonischen.

An das SDF-Signal wird ebenfalls eine Korrelationsfunktion bei angenommenen $\text{sech}^2(t)$ -Pulsverlauf abgepaßt. Da der SDF-Prozeß proportional zu $I(t)^3$ ist, kann man neben der Pulsdauer auch Aussagen über die Pulsform machen. Man erkennt einen leicht unsymmetrischen Puls. Es ergibt sich eine Korrelations-Halbwertsbreite (HWB) von 250(15) fs. Dies entspricht einer Pulsdauer von 190(11) fs. Durch den nichtlinearen

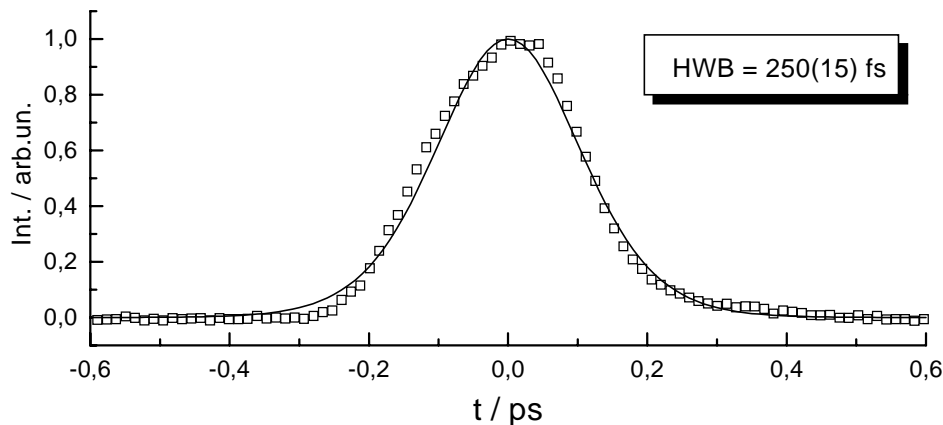


Abbildung 5.7: SDF-Autokorrelationssignal der zweiten Harmonischen, angepaßt ist eine Korrelationsfunktion für eine $\text{sech}^2(t)$ -Pulsform, es ergibt sich eine Halbwertsbreite von 250(15) fs.

Effekt der SHG wird die Pulsdauer um 5 % gegenüber der Pulsdauer der Grundwelle verkürzt.

5.2.2 OPG/OPA-, SHG-Pump-Probe Aufbau

Für Untersuchungen an $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ und $\text{Na}(\text{ND}_3)_3$ wird eine Anregungsenergie zwischen 6250 cm^{-1} und 8330 cm^{-1} benötigt, dies entspricht einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pump}} = 1200 - 1600 \text{ nm}$. Die Ionisationsenergie dieser Cluster aus dem Grundzustand beträgt 25290 cm^{-1} , was einer Wellenlänge von 395 nm entspricht.

Zur Erzeugung der Anregungsenergie im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) wird das Verfahren der optisch parametrischen Generation und Verstärkung (OPG/OPA) verwendet. Dieser Aufbau wurde erstmals von V. Petrov et al. [PSN94a] verwirklicht und findet seitdem in unterschiedlichen Experimenten Verwendung (z.B. [SRN94, SPW94, PSN94b]). Für die Ionisation der Cluster aus dem ersten angeregten Zustand wird die zweite Harmonische der Grundwellenlänge verwendet. Die Verbindung von OPG/OPA mit SHG ist eine Weiterführung des in [PSN94a] beschriebenen Aufbaus, entsprechend ergeben sich leicht modifizierte Strahlparameter. Abbildung 5.8 zeigt schematisch den optischen Aufbau, für den eine Pulsenergie der Grundwelle von 330 μJ zu Verfügung stand.

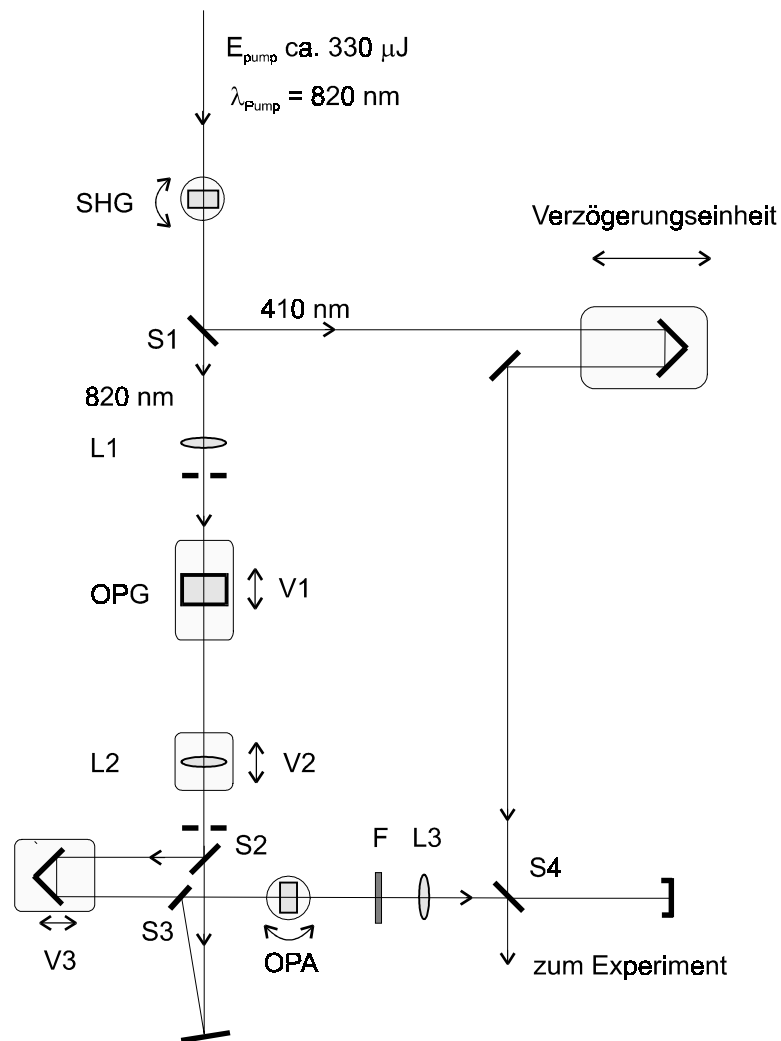


Abbildung 5.8: OPG/OPA und SHG-Anordnung.

Zunächst wird die zweite Harmonische der Grundwelle für den Probestrahl mit einem LBO-Kristall (LBO, Typ I, $\theta = 32^\circ$, Dicke 3 mm) erzeugt. Die Phasenanpassung von Grundwelle und zweiter Harmonischer wird durch den Kristallwinkel relativ zur Strahlrichtung erreicht (kritische Phasenanpassung), die Umwandlungseffizienz ist stufenlos bis zu 25 % einstellbar. Die zweite Harmonische wird durch einen dichroitischen (dc)-Spiegel (S1) von der Grundwelle getrennt und auf die Verzögerungseinheit geleitet, um die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls zu erzielen.

Der nichtkonvertierte Teil der Laserstrahlung wird für die Erzeugung der Pulse im nahen Infraroten verwendet. Dieser Aufbau besteht aus einem optisch parametrischen

Generator (OPG) und einer einfachen Verstärkungseinheit (OPA). Bei dem Generator handelt es sich um ein Lithium-Triborate-Kristall (LiB_3O_5 , kurz LBO, Typ II, $\theta = 0^\circ$, Dicke = 5 mm), der Verstärker ist ein Beta-Barium-Borate-Kristall ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, kurz BBO, Typ I, $\theta = 20^\circ$, Dicke = 4 mm).

Zur Generation der NIR-Pulse wird der LBO-Kristall innerhalb eines Teleskops, bestehend aus den Linsen L1 ($f = 500$ mm) und L2 ($f = 166$ mm), nahe des Brennpunktes von L1 plaziert. Die Intensität am Ort des Kristalls beträgt ca. 130 GW/cm^2 . Für die optimale Anpassung der Intensität, d.h. maximale Intensität ohne Weißlichterzeugung im Kristall, die die Strahleigenschaften des Pumpstrahls negativ beeinflusst, ist der Kristall auf einer Verschiebeeinheit (V1) montiert. Durch Verschieben des Kristalls in oder gegen die Strahlrichtung wird die Strahlfläche und entsprechend die Bestrahlungsintensität im Kristall verändert und optimiert.

Die Phasenanpassung des Generators erreicht man durch die Kristalltemperatur. Zu diesem Zweck ist die Halterung des Kristalls bis zu einer Temperatur von 200°C regelbar. Die sogenannte unkritische Phasenanpassung (Pump, Signal und Idler liegen auf derselben Strahlachse, $\theta = 0^\circ$) hat den Vorteil, daß die Justage relativ leicht ist und die Wellenlänge der generierten Pulse nach einmaliger Eichung direkt an der Kristalltemperatur bestimmt werden kann. Zudem erreicht man durch die unkritische Phasenanpassung ein maximales Überlappvolumen im Kristall, wodurch die Umwandlungseffizienz gesteigert wird. Die Energie des generierten NIR-Pulses beträgt ca. 10 nJ.

Die Grundwelle wird mit dem dc-Spiegel (S2) von dem generierten Signal- und Idler-Strahl getrennt und auf eine Verschiebeeinheit (V3) gelenkt, während der Signal-Strahl auf einen festen Weg geleitet wird. Beide Strahlen vereinigt man durch den dc-Spiegel (S3) und leitet sie in den OPA. Beim OPA wird kritische Phasenanpassung realisiert.

Voraussetzung für die Verstärkung, neben dem optimalen örtlichen Überlapp, ist der exakte zeitliche Überlapp von Pump- und Seedpuls. Da der parametrische Prozeß instantan ist, müssen sich bei einem parametrischen Verstärker Pump- und Seedstrahl exakt zum gleichen Zeitpunkt im Verstärkerkristall überlagern. Da ein Puls mit einer Dauer von 100 fs eine räumliche Ausdehnung von $30 \mu\text{m}$ hat, ist eine entsprechend genaue Justage der Wegstrecken beider Strahlengänge Voraussetzung für den parame-

trischen Prozeß.

Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) zwischen dem Laserpumpimpuls und Signal bzw. Idler, die bereits innerhalb des OPG und auch durch die Linse L2 entsteht, ist der zeitliche Überlapp beider Pulse nicht mehr gewährleistet. Um die Laufzeitunterschiede zu kompensieren, wird der Pumpstrahl auf eine variable Verschiebeeinheit V3 gelenkt und die Wegstrecke relativ zur Wegstrecke des Signal-Pulses derart verkürzt, daß beide Pulse nach der Vereinigung durch den Spiegel S3 zeitlich exakt überlappen.

Die richtige Pumpintensität im Verstärkerkristall erhält man durch Variation des Abstands der Linsen L1 und L2 durch die Verschiebeeinheit V2. Nach dem OPA wird die Grundwelle durch einen Filter (F, RG1000) und den dc-Spiegel S4 von Signal bzw. Idler getrennt. Mit der Linse L3 ($f = 150$ mm) wird die Divergenz des NIR-Strahls, verursacht durch das Teleskop, kompensiert.

Optimale Justage des optisch parametrischen Aufbaus wird durch die Pulsenergie von Signal und Idler und dem Pulsspektrum überprüft. Da nur ein Spektrometer für den VIS-Bereich zur ständigen Verfügung steht, kontrolliert man das Spektrum durch die Bildung der zweiten Harmonischen mit einem BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 20^\circ$, 2 mm). Dieser Kristall dient auch zur Bestimmung der NIR-Pulsdauer durch einen SHG-Autokorrelator (siehe unten).

Wie bereits oben erwähnt, wird die SHG-Einheit zur Generierung des Probepulses vor die OPG/OPA-Einheit plaziert. Auf diese Weise können Parameterschwankungen des Pumpstrahls während eines Meßtages leicht ausgeglichen werden, ohne daß der komplette parametrische Aufbau neu justiert werden muß. Nimmt z.B. die Pumpintensität ab und die parametrische Konversion ist instabil, so kann die Pumpintensität für die Parametrik erhöht werden, indem man die Konversionseffizienz der SHG erniedrigt.

Wird durch zu hohe Pumpintensität im Generator Weißlicht erzeugt, kann dies durch Erhöhung der Konversionseffizienz, d.h. verbesserte Phasenanpassung im SHG-Kristall, unterdrückt werden.

Die Möglichkeit der schnellen Anpassung der Pumpintensität für die OPG/OPA-Anordnung geht jedoch auf Kosten der Pulsenergien von Signal und Idler sowie der

zweiten Harmonischen. Realisiert man die SHG nach dem parametrischen Aufbau, wird in den Kristallen aufgrund der höheren Pumpenergien eine geringere Fokussierung und somit ein größeres Wechselwirkungsvolumen gewählt, das zu höheren Pulsenergien führt. Die SHG-Einheit ist in diesem Fall immer auf optimale Konversion justiert. Mit dieser Anordnung erhält man bis zu 20 % höhere Pulsenergien. Jedoch hat sich gezeigt, daß dieser Aufbau für Experimente nicht geeignet ist, da der Ausgleich bei Intensitätsschwankungen des Lasers eine vollständige Neujustage erfordert, was für den Einsatz mit längeren Meßdauern nicht praktikabel ist.

5.2.2.1 Strahlparameter

5.2.2.1.1 Signal und Idler

5.2.2.1.1.1 Spektrale Abstimmbarkeit Wie bereits oben erwähnt, wird die Phasenanpassung bei dem Generator durch die Kristalltemperatur erreicht. Zu diesem Zweck ist die Kristallhalterung beheizbar und bis ca. 200°C regelbar. Abbildung 5.9 zeigt den Wellenlängenbereich von Signal und Idler in Abhängigkeit der Kristalltemperatur für die Pumpwellenlänge von 820 nm. Mit dieser Pumpwellenlänge wurden alle Experimente an $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$, bzw. $\text{Na}(\text{ND}_3)_3$ durchgeführt, um Einphotonen-Ionisation der Cluster mit dem SHG-Probepuls zu vermeiden. Angepaßt ist der theoretisch erwartete Wellenlängenverlauf, der sich nach den Sellmeiergleichungen [DGN91] und den Daten zum Temperaturverlauf des Brechungsindex nach [Kat94] ergibt (siehe Anhang A). In dem verwendeten Temperaturbereich (25°C – 200°C) besteht eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten.

Man erkennt eine spektrale Abstimmbarkeit von 1260 - 1450 nm (6900 - 7940 cm^{-1}) für Signal und 1870 - 2330 nm (4290 - 5350 cm^{-1}) für Idler, mit einer Pumpwellenlänge von 820 nm (12195 cm^{-1}). Die spektrale Breite der generierten Pulse beträgt 230 cm^{-1} , was bei einer Wellenlänge von 1450 nm einer Breite von ca. 50 nm entspricht.

5.2.2.1.1.2 Sättigungsverhalten des OPA Um energetisch stabile Pulse zu erhalten, werden Verstärker in Sättigung betrieben. Bei Sättigung verringert sich die anfangs lineare Verstärkung des Eingangspulses (Seedpuls). Auf diese Weise werden

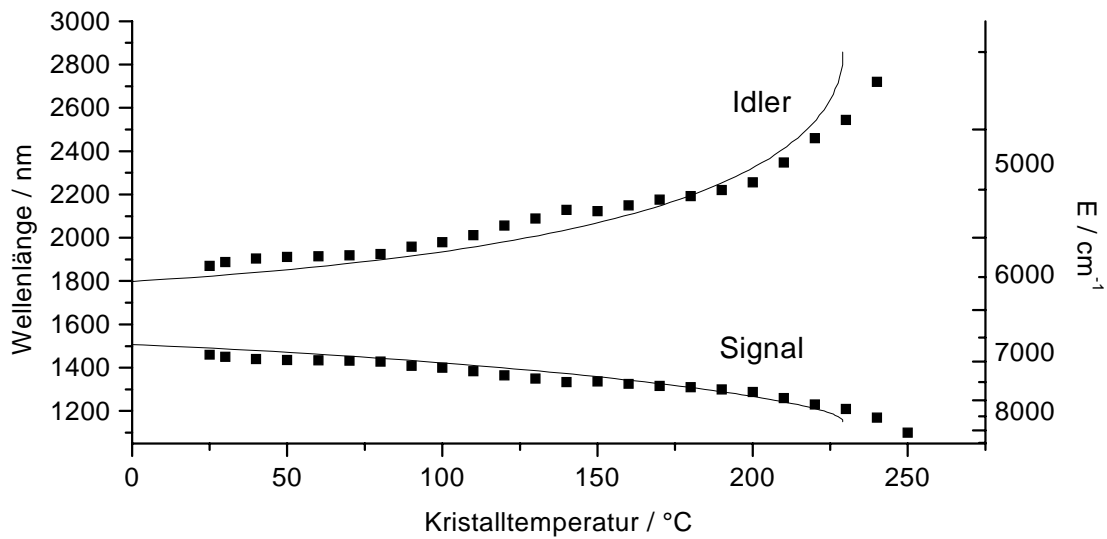


Abbildung 5.9: Spektraler Durchstimmbereich der OPG/OPA-Anordnung für Signal und Idler ($\lambda_{Pump} = 820 \text{ nm}$).

Energieschwankungen des Seedpulses ausgeglichen und man erhält geringere Schwankungen des verstärkten Pulses.

Abbildung 5.10 zeigt die Abhängigkeit der erzielten Energie des Signalpulses von der Energie des Seedpulses. Man erkennt deutlich an der Abweichung von der Linearität zwischen der Signalenergie und der Seedenergie, daß dieser Aufbau im gesättigten Bereich betrieben wird.

5.2.2.1.1.3 Pulsenergien Für die Pulsenergien von Signal und Idler ergeben sich folgende Werte:

Signal 1,5 - 2 μJ

Idler 1,1 - 1,5 μJ

mit einer Puls-zu-Puls Schwankung von $< 10 \%$.

5.2.2.1.1.4 Pulsdauer Die Pulsdauern von Signal und Idler werden mit einem SHG-Autokorrelator gemessen. Der Aufbau gleicht prinzipiell dem in Kapitel 5.2.1.1.2 beschriebenen SDF-Autokorrelator mit dem Unterschied, daß die Pulse in diesem Fall

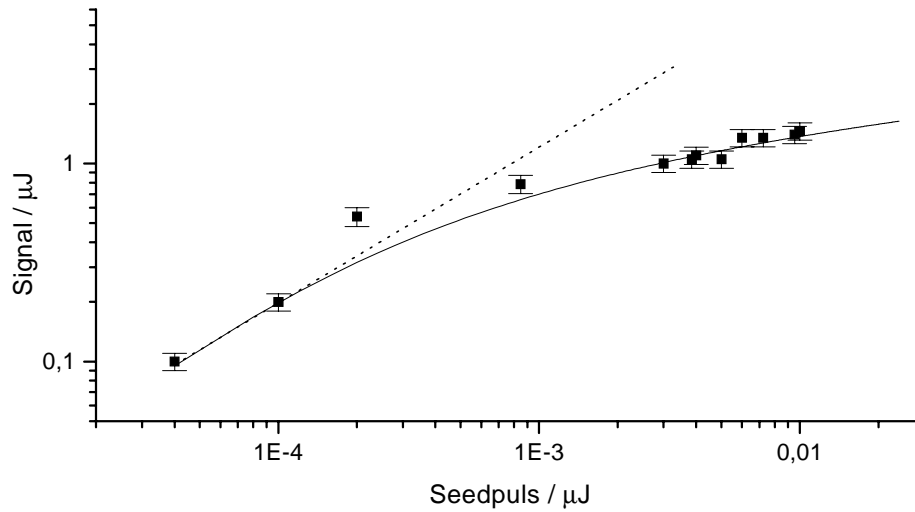


Abbildung 5.10: Ausgangsenergie des Verstärkers in Abhängigkeit von der Energie des Seedpuls. Man erkennt, daß in einem Bereich stabilen Betriebs gearbeitet wird.

auf einen BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 20^\circ$, 2 mm) fokussiert werden. Der NIR-Puls wird durch den Strahlteiler S1, ein BK7-Glasplättchen, in zwei Teilpulse aufgeteilt, gegeneinander verzögert und in einen BBO-Kristall fokussiert. Gemessen wird das SHG-Signal in Abhängigkeit zur relativen Verzögerung der Teilpulse.

