

Kapitel 6

Zusammenfassung

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

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

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

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

Die Untersuchung des Gases ClO_2 in verschiedenen Lösungsumgebungen mit Laserpulsen um 400 nm (Anregung und Abtastung) und einer zeitlichen Auflösung von 50 fs werden in Kapitel 4 dargestellt. Ziel ist es, die Photodissoziationsdynamik in Flüssigkeiten unterhalb einer Zeitdauer von 1 ps nach resonanter Anregung des ersten elektronischen Niveaus (${}^2\text{A}_2$) zu klären. Als polare Umgebungen des ClO_2 dienen Wasser und Acetonitril, als unpolare Cyclohexan. Das zeitliche Verhalten innerhalb der ersten 300 fs erweist sich in den drei Lösungsmitteln als vergleichbar. Die Moleküle verlassen (mit unterschiedlicher Effizienz) den Franck-Condon-Bereich für stimulierte Emission in den Grundzustand. In Wasser kehrt ein geringer Teil der Moleküle in diesen Bereich zurück, um innerhalb der nächsten ps aus dem gebildeten Lösungsmittelkäfig zu entweichen. In Cyclohexan läuft dieser Prozess deutlich effektiver ab, nahezu alle Moleküle kehren mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ps in den Bereich der stimulierten Emission in den Grundzustand zurück. Anders dagegen das Verhalten von ClO_2 in Acetonitril, dessen gebildeter Lösungsmittelkäfig nach spektroskopischen Untersuchungen vergleichbar mit dem des Wassers sein sollte. Hier verlassen 25% der Moleküle den Lösungsmittelkäfig mit einer Zeitkonstanten von 420 fs, während der übrige Anteil in den Bereich der stimulierten Emission zurückkehrt, wie wir es für eine hohe Lösungsmittelbarriere erwarten. Das Auftreten kohärent angeregter Schwingungsniveaus von ClO_2 mit einer Periode von 102 fs in allen Lösungsmitteln steht im Widerspruch zu bisherigen Messungen von ClO_2 , sowohl in Flüssigkeiten, als auch in der Gasphase.

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird mit der impulsiven Ramananregung von gasförmigem SF_6 mit Laserpulsen, die kürzer als die Schwingungsperiode des Moleküls (43 fs) sind, die Erzeugung neuer, langwelliger spektraler Komponenten studiert. Im Vergleich mit der Theorie wird gezeigt, dass die Frequenzverschiebung nur

mit Pulsen unterhalb der Schwingungsdauer der ramanaktiven Mode des angeregten Gases möglich ist. Der Unterschied zum konkurrierenden Prozess der Selbstphasenmodulation im Medium, der eine symmetrische Verbreiterung um die zentrale Wellenlänge hervorruft, wird diskutiert. Zentrales Element der experimentellen Untersuchung ist die Hohlleiter, die zur Pulskompression und effektiven Wechselwirkungskammer des Laserpulses mit dem ramanaktiven Medium eingesetzt wird. Die Anregung des SF₆ mit Pulsdauern von 22 fs (800 nm) und der Abtastung mit 400 nm (11 fs) zeigt im Experiment die ausschließliche Schwingung der A_{1g}-Mode. Die spektrale Verschiebung nach Anregung mit intensiven Laserpulsen unter 40 fs bei 400 nm beträgt in Abhängigkeit des Gasdrucks mehr als 45 nm. Verschiebungen bis 80 nm konnten bei einem Gasdruck von 3 bar realisiert werden. Die Kompression des frequenzverschobenen Spektrums demonstriert die Erzeugung abstimmbarer Laserpulse mit einer Dauer bis herab zu 16 fs.

