

Anhang A

A.1 Phasenanpassung in einachsigen Kristallen

Wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, lässt sich bei der Wechselwirkung von drei optischen Wellen in nichtlinearen Medien Phasenanpassung $\Delta \vec{k} = 0$ nur in doppelbrechenden Kristallen mit unterschiedlich polarisierten Wellen erreichen.

Optisch einachsige Kristalle besitzen (nur) eine Vorzugsrichtung (optische Achse) und in der Folge zwei Hauptwerte für den Brechungsindex: Der ordentliche Brechungsindex n_o wirkt auf die Komponenten des elektrischen Feldes, die zur optischen Achse senkrecht polarisiert sind, der außerordentliche Brechungsindex n_e auf die Komponenten paralleler Polarisation. Gilt $n_o > n_e$, so wird der Kristall als optisch negativ, im Fall von $n_o < n_e$ als optisch positiv bezeichnet.

Dabei wird die Hauptebene durch die optische Achse und die Ausbreitungsrichtung \vec{k} festgelegt. Ein senkrecht zu dieser Ebene polarisierter ordentlicher Strahl erfährt immer den Brechungsindex n_o , der Brechungsindex $n^e(\theta)$ eines in dieser Ebene polarisierten außerordentlichen Strahls ist von dem Winkel θ zwischen optischer Achse und \vec{k} abhängig [DGN99]:

$$n^e(\theta) = n_o \cdot \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \theta}{1 + (n_o/n_e)^2 \tan^2 \theta}} \quad \text{mit} \quad n^e(90^\circ) = n_e \quad (\text{A.1})$$

Die Hauptwerte $n_{o/e}(\omega)$ des Brechungsindex sind für viele Kristalle bestimmt und in den Sellmeier-Gleichungen [Nik97] festgehalten worden.

Desweiteren unterscheidet man in Phasenanpassung durch Typ I - und

Typ II - Wechselwirkung. Typ I bedeutet, dass die Welle mit der größten Trägerfrequenz ω_3 senkrecht zu den beiden anderen Wellen polarisiert ist. Der allgemeinen Konvention $\omega_1 \leq \omega_2 \leq \omega_3$ folgend wird dies bei optisch negativen Kristallen auch als ooe- Wechselwirkung bezeichnet. „o“ steht hier für ordentlich und „e“ für außerordentlich. Bei optisch positiven Kristallen muss es dementsprechend eeo- Wechselwirkung sein.

Typ II - Wechselwirkung liegt dann vor, wenn die Wellen mit den niedrigeren Trägerfrequenzen ω_1 und ω_2 senkrecht zueinander polarisiert sind. Im optisch negativen Kristall kann dies entweder eoe- oder oee- Wechselwirkung, im optisch positiven Kristall oeo- oder eoo- Wechselwirkung bedeuten.

Generell wird bei einachsigen Kristallen die Phasenanpassung alleine durch Variation des Polarwinkels θ bewerkstelligt. Der Azimutalwinkel φ , die Projektion von \vec{k} auf ein durch die Kristallsymmetrie vorgegebenes rechtwinkliches Koordinatensystem, geht in die Bestimmung der Phasenanpassung nicht ein. Er beeinflusst aber die Höhe der Nichtlinearität.

Bei der Ausbreitung außerordentlicher Strahlen in einem einachsigen Kristall stimmen im Allgemeinen der Poynting-Vektor und die Ausbreitungsrichtung nicht überein, sondern schließen den Winkel $\rho(\theta)$ ein:

$$\rho(\theta) = \pm \arctan [(n_o/n_e)^2 \cdot \tan \theta] \mp \theta \quad (\text{A.2})$$

Hier steht oberes Vorzeichen für optisch negative und unteres Vorzeichen für optisch positive Kristalle. Dies führt bei fokussierter Laserstrahlung dazu, dass ordentlicher und außerordentlicher Strahl nach der “Walk-Off”- Länge L_ρ räumlich auseinanderlaufen.

$$L_\rho(\theta) = \sqrt{\pi} \cdot w_0 / \tan \rho \quad (\text{A.3})$$

Dabei steht w_0 für den Tailenradius eines fokussierten Gauß-Strahls:

$$w_z^2 = w_0^2 + (\lambda z / n\pi w_0)^2.$$

Dieser Effekt kann durch Verwendung kurzer Kristalle und schwach fokussierter Strahlen reduziert werden.

A.2 Flugzeitmassenspektrometer

Ein Flugzeitmassenspektrometer besteht im einfachsten Fall aus zwei parallelen Drahtnetzen, zwischen denen ein homogenes elektrisches Feld U_1/d_1 anliegt. Zwischen diesen Drahtnetzen werden die Ionen erzeugt (Abstand zum potenzialfreien Netz: s , siehe Abbildung A.1) und auf die Geschwindigkeit $v(s) = (2U_1 \cdot s/d_1 \cdot q/m)^{1/2}$ beschleunigt. Mit dieser Geschwindigkeit durchlaufen sie eine feldfreie Strecke l .