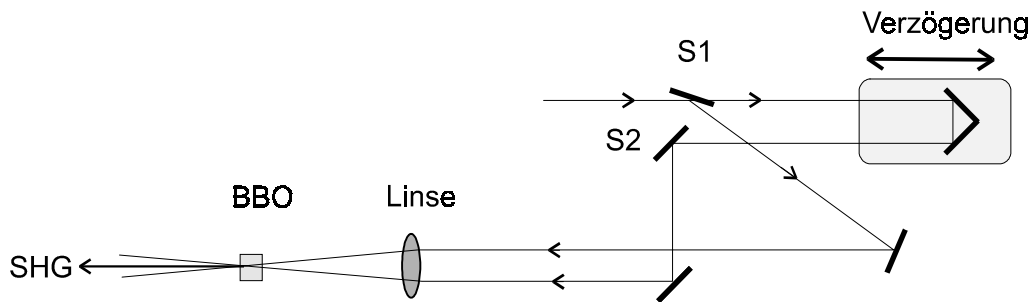


Abbildung 5.11: SHG-Autokorrelator zur Bestimmung der Pulsdauer von Signal und Idler.

Abbildung 5.12 zeigt das gemessene SHG-Autokorrelationssignal für den Signal-Puls. Angepaßt ist eine Korrelationsfunktion bei angenommenem $\text{sech}^2(t)$ -Pulsverlauf. Man ermittelt eine volle Halbwertsbreite (HWB) von $t = 175(7)$ fs, dies entspricht einer Pulsbreite von $\tau = 113(5)$ fs. Es kommt somit zu einer Pulsverkürzung um einen

Faktor von fast 2 ($\tau_{Grundwelle} = 200$ fs) durch den parametrischen Prozeß.

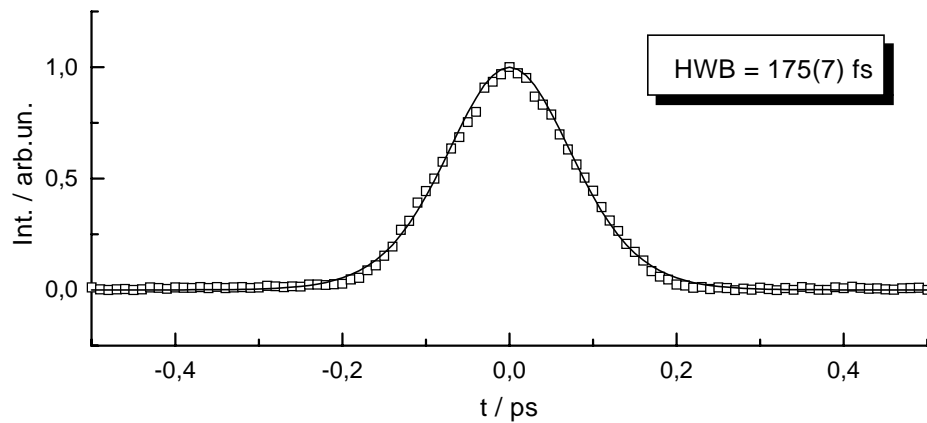


Abbildung 5.12: *SHG-Autokorrelationssignal von Signal, angepaßt für eine $sech^2(t)$ -Pulsform.*

Diese Verkürzung ist auf den hochgradig nichtlinearen Prozeß der Konversion zurückzuführen (siehe z.B. [DR96] oder [Sig86]). Der pulsverlängernde Prozeß der GVD und der GVM zwischen Pumpimpuls und dem NIR-Puls spielen in diesem Fall eine untergeordnete Rolle.

5.2.2.1.2 Zweite Harmonische Die Strahlparameter entsprechen den in Kapitel 5.2.1.1.2 beschriebenen, lediglich die Pulsenergie weicht von diesen Werten ab.

5.2.2.1.2.1 Pulsenergie Für die zweite Harmonische ergibt sich je nach Konversionseffizienz eine Pulsenergie von 15 - 25 μJ , wobei der Maximalwert von 25 μJ nur in Verbindung mit dem nachfolgenden OPG/OPA zu sehen ist. Die maximale Konversionseffizienz liegt höher ($E_{SHGmax} = 60 \mu\text{J}$), jedoch läßt sich mit dem verbleibenden Pumpstrahl bei maximaler Konversion keine Parametrik erzeugen.

5.2.3 Erweiterung des parametrischen Aufbaus, OPG/OPA1/OPA2, SFG-Anordnung

Das Ionisationspotential von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern mit $n \geq 4$ verkleinert sich auf $E_{IP} \leq 23550 \text{ cm}^{-1}$ und ist somit energetisch geringer als die Photonenenergie der zweiten Harmonischen (24390 cm^{-1}). Die benötigte Ionisationsenergie ohne Einphotonen-Ionisation läßt sich mit Hilfe der Summenfrequenzbildung (SFG) zwischen Grundwelle (780 nm - 820 nm) und einem, durch den parametrischen Prozeß gewonnenen, Signal- oder Idler-Puls erreichen. Bei dieser Form der Dreiwellen-Mischung erschließt man den Bereich von 500 - 590 nm ($16950 - 20000 \text{ cm}^{-1}$).

Zunächst wurde versucht, die Konversion mit dem bestehenden Aufbau (Kap. 5.2.2) ohne SHG zu realisieren. Dazu wurde die verbleibende, nichtkonvertierte Grundwelle zum Mischprozeß verwendet. Bei dieser Anordnung ergaben sich Pulsenergien von ca. 600 nJ für die Summenfrequenz. Es zeigte sich jedoch, daß die Pulsenergien für einen Nachweis des Pump-Probe Signals zu gering sind. Daher mußte der optische Aufbau modifiziert werden.

Abbildung 5.13 zeigt eine Prinzipskizze dieser modifizierten Anordnung, die auf dem in Kapitel 5.2.2 beschriebenen OPG/OPA-Aufbau basiert, jedoch eine weitere Verstärkerstufe (OPA2) beinhaltet. Nach der zweiten Verstärkung wird die SFG zwischen dem Laserpuls und dem NIR-Puls (Signal oder Idler) realisiert. Für diesen Aufbau stand nach Austausch einiger Komponenten im Lasersystem eine Pulsenergie von 440 μJ zu Verfügung.

Eine detaillierte Übersicht mit den wichtigsten optischen Komponenten zeigt Abbildung 5.14. Der erste Teil stimmt mit dem oben beschriebenen OPG/OPA-Aufbau (Kap. 5.2.2) überein. Er besteht aus einem temperaturgesteuerten parametrischen Generator und einem winkelseuerten Verstärker. Vor diesem parametrischen Aufbau wird jedoch ein Teil der Pumpstrahlung (110 μJ) durch den Strahlteiler S1 abgetrennt, nur der verbleibende Teil (330 μJ) wird für den ersten OPG/OPA-Aufbau verwendet.

Nach dem OPA1 trennt ein dc-Spiegel (S2) Grundwelle und NIR-Puls. Der NIR-Puls wird auf den OPA2, einen LBO-Kristall (Typ I, $\theta = 27^\circ$, 6 mm), der zweiten Verstärkerstufe, gelenkt und dort mit dem anfangs abgetrennten Teil der Grundwelle

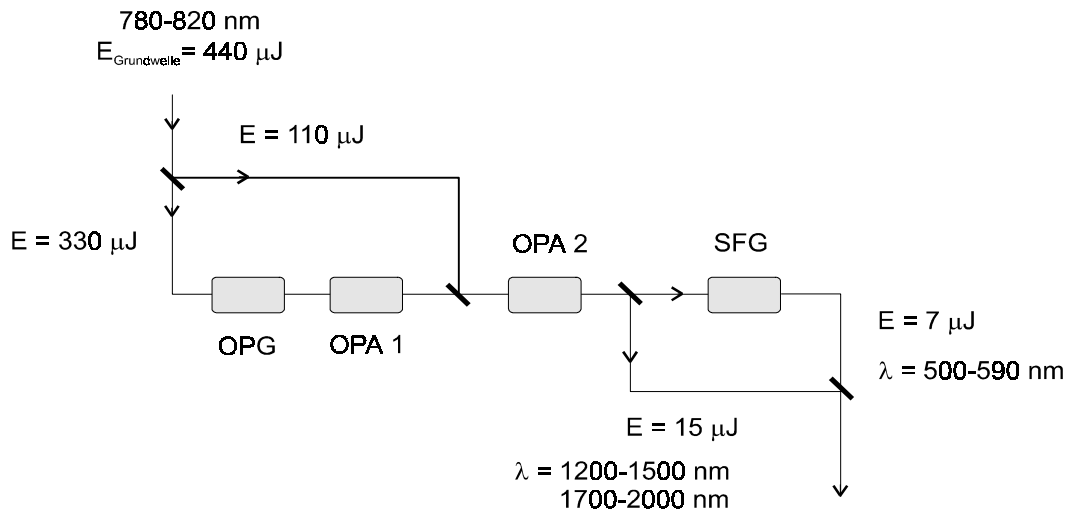


Abbildung 5.13: *Prinzipskizze des optisch parametrischen Aufbaus (OPG/OPA1/OPA2) mit anschließender Summenfrequenzbildung (SFG).*

zeitlich und räumlich überlagert. Zur Strahlanpassung beider Pulse und einer Erhöhung der Pumpintensität wird der Strahldurchmesser der Grundwelle durch ein Teleskop (L4, $f = +300 \text{ mm}$ und L5, $f = -150 \text{ mm}$) um einen Faktor 2 verkleinert. Die Phasenanpassung der zweiten Verstärkerstufe wird über den Kristallwinkel erreicht. Für die exakte zeitliche Anpassung beider Strahlen läßt sich die Wegstrecke des Pumpstrahls vor dem OPA2 durch die Verschiebeeinheit (V2) einstellen. Der zeitliche und räumliche Überlapp sowie der Kristallwinkel werden auf maximale Pulsenergie optimiert.

Hinter dem OPA2 werden Grundwelle, Signal und Idler durch dc-Spiegel (S3, S4, S6) voneinander getrennt. Je nach experimenteller Anforderung wird z.B. Signal für die Clusteranregung verwendet und auf die variable Verzögerungseinheit (V4) geleitet. In diesem Fall verwendet man Idler und Grundwelle zur Summenfrequenzbildung. Durch Austausch der Spiegel S6 und S4 kann man alternativ Idler für die Clusteranregung und Signal für die SFG verwenden. Die exakte zeitliche Überlagerung beider Pulse für den Mischprozeß wird durch die Verzögerungseinheit (V3) erreicht. Da mit dem BBO-Kristall Typ I Phasenanpassung realisiert wird, muß man vor der SFG die Polarisation, in diesem Fall der Grundwelle, mit einem $\lambda/2$ Plättchen um 90° drehen. Die Phasenanpassung der SFG erreicht man über den Kristallwinkel. Mit dc-Spiegeln erfolgt die Trennung des gewünschten generierten Summenfrequenz Pulses von NIR- und Pumpuls. Durch Strahlteiler S8 werden die Pulse wieder vereinigt und verlaufen

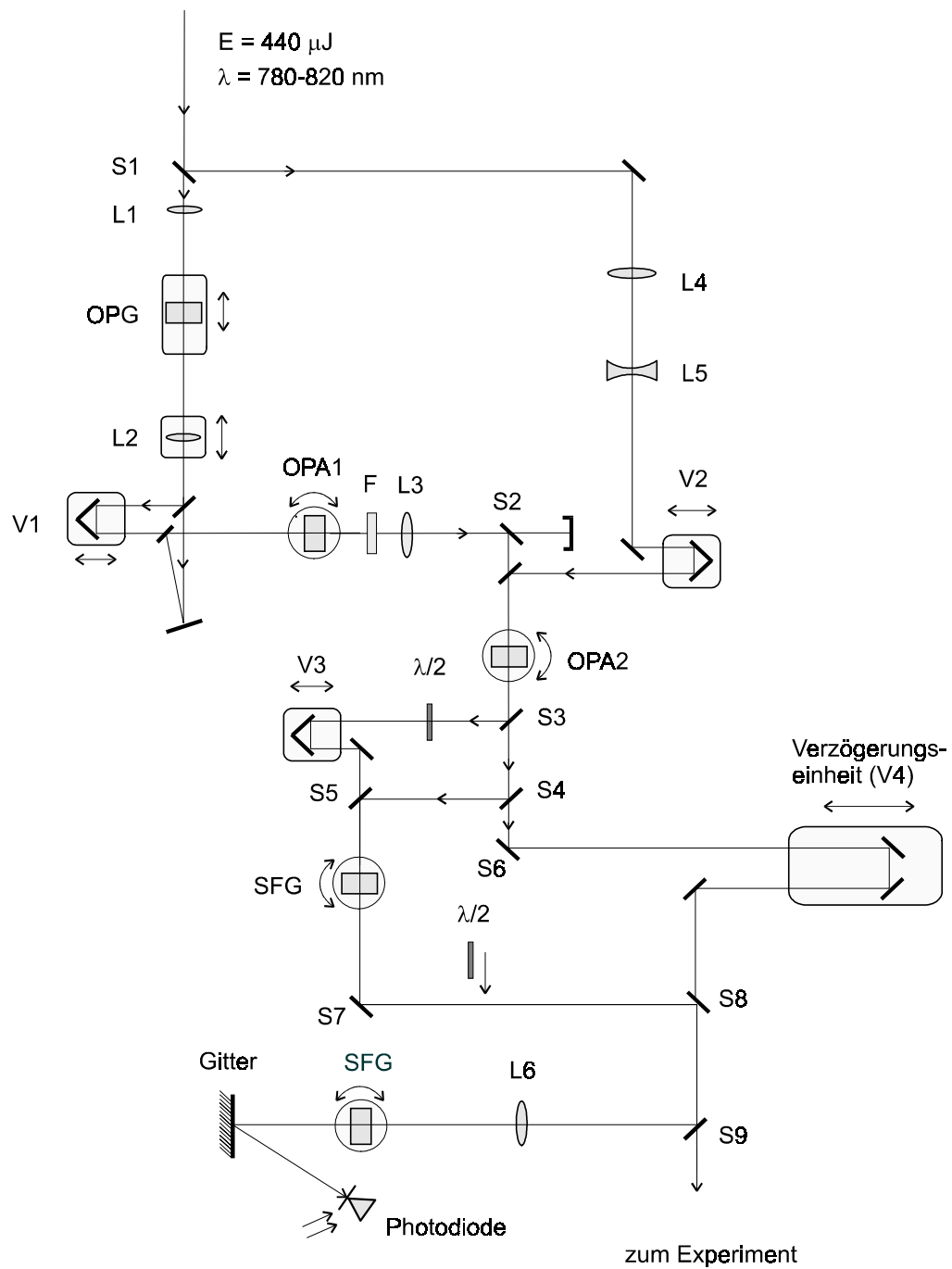


Abbildung 5.14: Optischer Aufbau für den optisch parametrischen Generator mit zwei-stufiger Verstärkung und anschließender Summenfrequenz-Mischung.

kollinear.

Während für die Justage des Signal-Pulses IR-Sensorkarten verwendet werden, muß für die Justage des Idlers die SHG gebildet werden, da in diesem Wellenlängenbereich weder IR-Karte noch Infrarotkameras sensitiv sind. Alternativ ist es auch möglich, mit Hilfe des Energiemeßgeräts Idler zu justieren, wodurch vor allem für die Einkopplung in die Clusterapparatur und die SFG ein erheblicher Justageaufwand entsteht.

Nach der Vereinigung von Pump- und Probepuls ist es durch Einbringen des Spiegels S9 möglich, mit einem Korrelator die Kreuzkorrelation zwischen beiden Pulsen zu bestimmen. Im Korrelatorkristall wird Typ I Phasenanpassung erreicht und so muß in den Strahlengang des Probepulses ein $\lambda/2$ Plättchen gebracht werden, um die Polarisation um 90° zu drehen.

5.2.3.1 Strahlparameter

5.2.3.1.1 Signal und Idler

5.2.3.1.1.1 Spektrale Abstimmbarkeit und Breite Die spektrale Abstimmbarkeit des Aufbaus ist durch die Abstimmbarkeit der Kristalltemperatur des OPG bestimmt. Abbildung 5.9 zeigt den Durchstimmbereich des parametrischen Generators für verschiedene Pumpwellenlängen. Für die Messungen wurde in einem Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur (25°C) und ca. 200°C gearbeitet. Während Idler eine starke Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge zeigt, bleibt die Wellenlänge für Signal fast unverändert. Der Temperaturverlauf ist mit den Daten nach [DGN91], [Kat94] errechnet (siehe Anhang A).

5.2.3.1.1.2 Sättigungsverhalten des OPA Man erkennt durch die Abweichung von der linearen Abhängigkeit zwischen der Energie des Seedpulses und des verstärkten Signalpulses, daß bereits bei geringen Seedenergien ($0,2 \mu\text{J}$) die Verstärkung in Sättigung übergeht und so energetisch stabile Pulse entstehen (Abb. 5.16) Man erhält Puls-zu-Pulsschwankungen von $<10\%$.

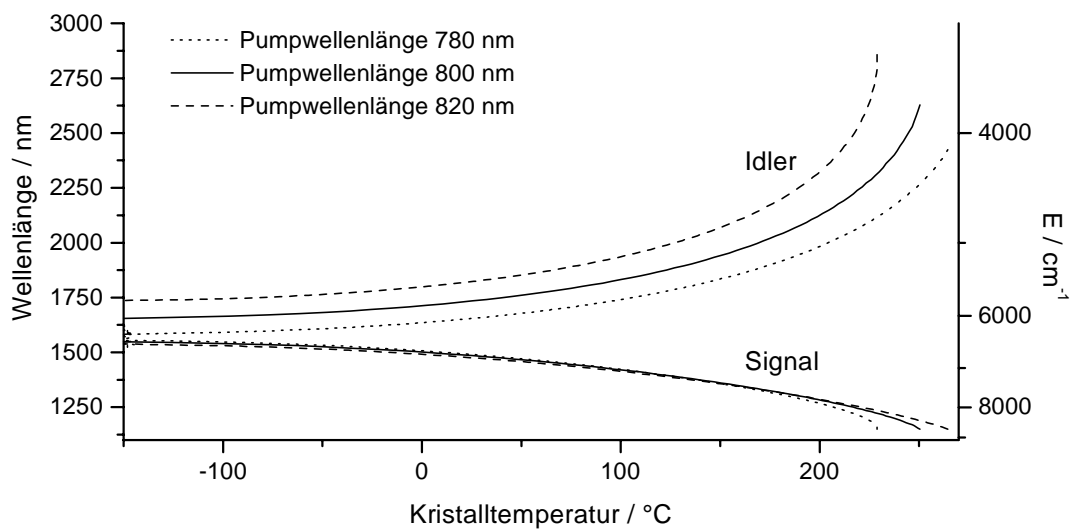


Abbildung 5.15: *Signal- und Idlerwellenlänge in Abhängigkeit der LBO-Kristalltemperatur für verschiedene Pumpwellenlängen.*