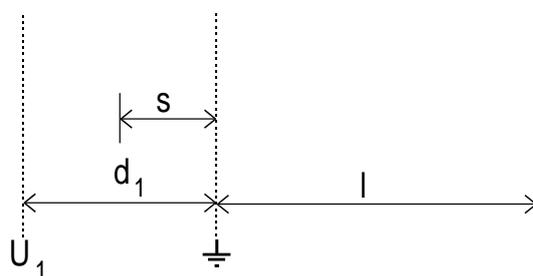


Abb. A.1: Schema: Lineares TOF mit einfachem Beschleunigungsfeld

Vernachlässigt man die Anfangsgeschwindigkeit der Ionen, dann gilt für die Gesamtflugzeit T unter Berücksichtigung der Beschleunigungsstrecke:

$$T(s) = \frac{2s + l}{v(s)} \quad (\text{A.4})$$

Der Einfluss von s auf die Flugzeit wird minimal, wenn gilt:

$$\frac{dT(s)}{ds} = \frac{2s - l}{2v(s)s} = 0 \Leftrightarrow l = 2s \quad (\text{A.5})$$

Diese Bedingung ist nicht vom beschleunigenden Feld U_1/d_1 abhängig. Die Massenauflösung ist rein durch die Geometrie des Spektrometers bestimmt und wächst proportional mit der Länge der Driftstrecke. Da allerdings bei großen Längen die Divergenz der Ionen in den übrigen Raumrichtungen zum Tragen kommt, bleibt die Massenauflösung dieser Anordnung begrenzt.

Eine von Wiley und McLaren [WM55] vorgeschlagene Anordnung mit zwei Beschleunigungsfeldern $(U_1 - U_2)/d_1$ und U_2/d_2 erlaubt eine räumliche Fokussierung unabhängig von der Geometrie. Abbildung A.2 soll den Aufbau verdeutlichen.

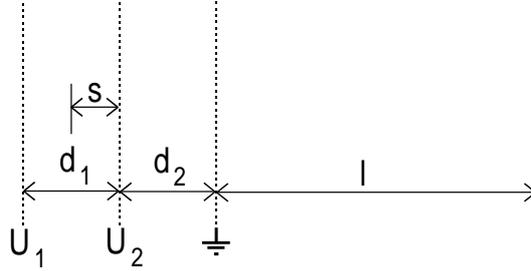


Abb. A.2: Schema: Wiley-McLaren-TOF mit zwei Beschleunigungsfeldern

In diesem Fall werden die Ionen durch das erste Feld auf die Geschwindigkeit v_1 beschleunigt:

$$v_1(s) = \sqrt{\frac{2q}{m} \cdot (U_1 - U_2) \cdot \frac{s}{d_1}} \quad (\text{A.6})$$

Im zweiten Beschleunigungsfeld erfolgt eine Änderung der Geschwindigkeit auf v_2 :

$$v_2(s) = \sqrt{\frac{2q}{m} \cdot \left[U_2 + (U_2 - U_1) \cdot \frac{s}{d_1} \right]} \quad (\text{A.7})$$

Mit dieser Geschwindigkeit durchfliegen die Ionen die Driftstrecke l . Als Gesamtflugzeit ergibt sich:

$$T(s) = v_1(s) \cdot \frac{md_1}{q(U_1 - U_2)} + (v_2(s) - v_1(s)) \cdot \frac{md_2}{qU_1} + \frac{l}{v_2(s)} \quad (\text{A.8})$$

Wiederum lässt sich durch Bildung der Ableitung $dT(s)/ds = 0$ der Minimalwert erster Ordnung bestimmen. Als Bedingung für die Driftstrecke l erhält man [WM55]:

$$l = 2sk^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 - \frac{d_2}{s} \frac{1}{k + \sqrt{k}} \right) \quad (\text{A.9})$$

unter Verwendung von $k = 1 + d_1/s \cdot U_2/(U_1 - U_2)$. Durch die Verwendung mehrerer variabler Abzugsfelder lässt sich somit bei gegebener Geometrie die Fokussierungsbedingung einstellen.

A.3 Im Zusammenhang mit dieser Arbeit stehende Veröffentlichungen

- P. Farmanara, O. Steinkellner, M. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, and W. Radloff. Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses. *Journal of Chemical Physics*, **111**(14), 6264-6270, October 1999.
- M. Wittmann, M.T. Wick, P. Farmanara, O. Steinkellner, V. Stert, W. Radloff, and G. Korn. Femtosecond Two-photon Two-color Pump-probe Experiments in the VUV. *Applications of High Field and Short Wavelength Sources VIII, OSA Technical Digest*(Optical Society of America, Washington DC, 1999), 128 - 130.
- M.T. Wick, M. Wittmann, P. Farmanara, O. Steinkellner, V. Stert, W. Radloff, G. Korn, and I.V. Hertel. A subpicosecond deep UV-laser source: Two-photon two-color ionization pump-probe experiments in the VUV. *Technical Digest. Summaries of papers presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. Postconference Edition. CLEO '99*(Optical Society of America, Washington DC, 1999), 61.
- M. Wittmann, M. T. Wick, O. Steinkellner, P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, G. Korn, and I. V. Hertel. Generation of femtosecond VUV pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase. *Optics Communications*, **173**, 323-331, January 2000.
- O. Steinkellner, M. Wittmann, G. Korn, and I. V. Hertel. Two-color pump-probe ionization spectroscopy of gaseous water enhanced by preliminary impulsive raman excitation. *Applied Physics B*, **73**(3), 279-281, (2001).