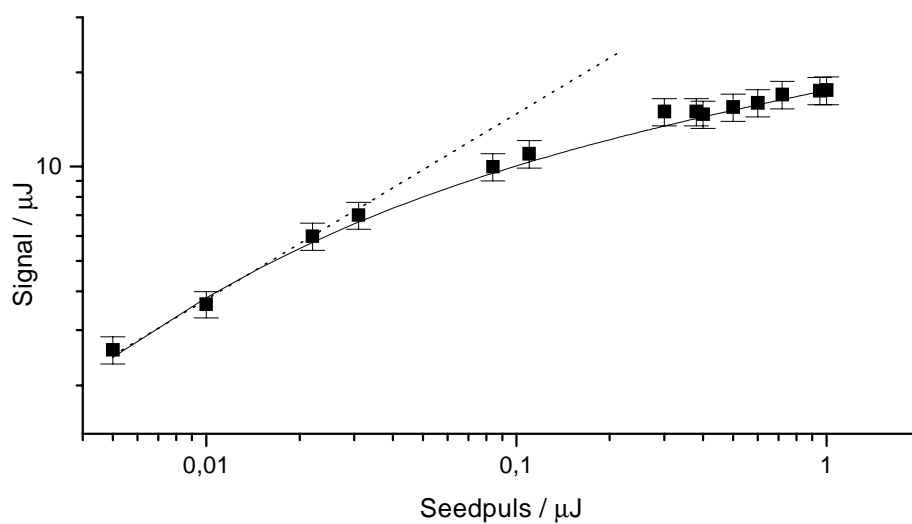


Abbildung 5.16: *Pulsenergie nach der zweiten Verstärkerstufe (OPA2) in Abhängigkeit der Energie des Seedstrahls; man erkennt ein klares Sättigungsverhalten der Verstärkeranordnung.*

5.2.3.1.1.3 Pulsenergien von Signal und Idler Die Pulsenergien werden mit einem geeichten pyroelektrischen Energiemeßgerät bestimmt.

Für die Pulsenergien direkt hinter der Verstärkereinheit ergeben sich folgende Werte:

$$E_{Signal} \quad 17(2) \mu\text{J}$$

$$E_{Idler} \quad 14(2) \mu\text{J}$$

Am Clusterstrahl verbleiben für das Experiment Pulsenergien zwischen $6 \mu\text{J}$ und $8 \mu\text{J}$.

5.2.3.1.1.4 Pulsdauern Die Pulsdauern werden ebenso wie in dem einfach verstärkten Aufbau mit einem SHG-Autokorrelator (siehe Abb. 5.11) bestimmt. Die Pulsdauern sind unabhängig vom verwendeten Wellenlängenbereich. Abbildung 5.17 zeigt das SHG-Autokorrelationssignal des Signalpulses bei einer Wellenlänge von 1400 nm.

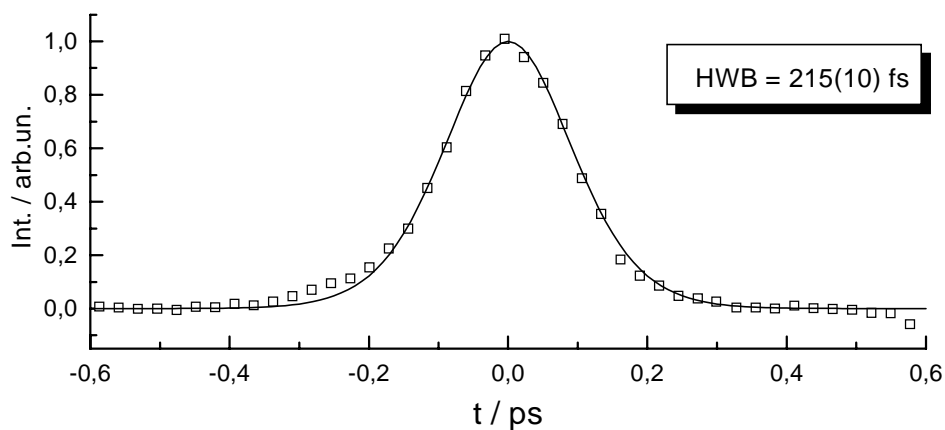


Abbildung 5.17: SHG-Autokorrelationssignal des Signalpulses bei 1450 nm.

Man ermittelt eine Halbwertsbreite von 215(10) fs, was einer Pulsdauer von 140 fs entspricht. Das bedeutet eine Verlängerung durch die zweite Verstärkerstufe von ca. 23 %, die in der GVD im Kristall zwischen der Grundwelle und Signal begründet ist.

5.2.3.1.2 Strahlparameter des SFG-Pulses

5.2.3.1.2.1 Pulsenergie des SFG-Pulses Es ergibt sich eine Pulsenergie von 7(2) μJ direkt hinter der Generation und 5(1) μJ am Clusterstrahl.

5.2.3.1.2.2 Spektrale Durchstimmbarkeit des SFG-Pulses Die Durchstimmbarkeit des SFG-Pulses ist direkt mit der Durchstimmbarkeit von Signal, Idler und der Grundwelle gekoppelt.

Abbildung 5.18 zeigt den spektralen Bereich. Man erkennt, daß bei geeigneter Wahl der Grundwellenlänge der Bereich zwischen 500 - 600 nm ($16670 - 20000 \text{ cm}^{-1}$) vollständig abgedeckt ist.

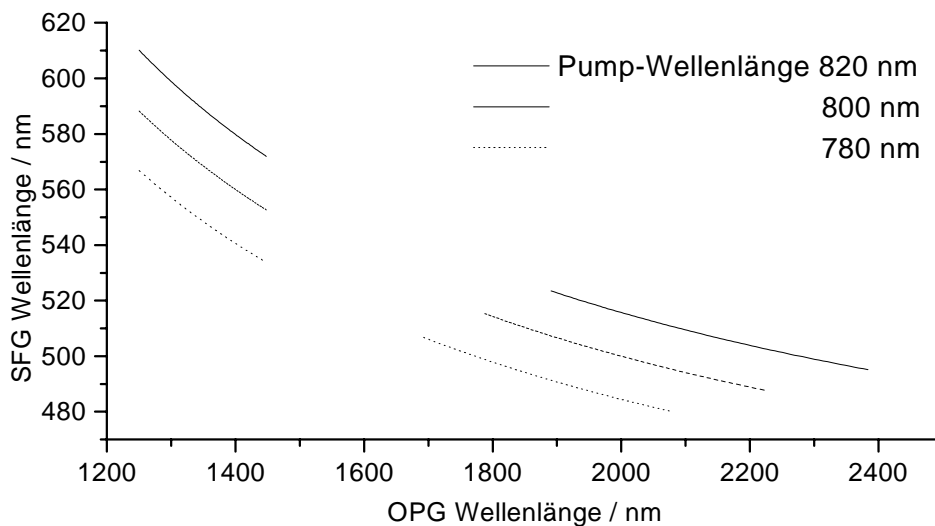


Abbildung 5.18: *Spektraler Durchstimmbereich des SFG-Aufbaus für verschiedene Pumpwellenlängen.*

5.2.3.1.2.3 Pulsdauer des SFG-Pulses Zur Bestimmung der Pulsdauer wird über eine Kreuzkorrelationsmessung die Summenfrequenz zwischen dem Pumpimpuls (Signal oder Idler) und dem Probestimpuls (SFG-Puls) generiert. Der Kreuzkorrelator ist permanenter Bestandteil des optischen Aufbaus (siehe Abb. 5.14) und wird optional durch Einbringen des Spiegels S7 in den Strahlengang benutzt.

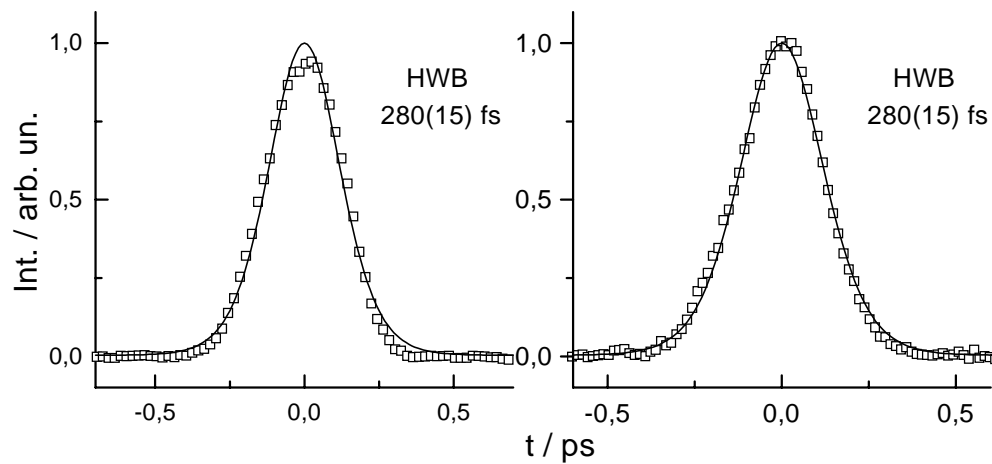


Abbildung 5.19: Kreuzkorrelationssignal zwischen SFG-Puls und Signal (rechts) bzw. SFG und Idler (links).

Bei diesem Aufbau werden die Pulse kollinear durch die Linse L6 ($f = 200$ mm) auf einen BBO-Kristall (Typ I, $\theta = 30^\circ$, 0,3 mm) fokussiert und die Summenfrequenz generiert. Die Trennung der einzelnen Pulse erfolgt durch ein Gitter. Detektiert wird das SFG-Signal mit einer Photodiode in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen Pump- und Probestrahl.

Abbildung 5.19 zeigt das Kreuzkorrelationssignal zwischen dem Signal und SFG-Puls (links) bzw. Idler- und SFG-Puls (rechts). Es ergibt sich eine Kreuzkorrelationsbreite von $t = 280(15)$ fs. Mit der Kenntnis der Pulsdauer von Signal bzw. Idler Puls ergibt sich für die Summenfrequenz eine Pulsdauer von $\tau_{SFG} = 220$ fs.

5.2.4 Zusammenfassung der Strahlparameter

Bei der Konversion der Laserpulse ergeben sich für die verschiedenen vorgestellten Aufbauten folgende Strahlparameter:

	$\Delta\lambda$	τ	$E_{Gen.}$	$E_C.$	$I_C.$
Grundwelle und Zweite Harmonische					
Grundwelle	760 - 840 nm (11900-13160 cm^{-1})	200 fs	330 μJ 440 μJ	200 μJ 270 μJ	12 GW/cm^2 17 GW/cm^2
Zweite Harmonische	380 - 420 nm (23810-26320 cm^{-1})	190 fs	80 μJ 100 μJ	60 μJ 75 μJ	3,9 GW/cm^2 4,9 GW/cm^2
OPG/OPA und SHG					
Signal	1300-1450 nm (6900-7690 cm^{-1})	115 fs	2 μJ	1,5 μJ	170 MW/cm^2
Idler	1680-2100 nm (4760-5950 cm^{-1})	115 fs	1,5 μJ	1,1 μJ	120 MW/cm^2
SHG	390-410 nm (24390-25640 cm^{-1})	190 fs	15-25 μJ	10-19 μJ	950 MW/cm^2
OPG/OPA1/OPA2 und SFG					
Signal	1300-1450 nm (6900-7690 cm^{-1})	140 fs	18 μJ	8 μJ	710 MW/cm^2
Idler	1680-2100 nm (4760-5950 cm^{-1})	140 fs	14 μJ	6 μJ	540 MW/cm^2
SFG	490-600 nm 16670-20410 cm^{-1}	220 fs	7 μJ	5 μJ	30 MW/cm^2

Tabelle 5.1: Strahlparameter für die verwendeten verschiedenen optischen Aufbauten, $\Delta\lambda$ -spektraler Abstimmbereich, τ -Pulsdauer, $E_{Gen.}$ -Pulsenergie nach der Generation, $E_C.$ -Pulsenergie am Clusterstrahl, $I_C.$ -Intensität am Clusterstrahl

5.3 Die Molekularstrahlapparatur

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von Natrium-Ammoniak-Mischclustern untersucht. Abbildung 5.20 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Clusterrapparat. Sie besteht im wesentlichen aus 3 Bereichen:

- der Clusterquelle, hier wird der Mischcluster Strahl präpariert;
- dem Wechselwirkungsbereich mit der Laserstrahlung, hier werden die Cluster durch die Laserpulse angeregt und ionisiert;
- dem Clusternachweis, hier werden die ionisierten Cluster massenselektiv nachgewiesen.

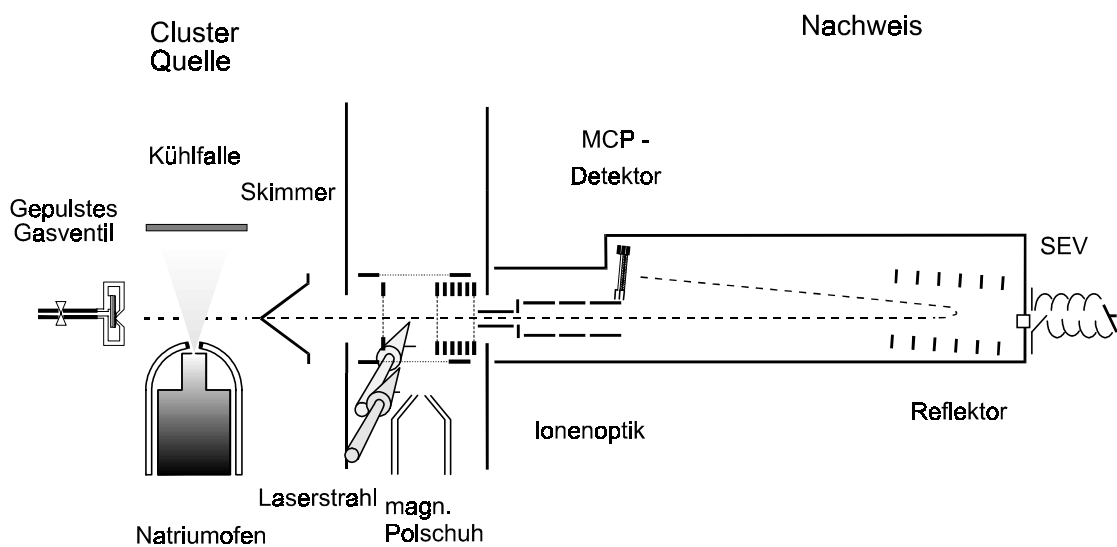


Abbildung 5.20: Die Clusterrapparat, bestehend aus der Clusterquelle, dem Anregungs- und Ionisationsbereich und dem Clusterionen Nachweis.

Die verschiedenen Bereiche der Apparatur werden nun im Einzelnen kurz beschrieben, eine ausführliche Beschreibung findet man in [Höh96] und [Nit93].

5.3.1 Die Clusterquelle

Die Mischcluster werden in einer sogenannten „Pick-Up“ Quelle erzeugt, mit der es C.P. Schulz [Sch87] erstmals gelang, neutrale Mischcluster zu erzeugen. Dabei wird ein effusiver Natriumstrahl mit einem Überschall-Ammoniak-Molekülstrahl gekreuzt, so daß sich im Kreuzungsbereich die Mischcluster bilden. Abbildung 5.21 zeigt die Clusterquelle.

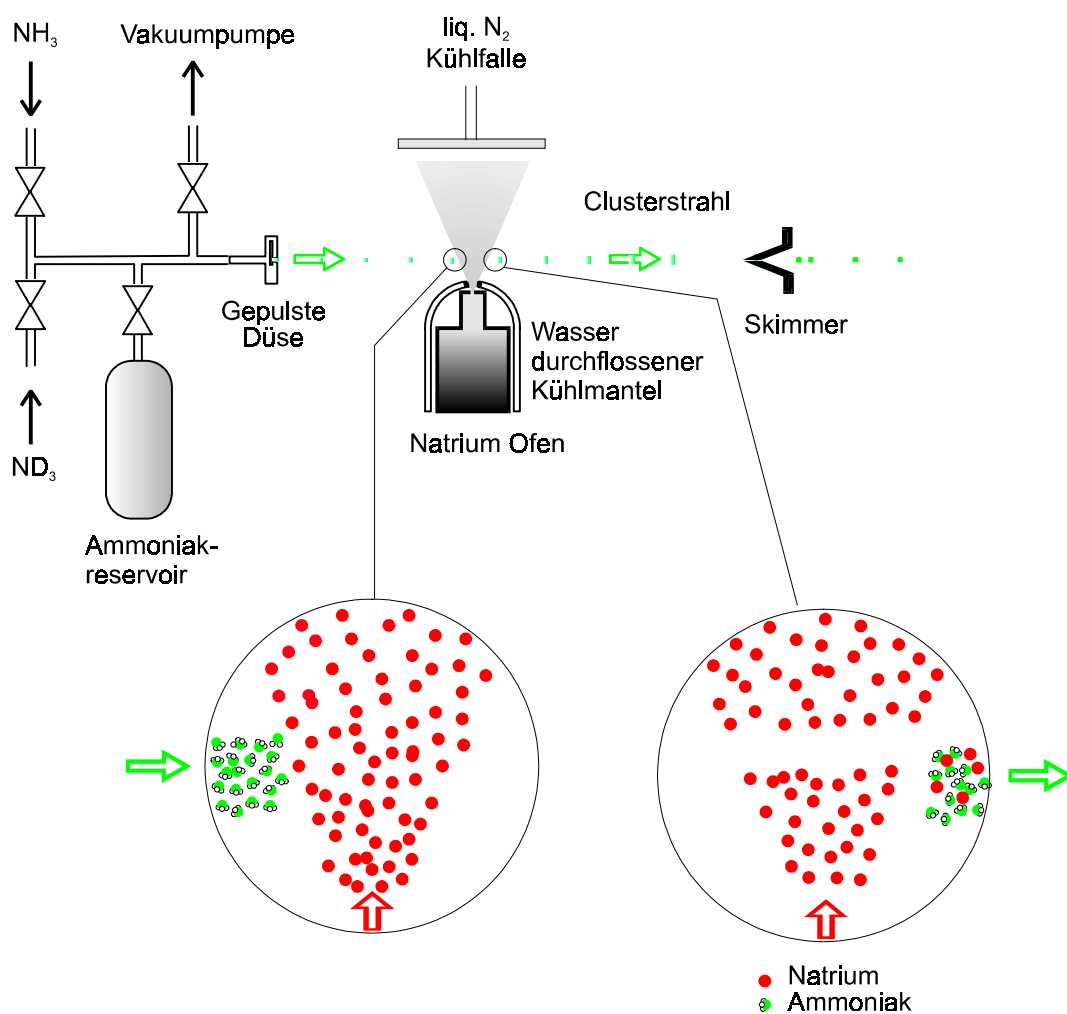


Abbildung 5.21: Die Clusterquelle: das Natrium wird im Ofen verflüssigt, man erhält einen Natrium-Gasstrahl den senkrecht ein Ammoniak-Strahl kreuzt, im Kreuzungsbereich bilden sich die Mischcluster.

Der Natrium-Strahl tritt aus der $150\ \mu\text{m}$ großen Düsenöffnung eines Natrium-Ofens, der mit einer Temperatur von 450°C betrieben wird. Um ein Verstopfen der

Düse durch kondensierendes Natrium zu vermeiden, wird die Düse separat auf eine Temperatur von ca. 600°C geheizt. Zum Schutz der Clusterapparatur, vor allem der Ammoniak-Gasdüse, vor Wärmestrahlung, ist der Natrium-Ofen von einem wasser-durchflossenen Kühlmantel umgeben. Der Kühlmantel hat zusätzlich die Aufgabe, den Natrium-Strahl einzugrenzen und somit die Kammer und vor allem die Gasdüsen-öffnung vor Natrium-Kondensation zu schützen. Dabei wird der Gasstrahl auf einen Öffnungswinkel von ca. 30° begrenzt. Die Strahlbedingungen bleiben während eines Meßtages annähernd konstant, da sich der Strahl nur in den Randbereichen durch Kondensation an dem Kühlmantel einschnürt. Im Kern des Natrium-Strahls ist die Natriumdichte annähernd konstant und nur von der Ofentemperatur abhängig. Nach 1,5 Meßtagen ist der Clusterstrahl derart durch Kondensation eingeschnürt, daß der Kühlmantel gereinigt werden muß. Über dem Kreuzungsbereich befindet sich eine, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle, die ein Großteil des Natrium-Strahls durch Kondensation abfängt.

Der Ammoniak-Strahl expandiert aus einer gepulsten Piezodüse [Ger91] (Durchmesser ca. 0,3 mm) mit einem Druck von ca. 2 bar ins Vakuum. Die Düsenfrequenz ist variabel bis 1 kHz regelbar. Der Hintergrunddruck in der Kammer muß so gewählt werden, daß die Distanz zwischen Düse und Skimmer kleiner ist als die Entfernung zwischen Düsenöffnung und der Machscheibe [Sco88], wobei die empirische Formel gilt:

$$\frac{z}{d} = 0,67\sqrt{p_0/p_1}. \quad (5.1)$$

Hierbei ist z = Abstand zwischen Düse und Machscheibe, d = Düsendurchmesser, p_0 = Druck vor Düsenaustritt und p_1 = Hintergrunddruck. Um diesen Wert nicht zu unterschreiten, ist eine Pulsrepetitionsrate bis 250 Hz möglich.

Durch die Expansion ins Vakuum kühlt der Gasstrahl adiabatisch ab, zudem kommt es zu einer geometrischen Abkühlung (siehe z.B. [Dem87]). Der Gaspuls hat eine zeitliche Ausdehnung von ca. 100 μ s mit einer Geschwindigkeit von 630 m/s und entsprechend einer Länge von ca. 6,5 cm. Im Kreuzungsbereich von Natrium- und Ammoniak-Strahl bilden sich die Mischcluster. Nach ca. 5 cm Flugstrecke befindet sich der Skimmer (Öffnungsdurchmesser ca. 1,5 mm), der den Kernstrahl abtrennt. Durch die Form des Skimmers wird verhindert, daß der von ihm abgeschälte Teil des Gasstrahls in sich reflektiert wird und durch Stöße den ankommenden Gasstrahl stört.

Eine hohe Flexibilität in der Gaszufuhr ist zwingende Voraussetzung für Unter-

suchungen unterschiedlicher Isotopengemische mit gleichen Meßparametern. Bei Messungen mit partiell deuterierten Clustern ist es nicht möglich, mit einem festen Mischungsverhältnis ausreichend hohe Intensitäten für jedes Isotop zu erzielen, von daher müssen verschiedene Mischungsverhältnisse verwendet werden. Für die Ammoniakmischung wird ein Reservoir mit einem Volumen von ca. 1 l verwendet und mit einem bestimmten Verhältnis von NH_3 zu ND_3 gefüllt. Im Reservoir kommt es durch eine oberflächenkatalysierte Reaktion zum Isotopenaustausch [LB91, Som81]. Mit einem Gasdruck von 4 bar im Reservoir erhält man eine Gasmenge, die für die Dauer einer Messung (ca. 30 min) unter gleichbleibenden Molekularstrahl Bedingungen ausreicht. Nach einer Messung läßt sich schnell ein neues Mischungsverhältnis herstellen. Das genaue Mischungsverhältnis ergibt sich aus der Intensitätsverteilung der Isotope im Massenspektrum. Abbildung 5.22 zeigt die Isotopenverteilung von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_1$. Angenommen ist eine binomiale Isotopenverteilung sowie ein gaußförmiges Intensitätsprofil der einzelnen Isotope. Bei dieser Messung ergibt sich ein Mischungsverhältnis von 67 / 33. Die Asymmetrie der einzelnen Isotopenintensitäten wird auf metastabile Fragmentprodukte zurückgeführt.

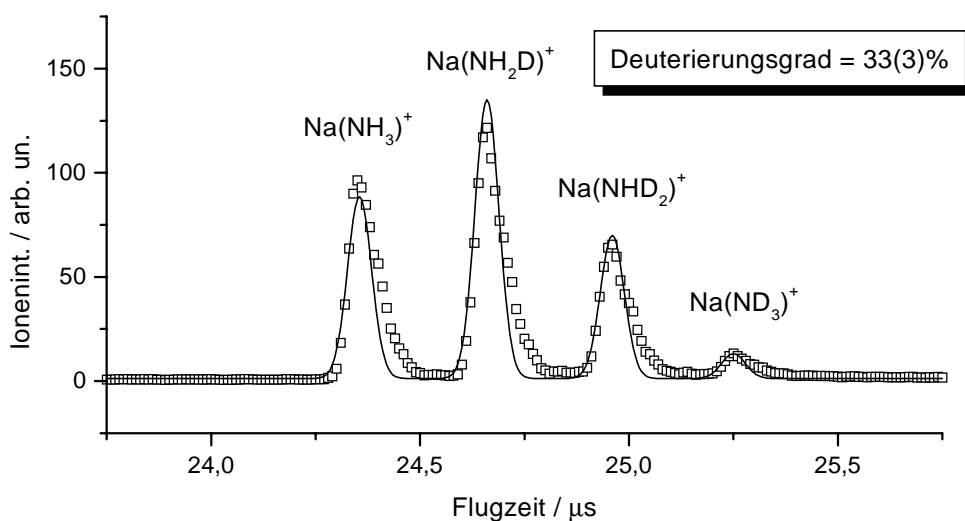


Abbildung 5.22: Isotopenverteilung für $\text{Na}(\text{Ammoniak})_1$ bei einem Mischungsverhältnis von $H/D = 67/33$.

Die Quellkammer wird durch eine Öl-Diffusionspumpe (Leybold, DI 6000/10) evakuiert. Als Vorpumpe dient eine Wälzkolbenpumpe (Alcatel 2030). Mit dieser Pumpenanordnung wird ein Betriebsdruck von $8 \cdot 10^{-8}$ mbar und ein Meßdruck bei 250

Hz von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar erreicht. Der Meßdruck wird weniger von dem Ammoniak-Expansionsdruck, sondern vielmehr von den Düsenparametern, wie Repetitionsrate (250 Hz) und Öffnungsdauer bestimmt.

5.3.2 Anregungs- und Ionisationsbereich, Ionennachweis

Nach der, durch den Skimmer und ein Ventil getrennten, Quellkammer, gelangt der neutrale Clusterstrahl in die differentiell gepumpte Anregungs- und Nachweiskammer. Hier werden die Cluster zwischen den ersten 2 Netzen des Flugzeit-Massenspektrometers in Wiley-McLaren Anordnung [WM55] angeregt und ionisiert. Nach der, aus 2 Feldern bestehenden, Beschleunigungsstrecke folgt eine feldfreie Flugstrecke (90 cm), an deren Ende sich ein Ionenspiegel, der Reflektor, befindet. Im Reflektor wird im Gegensatz zur Beschleunigungsanordnung auf Netze verzichtet, um die Transmission nicht weiter zu erniedrigen.

Der Reflektor ist um 2.5° gegen die horizontale Strahlachse geneigt und reflektiert die Ionen nach einer weiteren feldfreien Flugstrecke (50 cm) auf einen MCP-Detektor in Chevron-Anordnung. Das Prinzip des reflektierenden Massenspektrometers wurde erstmals von Mamyryn et al. [MKS73] realisiert, eine genaue Beschreibung mit Berechnungen dieses reflektierenden Flugzeit-Massenspektrometers findet sich in der Diplomarbeit von C. Hüglin [Hüg92] sowie in [Höh96].

Das Massenspektrometer kann alternativ auch linear betrieben werden. Dies ermöglicht neutrale, metastabile Fragmentprodukte nachzuweisen und zu identifizieren. In diesem Fall werden die Moleküle mit einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) detektiert. Diese Option wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

Die Anregungs- und Nachweiskammer wird durch 2 Turbomolekular Pumpen (Pfeiffer/Balzers, TPU 170) evakuiert. Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe (Alcatel 2020). Mit dieser Pumpenanordnung erreicht man einen Betriebsdruck von $8 \cdot 10^{-8}$ mbar und einen Meßdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Abbildung 5.23 zeigt einen Überblick über ein Natrium-Ammoniak Massenspektrum. Bei dieser Messung handelt es sich um ein Pump-Probe Massenspektrum, welches mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Pump} = 818$ nm und einer Ionisationswel-

lenlänge von $\lambda_{\text{Probe}} = 409$ nm bei einer relativen Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepuls von $\Delta t = 0$ aufgenommen ist. Unter der Annahme einer Binomialverteilung der Isotope erkennt man am Intensitätsverhältnis der verschiedenen $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ Moleküle ein Mischungsverhältnis von H / D von ca. 1 / 1. Für die Cluster mit $n \geq 4$ erfolgt eine Einphotonen-Ionisation durch den Probepuls. Bei Clustern mit $n \geq 7$ wird die Trennung der verschiedenen Isotope aufgrund der Massenauflösung ($m/\Delta m = 310$) des Spektrometers schwierig. Da jedoch partiell deuterierte Cluster nur für $n = 1$ und $n = 2$ untersucht wurden, ist die Auflösung für die Experimente, auch für die Untersuchungen an größeren Clustern, ausreichend.

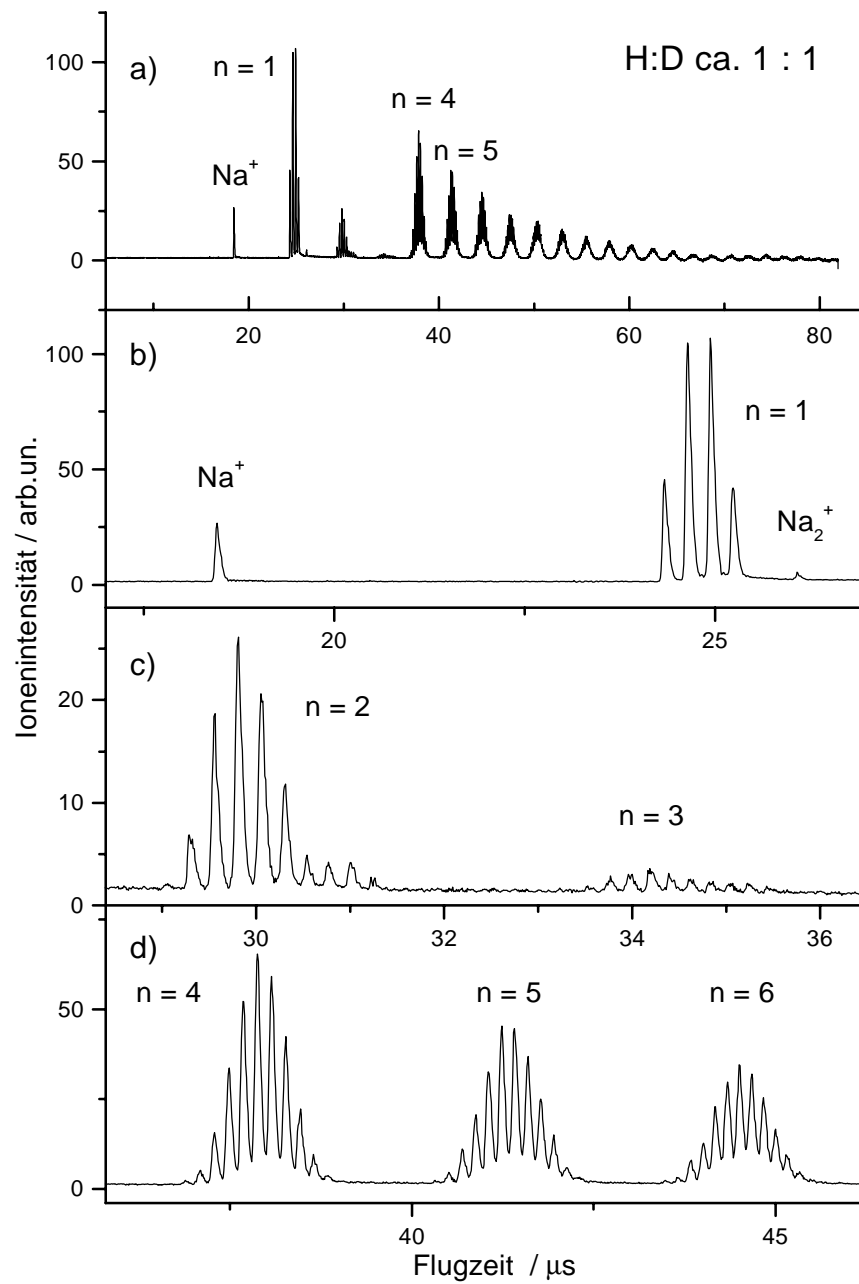


Abbildung 5.23: Isotopenverteilung im Flugzeitmassenspektrum von Natrium-Ammoniak Clustern, n = Anzahl der angelagerten Ammoniakmoleküle. Das Mischungsverhältnis von NH_3 / ND_3 beträgt ca. 1 / 1; a) Gesamtübersicht des Spektrums, b)-d) Teilausschnitte.

5.4 Steuerung des Experiments, Datenaufnahme

Abbildung 5.24 zeigt die verschiedenen Komponenten des Experiments, die synchronisiert und gesteuert werden müssen.

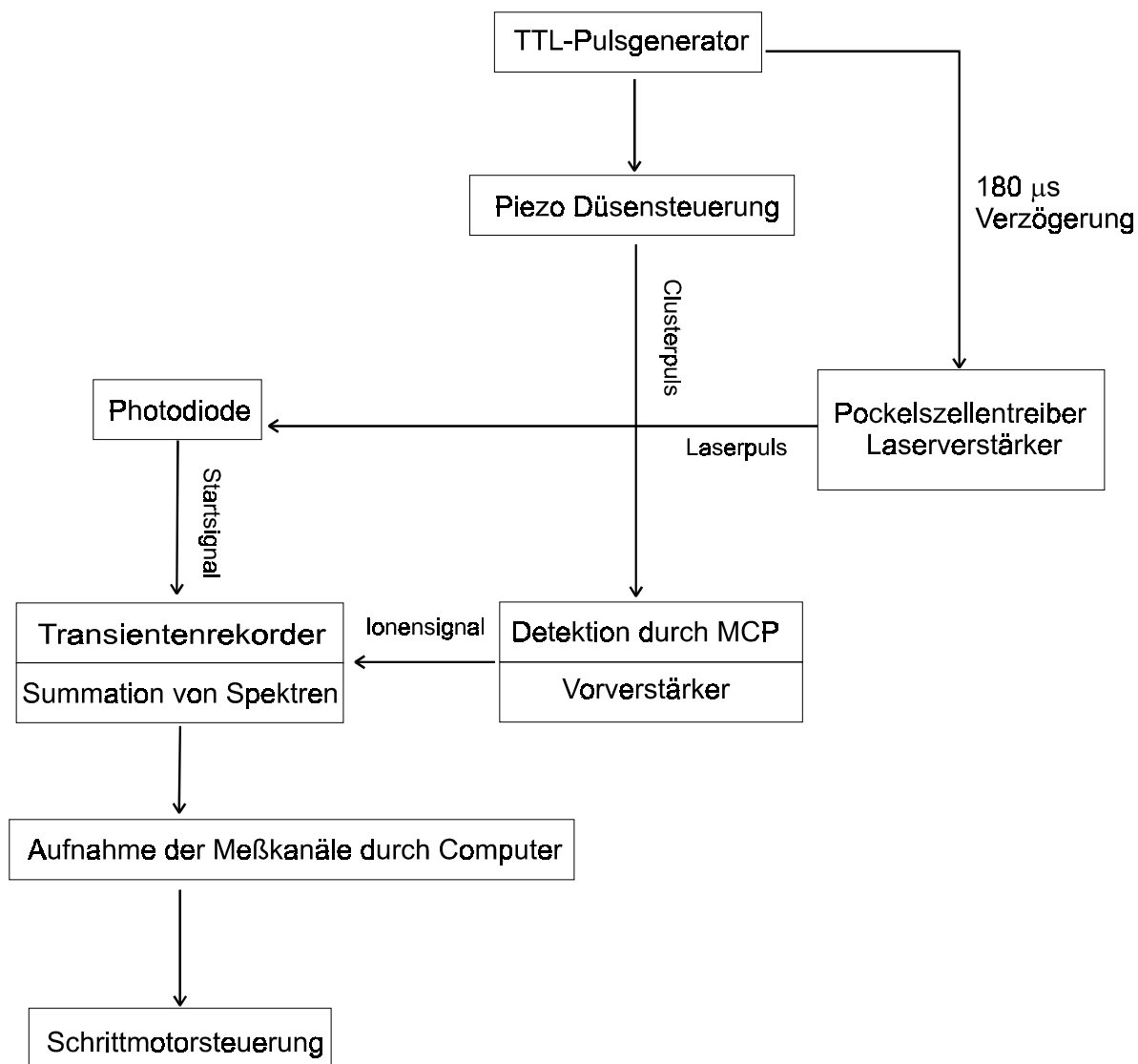


Abbildung 5.24: Schematische Darstellung der Steuerung des Experiments.

Ein 6-Kanal TTL-Pulsgeber übernimmt die zentrale Synchronisation des Experiments. Die Repetitionsrate ist variabel bis zu 1 kHz einstellbar. Die einzelnen Kanäle können mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten und einer Genauigkeit von $1 \mu\text{s}$ angesprochen werden. Zunächst wird die Piezodüse angesteuert, ein Gaspuls wird erzeugt,

der nach ca. $180 \mu\text{s}$ die Anregungs- und Nachweiskammer erreicht. Nach dieser Verzögerung gibt der Pulsgeber ein Schaltsignal an die Pockelszellen-Ansteuerung des Laserverstärkers und ein Laserpuls wird emittiert. Der Laserstrahl wird konvertiert, ionisiert die Cluster und trifft hinter der Clusterapparatur auf eine Photodiode (vergleiche Abb. 5.1), die einen Steuerpuls als Startsignal für den Transientenrekorder liefert. Die ionisierten Cluster treffen nach einer Flugzeit von ca. $40 \mu\text{s}$ auf die Multichannelplates (MCP). Das Signal der MCPs wird durch einen Vorverstärker (Novelec, Typ AD100B) um einen Faktor 5 - 50 verstärkt, an den Transientenrekorder (Fa. DSP, Typ 2001AS, Zeitauflösung 10 ns, Auflösung 8 bit) geleitet und digitalisiert. Zur Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses wird eine vorher festgelegte Anzahl von Spektren mit einem Datenspeicher (Fa. DSP, 4001) addiert (typisch 150 Spektren), anschließend im Meßcomputer gespeichert.

Für die Übertragung der Messungen lassen sich Zeitkanäle festlegen, die an den Rechner übertragen werden. So wird bei Pump-Probe Messungen nicht das gesamte Spektrum übertragen, sondern lediglich das vorher festgelegte Zeit-, d.h. Massenfenster. Auf diese Weise wird die Datenmenge erheblich reduziert und die Meßzeit verkürzt.

Ist ein Datensatz übertragen, wird vom Meßrechner über eine IEEE-Schnittstelle die Schrittmotorsteuerung der Verzögerungseinheit um eine vorher festgelegte Wegeinheit weitergefahren.

Eine genaue Beschreibung des Meßprogramms findet sich in [Höh96].

